

纤维素基可降解吸水材料的研究与发展

赵洪凯 陈 健

(吉林建筑大学材料科学与工程学院, 长春 130118)

摘 要 纤维素基高吸水材料主要通过醚化和交联、接枝共聚和复合改性的方法制备, 其中复合改性主要有纤维素/高分子复合以及纤维素/无机物复合两种。改性后, 材料的吸水倍率可达几百至几千倍, 同时还具备可生物降解性能, 因此应用前景广阔。

关键词 高吸水材料, 醚化和交联, 接枝共聚, 复合改性, 可降解

Research and development of biodegradable cellulose-based water-absorbing material

Zhao Hongkai Chen Jian

(School of Material Science and Engineering, Jilin Jianzhu University, Changchun 130118)

Abstract Cellulose-based superabsorbent materials are mainly prepared by etherification and crosslinking, graft copolymerization and composite modification. Among them, the composite modification mainly includes cellulose/polymer composite and cellulose/inorganic composite. After modification, the water absorption rate of material can reach several hundred to several thousand times. Cellulose-based water absorbing materials also have biodegradability, so the application prospect is broad.

Key words high absorbent material, etherification and crosslinking, graft copolymerization, composite modification, biodegradability

高吸水材料兴起于 20 世纪 60 年代, 是一种发展速度很快的不溶性亲水高聚物, 呈现为适度交联的三维网状结构。它能够吸收几十到几千倍的蒸馏水、盐水和生理液, 呈凝胶状且保水性好^[1]。高吸水材料一般划分为淀粉系、合成树脂系和纤维素系三种^[2], 目前应用最广泛的是高吸水性树脂(SAPs), 它能吸收自身几千倍重的水量, 具有优良的吸水保水能力, 被大量应用在一次性卫生用品、工业、农业和医药等领域^[3]。但高吸水性树脂是由丙烯酰胺(Am)和丙烯酸(AA)等接枝共聚而成, 这些交联剂大多来源于不可再生的石油资源, 属于生物不相容和不可降解材料, 会造成对环境的污染^[4]。基于世界卫生组织的呼吁, 出于对环境的保护和对资源的可持续发展, 科研人员把研究的重点转移到了可降解材料——纤维素基高吸水材料。

1 纤维素基高吸水材料的制备与性能研究

纤维素是世界范围内最丰富的生物资源之一, 具有易降解的物理化学性能^[5]。它广泛来源于棉花、秸秆、草类等各种农产品中, 每年产量可达 100

亿 t, 是一种环境友好型生物可再生材料^[6]。纤维素是以葡萄糖为小单元, 经 β -1,4-糖苷键构成的直链多糖大分子的聚合物, 它含有活性较高的伯羟基, 有利于形成分子内和分子间的氢键, 对链的形成有重要的意义。同时, 大量伯羟基的存在还有利于对纤维素的改性和化学修饰, 从而形成衍生物^[7]。

天然的纤维素本身就具备一定的吸水性能, 但因为高度密集结晶结构使绝大部分羟基处于氢键缔合状态, 限制了其本身的吸水能力。因此, 人们通过连接亲水性羟基、羧基、酰胺基等一系列的化学反应来破坏这种晶体结构, 然后再通过适度交联保证其吸水后的凝胶强度。

1.1 醚化与交联

纤维素和小分子一氯乙酸在碱环境下发生反应, 生成含有羧基的纤维素醚, 羧基是羧甲基纤维素的重要亲水基团, 吸水量的大小跟羧基的含量有直接联系^[8]。通常情况下, 高吸水的羧甲基纤维素取代度在 0.6~0.8 之间, 吸水倍率在数十倍左右, 而且有部分发生溶解, 反应的条件对取代的程度也有很大影响。李建法等^[9]采用氢氧化钠与尿素做溶液

介质,促进反应物的溶解和扩散,以加快反应;通过控制羧甲基纤维素的反应原料,可得到吸水能力 30 倍以上的产物。

纤维素和多羟基或羧基的反应物反应时,可得到稳定的交联网状结构。聚合物吸水性能和端羟基或端羧基的电离能力有关,因为羧基的电离能力大于羟基,所以研究侧重于羧酸类交联剂,比如柠檬酸。将软木酸盐纤维用柠檬酸交联可得到具有一定弹性和吸水性的纸^[10]。若用戊二醛交联硫酸盐浆,交联产物吸水倍率可达 60 倍^[11]。其他的交联剂还有环氧衍生物、羟烷基取代脲、氨基酸等。单纯的交联通常在纤维素的链片进行,但产物的刚性结构限制了其膨胀能力,因此交联反应的纤维素一般用作吸水性纤维,且生产工艺比较简单。

