

# 钛酸钾晶须的改性对无石棉垫片性能的影响

田健博<sup>1</sup>, 李遇贤<sup>1</sup>, 刘美红<sup>1</sup>, 刘卓鑫<sup>1</sup>, 林海琳<sup>2</sup>

(1. 昆明理工大学, 云南 昆明 650500)

(2. 中国重汽集团济南橡塑件有限公司, 山东 济南 250300)

**摘要:** 由于钛酸钾晶须比表面积大且表面能高, 易团聚, 会影响复合材料的分散性, 因此需要对它进行表面改性处理, 通过设计三因素三水平的正交实验, 研究利用不同硅烷偶联剂的种类、浓度以及偶联反应时间改性后的钛酸钾晶须所抄取的密封垫片的性能, 得到最优的钛酸钾晶须的表面改性方法。研究表明, 当控制偶联反应时间为 1 h, 采用质量分数为 3% 的 KH-560 偶联剂时, 表面处理后的钛酸钾晶须分散效果较好, 表面有更多的附着物, 团聚情况较轻, 并且粘结性也有了很大的提高。将利用最优表面改性方法处理后得到的钛酸钾晶须用于无石棉垫片的制备中, 获得的无石棉密封垫片的压缩率达到 18.169%, 回弹率达到 47.226%, 拉伸强度达到 13.803 MPa, 与未添加钛酸钾晶须的无石棉密封垫片相比, 能够在一定程度上提高无石棉密封垫片的拉伸强度。

**关键词:** 钛酸钾晶须; 无石棉密封垫片; 表面改性; 物理性能; 拉伸强度

**中图分类号:** TQ343+.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2023)07-0591-06

**引用格式:** 田健博, 李遇贤, 刘美红, 等. 钛酸钾晶须的改性对无石棉垫片性能的影响[J]. 中国材料进展, 2023, 42(7): 591-596.

TIAN J B, LI Y X, LIU M H, *et al.* Effect of Modification of Potassium Titanate Whisker on Properties of Non-Asbestos Gaskets[J]. Materials China, 2023, 42(7): 591-596.

## Effect of Modification of Potassium Titanate Whisker on Properties of Non-Asbestos Gaskets

TIAN Jianbo<sup>1</sup>, LI Yuxian<sup>1</sup>, LIU Meihong<sup>1</sup>, LIU Zhuoxin<sup>1</sup>, LIN Hailin<sup>2</sup>

(1. Kunming University of Science and Technology, Kunming 650500, China)

(2. Sinotruk Jinan Rubber & Plastic Parts Co., Ltd., Jinan 250300, China)

**Abstract:** Due to the large specific surface area and high surface energy of potassium titanate whiskers, they are easier to agglomerate, which will affect the dispersion of composite materials. Therefore, it is necessary to modify the surface of potassium titanate whiskers. By designing orthogonal experiments with three factors and three levels, the performance of sealing gaskets prepared by potassium titanate whiskers modified by different silane coupling agents, concentrations and coupling reaction time, was studied, and the optimal surface modification method of potassium titanate whiskers was obtained. The results showed that when the coupling reaction time was controlled for 1 h and the mass fraction of KH-560 coupling agent was 3%, the dispersion effect of potassium titanate whiskers after surface treatment was better, and there were more attachments on the surface. Moreover, the reunion situation is relatively mild, and the adhesion was also greatly improved, the potassium titanate whisker obtained by using the optimal surface modification method will be used in the preparation of asbestos free gaskets, the obtained asbestos-free sealing gasket has a compression rate of 18.169%, the rebound rate reached 47.226%, and the tensile strength reached 13.803 MPa. Compared with non asbestos sealing gaskets without adding potassium titanate whiskers, the tensile strength of non-asbestos sealing gaskets can be improved to a certain extent.

