

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2014.12.028

六钛酸钾晶须在高分子复合材料中的应用

程芳伟^{1,2},姜其斌²,张志军²

(1. 湖南工业大学,湖南株洲 412007; 2. 株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南株洲 412007)

摘要:主要介绍了钛酸钾晶须的分类、六钛酸钾晶须的结构及物理特性、制备方法以及其在高分子复合材料中的应用,重点综述了六钛酸钾晶须对高分子复合材料的增强增韧、耐磨耗作用等方面的研究进展。

关键词:六钛酸钾晶须;制备;应用;研究进展

中图分类号:TQ342 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2014)12-0123-04

Application of Potassium Hexatitanate Whisker on Polymer Composites

Cheng Fangwei^{1,2}, Jiang Qibin², Zhang Zhijun²

(1. Hunan University of Technology, Zhuzhou 412007, China; 2. Zhuzhou Times New Material Technology Co, Zhuzhou 412007, China)

Abstract : The classification of potassium titanate whisker, the structure, performance and preparation of potassium hexatitanate whisker and its application on the polymer composites were introduced mainly. The research progress of strengthening and toughening effects of the potassium hexatitanate whisker on polymer composites was summarized emphatically.

Keywords : potassium hexatitanate whisker ; preparation ; application ; research progress

随着高分子复合材料研究的快速发展,晶须作为增强材料以其优越的性能而成为科研工作者在复合材料领域重点研究的内容之一,但大部分晶须(如 SiC, Si₃N₄, TiN 等)价格昂贵,限制了晶须的工业化生产以及规模化应用。近年来,由于钛酸钾晶须的制造成本越来越低,加之其与聚合物的复合效果较好,所制得的复合材料易于加工^[1],因此在增强材料、摩擦材料、隔热材料、绝缘材料及触媒载体等众多领域得到了越来越广泛的应用^[2]。并且随着研究手段的不断增多,钛酸钾晶须的应用领域正在逐步扩宽。

1 钛酸钾晶须分类

钛酸钾晶须的分子化学式为 K₂O · nTiO₂,其微观外形为针状晶体,分子式中 n=1,2,4,6,8。其中 n=2,4 时是层状结构, n=6,8 时是隧道式结构^[3],工业生产中常见的主要有四钛酸钾晶须 K₂O · 4TiO₂ 和六钛酸钾晶须 K₂O · 6TiO₂。其中四钛酸钾晶须由于化学活性很高,应用较少。而六钛酸钾晶须具有优良的绝热性能、耐磨性能,高的热导率和红外反射率,且具有高温下导热系数极低、价格较低等特点,应用价值最大,应用领域也最广^[4]。

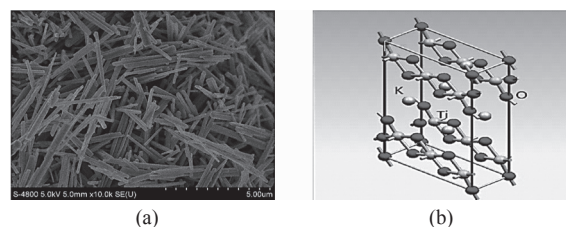
2 六钛酸钾晶须的结构及物理特性

2.1 六钛酸钾晶须的结构

六钛酸钾晶须是由 TiO₆ 八面体通过共棱和共面连接而成的风洞状结构晶体,其中六钛酸钾晶体中的 K⁺ 被包裹在风洞状结构中,与外界隔离开,即使在溶液中 K⁺ 也无法逸出风洞状的包裹层,从而呈现一定的化学惰性^[5]。正是由于

这种风洞状的结构,使得六钛酸钾晶须的特性与具有层状结构的二钛酸钾晶须和四钛酸钾晶须不同。

六钛酸钾晶须的扫描电子显微镜 (SEM) 照片和结构模型如图 1 所示^[6]。从六钛酸钾晶须的结构模型图中可以看出,这种隧道状结构包裹住 K⁺ 离子,而使 K⁺ 与环境隔开,所以六钛酸钾晶须具备化学惰性。



