

特约专栏

基于二氧化碳共聚物的新材料

曹 瀚¹, 刘顺杰^{1,2}, 王献红^{1,2}

(1. 中国科学院长春应用化学研究所 中国科学院生态环境高分子材料重点实验室, 吉林 长春 130022)

(2. 中国科学技术大学应用化学与工程学院, 安徽 合肥 230026)

摘 要: 利用二氧化碳与环氧化物的共聚反应合成二氧化碳共聚物, 进而制备出具有生物降解性能的二氧化碳基塑料或二氧化碳基聚氨酯等高分子新材料, 正在成为绿色高分子化学和化工的重要组成部分, 更是高分子学术界和产业界践行国家碳中和战略的前沿热点。在所有的二氧化碳共聚物中, 二氧化碳与环氧丙烷的共聚物聚碳酸丙烯酯 (poly (propylene carbonate), PPC) 最受关注, 也是工业化成熟度最高的品种。基于笔者课题组和国内外研究团队的工作, 总结了 PPC 的合成方法、材料性能与产业化进程, 着重探讨 PPC 在低成本生物降解塑料、环保型聚氨酯等领域的广泛应用, 并预测了其未来发展趋势。

关键词: 二氧化碳; 二氧化碳共聚物; PPC; 生物降解塑料; 聚氨酯

中图分类号: TQ317.9; TQ323.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2022)01-0030-09

引用格式: 曹瀚, 刘顺杰, 王献红. 基于二氧化碳共聚物的新材料[J]. 中国材料进展, 2022, 41(1): 30-38.

CAO H, LIU S J, WANG X H. Recent Advances in New Materials Based on Carbon Dioxide Copolymers[J]. Materials China, 2022, 41(1): 30-38.

Recent Advances in New Materials Based on Carbon Dioxide Copolymers

CAO Han¹, LIU Shunjie^{1,2}, WANG Xianhong^{1,2}

(1. Key Laboratory of Polymer Ecomaterials, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China)

(2. School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The copolymerization of carbon dioxide and epoxides affords CO₂ copolymers, which can be escalated to commodity new materials like biodegradable plastics or polyurethane elastomers, constituting a significant advance of green polymer chemistry and chemical engineering. The CO₂ copolymers research is a frontier hotspot in the polymer field fulfilling the national initiative of carbon neutrality. Among all CO₂ copolymers, poly(propylene carbonate) (PPC), a copolymer from carbon dioxide and propylene oxide, is receiving most concerns both from academic and industry. Based on the recent progress in our group as well as in worldwide CO₂ copolymer research community, this review summarizes the synthesis, material properties and industrialization of PPC, highlights the widespread applications of PPC in the fields of low-cost biodegradable plastics and sustainable polyurethanes. Finally, a perspective on new materials based on CO₂ copolymer is addressed.

Key words: carbon dioxide; carbon dioxide copolymer; PPC; biodegradable plastics; polyurethane

1 前 言

发展可持续性高分子材料是高分子领域的前沿性课

题, 既包括引入生物基资源推动合成高分子材料的原料来源多元化, 也包括开发具有良好材料性能同时成本低廉的生物可降解高分子^[1-5]。其中, 以二氧化碳为原料合成高分子材料的研究受到广泛关注^[6-13]。二氧化碳在催化剂作用下既可与环氧化物等单体发生共聚反应直接合成高分子, 也可以先转化为环状碳酸酯等可聚合中间体, 再通过开环聚合或缩聚等方法得到高分子^[14-16]。二氧化碳合成高分子的技术具有多重可持续发展效益, 既实现了温室气体二氧化碳的“变废为宝”, 又减缓了合成高

收稿日期: 2021-09-02 修回日期: 2021-12-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(51988102)

第一作者: 曹 瀚, 男, 1993 年生, 博士, 特别研究助理

通讯作者: 王献红, 男, 1966 年生, 教授, 博士生导师,

Email: xhwang@ciac.ac.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202109001

