

Preparation and Characterization of Superabsorbent Kaolin/Polyvinyl Alcohol (PVA) Composites*

Jingjing Shi¹, Cuiling Li¹, Ning Ma¹, Weiping Liao¹, Tai-Chin Chiang², Wei Zhou¹, Fangchang Tsai^{1#}, Tao Jiang¹

¹Ministry of Education Key Laboratory for the Green Preparation and Application of Functional Materials, Faculty of Material Science and Engineering, Hubei University, Wuhan

²Graduate School of Materials Science and Engineering, National Taiwan University of Science and Technology, Taipei
Email: hmg11-13@qq.com, #tfc0323@gmail.com

Received: Apr. 9th, 2012; revised: May 5th, 2012; accepted: May 20th, 2012

Abstract: A series of kaolin/PVA organic-inorganic compound material were successfully prepared via mixing certain proportion of kaolin and polyvinyl alcohol in water. The electrical conductivity of solution of the resulting polymers was characterized by electrical conductivity meter. A series of film material were prepared via mixing certain proportion of glutaraldehyde and the compound material evenly and naturally form film at room temperature. The effect of the dosage of glutaraldehyde on swelling, water absorption, tensile strength and the percentage elongation after fracture was explored. The results showed that the water absorption and the swelling rate were the largest when glutaraldehyde addition was 10%. The tensile strength of the composite membrane enhanced, and the percentage elongation after fracture declined with increasing the dosage of cross-linking agent.

Keywords: Polyvinyl Alcohol; Kaolin; Glutaraldehyde; Organic-Inorganic Compound Material

高吸水性高岭土/聚乙烯醇复合材料的制备及表征*

石晶晶¹, 李翠玲¹, 马宁¹, 廖伟平¹, 江泰瑾², 周威¹, 蔡芳昌^{1#}, 蒋涛¹

¹湖北大学材料科学与工程学院, 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室, 武汉

²台湾科技大学材料科学与工程系, 台北
Email: hmg11-13@qq.com, #tfc0323@gmail.com

收稿日期: 2012年4月9日; 修回日期: 2012年5月5日; 录用日期: 2012年5月20日

摘要: 将高岭土与聚乙烯醇以一定的比例在水中共混, 得到高岭土/聚乙烯醇有机-无机复合材料, 并利用电导率仪测量溶液电导率。将戊二醛以一定的比例与复合材料混合均匀后在室温下自然成膜。研究戊二醛的用量对膜的溶胀性、吸水性、拉伸强度和断后伸长率的影响。结果表明: 戊二醛的添加量为 10%时, 溶胀率和吸水率最大。随交联剂用量增加, 复合膜的抗拉强度增强, 断后伸长率下降。

关键词: 聚乙烯醇; 高岭土; 戊二醛; 有机-无机复合材料

1. 引言

PVA(Polyvinyl Alcohol, 聚乙烯醇)是一种性能优良的水溶性高分子聚合物, 无毒无味, 无污染, 其水

溶液有很好的粘结性和成膜性。由于 PVA 水凝胶除具备一般水凝胶的性能外, 还特别具有毒性低、力学性能优良(高弹性模量和高机械强度)、吸水量高和生物相容性好等优点, 因而备受青睐, 广泛应用于生物医学和工业方面^[1]。有研究者^[2]将 PVA 短纤维添加到水泥中增强水泥韧性, 提高弯曲、抗冲击行为。PVA 作为纸张印刷填料^[3], 生物可降解性好。近年来, 聚乙

*基金项目: 功能材料绿色制备与应用教育部重点实验室开放基金(430-046028), 湖北省高等学校青年教师深入企业行动计划项目(XD20100572)。

#通讯作者。

烯醇行业发展迅速, 已经成为世界上产量最大的水溶性聚合物。其制造技术不断进步, 应用领域不断扩大, 在国计民生中发挥着重要的作用。

高岭土属亲水性的层状硅酸盐粘土矿物材料, 经深加工处理后的粉末具有较大的比表面积, 并且其表面存在着许多羟基, 可与有机高聚物产生氢键作用或化学键作用, 形成有机-无机互穿网络结构^[4]。高岭土作为分散剂^[5]、多孔陶瓷材料^[6]发挥着重要作用。