(a) SEM 照片; b—结构模型

图 1 六钛酸钾晶须的 SEM 照片和结构模型

2.2 六钛酸钾晶须的物理特性

六钛酸钾晶须具有良好的物理性能,表 1 为六钛酸钾晶须的物理特性。从表 1 可以看出六钛酸钾晶须的物理性能优良,由于这些独特的性质,使六钛酸钾晶须具备许多优异的性能。

(1) 优良的化学稳定性。一般情况下不与酸、碱和盐起化学反应,不溶于有机溶剂等。

(2) 良好的力学性能。用六钛酸钾晶须代替玻璃纤维 (GF) 用于树脂基复合材料的增强材料时,在性能相近的前提

联系人:程芳伟,硕士,主要从事高分子复合材料研究

收稿日期:2014-10-31

表1 六钛酸钾晶须的物理特性^[7]

项 目	物料特性
颜色形状	白色针状
pH(水中分散)	7~9
耐碱性	30%碱中沸点下稳定
耐酸性	10%酸中室温下稳定
比表面积/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	11
红外线透过率/%	8.4(厚0.25 mm)
莫氏硬度	4
直径/ μm	0.8~1
真密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3.28~5.53
松密度($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0.1~0.3
亲和性(水)	良好
亲和性(苯)	一般
热膨胀系数/ $^{\circ}\text{C}^{-1}$	6.8×10^{-6}

下,六钛酸钾晶须克服了GF的如下缺点:制件脱模后易变形、制件表面粗糙、对于精密成型或复杂形状制件,由于树脂与GF的流动性不同,在某些部位如末端会出现贫纤维区。

(3) 优异的隔热性能。六钛酸钾晶须的导热系数较小,室温下的导热系数仅为 $0.089 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$, 800°C 时则只有 $0.017 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$,即具有负的温度系数^[8]。而且与传统石棉隔热材料相比,六钛酸钾晶须性能更加稳定,具有使用寿命长,不污染环境等显著特点,其摩擦系数几乎不随温度的变化而变化,克服了石棉纤维制品在高温下摩擦系数显著增大^[9],产生“抱死”现象等缺点。

3 六钛酸钾晶须的制备工艺及生长机理

六钛酸钾晶须的制备工艺如图2所示。

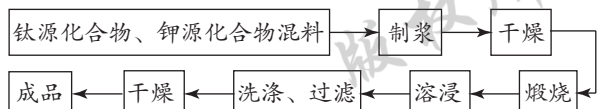


图2 六钛酸钾晶须制备工艺流程图

六钛酸钾晶须的生产方法主要有:烧结法、熔融法、助溶剂法、水热法等^[10]。通常以水热法和助溶剂法合成的晶须质量较好,工业生产中使用较多的是烧结法和助溶剂法,烧结法得到的晶须价格较低,并且容易实现批量生产,因此在工业生产中应用更为广泛。

韩世启等^[11]以偏钛酸钾和碳酸钾按照物质的量之比1:3.5混合均匀后,通过烧结法合成了六钛酸钾晶须,并且通过改变不同的焙烧温度和时间,研究了六钛酸钾晶须的生长机理。研究表明,当焙烧温度升高至 800°C 时生成了六钛酸钾和四钛酸钾晶须,且两者含量相当;当焙烧温度升高至 1150°C 时,产物中六钛酸钾晶须含量升高,四钛酸钾晶须含量减少,说明四钛酸钾晶须在向六钛酸钾晶须转化;另外随着焙烧时间的延长,产物中六钛酸钾晶须的含量增加,且晶形更加完整。

