

聚碳酸亚丙酯的发展现状与市场前景

王维维 赵君 王鹏程

(华阳集团产业技术研究总院新材料产业技术研究分院, 山西 太原 030032)

摘要: 解决“白色污染”问题、有效利用温室气体的重要途径之一是充分利用二氧化碳为碳源, 来制备生物可降解塑料。生物降解材料是在自然界细菌作用下能够分解产生二氧化碳和水等非有害物质的环境友好型材料, 是目前解决塑料污染的最大希望。聚碳酸亚丙酯 (PPC) 归属于脂肪族聚碳酸酯, 由 CO_2 气体和环氧丙烷 (PO) 制得。PPC 材料中二氧化碳的含量一般在 40wt% 以上, 是目前人工合成生物降解材料中成本最低的。同时, PPC 材料分子量高, 熔体强度高, 阻隔性能优异, 应用前景广阔。重点对 PPC 的性能优势、使用场景、合成方法进行了阐述, 同时介绍了目前国内外 PPC 的研究情况、产业化现状和商业化前景等现状。

关键词: 白色污染; 二氧化碳; 生物降解塑料; 聚碳酸亚丙酯; 前景

在传统塑料制品方便人们生活的同时, 白色污染对人类的生存环境和健康造成了严重影响。同时, 多项气候变化指标不断打破观测纪录, 如地表平均气温、沿海海平面高度、冻土活动层厚度等^[1]。目前, 中国二氧化碳排放量已近 100 亿 t, 占世界二氧化碳排放量的比重也提升到 30.7%^[2]。随着环保政策的推进, 预期生物降解塑料未来 10 年世界市场需求量将超过 3000 万 t, 国内将超过 1000 万 t, 可降解塑料的市场前景乐观^[3]。

1 PPC 的性能、用途及市场

PPC 生物降解塑料是目前性能优良而价格最有竞争力的可降解塑料。PPC 是生物降解塑料, 属于附加值较高的环保型产品。聚碳酸亚丙酯材料使用温室气体二氧化碳为碳源, 可极大程度的降低原料成本^[4]。该产品产业化投产有望大幅度降低生产成本, 有利于生物降解塑料行业的长期发展^[5-7]。另外, PPC 材料性能相较于其他可降解材料更为优异, 其分子量高, 熔体强度高^[8], 优势明显, 如表 1 所示^[9-10]。

PPC 材料不仅生物降解性能优良, 制得的塑料制品透光性好, 且对人体无毒无害, 主要用于生产地膜、购物袋、快递包装等材料^[6]。由于 PPC 为不对称分子链结构, 其呈现的柔韧性优异。它是一种完全不定型的塑料, 具有良好的抗拉、抗压、抗弯及抗冲击能力。PPC 不仅具有优异的生物降解性和力学强度, 还有优良的阻隔性以及热封合强度等优点, 未来有望应用于缓冲发泡材料、医用材料、塑料改性助剂及涂料等领域^[5,7-8]。

PPC 是中国生物降解塑料行业中非常重要的一环。

据统计, 我国大陆生物降解塑料市场规模在 2021 年超过 100 亿元, 其中 PPC 市场规模超过 5 亿元。中国 PPC 产量 2021 年为 2.78 万 t, 预期 2025 年国内需求量 5.51 万 t, 产量 5.74 万 t, 产值 10.53 亿元^[11]。

PPC 下游目标产品主要是地膜和包装袋。在地膜领域, 全国农用地膜用量需求量巨大, 接近 150 万 t/a, 农业地膜要求具有农田保温、保湿和增产等功能, 目前普遍采用的线性低密“白色污染”已经成为我国农田污染的主要公害, 严重影响我国的粮食安全, 是必须解决的难题^[12]。在快递包装领域, 我国快递服务业务量逐年增加, 2021 年总计 800 亿件, 需要 50 万 t 包装塑料。但快递行业市场对成本控制要求很严, 需要在一定的市场培育的前提下, 发展低成本生物降解 PPC 树脂, 如果 PPC 包装树脂的生产成本只比聚乙烯高 20~30%, 则十分有希望突破该市场^[13]。

2 PPC 的合成方法及合成影响因素

PPC 是由 CO_2 与环氧丙烷进行共聚反应制得, CO_2 本身不活泼, 参与聚合反应需要催化剂活化, 所以催化剂的开发是 CO_2 共聚合的关键。合成能够制备高分子量二氧化碳基塑料的高活性催化剂是 PPC 合成的重心, 且该催化剂达到最优的效果时成本不应过高。PPC 是一种分子量较高的可生物降解材料, 主要由阴离子共聚反应生成。阴离子聚合反应只有本体聚合和溶液聚合两种过程才能发生。本体聚合过程通常在反应釜中进行, 而溶液聚合多在反应塔中进行。

在 CO_2 和环氧氧化物的作用下, CO_2 的压强、反应温度与时间、溶剂种类等都会对反应有所影响。将 CO_2 的压力进行适当提高, 能提高 PPC 共聚物的产率,