分子对石油资源的依赖,同时脂肪族聚碳酸酯等产物又是一类具有良好生物降解性能的环境友好型高分子材料。

聚碳酸丙烯酯(PPC)由二氧化碳与环氧丙烷经开环交替共聚反应得到,是研究最为深入且最具工业化价值的二氧化碳基共聚物,有望成为二氧化碳到高附加值环保制品产业链的关键链条^[17]。如图 1 所示,PPC 根据分子量区间与结构组成主要分为 2 大类,一类是具有高交替结构的高分子量树脂即 PPC 塑料,其数均分子量(M_n)超过 100 000 Da,另一类是具有富醚结构的低分子量聚碳酸酯醚多元醇,数均分子量为 500~6000 Da。高分子量 PPC 因其 40% 以上的质量来源于二氧化碳,是低成本的人工合成生物降解材料,其工业化规模的生产有望突破长期制约生物降解塑料产业发展的高成本瓶颈。同时,PPC 具有合适的力学强度、一定的透明性和良好的阻水、阻氧性能,目前已经在生物降解农膜、快餐和快递包装等领域显示出巨大的应用潜力^[18-20]。聚碳酸酯醚多元醇即二氧化碳基多元醇(CO_2 -polyol),具有低分子量、端羟基功能化、碳酸酯和醚共存等结构特征,是二氧化碳资源化利用中为数不多的 drop-in 生产技术,无需特殊的生产装置和技术路线,可直接替代聚醚或聚酯多元醇合成聚氨酯。以二氧化碳为原料不仅使生产成本降低了 20% 以上,还能提高聚氨酯的强度、耐水解性和耐老化性能,因此二氧化碳基多元醇有望成为聚氨酯工业的下一代基础原料^[21-24]。鉴于文献中二氧化碳共聚反应催化剂的设计和合成种类繁多,并已经有许多综述介绍,本文重点阐述二氧化碳共聚物新材料的性能和应用。为此,本文

将结合作者课题组和国内外相关团队的工作,评述 PPC 在生物可降解塑料、环保型聚氨酯等领域的研究进展。

2 聚碳酸丙烯酯(PPC)塑料

自 Inoue 于 1969 年采用 $\text{ZnEt}_2/\text{H}_2\text{O}$ 催化体系制备得到二氧化碳/环氧化物共聚物以来,经过 50 余年的发展,二氧化碳聚合领域已经形成了较为完善的非均相和均相催化体系,并在产物选择性、高分子结构调控等方面取得了进展。此外,结构多样性的环氧化物单体也赋予了二氧化碳基聚合物丰富的物理化学性能,不断扩充着二氧化碳基聚合物的研究体系。在诸多的环氧化物中,环氧丙烷(PO)来源广泛,其与二氧化碳共聚所得的 PPC 具有生物可降解性能,因此 PPC 成为最具发展潜力的二氧化碳共聚物。目前基于中国科学院长春应用化学研究所的稀土三元催化剂和多核催化剂体系,国内从 2012 年以来已先后建设了 2 条万吨级高分子量 PPC 生产线,所生产的 PPC 的重均分子量达到 800 000 Da,并发展了系列生物降解薄膜、泡沫制品,表明我国在分子量 PPC 的工业化领域已经处于世界领先地位。

2.1 PPC 的性能

2.1.1 PPC 的热性能与机械性能

高分子量 PPC 的玻璃化转变温度(T_g)介于 20~50 °C 之间,并取决于分子量和区域规整度等因素。吕小兵等^[25]采用多手性(S, S, S)-Co(III) Salen 配合物为催化剂实现了 CO_2 和外消旋环氧丙烷的完全区域规整性共聚,所得 PPC 具有 99% 的头-尾链段含量和 99% 的碳酸酯链段含量。在 PPC 数均分子量为 20 400 Da 时,其 T_g 高达 47 °C,比无规 PPC 高约 10~12 °C。PPC 的热分解温度(T_d)一般介于 200~300 °C,其热分解反应过程中存在 2 种分解模式:一为末端羟基的存在导致的“回咬反应”;二为无规断链,通过末端羟基封端的方式可以提高 PPC 的热稳定性,以便于聚合物的熔融加工^[26, 27]。PPC 不结晶且 T_g 较低,因此 PPC 的力学性能会随使用温度变化而变化,PPC 在室温下具有较高的拉伸强度(>60 MPa)和杨氏模量(>900 MPa),断裂伸长率为 13% 左右,为脆性材料;而随着环境温度的升高,PPC 的拉伸强度下降,断裂伸长率增加,在 40 °C 时,拉伸强度下降至 10 MPa 左右,而断裂伸长率大于 1000%。

