

纤维素制备高吸水材料研究进展*



李建法, 宋湛谦

(中国林业科学研究院 林产化学工业研究所, 江苏 南京 210042)

LI J F

摘要: 着眼于高吸水材料在农林业中的应用, 综述了以纤维素为原料制备高吸水材料的研究发展现状, 指出了最近的研究动向。

关键词: 纤维素; 高吸水材料

中图分类号: Q539.3; T Q352

文献标识码: A

文章编号: 0253-2417(2002)02-0081-05

高吸水材料是 20 世纪 70 年代率先由美国农业部北方研究中心开发成功的新型功能高分子产品, 其吸水量通常是其自身质量的几十倍到数千倍。根据原料的不同, 可分为合成树脂系、淀粉系和纤维素系高吸水材料。高吸水材料被广泛应用于卫生、医药、建材、农林业、电气电子、涂料等领域。基于高吸水材料特有的保水能力, 自 20 世纪 80 年代开始, 日本、法国、美国等国家对其在农林业中的应用等进行了大量的研究, 并进行了大面积推广应用。国内在农林业上的应用研究开始于 20 世纪 80 年代中期, 近两年随着西部开发战略的实施, 水资源的有效利用和生态环境建设成为西部开发的重中之重, 高吸水材料作为一种优秀的农林业用节水材料, 理所当然受到广泛关注。

当前, 高吸水材料的主流产品是丙烯酸类聚合物, 其突出的吸水保水能力使它在农林业中也得到了一定的应用。但有报道土壤微生物难以降解丙烯酸类高吸水聚合物^[1], 如果大面积推广应用, 对生态环境的长远影响还需要进行认真评估。而基于天然高分子的淀粉系和纤维素系高吸水材料在生物降解方面具有显而易见的优势, 因此国内外对于这两种多糖基吸水材料的研究一直非常重视。尤其是纤维素类, 基于纤维素特有的纤维形态, 可以制备粉末状、纤维状及薄膜等各种形态的高吸水材料。本文试图总结国内外以纤维素原料制备高吸水材料的研究发展及一些新的研究动向, 为进一步开发价廉物美的农林业用保水材料提供参考。

1 主要制备工艺路线

高吸水材料可以被看做是一类具有一定交联结构的高分子电解质, 它在水中电离形成的离子相互排斥促使聚合物溶胀, 同时由于内外离子浓度差异而产生渗透压, 使水大量进入树脂内部; 而聚合物的交联结构将限制其溶胀, 使吸水后的聚合物有一定的机械强度。上述两种因素平衡的结果决定了吸水能力的大小。

纤维素是含有多羟基的高分子多糖, 由于羟基的亲水性, 天然纤维素本身就具有一定的吸水吸湿能力, 只是其高度结晶结构使大部分羟基处于氢键缔合状态, 限制了这种吸水能力。因此制备纤维素系高吸水材料时, 首先要尽量破坏这种结晶结构、提高其反应可及度, 然后通过醚化、接枝、交联等化学反应方法在纤维素大分子上接上羧基、羟基等高亲水性基团, 并通过适度交联以保证吸水后的凝胶强度。

* 收稿日期: 2001-03-29

作者简介: 李建法(1968-), 男, 山东苍山人, 助理研究员, 博士生, 从事生态环境治理用高分子材料的研究。

1.1 醚化与交联

1.1.1 纤维素羧甲基化 纤维素与小分子的一氯乙酸在碱性条件下反应,生成具有端羧基的纤维素醚。这些端羧基是羧甲基纤维素(CMC)上的主要亲水基团,吸水能力的大小就与这些基团的多少有直接关系,即与CMC的取代度(DS)大小直接相关^[2]。通常用做高吸水材料的CMC取代度在0.6到0.8之间,吸水能力在数十倍,并且有部分溶解。反应条件对CMC的取代程度有直接影响,大部分文献中都采用氢氧化钠异丙醇水溶液做溶媒,促进反应物对纤维素的扩散和渗透,以加快反应速度。通过控制CMC制备中的反应原料用量,可以得到吸水能力30倍以上的CMC^[3]。

1.1.2 交联 纤维素与含多羟基或多羧基的化合物反应,可以形成交联网状结构的大分子。聚合物的吸水性与端基的电离能力即亲水性有关,由于羧基的电离能力要高于羟基,因此这方面的研究主要侧重于用多羧酸进行交联,其中应用最多的交联剂是柠檬酸,如软木硫酸盐纤维用柠檬酸热处理,可以制备具有一定弹性和吸水性的纸张^[4]。如果用戊二醛交联硫酸盐浆,产物吸水能力可接近60倍^[5]。研究应用的其它交联剂还有琥珀酸及其环氧衍生物、磺酸基化合物、羟烷基取代脲、酰亚胺类、氨基酸等。单纯的交联通常只能在纤维素链片或高有序区的外层进行,而且交联产物的刚性结构使其吸水膨胀能力也有限,因此交联产物主要用做吸水性的纤维,其主要特点在于工艺比较简单。