同时也提高了产品的分子量。将反应温度适当提高,可以提升反应速度,也提高了产品产率,但反应温度升高幅度过大则会降低聚碳酸酯的分子量,同时也会降低催化剂的活性和稳定性,因此控制反应的温度要综合考虑催化剂的种类选择等因素。在一定范围内,聚合反应的分子量和产率随反应时间的增加而提高,但是当反应充分后,再延长反应时间,基本上不会影响聚合物的分子量和产率,因此在实际合成过程中也要合理把握时间。反应介质的选择也是一个重要的方面,环氧丙烷一般做为 CO₂ 和环氧化物聚合反应的介质。由于环氧丙烷对聚合物具有更好的溶解性,它在显著提高聚合物的分子量的同时,而且能重复利用。

3 国内外研究情况

1969年,日本京都大学井上祥平教授首次发表文章,率先报道了在催化剂作用下 CO₂ 可以和环氧化物共聚得到聚碳酸酯,该材料生物降解性能较好,由此开拓了 CO₂ 基生物可降解塑料的研究领域。2011年,美国德克萨斯农工大学 Wilson 教授课题组用环氧茛菪烷和 CO₂ 进行反应生成聚合物,该聚合物具有刚性结构。2013年,美国德克萨斯农工大学 Darenbourg 教授课题组用 CO₂ 与环氧丙烷共聚,得到了数均分子量超过两万的聚合物。中科院长春应化所于 21 世纪初成功制备出一种的稀土三元催化剂,不仅大幅提高了产品产率,还缩短了反应时间。2006年,中科院广州化学所孟跃中教授通过负载化技术,大幅提高了催化剂效率,每克催化剂可催化二氧化碳超过 100 克,达到世界领先水平。2008年,中国科学院长春应化所王佛松教授以三元稀土催化剂和路易斯碱制得了丙烷-碳酸酯共聚物。2008年,大连理工大学吕小兵教授利用络合物制备了 CO₂ 和环氧丙烷的共聚物。

4 国内外产业化情况

到目前为止,国外有美国、日本、德国和韩国等对 PPC 材料进行了研发工作,目前还未能实现产业化。因为对 PPC 本身研究力度不大,且工业合成技术和催化剂性能的不够稳定,虽然陶氏化学、三菱化学及 SK 集团不断进行了深入研究,但一直没有实现工业化生产。报道中仅有 Empower Materials 公司有低分子量产品进行了吨级中试规模生产,用作陶瓷材料。日本油封公司早在上世纪六十年代末就发现,二氧化碳和环氧丙烷可以进行聚合反应,最终得到具有降解性能的脂肪族聚碳酸酯。以此为基础,九十年代初,美国诺沃默公司通过试验,对催化剂性能不断提升,成功制

备出了二氧化碳基可降解聚合物。此外,德国 BASF 公司聚合物研究所研制出铬-铝双金属化合物催化系统,韩国 POSCO 公司用两亲嵌段共聚物对二羧酸锌表面结构进行改性,用于二氧化碳与环氧丙烷的共聚反应研究项目。

目前,国内已研发成功的二氧化碳基可降解塑料技术主要有四种,其中以中科院长春应用化学研究所最为成熟。中科院长春应化所从事 PPC 的研发已有 25 年历程,2016年,在组长王献红教授的带领下,采用半连续聚合方法,成功完成了第三代催化剂——高热稳定锌系催化剂的中试,大幅降低了 PPC 催化剂的成本,合成的 PPC 产品重均分子量在 50 万以上,同时改进低能耗催化剂脱除技术,在国际上处于领先地位;中科院广州化学研究所和广东中山大学均使用纳米催化剂合成聚合物;天津大学使用稀土络合催化剂进行了实验,转化效率和催化剂耐久性还有待提高。

其中,除了天津大学,其余均已实现产业化,不同技术方 PPC 产品具体性能对比如表 2。

目前国内企业产业化情况如表 3 所示。

5 商业化前景

据美日欧三国降解塑料协会权威人士预测,到 2025 年,全球需求量将大幅增加,有望达到数千万吨,可降解塑料市场前景十分看好。我国生物降解塑料制品需求自 2010 年以来呈逐渐上升的趋势,国家发改委于 2019 年推出禁塑令,市场达到空前火爆程度。据预测,我国未来三年生物降解塑料市场需求量年均增长 15% 以上,目前存在巨大缺口。PPC 材料是有可能降低生物可降解材料成本的一个代表品种,一旦合成工艺和催化剂性能有重要突破,将极大降低生物可降解材料成本。目前国内生产二氧化碳基生物降解塑料的厂家屈指可数,产不足需。随着国民经济的飞速发展,以及各项环保政策的落地实施,这必将导致生物降解塑料对二氧化碳基的需求快速增加。

6 存在的问题及解决办法

PPC 材料热稳定性有待提高,熔融温度达到 100℃ 以上时,在 170℃ 左右会有热降解现象。PPC 材料的玻璃化温度在 35℃ 左右,机械稳定性较差,加工时需要加 PLA、淀粉等材料进行改性,同时价格需要进一步降低。