纤维素的醚化和交联虽可以在一定程度上提高吸水性,但是作用也有限。考虑到吸水性树脂的机理,不仅需要较高的亲水基团取代,还要有一定的交联度,目前研究最多的就是羧甲基纤维素。早期的交联剂有甲醛、氨基酸、柠檬酸等,其中应用最多的是环氧氯丙烷交联,先用氢氧化钠/异丙醇对硫酸盐浆进行处理,再用一氯丁二酸醚化反应,再用环氧氯丙烷交联,得到的产品吸 0.9% 氯化钠溶液倍率可达 121g/g^[12]。以上操作属于先醚化,再交联的方法,也有先交联再羧甲基化的报道。交联羧甲基纤维素的吸水倍率取决于其取代度和交联度,一般随取代度的增加而提高;而交联度是一个限值,呈现先增后减的状态。据报道,羧甲基纤维素经环氧氯丙烷交联后,再冷冻干燥,吸水倍率可达 860g/g^[13]。

1.2 接枝共聚

接枝共聚是制备纤维素基高吸水材料的另一个重要方法,可分为纤维素直接接枝和纤维素醚化后(羟烷基纤维素和羧烷基纤维素)再进行接枝。在接枝亲水性基团(如丙烯腈)时,常用交联剂为 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺。

Lepoutre 等^[14]先将硫酸盐浆与丙烯腈接枝共聚,再经氢氧化钠水解,产物的吸水能力随接枝率的提高而提高,当接枝率达到 120% 时,其吸水保水能力为 30g/g;另一种方法是纤维素直接接枝丙烯酸,采用的是棉纤维或微晶纤维素为原料,可得到 100 倍以上的吸水倍率。与丙烯腈相比,接枝丙烯酸吸水能力强且速度快。以纤维素为浆料,加入适当的交联剂、乳化剂和引发剂,通过乳液聚合的方法可以制得高吸水材料。纤维素接枝丙烯酸产物的吸水率和接枝率有直接的关系,而影响接枝率的重要因素

是纤维素的活化性能,活化方式有氧化、微纤化和辐射等,目前辐射接枝丙烯酸是制备纤维素基高吸水材料的重要方法之一。

邹新禧^[15]利用羧甲基纤维素接枝丙烯酸,再通过反向乳液聚合的方法,得到吸水倍率达 1200g/g 的产品。羟乙基纤维素经氢氧化钠水解,其保水能力可达 25~80 倍,但羟乙基纤维素接枝共聚物与溶解浆相比,吸水速率较低。对羟乙基纤维素接枝丙烯酰胺和丙烯酸表明,吸水能力最好的是部分水解的丙烯酰胺接枝物^[16]。由于反应条件、处理方式和吸水条件的不同,制备的同一类产物吸水能力差异较大,说明了工艺路线也很重要。其他方法,如单纯的交联和羧甲基化对纤维素吸水性能的提高有限,所以目前接枝共聚是最有效的方法^[17]。

1.3 复合改性

随着纤维素基高吸水材料应用领域的扩大,除了对吸水、保水能力的要求较高,对强度和凝胶强度也提出了更高的标准。复合改性是提高纤维素基吸水材料的性能的有效措施,通过与无机(如黏土)、有机或高分子结合,可以制备性能优良、价格低廉的产品。

1.3.1 纤维素与聚合物高分子复合

研究表明,纤维素及其衍生物与甲壳素、壳聚糖、淀粉、玉米秸秆等复合可制备纤维素基吸水材料,用于食品、医疗卫生、生活用品等领域^[18]。4g 纤维素、2g 甲壳素混合加入含有 6g 氢氧化钠、5g 尿素的 100g 总溶液中反应,制备出有效的相分离复合吸水材料,该材料可在低浓度溶液中吸附重金属离子,且对重金属的吸附能力大于纯甲壳素片,这主要得益于它良好的亲水性和微型网络形态^[19-20]。半互穿网络技术也是制备纤维素-高聚复合材料的有效方法。Liu 等^[21]将预处理的小麦秸秆接枝丙烯酸钾和聚乙烯醇混合制备半互穿网络高吸水材料,一方面,所应用的硝酸铈铵、小麦秸秆、氢氧化钾和丙烯酸赋予了吸水材料为农作物提供了氮、钾元素的能力;另一方面,乙烯醇可以提高吸水材料的韧性,所以产品可以用于农作物,来改善土壤的保水性能。孙慧等^[22]以 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,过硫酸铵和焦亚硫酸钠为氧化还原引发剂,用新型两步水溶液聚合制得聚丙烯酸钠半互穿网络吸水材料,该水凝胶产物具有三维网状结构,且分散均匀,没有出现团聚现象。聚合物电解质都是水溶性的,当溶解在水中时,配合物会形成强大的静电场,所以带正电的聚合物电解质和带负电的羧甲基纤维素会形成高分子吸水材料^[23]。据研究报道,壳聚糖和羧