1.1.3 醚化与交联结合 纤维素的醚化和交联虽然在一定程度上可以提高吸水性,但吸水性有限。考虑到高吸水树脂的吸水机理,对纤维素来说,首先要有较高的亲水基团的取代,其次要有一定的交联程度。因此很多报道中都采用醚化与交联相结合的办法,其中研究最多的是利用CMC进行交联,采用的交联剂有早期的甲醛、氯乙酸乙酯,到最近的氨基酸、异氰酸酯,从无机的氯化铝到有机的多羧酸如柠檬酸等,其中研究应用最多的是环氧氯丙烷。将硫酸盐浆先用氢氧化钠异丙醇处理,再与一氯丁二酸反应,然后再用环氧氯丙烷交联,产品吸0.9%氯化钠水溶液的能力可达121 g/g^[6]。除了这种比较普遍的先醚化后交联的制备方法,早期还有先交联然后羧甲基化的报道,另外对纤维素同时进行醚化交联可以简化制备工艺。

交联CMC的吸水倍数取决于取代度和交联度,通常吸水能力随取代度的增加而提高,而交联度则有一个最大值,超过该值后,交联度提高将导致吸水能力的下降。交联CMC的后处理步骤对其吸水能力也有很大的影响,据报道CMC经环氧氯丙烷交联后,再进行冷冻干燥,得到的产品吸水能力为860 g/g,对人工尿的吸收能力为129 g/g^[7]。另外在用二乙烯砜交联CMC时,加入适量的羟乙基纤维素(HEC)可防止分子内交联,产品的吸水倍数可达400倍^[8]。

单纯利用羟乙基或羟丙基纤维素进行交联制备高吸水材料的研究近年来也有不少报道,在氢氧化钠溶液中将HEC用二乙烯砜交联,可以制备高吸水泡沫塑料^[9]。

1.2 接枝共聚

纤维素的接枝共聚是制备纤维素基高吸水材料的另一个重要方法,根据起始原料的不同,可以分为纤维素直接接枝共聚以及纤维素醚化为羟烷基纤维素或羧烷基纤维素后再进行接枝。同样由于高吸水材料对交联结构的要求,在接枝某些高亲水性基团如丙烯酸后需要进行适度交联,常用的共聚交联剂为N,N'-亚甲基双丙烯酰胺(MBAM)、多乙二醇丙烯酸酯等。

1.2.1 纤维素直接接枝 对于纤维素接枝乙烯基类单体的研究在20世纪60年代就已经开始,1972年,加拿大制浆造纸研究所的Lepoutre等首次报道,纤维素接枝某些极性单体如丙烯腈、丙烯酸等会提高纤维素的吸水能力^[10]。随后他采用硫酸盐浆与丙烯腈接枝聚合,再经氢氧化钠水解,产物的吸水性随接枝率的提高而提高,当接枝率到达120%时,保水值可超过30 g/g^[11]由此形成了纤维素接枝共聚制备高吸水材料的第一条工艺路线。国内于1990年首次发表了类似的研究制备路线^[12],该路线的主要特点是接枝反应发生在酸性条件下,如果水解后的产物再用硫酸铵或硫酸二甲酯处理,吸水性可以提高到200至300倍以上^[13]。其他接枝共聚引发体系包括过氧化氢/硫酸亚铁铵和三价锰离子与焦磷酸盐的络合物等。

另一条路线是纤维素直接接枝丙烯酸,初期研究采用纯纤维素如精制棉或微晶纤维素为原料,所得

产品的吸水性可达到 100 倍以上, 与丙烯腈接枝水解物比较而言, 吸水能力强并且吸水速度快。早乙女和雄等以木浆为原料接枝丙烯酸, 所得到的产物吸水能力为 640 倍, 对 0.9% 氯化钠水溶液的吸收能力为 62 倍^[14]。以纤维素浆为原料, 加入适量引发剂、交联剂及乳化剂, 通过反相乳液接枝聚合也可以制备高吸水材料。纤维素丙烯酸接枝产物的吸水性与接枝率有关, 而接枝效率的重要影响因素之一是纤维素的活化, 活化方式可以是辐射、臭氧氧化、微纤化等, 另外辐射接枝丙烯酸也是制备纤维素系高吸水产品的有效途径。