陈康康等^[12]利用KDC法合成了六钛酸钾晶须,探讨了晶须的生长机理,证明晶须生长符合液固机理;反应中熔点液相的存在以及反应组元的扩散对晶须的形成和长大有

重要作用;在实验过程中还发现KDC法合成六钛酸钾晶须的反应过程中产生了中间相 $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$, $\text{K}_3\text{Ti}_8\text{O}_{17}$ 的存在有利于固定 K^+ ,防止 K^+ 的过度挥发损耗。

4 六钛酸钾晶须在高分子复合材料中的应用研究进展

4.1 增强增韧作用

晶体内部缺陷少、强度高以及模量高等特点赋予了六钛酸钾晶须在热固性或热塑性树脂中独特的骨架作用;另一方面,当外部应力作用于复合材料时,应力通过基体传递到分散于基体内部的六钛酸钾晶须,内部的六钛酸钾晶须可以吸收外力的作用并局部地抵抗应变,起到增强增韧作用。

张修银等^[13]用质量分数为3%的硅烷偶联剂处理六钛酸钾晶须,然后用其增强聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA),研究了不同添加量的晶须对PMMA弯曲强度的影响,同时利用SEM观察试样的断面形貌。结果表明,当钛酸钾晶须的质量分数为15%时,复合材料的弯曲强度最高为 72.87 MPa ,相比于未添加钛酸钾晶须的提高了14%;利用SEM观察断裂面的形貌发现,当晶须含量较少时,晶须在PMMA基复合材料中分散较好,但是当晶须质量分数超过20%时,晶须在复合材料中的分散性变差且在基体中分散不均匀。

李子峡^[14]用硅烷偶联剂表面改性后的六钛酸钾晶须对尼龙(PA)进行增强改性。结果表明,通过偶联剂的表面改性可以有效增强晶须和PA的相容性,改性效果最好的偶联剂为KH-550,最佳用量为晶须的1.0%~1.5%;当复合材料中晶须的质量分数接近30%时,复合材料的弯曲和拉伸强度达到最佳,相比纯PA分别提高了93%和57%。

冯新等^[15]对六钛酸钾晶须表面进行改性,并且利用改性后的六钛酸钾晶须填充聚四氟乙烯(PTFE),发现复合材料的综合性能明显优于PTFE以及PTFE/GF复合材料。质量分数为5%的六钛酸钾晶须增强PTFE复合材料的拉伸强度、断裂伸长率、冲击强度、热变形温度比纯PTFE分别提高19%,34%,3%,9%。利用SEM观察PTFE/六钛酸钾晶须复合材料的微观形貌发现,PTFE/六钛酸钾晶须复合材料的内部结构比PTFE/GF均匀致密。复合材料的力学性能最佳点出现在六钛酸钾晶须质量分数为5%~10%时,六钛酸钾晶须填充PTFE复合材料具有纳米填料增强复合材料的特点。

刘琳等^[16]利用硅烷偶联剂、硬脂酸和钛酸酯偶联剂分别对六钛酸钾晶须进行表面处理,考察了在不饱和聚酯树脂(UP)/六钛酸钾晶须复合材料中偶联剂种类以及六钛酸钾晶须用量对其力学性能的影响,用SEM观察了纯UP及UP/六钛酸钾晶须复合材料的断面形貌。结果表明,3种助剂表面改性的六钛酸钾晶须均能够显著提高UP的力学性能,其中采用硬脂酸改性的六钛酸钾晶须改性效果最好。这是

因为经过硬脂酸表面改性的六钛酸钾晶须能够较好地分散在 UP 基体中;当经过硬脂酸表面改性的六钛酸钾晶须质量分数为 2.5% 时,UP/六钛酸钾晶须复合材料的拉伸强度和冲击强度分别较纯 UP 提高约 57% 和 39%。

M. Sudheer^[17] 对六钛酸钾晶须增强环氧树脂 (EP) 基复合材料的力学性能进行了研究,主要研究了不同含量的六钛酸钾晶须对 EP 基复合材料力学性能的影响。研究发现,随着六钛酸钾晶须含量的增加,复合材料的密度、硬度和热变形温度都有所增加,然而拉伸和弯曲性能不是随着六钛酸钾晶须含量的增加呈线性变化,当六钛酸钾晶须质量分数为 10% 时,复合材料的拉伸强度和弯曲强度提高最为明显。

