

中药渣制备吸水性树脂创新及应用前景

秦菡清¹ 王雨轩² 陈允杰³

1. 中国药科大学孟目的学院

2. 中国药科大学药学院 江苏南京 211198

3. 中国药科大学生命科学与技术学院 江苏南京 211198

摘要: 中药渣作为中药加工过程中产生的固体废弃物,其资源化利用对于环境保护和资源节约具有重要意义。随着工学材料领域的快速发展,利用中药渣制备高吸水性树脂(SAP)已成为研究热点。本文概述了中药渣制备高吸水性树脂(SAP)的研究进展,涵盖合成方法、性能提升及应用领域。分析了合成关键因素,如引发剂和交联剂选择、反应条件控制。探讨了增强SAP吸水性和机械强度的方法,并展望了未来研究方向。旨在为中药渣的高值化利用提供理论和技术支持。

关键词: 中药渣;高吸水性树脂;合成方法;性能优化;应用前景

一、引言

(一) 研究背景

中药渣是中药生产副产品,富含纤维素和木质素。目前,利用中药渣合成高吸水性树脂,实现其高值化应用,成为研究热点。随着中药产业增长,中药渣产量上升,其处理和利用问题急需解决。缺乏有效的利用途径,对中药的绿色生产产生负面影响。

对中药渣的传统处理方法主要包括焚烧、堆放和填埋处理等。这些方法造成了严重的环境污染和资源浪费,开发高效利用中药渣的新方法具有现实意义。^[1-2]

基金项目: 省级中国药科大学大学生创新创业训练计划项目(项目编号:202410316073Y)。

作者简介:

1.秦菡清,出生年月:2004-10,性别:女,民族,汉,籍贯:河南省开封市,单位:中国药科大学,职位:本科生,研究方向:材料合成与性能优化,邮箱:2020231224@stu.cpu.edu.cn,邮编:211198;

2.王雨轩,出生年月:2005-05,性别:男,民族,汉,籍贯:山东省威海市,单位:中国药科大学,职位:本科生,研究方向:材料合成与性能优化,邮箱:2020232686@stu.cpu.edu.cn,邮编:211198;

3.陈允杰,出生年月:2004-9,性别:男,民族,汉,籍贯:江苏省,单位:中国药科大学,职位:本科生,研究方向:材料合成与性能优化,邮箱:422787724@qq.com,邮编:211198。

(二) 研究意义

将中药渣转化为高吸水性树脂,既可资源化废物,又可开发出有广泛应用前景的新材料。此过程有助于减少环境污染,充分利用废弃物,促进可持续发展。高吸水性树脂在农业、卫生、工业等领域有广泛应用,如农业中作为土壤改良剂,提升土壤保水性。^[3]黄强团队开发了一种共聚体树脂,含有多个亲水基团,特别适用于金属离子吸收。该树脂不仅对多种金属离子如Cr、Fe、Ni、Cu、Pb、Zn等有良好的吸收效果,还经过改进,能更有效地利用这些元素。这种树脂在现代农业中应用广泛,能精准提供植物生长所需的微量元素,有助于植物健康成长。Zahra团队^[4]和其他研究者开发了一种结合改性纤维素和尿素肥料的环保超吸收剂,其吸水能力达到942.3克每克。这种树脂不仅保水性好,还能生物降解,减少环境污染。它在农业、园艺和卫生用品等领域的应用前景广阔,有助于可持续发展。Wang等人开发了一种结合聚二羟基甲基尿素磷酸钾的纤维素/聚丙烯酸高吸水性树脂^[5],形成创新的半互穿聚合物网络肥料。在最佳条件下,该肥料吸水能力达到681.3克每克,显著优于传统肥料,对农业产生重大影响。此外,它也可用于卫生用品,如尿不湿和卫生巾,以增强吸水性能。^[6]市场上推出了一款新型超薄纸尿裤,采用无纺布和高吸水性树脂的复合芯体设计,替代了传统绒毛浆。这种设计要求高吸水性树脂快速吸水并有效传导液体。纸尿裤能迅速扩散吸收的液体,减少返渗,提升干爽度,为用户提

供更舒适的感受。此外,该设计在工业领域作为吸水剂、保水剂等具有重要经济价值。Kim的研究团队评估了吸水性树脂对混凝土性能的影响,发现1.5%的SAP含量可最大化混凝土抗压强度。^[2]Huang团队研究了SAR对混凝土早期收缩的影响,发现0.2%的SAR含量对强度影响最小,并通过吸水处理改善了混凝土的收缩性能和微观结构。这些结果对混凝土的优化配比和工程应用具有重要价值。将中药渣转化为高吸水性树脂,既环保又有经济和社会价值。