纤维素接枝丙烯酰胺是制备高吸水材料的又一方法。朴相範等采用磨木机械浆为原料, 先用过氧化乙酸氧化, 然后接枝丙烯酰胺, 碱水解得到的产品保水值为 30~40 g/g, 吸盐水的能力降低为 $1/3$ ^[15]。然后他们又加入了适量的交联剂 MBAM, 进一步提高了产品的保水能力。由于过氧化预处理是非常有效的脱木质素过程, 因此该工艺对木质素的利用有限。以精制纸浆为原料接枝丙烯酰胺的吸水性可达近百倍^[16], 与接枝丙烯酸相比通常较低, 但在耐盐性方面有所提高。在合成类高吸水产品中, 常利用丙烯酰胺与丙烯酸(钠)进行多元共聚以提高产品的耐盐性。

木浆是制备高吸水产品的主要原料, 但也有研究利用其他非木材纤维素浆或棉纺厂织布废料做为接枝共聚原料的报道。

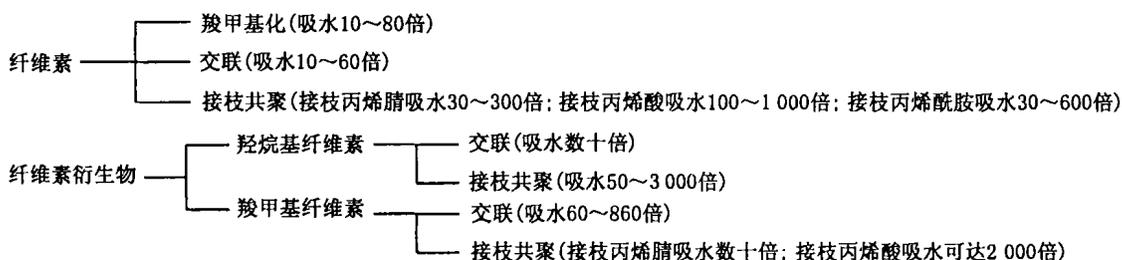
1.2.2 醚化后接枝 用纤维素接枝丙烯腈成功制备高吸水材料的同时, 对纤维素醚类进行接枝以提高其保水性的研究也开始进行。接枝的原料同样分为羧甲基醚类和羟烷基醚类。

1.2.2.1 羧甲基纤维素接枝 最初的研究也是接枝丙烯腈然后再水解, 制备的接枝产物吸水 10 倍以上。1989 年, 邹新禧报道了利用 CMC 接枝丙烯酸, 通过反相乳液聚合, 得到的产品吸水性可达 1 600 g/g 以上^[17]。最近对 CMC 接枝丙烯酰胺及其他亲水性基团也有研究报道。

1.2.2.2 羟烷基纤维素接枝 采用三价锰离子与焦磷酸钠引发体系, 分别对 HEC 和溶解浆接枝丙烯腈, 接枝产物的保水能力为 5~8 g/g。经氢氧化钠水解后, 保水能力可提高 5~10 倍。但 HEC 接枝共聚物与溶解浆接枝共聚物相比, 吸水速度较慢^[18]。对 HEC 接枝丙烯酰胺和丙烯酸的研究结果表明, 吸水能力最好的是部分水解的聚丙烯酰胺接枝物^[19]。对辐射共聚 HEC 和丙烯酰胺类衍生物的研究表明, 丙烯酰胺氯化铵或硫酸铵盐共聚物有很高的吸盐水的能力^[20]。Miyata 等人对多糖类尤其是 HEC 接枝丙烯酰胺进行了研究, 其中 HEC 接枝丙烯酰胺产物的吸水性最优, 吸水能力高达 3 000 g/g^[21]。

另外也有对其它水溶性纤维素醚例如甲基纤维素进行接枝共聚制备高吸水材料的报道。但从总体而言, 这条工艺路线步骤繁琐、成本较高。

综合国内外有关专利及研究报告, 纤维素制备高吸水材料的主要工艺路线可总结如下:



可以看出, 由于反应条件、处理工艺和吸水能力测定方法的不同, 同一类产物的吸水能力相差很大, 这其中当然也反映了工艺路线的发展过程。单纯的交联与羧甲基化对纤维素吸水能力的提高有限, 而接枝共聚则是提高纤维素吸水性的最有效的办法。

2 新的研究方向

2.1 氧化活化

通过氧化将纤维素大分子上的羟基氧化成醛基或羧基, 然后再进行接枝或交联是近年来开发的一条路线, 氧化处理可以提高纤维素反应活性, 简化预处理工艺。纤维素氧化为醛或二醛通常称为选择性