4.2 耐磨耗作用

用六钛酸钾晶须增强高分子复合材料,由于其本身具有优异的耐磨损及滑动性,只要与适用的滑动附加剂配合,就可以设计出具有良好滑动性及耐磨损的复合材料^[18]。

Feng Xin 等^[19] 通过研究六钛酸钾填充 PTFE 基复合材料的摩擦磨损行为,发现随着六钛酸钾晶须含量的升高,复合材料的摩擦系数随之降低,当六钛酸钾的质量分数为 20% 时,复合材料的耐磨性能最好。另外通过差示扫描量热 (DSC) 仪研究了复合材料的结晶行为,发现六钛酸钾晶须具有诱导异相成核的能力,随着六钛酸钾含量的升高,复合材料的结晶度也随之升高,当六钛酸钾的质量分数达到 35% 时结晶度最高,之后随着六钛酸钾含量的升高结晶度会稍稍降低。通过结晶度和磨损行为之间关系分析,总结出结晶度的增加可以提高复合材料耐磨损性能。

M. Sudheer 等^[20] 研究了六钛酸钾晶须增强 EP 基复合材料的摩擦性能。在干摩擦条件下以及销-盘装置中进行摩擦试验,通过改变各测试变量以及材料参数,系统地研究了六钛酸钾晶须增强 EP 基复合材料的摩擦磨损行为。结果表明,六钛酸钾晶须的加入能够提高复合材料的耐磨性能,当六钛酸钾晶须质量分数为 15% 时,复合材料的磨损率最低。通过 SEM 观察复合材料的拉伸断面以及磨损表面,发现疲劳磨损是复合材料的主要磨损机制。

林海佳等^[21] 采用熔融共混-传递模压成型方法制备了不同含量六钛酸钾晶须改性聚苯醚 (PPE) 基复合材料,并且在立式万能磨损试验机上进行摩擦磨损试验。借助 SEM 观察了 PPE/六钛酸钾晶须试样的磨损表面,探讨了复合材料的磨损机理。结果表明,经六钛酸钾晶须改性的 PPE 基复合材料磨损量有所降低,但复合材料摩擦系数随六钛酸钾晶须含量增加呈上升趋势,六钛酸钾晶须的最佳质量分数为 10% 左右。随着六钛酸钾晶须含量的增加,复合材料的磨损机制从以粘着磨损为主转变为以磨粒磨损为主。

李长生等^[22] 通过碱催化阴离子聚合反应制备了单体浇

铸 PA(MCPA)/六钛酸钾晶须复合材料,并测试了在干摩擦条件下吸湿性对经过水浴处理前后 MCPA/六钛酸钾晶须复合材料摩擦性能的影响。研究表明,相比未经过水浴处理的试样,经过水浴处理的试样的摩擦系数不容易受吸湿性的影响,可以更快的达到稳定状态;六钛酸钾晶须填充试样的磨损率小于纯 PA 试样的磨损率,六钛酸钾晶须的加入明显降低了复合材料的粘着磨损程度。

G. Y. Xie 等^[23] 在干燥条件下以及在不同的载荷下通过销盘磨损试验研究了六钛酸钾晶须增强聚醚醚酮 (PEEK)/PTFE 复合材料的摩擦性能。结果表明,经过六钛酸钾晶须增强的 PEEK/PTFE 复合材料在摩擦系数和磨损率方面明显优于未经六钛酸钾晶须增强的复合材料,当六钛酸钾晶须质量分数超过 5% 时,对复合材料磨损性能提高更加明显;当载荷由 1 MPa 增大到 2 MPa 时,复合材料的摩擦系数和磨损率有下降的趋势;通过 DSC 测试可知随着六钛酸钾晶须的加入,复合材料的结晶度下降;六钛酸钾晶须增强的 PEEK/PTFE 复合材料的磨损机制主要是在摩擦过程中在对偶面形成了一层薄而均匀的转移膜,提高了复合材料的承载能力。