**Key words:** potassium titanate whisker; asbestos-free gasket; surface modification; physical properties; tensile strength

收稿日期: 2021-07-05 修回日期: 2021-10-08

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51765024); 云南省教育厅基金项目(2020J0068)

第一作者: 田健博, 男, 1994 年生, 硕士研究生

通讯作者: 李遇贤, 女, 1978 年生, 副教授, 硕士生导师,

Email: 2429126569@qq.com

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202107008

## 1 前言

由于石棉密封材料的性能较符合生产生活密封所需, 且具有优良的性能, 因此长期以来应用较为广泛, 然而之后有研究发现石棉制品中存在致癌物质, 对石棉进行

了禁用<sup>[1]</sup>。现阶段,科研人员主要研究并进一步完善无石棉垫片性能,从而代替石棉垫片。钛酸钾晶须是一种纤维状的亚纳米材料,物理性能较为优异,化学性能稳定,在增强材料性能方面有广泛应用<sup>[2]</sup>。本文将钛酸钾晶须作为填料引入无石棉密封垫片的抄取制备中,并研究它对无石棉密封垫片性能的影响<sup>[3]</sup>。由于钛酸钾晶须比表面积大且表面能高,易团聚,会影响复合材料的分散性,因此需要对其进行表面改性处理<sup>[4]</sup>。

## 2 实验

### 2.1 试剂及仪器设备

试剂:钛酸钾晶须(丰汇纳米科技有限公司),QY棉(成都天府垫片有限公司),纸浆纤维(加拿大昆河针叶机械木浆,山东道欣新材料有限公司),芳纶浆粕纤维(JF-F-2,苏州恒富密封摩擦材料有限公司),矿物棉纤维(直径为3~15 μm,成都天府垫片有限公司),丁腈胶乳(J-26,靖江市通高化工有限公司),丁苯胶乳(TG28,靖江市通高化工有限公司),氧化石墨烯(GO,化学纯,江苏碳丰石墨烯科技有限公司),硫化促进剂(TMTD,上海实验试剂有限公司),硫和氧化锌(纯度99%,天津市鼎盛鑫化有限公司)。

仪器设备:立式标准疏解器(PL28-00),水力碎浆机(PL12-2),纸样抄取器(PL6-D),23升Valley打浆机(PL4-00,咸阳泰思特试验设备有限公司),换气老化试验箱(WGXX-0300,深圳三思纵横科技股份有限公司),电热压榨机(PLB-D,咸阳泰斯特试验设备有限公司),平板硫化机(XLB-Q4004002,海门市东大机械科技有限公司),压缩回弹试验机(HLYS-04,上海骏焱化工材料有限公司),扫描电子显微镜(VEGAS,德国TESCAN公司)。

### 2.2 钛酸钾晶须改性

首先,称取一定量的钛酸钾晶须置于真空干燥箱中干燥30 min,设置干燥箱温度为100℃,目的是去除其中水分,然后取出备用。称取适量的质量分数为3%的硅烷偶联剂与部分去离子水进行混合,并利用冰乙酸将这2种溶液混合物的pH值调整到1.5,之后将该混合溶液在30℃条件下磁力搅拌30 min。称取10 g备用的钛酸钾晶须,加入100 mL无水乙醇与硅烷偶联剂溶液的混合溶液中,在30℃条件下进行搅拌,搅拌结束后进行抽滤。完成上述步骤并用无水乙醇洗涤改性完成的钛酸钾晶须,连续洗涤2次后进行烘干处理,即可得到改性的钛酸钾晶须<sup>[5]</sup>。由于本实验是为了得出最优的钛酸钾晶须表面改性方法,其中相关因素有硅烷偶联剂的种类、浓度以及反应时间,因此本实验采用正交实验设计,并选用 $L_9(3^4)$ 正交表安排实验,表1为实验所设计的正交实验因素水平表。

表 1 正交实验因素水平表

Table 1 Horizontal table of orthogonal test factors

Level	A (silane coupling agent concentration/%)	B (types of silane coupling agents)	C (coupling reaction time /h)
1	1	KH-550	1
2	2	KH-560	2
3	3	KH-570	3