甲基纤维素溶液同戊二醛交联可生成一种两性吸水材料,而且它还可以通过 pH 来选择靠近阳极或阴极,这种特性受电场力和离子强度的影响^[24]。王宇欣等^[25]还通过玉米秸秆沼渣为原料,用硝酸-乙醇提纯后接枝丙烯酸,再以过硫酸钾为引发剂、*N,N*-亚甲基双丙烯酰胺为交联剂,微波加热下反应制得沼渣纤维素土壤保水剂。结果显示,产物具有三维网状结构,当丙烯酸与秸秆沼渣用量为 7:1,中合度为 70%,引发剂占单体质量的 2.0%,交联剂占单体的 0.1%时,沼渣纤维素保水剂最大吸水倍率达 382.22g/g,吸 0.9%氯化钠溶液倍率为 29.06g/g,饱和时间为 40min,这种方法是废弃物实现资源回收利用的有效方式。

1.3.2 纤维素-无机物复合

近年来,纤维素-无机物复合多功能材料应用越来越广泛,在光学、电子、生物等领域有着良好的应用前景。高岭土属于亲水性层状黏土矿物材料,经深加工后有大的表面积,且表面含有大量的羟基,所以它也可以与高聚物的氢键或化学键作用,形成有机-无机半互穿三维网络结构^[26]。林松柏等^[27]以硝酸铈胺作引发剂,用水溶液聚合法将羧甲基纤维素接枝丙烯酰胺共聚物(AM-g-CMC)/高岭土制备了高吸水材料,结果表明丙烯酰胺和羧甲基纤维素的比例为 5:1时,引发剂用量为 1.6%,交联剂为 0.08%,高岭土为 10%,NaOH 用量为 12%时,高吸水材料吸收蒸馏水倍率达 1182g/g、0.9%氯化钠溶液倍率达 92g/g。其中高岭土的加入有助于形成交联点,从而形成有效网络结构,有利于吸水凝胶强度的提高。蒙脱土是一种层状铝硅酸盐,表面有活泼的羟基官能团,平面强度和刚度好,纵横比高,所以广泛应用于高吸水材料的研究^[28]。Yan 等^[29]将丙烯酸、丙烯酰胺、2-丙烯酰胺-2-甲基丙磺酸与羧甲基纤维素、蒙脱土接枝共聚得到高吸水材料,发现产物链上的羧基和磺酸基在 pH=5~9 时吸水速率变化明显,其中 4 种阳离子盐溶液对溶胀大小的影响顺序为 $K^+ > Na^+ > Ca^{2+} > Mg^{2+}$ 。

2 纤维素基高吸水材料可降解性能的研究

目前为止,国内外报道的可降解吸水材料主要包括纤维素类、海藻酸钠类、聚氨基酸类、微生物合成类、丙烯酸类等^[30],本文着重介绍纤维素基高吸水材料的可降解性。

聂荣华等^[31]用羧甲基纤维素钠制得水凝胶,研究了防腐剂、交联剂对其降解性能的影响,研究表明

在 37℃时大部分羧甲基纤维素钠可降解 60%左右。Lokhande^[32]研究了丙烯腈接枝非木质纤维素制备高吸水材料的方法,以棉花中的纤维素为基底, Ce^{4+} 为引发催化剂接枝丙烯腈,用 NaOH 进行改性解晶,使结晶区打开,产物的吸水倍率可达数千倍。此研究所用原材料从农业棉花中获取,不但满足了对可降解高吸水的要求,而且减少了从木材中获取纤维素对生态造成的破坏作用。Yoshimura 等^[33]制备了超强吸水剂琥珀酸酐改性棉纤维素,其吸水倍率大于 400 倍,且具有很强的降解能力,25 天后几乎完全降解。Wang 等^[34]通过丙烯酰胺、丙烯酸和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵接枝共聚羧甲基纤维素,合成的高吸水材料吸水倍率达到 2000 多倍,通过土壤掩埋法测试 100 天的失重率为 43.6%。Lokhande^[35]利用纺织废弃物中 30%的淀粉和 70%纤维素为原料,经自由基引发合成“织机接枝丙烯腈”的产物,吸水能力达到了 148g/g。Akashi 等^[36]通过将羧甲基纤维素与环氧氯丙烷交联形成体积膨胀 100 多倍的凝胶,再与丙烯酸和 *N,N*-亚甲基双丙烯酰胺接枝共聚,用碱中和得到可降解的高吸水材料。王丹等^[37-38]研究了以羧甲基纤维素与丙烯酰胺和甲基丙烯酰氧乙基三甲基氯化铵为原料,利用反向悬浮聚合法,进行接枝共聚得到合成类高吸水材料,解决了现有高吸水树脂的耐盐性低、生物降解性能差等缺点。该产品吸蒸馏水能力为 1503g/g、吸 0.9% NaCl 溶液倍率为 165g/g。Li 等^[39]将丙烯酸、丙烯酰胺和二甲基二烯丙基氯化铵接枝到麦秸秆纤维素上,制备了小麦秸秆高吸水树脂,该材料的溶胀性好、退溶胀能力也强,由于原料来自小麦,所以产物可被土壤降解,同时还为农作物提供了养分,减少了后期的废物处理,为实现绿色可持续发展提供了有效途径。