杨波等^[24] 利用热压成型法制备了六钛酸钾晶须增强酚醛树脂 (PF) 基复合材料,对复合材料进行摩擦性能分析,并且与 GF 填充 PF 基复合材料进行比较。研究发现,在定速摩擦试验中,与 GF 相比,由六钛酸钾晶须制成的复合材料摩擦系数和高温段磨损率分别减小 19% 和 20%,常温段磨损率和对偶件磨损失重分别降低 19% 和 36%,摩擦系数变化更加平稳;利用 SEM 观察对磨面形貌发现填充六钛酸钾晶须的试样的转移膜表面更加平整致密,有助于减少磨损,提高 PF 的耐磨性能。

4.3 其它作用

六钛酸钾晶须具有很高的耐热性能,在高温下热传导率低,适合用作隔热材料。徐梦漪等^[25] 将经过硅烷偶联剂处理后的六钛酸钾晶须加入到饱和聚酯卷材中制备得到了隔热性能优良的隔热卷材,并且考察了硅烷偶联剂用量、水解条件及六钛酸钾晶须用量对卷材隔热性能的影响。结果表明,采用硅烷偶联剂处理后的六钛酸钾晶须能够均匀地分散在基体中,研究发现当硅烷偶联剂水解液 pH 值为 1.5,硅烷偶联剂用量为晶须质量的 5%,六钛酸钾晶须的质量分数为 1.5% 时,卷材的隔热性能和力学性能较好。

六钛酸钾晶须还可以用于获得高品质的导电性材料,制备的导电晶须不仅具有极性纤维的特性,还保持了优秀的增强特性,与基体的相容性好,并具有稳定的电阻值,在防静电材料、屏蔽材料、隐身材料等领域有广泛的应用前景。金亚旭等^[26] 利用均匀沉淀法制备了导电六钛酸钾晶须,并以

此为填料利用热压成型法制备了聚丙烯(PP)/导电六钛酸钾晶须(PTWs)复合材料,研究了PTWs用量对复合材料导热性能、抗静电性能以及力学性能的影响。结果表明,对于PP/PTWs复合材料,其热导率和PTWs体积分数成正比关系,体积电阻率和PTWs体积分数成反比关系。当PTWs体积分数为0.38%时,材料的导热系数达到最大值 $0.5105\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;当PTWs体积分数为3.0%时,复合材料的摩擦静电荷可达41 nC,有着明显的抗静电效果,可以作为一般抗静电材料使用。

5 结语

如果想利用六钛酸钾晶须改性高分子复合材料取得比较好的效果,应该注意以下两点:①六钛酸钾晶须的表面极性大,必须对六钛酸钾晶须进行表面处理,改善其在高分子材料中的相容性;②由于六钛酸钾晶须的长径比是其发挥作用的主要因素,所以在六钛酸钾晶须的表面处理和成型加工过程中应该尽可能减少损伤。