需要进一步提升工业合成技术水平及催化剂效率,并通过合理改性有效提升 PPC 产品的性能。同时,应当开拓 PPC 材料的应用领域,避免与常规塑料形成

简单价格竞争。

7 结束语

可降解塑料的大规模应用可以显著提升人居环境，彻底解决白色污染顽疾。在目前双碳背景下，大力发展 PPC 产业意义深远，不仅能够满足薄膜类产品、缓冲发泡材料等市场需求，还能提升产业整体竞争力。

尽管目前我国降解塑料的产业化还不成熟，但在国家禁塑政策的利好背景下，多家企业和研究机构加大投资和科研力度，降解塑料行业预计将进入一个高速发展的时期。一旦能够解决使用性能和成本方面的痛点，PPC 一定会全面替代传统的塑料制品，从根本上解决环境污染问题。我们相信，生物可降解材料是 PPC 的最重要的发展舞台。

参考文献：

[1] 陈浩冉. 告别白色污染, 共创美好生活 [J]. 环境教育, 2022(06):77.
 [2] 刘永强, 赵晓明, 张文敬. 浅谈二氧化碳减排技术现状及研究进展 [J]. 纯碱工业, 2022(04):3-7.
 [3] 叶新友. “限塑令”背景下可降解塑料的研究进展 [J]. 塑料助剂, 2022(01):62-66.
 [4] 胡接伏, 胡建良. 利用环氧丙烷生产二氧化碳基可降解塑料 [J]. 湖南理工学院学报(自然科学版), 2013, 26(02):64-66.

[5] 秦玉升, 王献红, 王佛松. 二氧化碳共聚物的合成与性能研究 [J]. 中国科学(化学), 2018, 48(08):883-893.
 [6] 李星. 二氧化碳“变身”可降解塑料 [J]. 塑料科技, 2012, 40(08):92.
 [7] 涂志刚, 苏小强, 张凌涛, 熊立贵, 张尚先. 共混改性型 PLA 透明增韧的研究进展 [J]. 现代塑料加工应用, 2021, 33(05):59-63.
 [8] 张亚男, 汪莉华, 卢凌彬, 张冲, 林强. 聚碳酸亚丙酯改性复合材料的性能 [J]. 精细化工, 2008(02):130-133.
 [9] 李鑫, 李想, 尹紫璇, 杨浦. PBAT 基生物降解复合材料的现状及发展 [J]. 塑料, 2022, 51(04):142-145.
 [10] 高建, 张琴, 陈枫, 王柯, 邓华, 白红伟, 傅强. 聚碳酸亚丙酯改性研究进展 [J]. 高分子通报, 2013(09):68-76.
 [11] 姜英勇, 任亮, 任重, 李文博, 帅嘉欣, 张明耀, 张会轩. 生物可降解 PBS 聚酯合金的制备与性能调控 [J]. 材料导报, 2021, 35(22):22151-22159+22171.
 [12] 王博文, 郭选政, 王亚明. PLA/PCL 纳米复合材料研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2022, 50(04):150-158.
 [13] 夏伦超, 原晓丽, 司江坤, 李国栋. 生物可降解塑料的发展现状及未来展望 [J]. 广州化工, 2021, 49(18):7-8+16.

表 1 PPC 与其他生物降解塑料的对比

名称	资源利用	技术性能	加工性能	应用性能	降解性能	价格
PPC	利用二氧化碳, 减少石油资源使用	已通过工业试验	良好	阻气性好, 熔体强度高	生物降解性好, 兼具有光降解性	比普通塑料高 1~2 倍
PLA	淀粉, 生物基	国内外均有成熟技术	良好	透明度高	生物降解性好, 安全性好	比普通塑料高 2~3 倍
PBAT	石油化工资源	国内外均有成熟技术	良好	柔性好, 断裂伸长率高	生物降解性好	比普通塑料高 2~3 倍
PBS	石油化工资源	国内外均有成熟技术	良好	柔性好, 断裂伸长率高	生物降解性好	比普通塑料高 2~3 倍
PCL	石油化工资源	国外万吨级, 国内尚无成熟技术	良好	生物相容性、力学性能好, 熔点低于 60℃	生物降解性好	比普通塑料高 4~6 倍

表 2 不同技术方 PPC 产品性能对比

指标	中科院长春应化所	中科院广州化学所	中山大学
分子量	高	低	低
二氧化碳含量	高	低	低
强度	高	高	高
玻璃化温度	低	较高	高
降解性能	优	几乎不降解	良好

表 3 国内 PPC 企业产业化情况

企业名称	规模 (万 t/a)	采用技术	投产时间
江苏中科金龙环保新材料有限公司	5.0	中国科学院广州化学研究所	2009 年 8 月
中海油股份有限公司	0.6	中科院长春应化所	2009 年 11 月
海南东方中海石化公司	0.5	中科院长春应化所	2010 年 12 月
河南天冠企业集团有限公司	2.5	中山大学	2012 年 12 月
浙江温岭邦丰有限公司	3.0	中科院长春应化所	2013 年 9 月
博大东方新型化工(吉林)有限公司	5.0	中科院长春应化所	2021 年 2 月