纤维素基高吸水材料的原料来源非常广泛,但纤维素与伴随的木质素、半木质素的分离比较困难,成本也高。同时,纤维素的反应活性不高,制备的吸水材料的吸水能力小于淀粉类产品。但纤维素类产品吸水凝胶的抗压强度大、保水能力强、寿命长、可溶性物较少,可广泛应用于农业生产中。

3 结语

当下人们越来越关注合成聚合物对环境造成的影响,用天然的聚合物取代合成聚合物,成为一种新兴发展的趋势。纤维素具有很多优越性,例如亲水性、可降解性、生物相容性、价格低廉和无毒性等。

所以,用纤维素类部分取代高吸水树脂前景广阔。

虽然国外对高吸水材料的研究取得了巨大进展,但在制备纤维素基高吸水材料过程中还存在诸多问题,如纤维素不易溶于普通溶剂,需要寻找合适的溶剂;为提高吸水、保水能力,需要采取经济有效的改性方法。纤维素基高吸水材料还有一个致命的缺点就是吸水速度慢,所以提高吸水性的同时还要提高吸水率。目前,纤维素基高吸水材料的吸湿能力无法与石油类高吸水树脂相提并论,但部分取代丙烯酸类高吸水树脂还是值得研究的。

参考文献

- [1] 何丽娜,赵仕林,苏瑞,等.可生物降解高吸水材料研究新进展[J].广东化工,2009,36(1):38-41.
- [2] 吴帆,陈洪凯.高吸水保水材料研究现状及趋势综述[J].科技创新导报,2014,11(29):31-33.
- [3] 陈翠,刘洪斌.纤维素基吸水材料吸水性能及其影响因素[J].纸和造纸,2015,34(4):32-37.
- [4] Gugliemelli L A, Weaver M O, Russel C R. Preparation of starch-grafted polyacrylonitrile polymers[J]. J Appl Polym Sci, 1969, 13: 2007-2018.
- [5] 张景强,林鹿,孙勇,等.纤维素结构与解结晶的研究进展[J].林产化学与工业,2008,28(6):109-114.
- [6] 查纯喜.纤维素在氢氧化钠/硫脲/尿溶素水液中的溶解及溶液性质的研究[D].上海:东华大学,2007.
- [7] 金强.改性纤维素水处理剂的合成及其吸附性研究[D].开封:河南大学,2012.
- [8] Kmide K, Okajima J, Kowsaka K, et al. Effect of the distribution of substitution of the sodium salt of CMC on its absorbing toward liquid[J]. Polym J (Tokyo), 1985, 17(8): 909-918.
- [9] 李建法,宋湛谦.纤维素制备高吸水材料研究进展[J].林产化学与工业,2002(2):81-85.
- [10] 吴可佳.漂白针叶木硫酸盐浆直接制备粘胶纤维用溶解浆[D].济南:山东轻工业学院,2012.
- [11] 刘晓晨,陈康琰,谈梦飞,等.戊二醛交联聚谷氨酸-普鲁兰多糖纳米纤维膜的条件优化[J].材料科学与工程学报,2016,34(5):811-814,819.
- [12] 袁彦超,陈炳稔,王瑞香.甲醛、环氧氯丙烷交联壳聚糖树脂的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2004(1):53-57.
- [13] 邵自强,杨斐霏,王文俊,等.羧甲基纤维素的环氧氯丙烷交联改性研究[J].纤维素科学与技术,2007(2):26-29.
- [14] Hui S H, Lepoutre P. The water absorbency of poly(2-dimethylaminoethyl methacrylate)-grafted cellulose fibers [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 19(6): 1771-1774.
- [15] 邹新禧.CPACPKSH-I 的合成与性能[J].湘潭大学自然科学学报,1989,11(2):45-51.
- [16] Raanby B, Caedda L. Craft copolymerization of vinyl monomers onto cellulosic fibers[C]. Acs Symp Ser, 1982, 187: 33-42.
- [17] Surapolchai W, Schiraldi D A. The effects of physical and chemical interactions in the formation of cellulose aerogels [J]. Polym Bull, 2010, 65: 951-960.
- [18] 何小维.高吸水性碳水化合物材料[M].北京:化学工业出版社,2006,30-32.
- [19] Zhou D, Zhang L, Guo S. Mechanism of lead biosorption on cellulose/chitin beads[J]. Water Research, 2005(39): 3755.
- [20] Zhou D, Zhang L, Zhou J. Cellulose/chitin beads for absorption of heavy metals in aqueous solution[J]. Water Research, 2004(38): 2643.