由于六钛酸钾晶须的应用涉及到物理、化学等多个学科,在技术上要求较高,所以要想获得具有更优异性能的六钛酸钾晶须改性高分子复合材料,还需进行更深入的研究。

参考文献

- [1] 陈绪煌,等.塑料制造,2007(Z1):53-57.
Chen Xuhuang, et al. *Plastics Manufacturing*, 2007(Z1):53-57.
- [2] 胡晓兰,等.高分子学报,2004(6):844-848.
Hu Xiaolan, et al. *Acta Polymerica Sinica*, 2004(6):844-848.
- [3] 刘新辉.水热法合成钛酸钾纳米纤维及其二次水热处理[D].保定:河北大学,2011.
Liu Xinhui. *Hydrothermal synthesis of K_2TiO_3 nano-fiber and the further hydrothermal reaction*[D]. Baoding: Hebei University, 2011.
- [4] 张亮,等.塑料助剂,2013(2):12-17.
Zhang Liang, et al. *Plastic Additives*, 2013(2):12-17.
- [5] 张娜.纳米功能材料的组装与性能研究[D].上海:华东师范大学,2010.
Zhang Na. *The self-assembly behavior and the performance of functional material*[D]. Shanghai: East China Normal University, 2010.
- [6] 华燮煜,等.人工晶体学报,2011,40(6):1574-1579.
Hua Manyu, et al. *Journal of Synthetic Crystals*, 2011, 40(6):1574-1579.
- [7] 冯新,等.复合材料学报,1999,16(4):1-7.
Feng Xin, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 1999, 16(4):1-7.
- [8] 张娜,等.中国陶瓷.2006,42(1):16-18.
Zhang Na, et al. *China Ceramics*, 2006, 42(1):16-18.
- [9] 邓志刚.风力发电用新型PEEK摩擦材料的研究[D].长沙:长沙理工大学,2013.
Deng Zhigang. *The research on PEEK friction material used for wind power generation*[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2013.
- [10] 崔小明.精细化工原料及中间体,2007(5):25-28.
Cui Xiaoming. *Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates*, 2007(5):25-28.
- [11] 韩世启,等.功能材料.2012,43(14):1829-1832.
Han Shiqi, et al. *Functional Materials*, 2012, 43(14):1829-1832.
- [12] 陈康康,等.硅酸盐通报,2010,29(4):922-925.
Chen Kangkang, et al. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2010, 29(4):922-925.
- [13] 张修银,等.临床口腔医学杂志,2009,25(3):151-154.
Zhang Xiuyin, et al. *Journal of Clinical Stomatology*, 2009, 25(3):151-154.
- [14] 李子峡.哈尔滨理工大学学报,2008,13(4):94-96.
Li Zizhi. *Journal Harbin University Science & Technology*, 2008, 13(4):94-96.
- [15] 冯新,等.材料科学与工艺,2006,14(3):312-315.
Feng Xin, et al. *Materials Science & Technology*, 2006, 14(3):312-315.
- [16] 刘琳,等.工程塑料应用,2012,40(8):20-22.
Liu Lin, et al. *Engineering Plastics Application*, 2012, 40(8):20-22.
- [17] Sudheer M. *Journal of Minerals & Materials Characterization & Engineering*, 2012, 11(2):193-210.
- [18] 景晓明,等.西南民族大学学报:自然科学版,2008,34(3):539-544.
Jing Xiaoming, et al. *Journal of Southwest University for Nationalities: Natural Science Edition*, 2008, 34(3):539-544.
- [19] Feng Xin, et al. *Wear*, 2006, 261:1208-1212.
- [20] Sudheer M, et al. *Advances in Materials Science and Engineering*, 2014, 2014:1-11.
- [21] 林海佳,等.长沙理工大学学报:自然科学版,2011,8(2):76-80.
Lin Haijia, et al. *Journal of Changsha University of Science and Technology: Natural Science*, 2011, 8(2):76-80.
- [22] 李长生,等.复合材料学报,2008,25(5):69-72.
Li Changsheng, et al. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2008, 25(5):69-72.
- [23] Xie G Y, et al. *Wear*, 2010, 268 (3-4):424-430.
- [24] 杨波,等.润滑与密封,2010,35(7):30-35.
Yang Bo, et al. *Lubrication Engineering*, 2010, 35(7):30-35.
- [25] 徐梦漪,等.高校化学工程学报,2011,25(1):114-118.
Xu Mengyi, et al. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2011, 25(1):114-118.
- [26] 金亚旭,等.材料热处理学报,2012,33(2):35-39.
Jin Yaxu, et al. *Transactions of Materials and Heat Treatment*, 2012, 33(2):35-39.