(三) 研究目的和范围

本综述文章对对中药渣资源利用现状的深入思考出发,旨在全面分析和探讨中药渣基超级吸水性聚合物(SAP)的合成技术、性能特点以及其在不同领域的应用情况。通过对现有文献和研究成果的梳理和总结,本文希望能够为相关领域的研究人员提供有价值的参考和启示,从而推动中药渣资源的高效利用和可持续发展。

二、主体

(一) 中药渣基高吸水性树脂的合成

1. SPA国内外市场规模与现状

全球高吸水性树脂(SAP)市场规模在2022年大约为814亿元人民币,预计到2029年将达到1158亿元人民币,2023-2029年间的年复合增长率(CAGR)为5.1%。目前,主要生产厂家包括Nippon Shokubhai、BASF、Evonik Industries、Sumitomo Seika、LG Chemical和Sanyo Chemical等。亚洲尤其是中国,是全球最大的婴儿一次性纸尿裤市场,中国占全球需求的19%。全球SAP产能较为集中,主要分布在中国、欧洲和日本等地,分别占比30%、18%和17%。中国SAP产量在2022年约为75.1万吨,市场规模从2018年的78.43亿元增长至2022年的99.12亿元,年复合增长率为6.03%。中国SAP需求量在2022年达到70.8万吨,其中约96%用于卫生用品,4%用于其他领域如农林园艺、包装、电线电缆等。尽管国内SAP产能过剩,但仍有高端产品需要从日本等国家进口,显示出国内SAP产品在性能方面与进口产品存在差距。

此外,丙烯酸酯和高吸水性树脂新材料项目预计运营期年均营业收入为21.01亿元,年均利润总额为1.89亿元,所得税后净利润为1.42亿元,项目总投资收益率预计为9.15%,资本金净利润率为20.99%。丙烯酸及下游产品形成协同产品链,同时原自产丙烯也为丙烯酸酯和高吸水性树脂新材料项目提供了价廉、质优、供应稳定的原材料。丙烯酸是一种重要的有机合成原料,具有

优异的聚合和酯化能力,为各种精细化学品的合成与制备提供了极为重要的中间体。丙烯酸酯下游近年来发展迅速,未来丙烯酸供需仍将保持平衡状态。随着人口老龄化和国产替代的推动,SAP消费增长,预计2023年以后高端SAP价格将维持在13,000元/吨以上。根据Transparency Market Research预测,全球高吸水性树脂市场在2020年至2030年期间的复合年增长率将达到5.7%,到2030年市场规模将达到155亿美元。

2. 传统合成技术

在传统的合成方法中,通常会采用一系列化学反应步骤^[7]来制备出具有更高水溶性的羧甲基纤维素。这些步骤主要包括碱化反应和醚化反应等关键过程。纤维素与碱反应生成碱纤维素,再与氯乙酸或其钠盐反应形成羧甲基纤维素。通过改性,羧甲基纤维素的水溶性提高,成为合成高吸水性树脂的关键原料。这种树脂因其高吸水保水特性,在多个领域得到应用。

3. 现代合成策略

合成化学领域见证了现代合成策略的显著进步,尤其是接枝共聚技术。这些技术提升了合成效率并增强了材料性能。科学家们专注于精细调控聚合反应条件,以确保反应的高效和产物的高质量。

在此过程中,引发剂的种类和浓度直接影响到聚合反应的启动速度和链增长过程。^[8]通过精心选择合适的引发剂,研究人员可以有效地控制聚合反应的速率和产物的分子量分布。引发剂过多或过少都可能导致反应效率低下或副反应的发生,因此控制其用量同样十分重要。桂港团队^[8]研究了引发剂APS用量对吸水性树脂吸水倍率的影响。结果表明,在特定条件下,APS用量增至1.5g时,吸水倍率最高达到40.5g/g。但若继续增加APS用量,吸水倍率会下降。这是因为APS能促进单体与纤维素残渣的接枝共聚反应,形成网状结构,但用量过少或过多都会影响吸水性能。因此,最佳APS用量为1.5g。秦传高团队^[4]发现,在2%引发剂用量下,树脂对去离子水、自来水和0.9%盐水的吸液率达到最高,分别为 $285.6\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $161.5\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $31.4\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。引发剂不足会减少自由基,降低聚合速率和聚合度,影响树脂结构,降低吸液性能;反之,引发剂过量会加速反应,产生过多短链聚合物,同样损害吸液性能。而杨永启团队^[9]研究发现,引发剂用量低时,羧甲基纤维素产生的自由基少,接枝效率低,网络结构形成不佳,导致吸水量减少;而引发剂用量高时,自由基多,反应过快,生成的聚合物分子量

