

CO₂基全生物降解塑料的性能突破及产业化

黄 盛¹, 韩东梅², 王拴紧¹, 肖 敏¹, 孟跃中^{1,2,3,4}

(1. 中山大学 材料科学与工程学院, 广东省低碳化学及过程节能重点实验室, 广东 广州 510006;
2. 中山大学 化学工程与技术学院, 广东省低碳化学及过程节能重点实验室, 广东 珠海 519082;
3. 河南省科学院 化学研究所, 河南 郑州 450046; 4. 郑州大学 化学学院, 河南 郑州 450001)

摘要: 采用全新一代的非金属催化剂, 通过加入第三单体邻苯二甲酸酐及第四单体环氧己烷进行共聚, 创制了新型的无定形聚酯-聚碳酸酯结构的二氧化碳共聚物。该共聚物具有机械性能好、玻璃化转变温度高、阻水阻氧、全生物降解、生产工艺简单、生产过程无三废、投资极小、原料成本超低等突出优点, 应用场景丰富。

关键词: 二氧化碳利用; 全生物降解塑料; 碳中和技术

中图分类号: O633. 14

文献标志码: A

Performance Breakthrough and Industrialization of CO₂-Based Biodegradable Plastics

HUANG Sheng¹, HAN Dongmei², WANG Shuanjin¹,
XIAO Min¹, MENG Yuezhong^{1,2,3,4}

(1. Key Laboratory of Low-Carbon Chemistry and Energy Conservation of Guangdong Province, School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510006, China; 2. Key Laboratory of Low-Carbon Chemistry and Energy Conservation of Guangdong Province, School of Chemical Engineering and Technology, Sun Yat-Sen University, Guangzhou 519082, China; 3. Institute of Chemistry, Henan Academy of Sciences, Zhengzhou 450046, China; 4. School of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: A new generation of non-metallic catalysts was adopted by adding the third monomer phthalic anhydride and the fourth monomer epoxycyclohexane for copolymerization to created a new type of carbon dioxide copolymer with good mechanical properties, high glass transition temperature, water and oxygen resistance, full biodegradation, simple production process, no three wastes in the production process, minimal investment, ultra-low raw material cost and other outstanding

advantages, whose application is promising.

Key words: carbon dioxide utilization; biodegradable plastics; carbon neutral technology

在国家双碳战略的指引下, 减少化石燃料的使用进而改变能源结构是节能减排的重中之重。二氧化碳(CO₂)的化学利用潜力巨大。大自然通过光合作用每年将2 000亿t的CO₂转化成碳水化合物和各种有机材料, 可见, CO₂不仅是最主要的温室气体, 也是一类取之不尽、用之不竭的廉价化工原料。以工业废气CO₂为原料合成高分子材料能使CO₂变废为宝, 实现其资源化利用^[1-4]。

CO₂分子结构中的双键非常稳定, 只有在合适的催化条件下才可以打开双键进行聚合反应。1969年, 日本京都大学的井上祥平团队使用非均相的二乙基锌(ZnEt₂)/H₂O复合催化剂, 通过CO₂与环氧丙烷交替共聚的方式, 率先实现CO₂基聚碳酸酯材料聚碳酸丙烯酯(PPC)的合成^[4-5]。当今使用最广泛的合成塑料, 如聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)、聚苯乙烯(PS)和聚酯(PET)等, 其合成原料绝大多数来源于石油, 而使用CO₂基塑料替代传统合成塑料可降低对化石能源的消耗。PPC的聚合重复单元的相对分子质量为102, 而CO₂的相对分子质量为44, 即每生产1 t PPC塑料将节约超过0.4 t的石油原料^[6-7]。

PPC分子链中的碳酸酯键在微生物、水、氧气等共同作用下会发生化学键断裂, 导致PPC发生无规断链, 并最终完全分解。在塘泥、城市固体垃圾等非堆肥条件下, PPC仍表现出良好的生物降解性能^[6-11]。与聚碳酸乙烯酯(PEC, 由CO₂与环氧乙烷

收稿日期: 2023-08-12

基金项目: 国家自然科学基金(22179149)