高岭土/聚乙烯醇复合材料中有大量羟基能与水分子形成氢键, 具有相当强的亲水吸水作用。国内外许多学者研究其吸水^[7,8]、吸油污^[9]等方面的性能, 取得了重大进展。本实验以 PVA 溶液为基材添加高岭土, 利用电导率大小选取最适合的高岭土添加量。研究交联剂戊二醛的添加量对高岭土/聚乙烯醇复合材料的吸水性、溶胀性、力学性能的影响。

2. 实验部分

2.1. 仪器和试剂

主要仪器: HZY 型电子天平(华志科学仪器有限公司); CP324S 电子天平(德国赛多利斯); BT-9300H 激光粒度分布仪(丹东市百特仪器有限公司); DDS-12A 电导率仪(上海理达仪器厂); DF-101S 集热式恒温加热磁力搅拌器(武汉科尔仪器设备有限公司); 经济型拉力试验机(宏达仪器股份有限公司); 热重分析(TG)(美国 TA 公司 SDT-Q600)。

主要试剂: PVA(长春化工有限公司, BF-24, 平均聚合度: 2400, 分子量: 25~30 万); 高岭土(榆林蒲白煅烧, 粒径大小为 15~25 μm); 戊二醛溶液(生化试剂, 国药集团化学试剂有限公司)。

2.2. 样品制备

将聚乙烯醇与去离子水按 8% 配比于 90 $^{\circ}\text{C}$ 下磁力搅拌制得聚乙烯醇水溶液, 分别以 PVA 质量的 0%、1%、2%、3%、4%、5% 的高岭土与 PVA 溶液共混, 超声 10 min 分散得到六组溶液。用电导率仪分别测六组溶液的电导率, 选择电导率最大的一组溶液配制大量的高岭土/PVA 复合溶液。对这组溶液分别以 PVA 质量的 0%、2%、4%、6%、8%、10%、12% 的戊二醛与高岭土/PVA 复合溶液共混得 7 组混合溶液, 取适量混合溶液倒入聚四氟乙烯膜框中于室温下静置成膜。

2.3. 性能测试

2.3.1. 溶胀率测试

截取一定尺寸的方形材料作为样品, 样品无折皱、缺陷和破损, 数量为三个, 用游标卡尺测量样品的初始长度和宽度。将样品放入温度为 25 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中, 保持时间 30 min。将样品平稳地从恒温水浴中取出, 将其平铺于测量平台, 并迅速测量其尺寸。

$$\text{溶胀率: } \Delta L = (L_1 - L_0) / L_0 \times 100\%$$

2.3.2. 吸水率测试

样品制备同溶胀率测试, 将样品置于 40 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的烘箱中干燥至恒重, 冷却至室温后称取样品初始质量 W_0 。将样品放入温度为 25 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$ 的恒温水浴中, 保持时间 26 h(至少 24 h)。将样品平稳地从恒温水浴中取出, 将其表面用滤纸吸干, 并迅速称其质量 W_1 。

$$\text{吸水率: } \Delta W = (W_1 - W_0) / W_0 \times 100\%$$

2.3.3. 力学性能测试

将样品裁剪成长 5 cm, 宽 1 cm 长方形样条。然后在温度为 25 $^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, 相对湿度为 50 ± 5 的恒温恒湿条件下放置至少 4 h。测每个样品的厚度, 在标距内测量三点, 取其平均值。设置夹具间距为 30 mm, 拉伸速度为 10 mm/min。

2.3.4. 热失重性能测试

膜的热稳定性采用热重分析仪进行测试, 温度采用室温~700 $^{\circ}\text{C}$, 升温速率 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$, N_2 保护。