小，链端增多，网络结构交联度增大，同样降低吸水量。

交联剂的选择和用量也是影响聚合反应的重要因素。交联剂的加入可以增加聚合物链之间的交联密度，从而提高材料的机械强度和热稳定性。然而，交联剂的用量需要根据具体的应用需求进行优化，过多的交联剂可能会导致材料过于刚硬，而过少则可能无法达到预期的性能提升效果。桂港团队^[8]研究指出，在特定条件下，吸水性树脂的吸水倍率随交联剂用量先增后减，最大值出现在交联剂用量为0.05克时，达到34.9 g/g。低交联剂用量导致接枝共聚反应不充分，亲水基团少，未形成有效空间网状结构，吸水性差。反之，交联剂用量过高则导致纤维素残渣内部交联点过多，形成过于致密的结构，网络弹性降低，吸水倍率随之下降。秦传高团队^[10]研究发现，当交联剂用量为0.4%时，树脂对去离子水、自来水和0.9%盐水的吸液率达到最高，分别为 $322.7\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、 $167.2\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $30.6\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。适量的交联剂有助于形成空间网状结构，提高吸液率；但过量则会使结构过于紧密，降低吸液能力。杨永启团队研究发现，交联剂用量^[9]对三维网络结构形成至关重要。用量不足50mg时，交联密度低，网络结构松散，吸水率低；超过50mg则交联密度过高，网络结构过密，保水能力弱。因此，控制交联剂用量在50mg左右是实现材料良好吸水保水性能的关键。

除此之外，反应时间和温度的优化也是至关重要的。反应时间对聚合物的分子量和分布有直接影响。不足的反应时间可能导致聚合不完全，而过长的反应时间可能引起副反应，影响产品质量。同时，反应温度的控制至关重要，过高可能导致聚合物链降解，过低则可能抑制聚合反应。通过精确控制反应时间和温度，研究人员可以确保聚合反应在最佳条件下进行，从而获得高质量的聚合物材料。桂港团队^[8]研究了反应温度对吸水性树脂吸水倍率的影响，发现温度从45℃升至50℃时吸水倍率上升，但超过50℃则下降。最佳反应温度为50℃，吸水倍率为35.1 g/g。低温下引发剂稳定，反应慢，单体转化率和产物产量低，吸水性能差。温度过高则加速单体扩散和引发剂分解，导致聚合物过度聚合，阻碍接枝共聚，增加可溶性成分，损害吸水性能。高温还可能引起副反应，影响树脂性能。秦传高团队^[10]研究发现，在70℃聚合反应温度下，树脂对去离子水、自来水和0.9%盐水的吸液率最高。提高反应温度至临界点以下可加速聚合反应，使聚合物性能更稳定。然而，温度过高会导致暴聚和副反应，降低吸液性能。

类别	用途描述
医疗卫生领域	卫生巾、尿布、成人失禁用品 -伤口敷料、绷带 -隐形眼镜保湿、药物缓释系统 -人造皮肤、组织修复
农林园艺	土壤改良:提高土壤保水性和保肥能力 -种子培养:促进种子发芽和植物生长 -抗旱剂:帮助植物在干旱条件下保持水分
工业材料	建筑行业:水泥添加剂,提高保水性 -化妆品:保湿、润滑产品 -纸张:提高吸水性和强度
废水处理	工业和生活废水处理:吸收和去除污染物
食品工业	食品添加剂:控制水分,改善口感 -保鲜包装:延长食品保质期
纺织品	功能性面料:快干、吸湿排汗
宠物护理	宠物垫、猫砂:吸收宠物排泄物
应急救援	洪水和泄漏事故:快速吸收水分
汽车工业	座椅和内饰:湿度控制
电子产品	包装:防止湿气损害
涂料和油漆	添加剂:提高保水性和涂布性能
水凝胶	医疗、美容和工业应用:制作各种水凝胶