第一作者: 黄 盛(1987—), 男, 副教授, 硕士生导师, 理学博士, 主要研究方向为二氧化碳利用。

E-mail: huangsh47@mail.sysu.edu.cn

通信作者: 孟跃中(1963—), 男, 教授, 博士生导师, 工学博士, 主要研究方向为二氧化碳利用。

E-mail: mengyzh@mail.sysu.edu.cn



论文
拓展
介绍

合成)相比,由于PPC存在侧甲基,阻碍了微生物的进攻,使PPC的降解速度小于PEC,保证了PPC相对稳定的物理化学性能和可加工性。

以CO₂为主要合成原料的全生物降解塑料,通过CO₂的资源化利用,减少了对石油的依赖,保护了环境,是目前双碳战略指导下化工及材料领域内最受关注的碳中和技术之一。市场上常见的可降解塑料,其价格远高于传统塑料,在碳排放配额的市场条件下,使用废气CO₂作为化工原料可有效降低生产成本,极大地促进CO₂基可降解塑料产业的发展。性能上,CO₂基生物降解塑料为聚碳酸酯,分子链柔顺、密度很大,具有极好的气体阻隔性,属于高附加值的极少数塑料品种之一,非常适合作为各类包装材料、膜材料、发泡材料和医用材料等^[12-13],在禁塑政策和双碳战略的引领下,CO₂基塑料的成本将进一步接近甚至低于传统塑料,这必将给相关产业造成重大影响,引发产业链条的重构。

1 技术进展

CO₂基生物降解塑料中最先被合成且目前使用最多的是聚碳酸丙烯酯(PPC),但其玻璃化转变温度较通用的塑料产品偏低,导致热稳定性不高以及机械强度较低,储存和运输困难,实际应用受到了很大的限制,产业化一直没有形成规模。为此需提高其玻璃化转变温度,改善其力学性能,拓宽其使用场景,进而实现CO₂基生物降解塑料的产业化。

1.1 PPC衍生产品PPC-P

孟跃中等采用新一代非金属催化剂,通过加入第三单体邻苯二甲酸酐(苯酐,PA)进行共聚,在分子中引入芳香性结构,开发了半芳香聚酯聚碳酸丙烯酯共聚物(poly(propylene carbonate-co-phthalate), PPC-P)的生产工艺,即第二代PPC生产工艺(图1)^[14-17]。

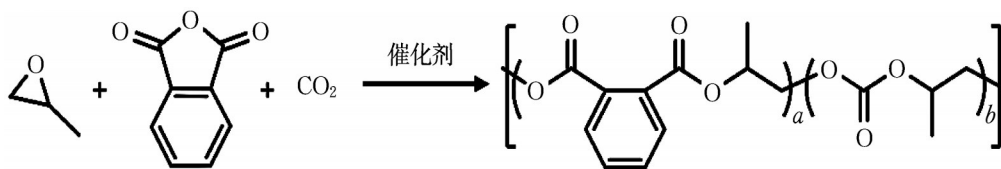


图1 非金属催化剂用于环氧丙烷、苯酐、CO₂的共聚

Fig. 1 Copolymerization of PO, PA, and CO₂ initialized by non-metal catalysts

以二氧化碳、环氧丙烷和苯酐为原料生产的PPC-P全生物降解塑料产品,具有机械性能好(拉伸强度 > 40 MPa)、玻璃化转变温度高(48 ~ 55 °C)、透明(透光率 ≥ 88%)、气体和水汽阻隔性能高、满足

相关的生物降解标准要求(表1)、生产工艺简单、生产过程无三废、投资极小、原料成本超低等突出优点。对PPC-P共聚物,通过调整苯酐的含量,可获得性能各异的产品,以适应不同的市场需要。

表1 PPC-P的理化指标

Tab. 1 Physical and chemical index of PPC-P

指标	数值	备注
密度/(kg·L ⁻¹)	1.26~1.30	25 °C, GB/T1033.3-2010)
二氧化碳质量分数/%	>15	
数均相对分子质量	60 000~250 000	GPC法测定,氯仿溶剂,聚苯乙烯标样
相对分子质量分布	1~15	采用GPC法测定
玻璃化转变温度/°C	48~55	GB/T19466.2-2004
熔体流动速率/(g·10 min ⁻¹)	0.5~20.0	160 °C/2.16 kg, GB/T3682-2000
5%失重分解温度/°C	>245	SN/T3003-2011
拉伸强度/MPa	>40	25 °C, GB/T1040.2-2006
透光率/%	≥88	GBT2410-2008

1.2 PPC衍生品PPC-X

PPC-P产品的高玻璃化转变温度能满足普通塑料的基本应用场景,但对于更高温度的应用场景,就需要进一步提高技术产品的玻璃化转变温度,因此,孟跃中等在PPC-P产品的基础上进一步开发,研发了新的催化体系,拓展了聚合单体的适用范围。通

过引入第四单体进一步提高玻璃化转变温度,如与环氧环己烷(CHO)进行共聚,在分子链中引入这一刚性结构,合成了半芳香聚酯聚碳酸酯共聚物(poly(aliphatic carbonate-co-phthalate), PPC-X)^[18-20]。同PPC-P一样,以二氧化碳、环氧丙烷、环氧环己烷和苯酐为原料生产的PPC-X全生物降解