3. 结果与讨论

3.1. 粒径分析

通过对聚乙烯醇分散高岭土所得的高岭土/聚乙烯醇有机-无机复合材料样品进行粒径分析, 由图 1 可以观察到, 当高岭土含量为分别为 1%、2%、3% 时, 超声波震荡处理过后的高岭土基本上全被剪短, 其重量平均粒径/面积平均粒径明显地变小分别为 0.78/0.58, 0.72/0.55, 0.37/0.33 μm , 随着高岭土含量的增加, 达到 4%、5% 时高岭土的发生团聚, 其重量平均粒径/面积平均粒径分别为 164.53/108.75、176.98/121.82 μm 。经上述结果得知, 当高岭土含量为 3%

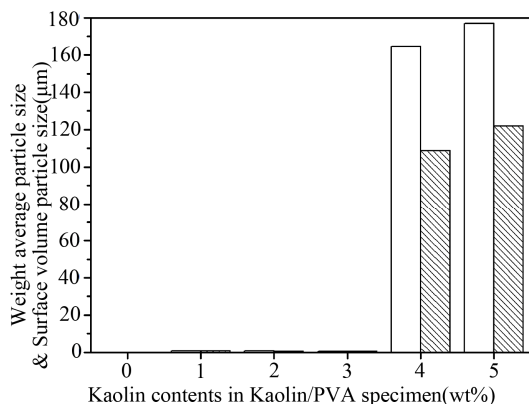


Figure 1. Particle size analysis of kaolin/PVA series
图 1. kaolin/PVA 系列粒径分析

时,其重量平均粒径/面积平均粒径较其他系列样品经超声波震荡处理的高岭土明显地变小。

3.2. 不同配比的高岭土/PVA 溶液的电导率

由图 2 可知:高岭土/PVA 混合物中高岭土的质量分数为 3%时溶液电导率最大,分析可知:当高岭土质量分数小于 3%时,溶液中可导电的离子数有限,故电导率较低,随着高岭土量的增加,电导率随之增大;当高岭土添加量大于 3%时,纳米级的高岭土粉末发生了团聚,导致电导率下降。故选择电导率最佳的配比进行交联改性。

3.3. 复合材料的溶胀性能

由图 3 可知,溶胀率随交联剂用量的增大先增大后减小。若交联剂用量过少,交联密度低,树脂吸水溶胀后呈半水溶性状态或部分成为水溶性树脂,溶胀率低。若交联剂用量过大,交联密度高,三维网络孔径小,导致吸水溶胀程度低,溶胀率下降。由图 3 可知:当交联剂用量为 10%时,交联密度恰当,溶胀率最大,达到 40.8%。

3.4. 复合材料的吸水性能

由图 4 可知,吸水率随交联剂用量的增大先增大后减小。当交联剂用量较小时,复合膜的交联密度较小,高分子网络容积大,有利于吸水率的提高,但也使得部分线型的聚乙烯醇没有交联,以大分子形式溶解于溶剂中,不能产生吸水效果,产品吸水率低。当交联剂用量增大时,产品的交联密度增大,高分子网络容积小,吸水率下降。由图 4 可知:当交联剂用量