### 2.3 制备并抄取垫片

本次实验配方选用林海琳<sup>[6]</sup>关于抄取法制备垫片的配方优化设计所取得的实验配方,将10 g QY棉、15 g 纸浆纤维、15 g 矿物棉纤维以及6 g 芳纶浆粕纤维置于PL28-00型标准疏解机中进行疏解,得到混杂纤维。然后取上述各组正交实验改性后的钛酸钾晶须4 g、高岭土16 g、云母4.5 g和滑石粉8 g作为填料,与混杂纤维一起置于水力碎浆机中进行搅拌,接着依次加入胶乳和硫化剂进行搅拌,最后添加适量絮凝剂静止一段时间,之后将上述浆液倒入纸样抄取器中进行抄取,抄取后进一步在电热压榨机中进行压榨,接着将压榨产物置于真空干燥箱中进行干燥,干燥7 h后继续将产物在平板硫化机上硫化即可得到改性钛酸钾晶须无石棉密封垫片<sup>[7]</sup>。

## 3 结果与讨论

### 3.1 密封垫片宏观性能分析

本次实验旨在寻求关于钛酸钾晶须表面处理的最优试验方案,并保证将该方案用于无石棉密封垫片的制备中后可得到更优的性能。通过观察每组实验数据之间的极差以及方差来判断每个因素对垫片性能的影响主次,选出最优方案并用于后续实验<sup>[8]</sup>。

#### 3.1.1 正交实验结果分析

表2为垫片性能测试结果,其中垫片压缩率、回弹率以及拉伸强度的变化范围分别为11.558%~18.445%,43.808%~51.772%以及10.399~13.041 MPa,从9组试验的结果来看,该垫片性能均符合国家标准<sup>[9]</sup>。其中试验9制得的垫片试样压缩率最低,为11.558%,试验8制得的垫片试样回弹率最高,可达到51.772%,试验5制得的垫片试样拉伸强度最大,可达到13.041 MPa。

#### 3.1.2 正交实验结果极差分析

表3为正交实验的极差分析表<sup>[10]</sup>,从各组极差R值可以得出如下结论。

对于压缩率,其空列的极差均小于各因素的极差,说明各个因素对于无石棉密封垫片的压缩率存在一定影响,其中类别A的极差最大,类别B次之,最后是类别C,即硅烷偶联剂浓度对垫片压缩率影响最大,硅烷偶联剂种

表 2 垫片性能测试结果分析表

Table 2 Analysis table of gasket performance test results

Group number	A	B	C	Compressibility /%	Rebound rate/%	Tensile strength /MPa
1	1	1	1	18.445	47.233	11.749
2	1	2	2	15.053	47.578	11.778
3	1	3	3	17.610	43.808	11.826
4	2	1	2	16.379	48.741	10.399
5	2	2	3	14.814	49.377	13.041
6	2	3	1	16.393	44.444	11.942
7	3	1	3	12.561	51.063	11.004
8	3	2	1	12.428	51.772	12.512
9	3	3	2	11.558	50.543	10.508

类影响较小, 偶联反应时间影响最低。进一步分析压缩率中 3 个影响因素, 由于在标准范围内, 垫片的压缩率较低表明其性能较优, 因此应当取 A 的 K3 水平、B 的 K2 水平和 C 的 K2 水平均为最小值, 得出针对压缩率的最优组合为 A3B2C2, 其中 K3 表示每个因素下对应水平

为 3 的实验结果的和, K2 表示每个因素下对应水平为 2 的实验结果的和, 上述的正交实验表内并没有该组合, 所以暂选压缩率最低的第 9 组试验, 即 A3B3C2。同理得到关于回弹率的最优组合为 A3B2C1, 由于该实验组仍不在正交表内, 所以暂选回弹率最高的第 8 组试验, 即 A3B2C1。以及关于拉伸强度的最优组合为 A2B2C3, 由于此实验组也不存在于正交实验表内, 所以暂选拉伸强度最高的第 5 组试验, 即 A2B2C3。