图1 高吸水性树脂的常见应用领域

方法	原理	优势	劣势
自由基聚合	通过自由基引发剂(如过硫酸盐)在水溶液中引发丙烯酸或其衍生物的聚合反应,交联剂用于形成三维网络结构。	制备工艺成熟,成本相对较低,可大规模生产,吸水性能好。	可能存在残留的引发剂和交联剂,对环境和生物相容性有一定影响。
反向悬浮聚合	在油相中分散单体,形成微小液滴,然后在一定条件下进行聚合反应。	可以制备出粒径均匀、形态规则的SAP颗粒,反应条件温和。	需要使用油相介质,可能增加成本和后处理难度。
辐射聚合	使用γ射线或电子束照射单体溶液,引发聚合反应。	不需要化学引发剂,产品纯度高,无残留。	设备成本高,辐射源的安全性和环保问题需要考虑。
乳液聚合	在水相中,单体在表面活性剂的作用下形成乳液,然后通过引发剂引发聚合。	生物相容性好,表面活性剂残留少。	可能需要较多的表面活性剂,成本相对较高。
溶液聚合	在有机溶剂中进行聚合反应,通过引发剂引发聚合。	反应条件易于控制,可以制备出高纯度的SAP。	需要使用和回收有机溶剂,成本和环境影响较大。
微波辅助聚合	利用微波能量快速加热反应体系,加速聚合反应。	反应速度快,能耗低,设备简单。	对反应体系的均匀性和微波设备的稳定性要求较高。
超声波辅助聚合	使用超声波能量促进单体的聚合反应。	可以提高反应速率和聚合物的均匀性,设备相对简单。	超声波的穿透力有限,可能需要较大的能量输入。
绿色合成法	使用天然或可再生资源作为原料,通过化学或物理方法改性。	环境友好,生物降解性好,可再生资源的利用。	可能存在原料供应不稳定,成本和性能的平衡问题。
生物合成法	利用微生物发酵等生物技术制备SAP。	生物相容性好,可降解,生产过程环境友好。	生产周期可能较长,需要精细的发酵控制。
纳米复合法	将纳米材料与SAP结合,以提高其性能。	可以显著提高SAP的性能,如吸水速度和机械强度。	纳米材料的分散性和相容性问题,可能增加成本。

图2 高吸水性树脂的常用制备方法及优劣势对比

（二）性能优化

1. 吸水性能的提升

通过调整合成过程中的参数，如单体与交联剂的配比、反应条件等，可以显著提高SAP的吸水性能。例如，通过控制反应物的加入顺序和用量，可以制备出具有更高吸水倍率的树脂。桂港团队的试验^[8]显示，复合单体用量是影响树脂吸水能力的主要因素，其次是引发剂和交联剂的用量，最后是反应温度。当复合单体用量为9克，引发剂APS和交联剂MBA用量分别为1.3克和0.05克，反应温度为52℃时，树脂的吸水量最大，可达64.4克/克。杨永启团队^[9]通过一系列精心设计的正交试验，最终揭示了羧甲基纤维素、丙烯酸、氢氧化钠、交联剂和引发剂的最佳配比。研究发现，最佳吸水性能出现在羧甲基纤维素与丙烯酸质量比为1:6，氢氧化钠与交联剂质量比为2:0.021，引发剂与交联剂质量比为0.042时。丙烯酸中和度设定为70%，可制得最大吸水量为2535克/克的吸水性树脂，为高性能吸水材料开发提供了重要参考。

2. 机械强度的增强

超吸水性树脂（SAP）的机械强度对其应用至关重要。通过新交联机制或增强材料，SAP的抗拉伸和抗撕裂能力得到提升，增强了耐用性和可靠性。研究通过设计化学反应，形成更稳定的交联点，显著增强了SAP的结构稳定性。Kim团队和Huang团队均对含有SAP的混凝土材料进行了深入的评估与探讨^[9]。Kim团队通过一系列精细的实验发现，当SAP的含量达到混凝土质量的1.5%时，混凝土的抗压强度达到了峰值，这一发现为提升混凝土材料的力学性能提供了有力的数据支持。与此同时，Huang团队也进行了相应的研究，他们关注的是SAP含量对混凝土抗压强度的具体影响机制。通过对比分析，Huang团队指出，当SAP的含量为胶凝材料质量的0.2%时，SAR对混凝土抗压强度的负面影响被降至最低。这一结论不仅揭示了SAP含量与混凝土性能之间的复杂关系，还为混凝土材料的优化设计和应用提供了宝贵的参考。祁永峰团队^[11]测试了蔗渣/ATP-CMC-P（AA-coAMPS）高吸水性树脂的应力应变性能，发现其在反复外力作用下能保持结构稳定。通过添加纳米纤维或高分子复合材料等增强剂，SAP的机械性能得到提升，形成复合材料后，其抗压和抗弯曲能力显著增强，而重量增加不明显。这些合成技术的应用显著扩展和优化了SAP在医疗、农业、卫生用品等领域的使用。