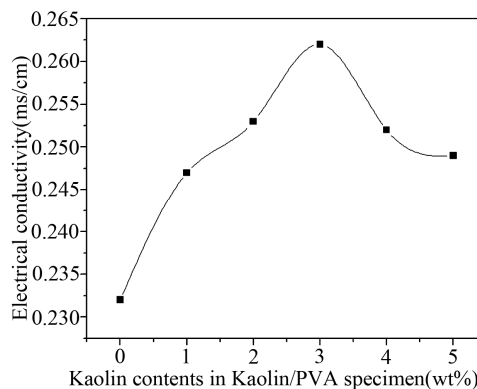


Figure 2. The electrical conductivity of kaolin/PVA solution
图 2. 高岭土/PVA 溶液电导率

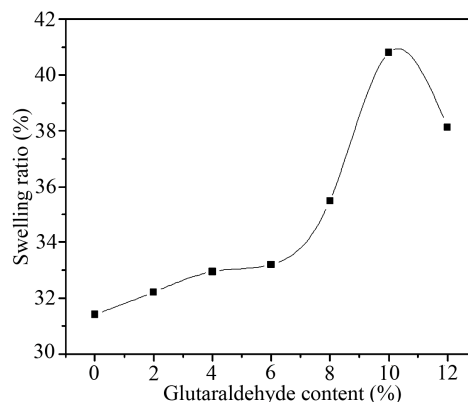


Figure 3. The swelling rate of kaolin/PVA compound material
图 3. 高岭土/PVA 复合材料的溶胀率

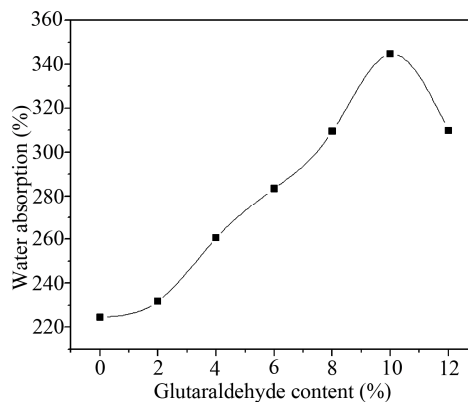


Figure 4. The water absorption of kaolin/PVA compound material
图 4. 高岭土/PVA 复合材料吸水率

为 10%时,吸水率最大,达到 344.7%。

3.5. 复合材料力学性能

由图 5 可知:添加戊二醛交联剂后复合膜的抗拉强度会有所增强,且随交联剂用量的增加而逐渐增强。当交联剂的添加量不超过 6%时,抗拉强度变化

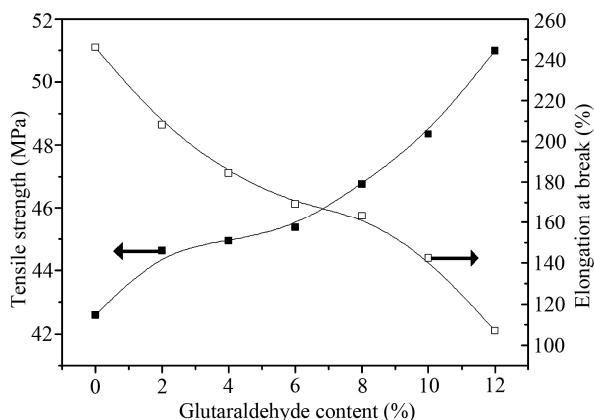


Figure 5. The mechanical property of kaolin/PVA compound material

图 5. 高岭土/PVA 复合材料的力学性能

不大；交联剂用量超过 6%以后，抗拉强度显著增强。可见有机 - 无机互穿网络结构的纳米复合材料可以大幅度提高其力学性能。此外，添加交联剂后形成了互穿网络结构，使复合材料在外力作用下抗拉能力增强，因此断后伸长率有所降低。当交联剂用量为 12%时，复合膜的断后伸长率比未添加交联剂的复合膜降低 56.5%。经由上述结果得知，当加入戊二醛交联剂增大了膜的抗拉强度，减小了膜的断裂伸长率。原因是加入交联剂使分子链排列更加紧密，阻碍了分子间的运动(分子间不容易发生滑移)，而且交联剂减少了分子链的柔顺性，使膜的拉伸强度增大，断裂伸长率降低。

3.6. 复合材料热性能

图 6 为高岭土/PVA 经不同含量交联剂处理的复合材料的 TG 曲线，高岭土在整个受热区间的失重过程有两个阶段：第一阶段是室温~200℃，对应于样品表面吸附水和内部容留的水的逐步脱除；在 400℃~550℃区间的失重是 PVA 中羟基的完全脱除。对于复合膜而言，其与纯 PVA 的 TG 曲线较为类似，出现了三个阶段的失重区间，第一阶段位于 150℃~250℃，失重量很小(约 2.5%)，这可能与膜中由于氢键所吸附的水有关^[2,7]。第二阶段的降解温度开始于 380℃，这应该归属于 PVA 中羟基的脱除。第三阶段是主链的降解所引起的失重。从 TG 曲线还可以明显看出，高岭土的加入导致聚合物主链的降解温度明显向高温移动，这表明复合膜的热稳定性得到了一定程度的提高。