### 3.1.3 正交实验结果方差分析

表 4 为正交实验的方差分析表, 查  $F$  分布分位表, 当  $\alpha=0.1$  时,  $F_{0.9}(2, 6)=3.46$ ;  $\alpha=0.05$  时,  $F_{0.95}(2, 6)=5.14$ ;  $\alpha=0.01$  时,  $F_{0.99}(2, 6)=10.925$ , 再由表中  $F$  值分析可得以下结论。

分析各因素对压缩率的影响,  $F_A > F_{0.99}(2, 6)$ ,  $F_{0.9}(2, 6) < F_B < F_{0.95}(2, 6)$ ,  $F_C < F_{0.9}(2, 6)$ , 说明采用表面改性处理后的钛酸钾晶须抄取无石棉密封垫片时, 硅烷偶联剂的浓度、种类以及不同反应时间对无石棉密封垫片的压缩率的影响分别为高度显著、显著和不显著。综上, 各个因素对垫片压缩率的显著性影响程度为  $A > B > C$ 。

表 3 正交实验极差分析表

Table 3 Range analysis table of orthogonal test

Category	Compressibility/%				Rebound rate/%				Tensile strength/MPa			
	A	B	C	Empty column	A	B	C	Empty column	A	B	C	Empty column
$K_1$	51.108	47.385	47.267	44.818	138.618	147.037	143.450	147.154	35.353	33.152	36.204	35.298
$K_2$	47.587	42.295	42.990	44.007	142.562	148.727	146.862	143.084	35.382	37.331	32.684	34.723
$K_3$	36.547	45.562	44.985	46.418	153.378	138.795	144.247	144.321	34.024	34.277	35.871	34.737
$R$	14.561	5.090	4.277	2.411	14.760	9.932	3.412	4.069	1.358	4.179	3.519	0.575

同理, 对于回弹率来说,  $F_A > F_{0.99}(2, 6)$ ,  $F_{0.95}(2, 6) < F_B < F_{0.99}(2, 6)$ ,  $F_C < F_{0.9}(2, 6)$ , 说明采用表面改性处理后的钛酸钾晶须抄取无石棉密封垫片时, 硅烷偶联剂的浓度、种类以及不同反应时间对无石棉密封垫片的回弹率影响分别为高度显著、显著和不显著。综上可知, 各个因素对垫片回弹率的显著性影响程度为  $A > B > C$ 。

对于拉伸强度来说,  $F_{0.99}(2, 6) > F_A > F_{0.95}(2, 6)$ ,  $F_B > F_{0.99}(2, 6)$ ,  $F_C > F_{0.99}(2, 6)$ , 说明采用表面改性处理后的钛酸钾晶须抄取无石棉密封垫片时, 硅烷偶联剂的浓度、种类以及不同反应时间对无石棉密封垫片的拉伸强度影响程度分别为不显著、高度显著以及显著, 各个因素对垫片拉伸强度的显著性影响程度为  $B > C > A$ 。

### 3.1.4 优化组合分析及验证

当某个因素对试验中样品某个性能是主要影响因素,

但是对样品其他性能影响为次要因素, 想要选取该因素的较优水平时, 要优先考虑主要因素的较优水平。因此有以下分析: 硅烷偶联剂的浓度作为压缩回弹率的主要影响因素, 其 A3 的水平较好; 而硅烷偶联剂的种类作为拉伸强度的主要影响因素, 选择水平较好的 B2; 偶联反应时间对于拉伸强度属于第二重要影响因素, 因此选择水平较优的 C1。综上所述可以确定钛酸钾晶须表面改性的最优方案是 A3B2C1。