氧化, 氧化剂常用 NaIO_4 , 纤维素原料采用棉纤维素和漂白浆, 然后通过交联、接枝或磺酸化^[22] 等提高吸水性。采用臭氧处理纤维素纤维或混纺纤维, 然后接枝丙烯酸类可制备高吸水纤维^[23]。

2.2 阳离子型高吸水材料

合成类的丙烯酸钠吸水聚合物用铵盐类聚合物处理后可提高耐盐能力、还可以提高凝胶强度。纤维素浆用过季铵盐处理, 也可以得到阳离子型的高吸水产品, 阳离子高吸水剂与阳离子交换剂构成的复合材料对电解质溶液具有优异的吸收能力, 其中高吸水剂官能团一般是季铵盐, 连接在聚乙烯衍生物类、淀粉类或纤维素类等聚合物基体上^[24]。

在合成丙烯酸钠吸水聚合物时采用酰胺类单体进行共聚, 可提高产品的抗电解质能力。而甲基纤维素与丙烯酰胺接枝得到的阳离子聚合物可用做絮凝剂, 交联后可做高吸水剂^[25]。

2.3 细菌纤维素

细菌纤维素是国际纤维素研究的一个新领域, 由细菌制备出来的纤维素产品纯度高、环境友善性好, 目前国外已经有关于细菌纤维素高吸水产品的专利, 日本在此领域处于领先地位。国内已开始注意并已涉足细菌纤维素领域, 但在制备高吸水产品方面尚无报道。

2.4 微纤化与其他

纤维素经研磨, 进行微纤化处理, 可提高吸水性。漂白硫酸盐浆经微纤化, 然后真空冷冻干燥, 得到的产品最大吸水 21 g/g , 吸盐水 9 g/g ^[26]。另外将漂白硫酸盐浆分散在乙醇水溶液中, 研磨得到的微纤化纤维素可在高吸水材料制备中作为粘合剂或分散剂^[27]。通过微纤化可以提高纤维素的反应可及度, 然后再接枝丙烯酸, 也可以制备高吸水产品^[28]。

热处理也是提高纤维素及其衍生物吸水性的一个有效途径, CMC 钠盐经干燥、磨细、加热处理, 产品吸盐水能力为 16.9 g/g , 而未经热处理的仅为 9.7 g/g ^[29]。对高木质素含量的绒毛浆不用交联剂直接进行热处理, 纤维有良好的保水能力^[30]。适度的机械挤压、用高价金属盐处理、加入表面活性剂等也可以提高吸水性能。

3 应用与问题

高吸水材料可提高土壤的保水能力、抑制土壤水分的蒸发, 从而提高作物产量与草木成活率, 因此在农林业中它可以用做土壤改良剂、种衣剂和育苗材料的组分。高吸水材料对肥料和农用化学品具有吸附作用, 配合使用可制备缓释型肥料或缓释型农用化学品, 并防止它们被地表水冲走造成损失。利用高吸水材料的长效保水性, 可制备无土栽培剂或用于荒漠绿化等。高吸水材料吸水后作为吸热材料, 还可用于森林防火等。因此高吸水材料在农林业中的应用前景非常广阔, 目前存在的主要问题是成本太高, 考虑到化石资源的日渐枯竭, 合成类高吸水材料的成本难以继续降低, 因此利用来源广泛、可再生的纤维素类原料制备高吸水材料仍有研究意义。另外, 虽然合成类高吸水材料的吸水性能优异, 但只是对去离子水而言, 而对生理盐水的吸收能力通常降低到原来的 $1/10 \sim 1/50$ 。而在农林业的实际应用中, 水中不仅含有钠离子, 还含有钙镁等高价离子, 实际吸水能力肯定要大打折扣。因此对吸水能力而言, 要结合实际应用情况, 进行具体评价。

参考文献:

- [1] STAHL J D, CAMERON M D, HASELBACH J, et al. Biodegradation of superabsorbent polymers in soil[J]. Environ Sci Pollut Res Int, 2000, 7(2): 83-88.
- [2] KAM IDE 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.
- [3] LANGE W, SCHRIEWER B, LAMPERT F-K, et al. [P]. PCT Int Appl: WO 99 20 057, 1999.
- [4] HAZARD S J J. [P]. PCT Int Appl: WO 94 18 385, 1994.
- [5] DEAN W L, OWENS J W, MOORE D R, et al. [P]. Eur Pat Appl: EP 251 675, 1988.