为了改善 PPC 的热性能与机械性能,吕小兵^[28]等引入环氧环己烷(CHO),采用 SalenCoX 催化剂实现了 $\text{CO}_2/\text{PO}/\text{CHO}$ 的三元共聚,所得聚合物根据碳酸环己烯酯单元在主链上含量, T_g 可控制在 42~118 °C 的范围内。王献红等^[29]通过引入烯丙基缩水甘油醚作为共聚单体以及紫外辐射的方式,制备了交联型 PPC,提升了

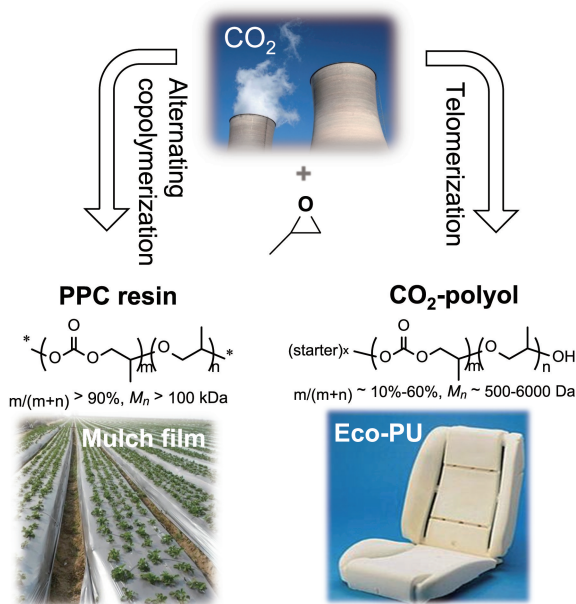


图 1 二氧化碳共聚物新材料的制备和主要应用

Fig. 1 Preparation and main applications of new materials based on CO_2 copolymers

聚合物的性能。而通过将 PPC 与无机粒子进行机械共混的方式在体系内引入分子间作用力是提升 PPC 热性能和机械性能更为简便的方式^[30]。

2.1.2 PPC 的降解性能

PPC 可在水和土壤中降解, 在土壤中的降解速度显著高于在水中的降解速度^[20]。Luinstra 等^[19]研究表明, 数均分子量为 50 000 Da 的 200 μm 厚的 PPC 在标准的堆肥条件下 3 个月内可以实现完全降解。王献红等^[17]在国家塑料制品质量监督检验中心对数均分子量为 110 000 Da 的 PPC 进行了降解性能测试, 研究表明, 在前 20 d 内仅有 10% 的 PPC 发生降解, 降解较为缓慢; 而在随后的 45 d 内, 降解速度加快, 有 25.8% 的降解发生, 95 d 时发生 63.5% 的降解。尽管高分子量 PPC 降解速度略低于低分子量 PPC, 但数据表明高分子量的 PPC 同样能够完全满足堆肥降解标准(国标 GB/T19277.1—2011)。PPC 在初期降解速率较低的主要原因在于其疏水结构, 以至于微生物难以到达 PPC 的表面, 因此提高 PPC 的亲水性是加速其降解的一个重要途径^[6]。