选用上述最优方案处理的钛酸钾晶须进行 3 组无石棉密封垫片的抄取试验, 得到如表 5 中结果, 其中所有样品各压缩率、回弹率以及拉伸强度都符合国家标准<sup>[9]</sup>, 且都与未添加钛酸钾晶须制备的垫片的平均回弹率、平均压缩率以及平均拉伸强度没有很大偏差, 说明该方案的结果可靠。

将采用最优方案处理的与未添加钛酸钾晶须的无石

表 4 压缩率、回弹率及拉伸强度的方差分析表

Table 4 Variance analysis table of compression rate, rebound rate and tensile strength

Performance	Source of variance	Sum of squared effects	Free degree	Mean square	F numerical value
Compressibility	A	38.473	2	19.236	38.347
	B	4.434	2	2.217	4.419
	C	3.053	2	1.526	3.043
	Error <i>e</i>	1.003	2	0.502	—
	Sum	3.053	8	—	—
Rebound rate	A	38.932	2	19.466	15.493
	B	18.824	2	9.412	7.491
	C	2.124	2	1.062	0.845
	Error <i>e</i>	2.902	2	1.451	1.155
	Sum	62.782	—	—	—
Tensile strength	A	0.401	2	0.201	5.594
	B	3.117	2	1.559	43.474
	C	2.517	2	1.258	35.099
	Error <i>e</i>	0.072	2	0.036	—
	Sum	6.107	8	—	—

表 5 验证试验结果

Table 5 Verification test results

Group number	Compressibility /%	Rebound rate /%	Tensile strength /MPa
1	18.610	45.783	13.016
2	17.183	48.590	14.885
3	18.713	47.303	13.508
Average value	18.169	47.226	13.803

棉密封垫片(表 6)性能进行对比,可以看到添加钛酸钾晶须前后无石棉密封垫片的压缩率和回弹率变化不大,但是添加钛酸钾晶须后样品拉伸强度有了一定的增强,可以说明上述改性后钛酸钾晶须的添加对于无石棉密封垫片的拉伸强度有一定的增强作用。

表 6 未添加钛酸钾晶须的无石棉垫片性能

Table 6 Performance of asbestos-free gasket without potassium titanate whisker

Group number	Compressibility /%	Rebound rate /%	Tensile strength /MPa
1	19.513	46.596	9.046
2	18.307	47.255	10.565
3	19.845	49.105	9.312
Average value	19.222	47.652	9.641

3.2 钛酸钾晶须改性后的微观分析

选择未进行表面处理的钛酸钾晶须、正交实验所述的 9 组方案处理后的钛酸钾晶须以及 A3B2C1 方案进行改性后的钛酸钾晶须进行表征。利用 VEGAS 型扫描电子显微镜查看未处理和处理过的钛酸钾晶须的形貌特征,结果如图 1 所示。

从各种方案表面改性处理后的钛酸钾晶须形貌可以看出,硅烷偶联剂种类、硅烷偶联剂浓度以及偶联反应时间均会对钛酸钾晶须表面的附着物数量的多少有部分影响。未进行表面改性处理的钛酸钾晶须表面团聚现象严重(图 1a);而表面改性处理过后的钛酸钾晶须表面的团聚现象有不同程度的减少,这可能是所选用的表面处理方法不同导致的(图 1c~1k);其中经上述最优表面改性方案进行表面改性处理后的钛酸钾晶须分散程度较好,而且表面的附着物也更多(图 1b);将图 1b 所呈现的经过改性的钛酸钾晶须置于无石棉密封垫片的抄取中时,钛酸钾晶须良好的分散性会使得它能够分散在垫片的各处,而其中的偶联剂则会与部分填料产生化学基团,将垫片中的胶乳更好地粘结在一起,从而提高垫片的密封性能。