- [6] 小村晃雅, 明石量磁郎. [P]. 日本公開特許公報: 特開平 10-204 101, 1998.
- [7] 田尻耕三, 塚本治夫. [P]. 日本公開特許公報: 平 4-161 431, 1992.
- [8] ESPOSITO F, NOBILE M A D, MENSITIERI G, et al. Water sorption in cellulose based hydrogels[J]. Polym Mater Sci Eng, 1996, 74: 368-369.
- [9] KABRA B C, GEHRKE S H. [P]. PCT Int Appl: WO 95 31 500.
- [10] LEPOUTRE P F, HOPFENBERY H B, STANNETT V. Effect of vinyl monomer grafting on the water sorption kinetics and equilibriums in cellulose[J]. J Polym Sci, Part C, 1972, 37: 309-324.
- [11] LEPOUTRE P, HUI S H, ROBERTSON A A. The water absorbency of hydrolyzed polyacrylonitrile-grafted cellulose fibers [J]. J Appl Polym Sci, 1973, 17: 3 143-3 156.
- [12] 熊建华, 李现堂. 纤维素吸水树脂的制备和应用[J]. 化学世界, 1990, 31(1): 18-21.
- [13] 田尻耕三, 塚本治夫. [P]. 日本公開特許公報: 平 3-24 179, 1991.
- [14] 早乙女和雄, 受田清嘉. [P]. 日本公開特許公報: 昭 63-178 115, 1988.
- [15] 朴相範, 森田光博, 坂田 功. リグノセルロース-アクリルアミド系グラフトポリマーからの吸水-吸湿性材料 [J]. 木材学会誌, 1991, 37(11): 1 056 - 1 062.
- [16] 刘艳三, 邹新禧. 纸浆纤维聚丙烯酰胺接枝水解物吸水材料的研究[J]. 化学世界, 1999, 40(1): 30-34.
- [17] 邹新禧. CPAC_{KSH}-I 的合成与性能[J]. 湘潭大学自然科学学报, 1989, 11(2): 45-51.
- [18] RAANBY B, GAEDDA L. Graft copolymerization of vinyl monomers onto cellulosic fibers[C]. ACS Symp Ser, 1982, 187: 33-42.
- [19] MIYATA N, SAKATA I. Physicochemical Properties of Hydroxyethyl Cellulose and Other Polysaccharide Graft Copolymers as Super Water Absorbents[M]. Wood Cellul, 1987. 491-497.
- [20] WATTERSON A C, MURATA N, SALAMONE J C. Water absorbent polymers[J]. Polym Prepr (Am Chem Soc, Div Polym Chem), 1990, 31(1): 494-495.
- [21] MIYATA N, YOKOYAMA M, SAKATA I. Properties of highly water-absorptive hydroxy-ethylcellulose graft copolymers: viscoelasticity and moisture sorption[J]. J Appl Polym Sci, 1995, 55(2): 201-208.
- [22] SHET R T, WALLAJAPET P R R. [P]. PCT Int Appl: WO 97 21 733, 1997.
- [23] GATENHOLM P. [P]. PCT Int Appl: WO 97 22 744, 1997.
- [24] PALUMBO G. [P]. PCT Int Appl: WO 96 15 113, 1996.
- [25] COLLETTE C, HIDALGO M, CORPART J M, et al. [P]. Fr Demande: FR 2 755 693, 1998.
- [26] CHATTERJEE P, MAKOUI K B. [P]. US Patent: US 4 474 949, 1984.
- [27] 高見憲. [P]. 日本公開特許公報: 特開平 11-106 403, 1999.
- [28] 潘松汉, 宋荣钊, 曾桂珍. 超细纤维素高吸水材料制备研究[J]. 纤维素科学与技术, 1999, 7(1): 24-27.
- [29] NING X, SUN T. [P]. Eur Pat Appl: EP 538 904, 1993.
- [30] NAIENI S A. [P]. PCT Int Appl: WO 95 25 844, 1995.

PROGRESS ON PREPARATION OF SUPERABSORBENTS FROM CELLULOSE

LI Jian-fa, SONG Zhan-qian

(Institute of Chemical Industry of Forest Products, CAF, Nanjing 210042, China)

Abstract: This paper reviews the progress of research and development on superabsorbents from cellulose. With different chemical modification methods such as etherification and graft copolymerization, cellulose derivatives have various water absorbence of 10- 3 000 times difference, while graft copolymerization is the most effective method. Recent trends on preparing cellulose based superabsorbents were evaluated, such as cationic superabsorbent and bacteria cellulose. Applications of superabsorbents in agriculture and forestry were also summarized.

Key words: cellulose; superabsorbent