- [21] Liu J, Li Q, Su Y, et al. Synthesis of wheat straw cellulose-g-poly (potassium acrylate)/PVA semi-IPNs superabsorbent resin[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 94(1): 539-546.
- [22] 孙慧,林建明,吴季怀.聚丙烯酸钾/羧甲基纤维素钠半互穿网络水凝胶的两步水溶液合成及其药物释放[J].功能材料,2007(38):1902-1906.
- [23] Chang C, Zhang L. Cellulose-based hydrogels: present status and application prospects[J]. Carbohydrate Polymers, 2011, 84(1): 40-53.
- [24] Shang J, Shao Z, Chen X. Electrical behavior of a natural polyelectrolyte hydrogel: chitosan/carboxymethylcellulose hydrogel[J]. Biomacromolecules, 2008, 9(4): 1208-13.
- [25] 王宇欣,王越,王平智.玉米秸秆沼渣土壤保水剂制备与性能表征[J].农业机械学报,2016,47(6):199-206.
- [26] 林松柏,林建明,吴季怀,等.纤维素接枝丙烯酸/高岭土高吸水性复合材料研究[J].矿物学报,2002(4):299-302.
- [27] 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(8):11-14.
- [28] Mansoori Y, Zamanloo M R, Imanzadeh G, et al. Polymer-clay nanocomposites: free-radical grafting of polyacrylamide onto organophilic montmorillonite [J]. European Polymer Journal, 2010, 46(9): 1844-1853.
- [29] Yan B, Ma J Z, Na L. Synthesis and swelling behaviors of sodium carboxymethyl cellulose-g-poly (AA-co-AM-co-AMPS)/MMT superabsorbent hydrogel[J]. Carbohydr Polym, 2011, 84: 76-82.
- [30] 钟亚兰.绿色高吸水性树脂的研究进展[J].化工新型材料,2010,38(6):13-15,39.
- [31] 聂华荣,柳明珠.羧甲基纤维素钠水凝胶的制备及其生物降解性研究[J].功能高分子学报,2003,16(4):553-556.
- [32] Lokhande H T. A new approach in the production of non-wood-based cellulosic superabsorbents through the PAN grafting method[J]. Bioresource Technology, 1993, 45: 161-165.
- [33] Yoshimura T, Matsuo K, Fujioka R. Novel biodegradable superabsorbent hydrogels derived from cotton cellulose and succinic anhydride: synthesis and characterization [J]. J Appl Polym Sci, 2006, 99: 3251-3256.
- [34] Wang D, Song Z Q, Shang S B. Characterization and biodegradability of amphoteric superabsorbent polymers[J]. J Appl Polym Sci, 2008, 107: 4116-4120.
- [35] Lokhande H T. Utilization of textile loomwaste as a highly absorbent polymer through graft co-polymerization [J]. Bioresource Technology, 1999, 68: 283-286.
- [36] Akashi, Ryojiro. Stimulus-response biodegradable resin composites and production methods therefore; JP, 11060644[P]. 2 Mar, 1999.
- [37] 王丹,商士斌,宋湛谦,等.羧甲基纤维素改性高吸水树脂合成及性能研究[J].林产化学与工业,2007(5):6-10.
- [38] 王丹,宋湛谦,商士斌.羧甲基纤维素接枝两性高吸水树脂的制备工艺[J].南京林业大学学报(自然科学版),2007(2):27-31.
- [39] Li Q, Ma Z, Yue Q, et al. Synthesis, characterization and swelling behavior of superabsorbent wheat straw graft copolymers[J]. Bioresource Technology, 2012, 118(8): 204-209.

收稿日期:2018-04-09