4 结 论

本工作主要研究了硅烷偶联剂对钛酸钾晶须的改性,然后将经过最佳改性方法处理的钛酸钾晶须添加到无石

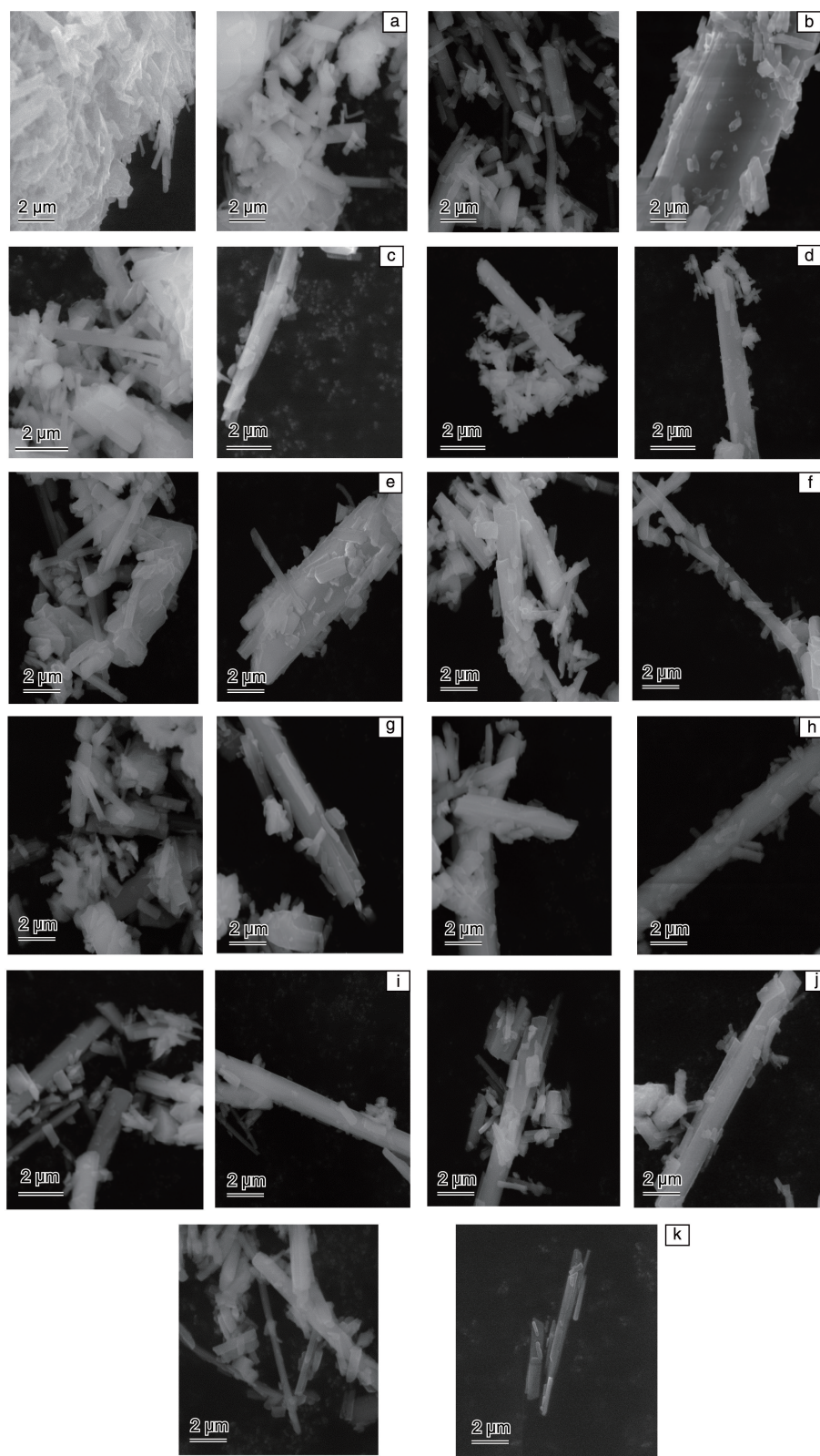


图 1 钛酸钾晶须扫描电子显微镜表征：(a) 未进行表面处理，(b) 经优化方案表面处理，(c) 1 号实验组，(d) 2 号实验组，(e) 3 号实验组，(f) 4 号实验组，(g) 5 号实验组，(h) 6 号实验组，(i) 7 号实验组，(j) 8 号实验组，(k) 9 号实验组