塑料,除具有PPC-P的优点外,其玻璃化转变温度比PPC-P有了进一步的提高。通过调整环氧环己烷的含量,可获得不同玻璃化转变温度(60~90℃)的产品,如图2所示,图中PO为环氧丙烷,CHO为环氧环己烷,PCHC为聚碳酸环己烯酯,图中比值为物质的量之比。

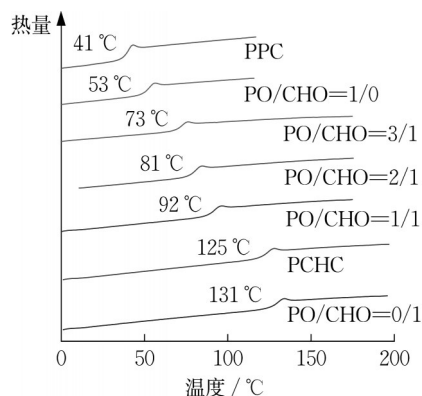


图 2 环氧化物、苯酐、CO₂合成的共聚物吸放热曲线显示的玻璃化转变温度

Fig. 2 DSC thermograms of prepared EP/PA/CO₂ copolymers (EP = PO or/and CHO)

2 应用前景及产业进展

CO₂基生物降解塑料主要用于以下场景:

(1) 薄膜材料,聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)中加入质量分数为15%~30%的PPC-P,

其水汽阻隔性能大大超过国家标准,而且降解速度减缓,满足农膜要求。

(2) 适用于各种发泡工艺,发泡倍率高达50倍,可用作各种发泡包装材料。

(3) 良好的加工特性及玻璃体透明性,可用于制作各种食品包装盒,如鸡蛋盒、蔬菜盒。

(4) 超高的气体阻隔性,可以应用于保鲜食品的包装,如火腿肠包装。

(5) 良好的透明和阻隔性能,可用于农药、医药包装和注射器的材料。

(6) 优异的加工性能可以方便进行纺丝,单丝直径小于2 μm,可以用于无纺材料、纺织布料的原材料,也可以制备与低廉植物纤维混纺压延的高性能复合材料,用于超低价格的包装材料,如快递包装材料。

(7) 超好的熔体流动性能(熔体流动速度在0.5~20.0 g·10 min⁻¹之间可调),可以用作纸张表面的流延复合,可降低纸杯、方便面和快餐包装的成本。

此外,PPC-P和PPC-X均以二氧化碳、环氧丙烷和苯酐为主要原料,除二氧化碳外,环氧丙烷和苯酐是目前石油化工和煤化工的副产品,中国的产能和产量都极大过剩,有利于PPC-P和PPC-X两个技术产品的生产。目前已建成和在建的二氧化碳共聚物塑料项目见表2。

表 2 目前已建成和正在建设的二氧化碳共聚物塑料项目

Tab. 2 Completed and constructed projects of CO₂ copolymer plastics

单位名称	品种	产能/(万t·年 ⁻¹)	备注
河南南阳中聚天冠低碳科技有限公司	PPC	2.5	在产
山东联欣环保科技有限公司	PPC-P	120.0	建设中
中化泉州能源科技有限责任公司	PPC-P	10.0	建设中
安徽六国化工集团	PPC-X	6.0	建设中
广东茂名天源石化有限公司	PPC-P	3.0	建设中
河北中煤旭阳能源有限公司	PPC-X	3.0	建设中
河北沧州临港丰亚化工有限公司	PPC-X	3.0	建设中
江苏中科金龙环保新材料有限公司	PPC-TPU(热塑性聚氨酯弹性体)	3.0	在产
湛江天诚生物降解材料有限公司	PPC和PEC低聚物	3.0	建设中

目前在全国各地已开始建设合计超过150万t年产量的生产线。在国家全面禁塑政策和双碳战略的引领下,CO₂基全生物降解塑料的成本进一步接近甚至低于传统的非降解塑料,这必将对相关产业产生重大影响,引发产业链的重构。

作者贡献声明:

黄 盛:设计论文框架,起草论文。

韩东梅:物化数据整理。

王拴紧:生产数据整理。

肖 敏:指导论文写作。

孟跃中:论文选题,学术指导,论文审阅。

参考文献:

- [1] ALFEROV K A, FU Z W, YE S X, *et al.* One-pot synthesis of dimethyl hexane-1, 6-diylidicarbamate from CO₂, methanol, and diamine over CeO₂ catalysts: a route to an isocyanate-free feedstock for polyurethanes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2019, 7 (12): 10708.
- [2] XU Y H, LIN L M, XIAO M, *et al.* Synthesis and properties of CO₂-based plastics: environmentally-friendly, energy-saving and biomedical polymeric materials [J]. *Progress in Polymer Science*, 2018, 80: 163.
- [3] LIN L M, HAN D M, QIN J X, *et al.* Nonstrained gamma-butyrolactone to high-molecular-weight poly (gamma-butyrolactone): facile bulk polymerization using economical ureas/alkoxides [J]. *Macromolecules*, 2018, 51 (22): 9317.
- [4] SUGIMOTO H, INOUE S. Copolymerization of carbon dioxide and epoxide [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2004, 42 (22): 5561.
- [5] DARENSBOURG D J, HOLT CAMP M W, STRUCK G E, *et al.* Catalytic activity of a series of Zn(II) phenoxides for the copolymerization of epoxides and carbon dioxide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1999, 121 (1): 107.
- [6] TANG L, LUO W H, XIAO M, *et al.* One-pot synthesis of terpolymers with long L-lactide rich sequence derived from propylene oxide, CO₂, and L-lactide catalyzed by zinc adipate [J]. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 2015, 53 (14): 1734.
- [7] XU Y H, LIN L M, HE C T, *et al.* Kinetic and mechanistic investigation for the copolymerization of CO₂ and cyclohexene oxide catalyzed by trizinc complexes [J]. *Polymer Chemistry*, 2017, 8 (23): 3632.
- [8] TJONG S C, XU Y, MENG Y Z. Compatibility and degradation of blends of poly (caprolactone) poly (ethylene glycol) block copolymer and polypropylene [J]. *Polymer*, 1999, 40 (13): 3703.
- [9] DU L C, MENG Y Z, WANG S J, *et al.* Synthesis and degradation behavior of poly (propylene carbonate) derived from carbon dioxide and propylene oxide [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2004, 92 (3): 1840.
- [10] LIU Q Y, ZOU Y N, BEI Y L, *et al.* Mechanic properties and thermal degradation kinetics of terpolymer poly (propylene cyclohexene carbonate)s [J]. *Materials Letters*, 2008, 62 (17/18): 3294.
- [11] LUO W H, XIAO M, WANG S J, *et al.* Thermal degradation behavior of copoly (propylene carbonate epsilon-caprolactone) investigated using TG/FTIR and Py-GC/MS methodologies [J]. *Polymer Testing*, 2017, 58: 13.
- [12] QIN J X, JIANG J Q, YE S X, *et al.* High performance poly (urethane-co-amide) from CO₂-based dicarbamate: an alternative to long chain polyamide [J]. *RSC Advances*, 2019, 9 (45): 26080.
- [13] ALFEROV K, WANG S J, HAN D M, *et al.* 2D NMR study on chemical structure of the co-oligomers from carbon dioxide/propylene oxide/diol synthesized by a metal-free catalyst [J]. *Polymer Testing*, 2022, 107: 107485.
- [14] FAN C X, LIANG J X, YE S X, *et al.* Study of the synthesis of CO₂/propylene epoxide/phthalic anhydride terpolymers with different sequence structures and their properties [J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53 (5): 497.
- [15] LIANG J X, YE S X, WANG S Y, *et al.* Biodegradable copolymers from CO₂, epoxides, and anhydrides catalyzed by organoborane/tertiary amine pairs: high selectivity and productivity [J]. *Macromolecules*, 2022, 55 (14): 6120.
- [16] WANG W J, YE S X, LIANG J X, *et al.* Architecting branch structure in terpolymer of CO₂, propylene oxide and phthalic anhydride: an enhancement in thermal and mechanical performances [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2022, 40 (5): 462.
- [17] LIANG J X, WANG S Y, WU C E, *et al.* A new biodegradable CO₂-based poly (ester-co-carbonate): molecular chain building up with crosslinkable domain [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2023, 69: 102403.
- [18] YE S X, WANG W J, LIANG J X, *et al.* Metal-free approach for a one-pot construction of biodegradable block copolymers from epoxides, phthalic anhydride, and CO₂ [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8 (48): 17860.
- [19] YE S X, XIANG X Q, WANG S J, *et al.* Nonisocyanate CO₂-based poly (ester-co-urethane)s with tunable performances: a potential alternative to improve the biodegradability of PBAT [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2020, 8 (4): 1923.
- [20] YE S X, REN Y S, LIANG J X, *et al.* One-pot construction of random, gradient and triblock copolymers from CO₂, epoxides and phthalic anhydride by metal-free catalyst [J]. *Journal of CO₂ Utilization*, 2022, 65: 102223.