三、结论与展望

（一）主要贡献

本文回顾了利用中药渣制备高吸水性树脂（SAP）的研究，概述了合成技术，包括碱化、醚化和接枝共聚等方法，并分析了影响SAP性能的关键因素，如引发剂和交联剂的选择及反应条件。同时，文章探讨了SAP在农业、医疗和建筑等领域的应用潜力，特别是在提高土壤保水性、改善卫生用品和增强混凝土性能方面。

文章对SAP市场现状进行了分析，预测了未来市场发展趋势，为产业决策提供了数据支持。

（二）存在不足

中药渣制备SAP的研究虽有进展，但面临挑战：成分复杂且来源差异大，影响了标准化和规模化；性能优化多在实验室，缺乏大规模应用研究；环境影响和生命周期评估不足，对其可持续性认识不全面。

（三）未来展望

未来研究应关注中药渣成分分析及标准化，以支持SAP规模化生产。加强SAP中试和产业化，拓展其在多领域的应用。评估SAP环境影响和生命周期，确保其可持续性。研究新合成技术和材料改性，提升SAP性能和应用范围。推动跨学科合作，结合多领域知识，促进SAP技术创新和应用。

中药渣制备高吸水性树脂的研究具有重要的科学意义和应用价值。未来的研究应更加注重实际应用和可持续发展，以实现中药渣的高值化利用和环境保护的双重目标。

注释

- ①中药渣：中药加工过程中产生的固体废弃物。
- ②SAP：高吸水性树脂的缩写。

参考文献

- [1]胡鹏, 贺龙强, 李艳梅, 等. 玉米秸秆复合高吸水性树脂的制备及对Pb²⁺的吸附研究[J]. 化工新型材料, 2024, 52(04): 223-227+232. DOI: 10.19817/j.cnki.issn1006-3536.2024.04.043.
- [2]王昆仑, 汤建伟, 刘咏, 等. 丙烯酸基高吸水性树脂的研究进展[J]. 应用化工, 2024, 53(01): 150-155. DOI: 10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2024.01.034.
- [3]黄强. 一种新型土壤改良剂的制备及性能研究[J]. 环境污染与防治, 2022, 44(1): 55-60.

[4] MOHAMMA DBAGHERI Z, RAHMATI A, HOSHYA- RMANESH P. Synthesis of a novel superabsorbent with slow-release urea fertilizer using modified cellulose as a grafting agent and flexible copolymer[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2021, 182: 1893-1905.

[5] WANG W, YANG S, ZHANG A, et al. Synthesis of a slow-release fertilizer composite derived from waste straw that improves water retention and agricultural yield [J]. Science of the Total Environment, 2021, 768: 144978.

[6] 李振, 田春兰, 焦红岩, 等. 具有高通液性能高吸水性树脂的制备及性能研究[J]. 浙江化工, 2024, 55 (03): 27-32.

[7] 苑志龙等. 黄柏药渣制备功能吸水性聚合物研究[J]. 山东化工, 2022, (09): 41-43.

[8] 桂港, 王小茹, 张璐, 等. 糠醛渣分级转化制备分散剂和吸水性树脂[J]. 林产化学与工业, 2023, 43 (02): 80-88.

[9] 杨永启等. 废弃木材纤维制备高吸水树脂研究[J]. 广东化工, 2020, (17): 32-34.

[10] 秦传高等. 麦秸秆基高吸水性树脂的制备及性能研究[J]. 化工技术与开发, 2022.

[11] 祁永峰, 陆福洋, 蔡相连, 等. 蔗渣/凹凸棒土复合改性CMC-P (AA-co-AMPS) 高吸水性树脂的制备及性能评价[J/OL]. 塑料科技, 1-11[2024-09-08]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/21.1145.TQ.20240710.2101.002.html>.