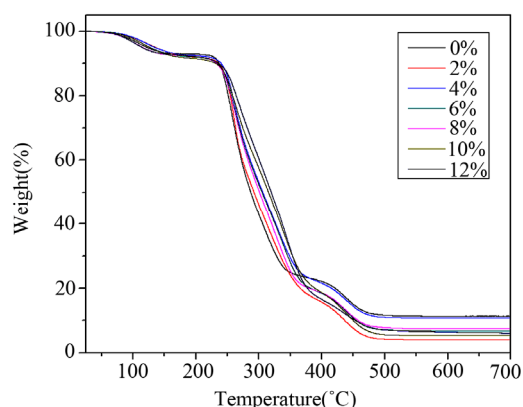


Figure 6. TG curves of PVA and kaolin/PVA compound material

图 6. 高岭土/PVA 复合材料的 TG 曲线

4. 结论

使用戊二醛为交联剂，使高岭土/PVA 这种有机 - 无机复合材料成膜时形成了互穿网络结构，对高岭土/PVA 复合膜的溶胀性能，吸水性能，抗拉强度，断后伸长率都有影响作用。当交联剂使用量为 10%时，溶胀率和吸水率都达到最大值。随交联剂用量增加，复合膜的抗拉强度增强，交联剂添加量为 12%的复合膜比未添加的复合膜的抗拉强度增加 19.7%，断后伸长率降低 56.5%。

5. 致谢

特别感谢指导老师蔡芳昌副教授在实验过程中给与的大力支持和帮助，以及平时生活上的关心和鼓励！在实验过程中，得到了马宁学姐的耐心指导，以及同学们的帮助，在此一并表示感谢！谢谢大家！

参考文献 (References)

- [1] 王振中, 郝喜海, 邓文亮等. 聚乙烯醇在缓释材料中的研究及应用[J]. 包装工程, 2008, 29(9): 24-27.
- [2] Y. S. Zhang, W. Sun, Z. J. Li, et al. Impact properties of geopolymer based extrudates incorporated with fly ash and PVA short fiber. Construction and Building Materials, 2008, 22(3): 370-383.
- [3] Y. Z. Sang, H. N. Xiao. Preparation and application of cationic cellulose fibers modified by in situ grafting of cationic PVA. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2009, 335: 121-127.
- [4] 林松柏, 吴季怀, 蓝心仁等. AM-g-CMC-高岭土高吸水性复合材料研究[J]. 工程塑料应用, 2003, 31(8): 11-14.
- [5] S. Marie, B. Lennart, L. Anders, et al. The effect of polymer and surfactant adsorption on the colloidal stability and rheology of kaolin dispersions. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1999, 159: 197-208.
- [6] J. H. Bai. Fabrication and properties of porous mullite ceramics

- from calcined carbonaceous kaolin and α - Al_2O_3 . *Ceramics International*, 2010, 36: 673-678.
- [7] Y. Zhang, Y. F. Li and L. Q. Yang. Characterization and adsorption mechanism of Zn^{2+} removal by PVA/EDTA resin in polluted water. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178: 1046-1054.
- [8] 张英武, 吴季怀, 胡东红等. 高岭土 - 聚乙烯醇高吸水性复合树脂的合成及性能研究[J]. *泉州师范学院学报(自然科学)*, 2003, 21(2): 49-52.
- [9] T. Yang, Z. F. Ma and Q. Y. Yang. Formation and performance of Kaolin/ MnO_2 bi-layer composite dynamic membrane for oily waste water treatment: Effect of solution conditions. *Desalination*, 2011, 270: 50-56.