Fig. 1 Characterization of potassium titanate whiskers by scanning electron microscopy: (a) without surface treatment, (b) treated by optimized surface treatment, (c) group 1, (d) group 2, (e) group 3, (f) group 4, (g) group 5, (h) group 6, (i) group 7, (j) group 8, (k) group 9

棉密封垫片中,研究该种无石棉密封垫片的性能变化。

(1)采用不同种类、不同浓度的硅烷偶联剂以及不同偶联反应时间处理过后的钛酸钾晶须所抄取的无石棉密封垫片,其性能具有不同程度的区别,当选择钛酸钾晶须处理方案为硅烷偶联剂质量分数为 3%、偶联剂种类为 KH-560 且偶联时间为 1 h 时,所抄取出来的垫片性能较优。

(2)未经过表面处理的钛酸钾晶须表面团聚严重,经过上述最优改性方案处理后的钛酸钾晶须表面附着物较多,分散性更好,并且能在一定程度上提高无石棉密封垫片的拉伸强度。

#### 参考文献 References

- [1] 谢苏江, 蔡仁良. 化工设备与防腐蚀[J], 2003(6): 85-87.  
XIE S J, CAI R L. Chemical Equipment and Corrosion Prevention [J], 2003(6): 85-87.
- [2] 孟艳芝, 沈毅, 邢文, 等. 山东陶瓷[J], 2015, 38(5): 15-18.  
MENG Y Z, SHEN Y, XING W, *et al.* Shandong Ceramics [J], 2015, 38(5): 15-18.
- [3] 张修银, 田爱峰, 刘义荣, 等. 口腔颌面修复学杂志[J], 2009, 10(3): 162-165.  
ZHANG X Y, TIAN A F, LIU Y R, *et al.* Chinese Journal of Prosthodontics [J], 2009, 10(3): 162-165.
- [4] 崔海宁, 刘柯帆. 化工管理[J], 2017(32): 136.  
CUI H N, LIU K F. Chemical Enterprise Management [J], 2017(32): 136.
- [5] 陈卫平. 钛酸钾晶须的表面改性和表征及界面性质的研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2004.  
CHEN W P. Study on Surface Modification and Characterization of Potassium Titanate Whiskers and Interface Properties [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2004.
- [6] 林海琳. 钛酸钾晶须增强无石棉密封垫片性能研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2020.  
LIN H L. Study on the Performance of Potassium Titanate Whisker Reinforced Asbestos-Free Sealing Gaskets [D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2020.
- [7] 杨萌. 钛酸钾晶须/硅橡胶复合材料的制备及性能研究[D]. 成都: 成都理工大学, 2014.  
YANG M. Preparation and Properties of Potassium Titanate Whisker/Silicone Rubber Composite Materials [D]. Chengdu: Chengdu University of Technology, 2014.
- [8] 李欢欢. 内蒙古科技与经济[J], 2021(4): 63-65.  
LI H H. Inner Mongolia Science Technology and Economy [J], 2021(4): 63-65.
- [9] 蔡仁良. 石油和化工设备[J]. 1987(6): 49-51.  
CAI R L. Petro-Chemical Equipment [J]. 1987(6): 49-51.
- [10] 苏成付, 张恩盈, 马晓杰, 等. 科学咨询(教育科研)[J], 2021(6): 91-92.  
SU C F, ZHANG E Y, MA X J, *et al.* Scientific Consultation (Educational Research) [J], 2021(6): 91-92.

(编辑 费蒙飞)