2018 年以来, 王献红等与山西省农业科学院环资所的姚建民研究员合作, 在陕西佳县进行了基于 PPC 的生物降解渗水地膜的田间降解实验。结果表明, 覆盖 180 d 的情况下(图 2a), 地表仍有较为明显的地膜残余, 经分析检测得出: 高粱田中地膜平均崩解率为 69.3%, 地面膜的崩解率为 68.22%, 地下膜的崩解率为 70.89%。覆盖 360 d 时(图 2b), 地表已无明显地膜残余, 分析检测表明: 高粱田地膜平均降解率为 95.12%, 地面膜的降解率为 100%, 地下膜的降解率为 87.81%。

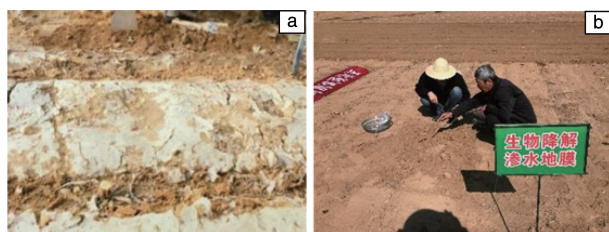


图 2 PPC 渗水地膜的土壤降解情况

Fig. 2 Field biodegradation of PPC mulching film

2.1.3 PPC 的水、氧阻隔性能

与其他生物降解材料相比, PPC 展现出了优异的水、氧阻隔性能。研究表明^[17], PPC 的氧气透过量为 $89 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$, 远低于同类生物降解材料如聚乳酸(PLA) ($550 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS) ($1200 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) 和聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯(PBAT) ($1400 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) 等。通过纯化 PPC, 提高 PPC 中碳酸酯链段含量以及分子量等方式可以进一步提高其阻隔性能。将 PPC 与其他生物降解

材料通过三层或多层共挤出方式制备的复合膜, 既可以满足食品、医药包装等对阻隔性能的严格要求, 又能够解决 PPC 膜韧性和尺寸稳定性不足的问题, 在对水汽和氧气阻隔性能要求高的行业具有非常好的应用前景。

2.2 二氧化碳基聚合物的应用

PPC 塑料具有优异的水/氧阻隔能力、良好的可加工性以及生物降解能力, 在农用地膜、包装材料以及发泡材料等方面展现出潜在应用。

2.2.1 PPC 农业地膜的推广及应用

PPC 独特的性能在于其对水、氧的阻隔性能相对较好, 其熔体强度高, 可吹制 5 μm 超薄膜, 但 PPC 由于 T_g 较低, 尺寸稳定性差, 且存在缺口敏感、韧性不足的问题, 无法单独作为地膜使用。对于 PPC 缺口敏感的问题, 王献红等采用聚酯-氨酯共聚物作为增韧剂, 其能够与 PPC 分子链中的酯键形成大量氢键, 同时对于 PPC 与 PBAT 共混体系制备了专用相容剂以提高两者的相容性, 从而解决了地膜产品的缺口敏感、尺寸稳定性和韧性不足等问题。在 8 μm 厚的情况下, PPC 地膜的拉伸强度可达 24.6 MPa, 断裂伸长率达 586%, 透度达 85%, 均高于线性低密度聚乙烯(LLDPE)地膜的性能指标(GB13735—2017), 包括拉伸强度 18.8 MPa、断裂伸长率 276%、透度 83%。

自 2013 年起, 中国科学院长春应用化学研究所先后与吉林省农业科学院农业资源与环境研究所、山西省农业科学院农业环境与资源研究所、中国农业科学院农业环境与可持续发展研究所等多家单位开展合作, 在东北、西北、西南以及华北地区开展千亩级乃至万亩级的地膜实验(图 3a), 主要涵盖如玉米、番茄、烟草、花生、谷子和棉花等农作物的田间试验(图 3b~3d)。所采用的 PPC 生物降解地膜参与了“全国生物降解地膜评价试验”, 在全国 6 个省、多点和多种作物上连续进行了多年试验。结果表明, PPC 生物降解地膜支持绝大部分农作物的增产保产, 具有极高的性价比优势, 即使在农艺要求最高、最难解决的新疆棉花种植上也显示出了初步的可行性^[31~34]。2019~2021 年, 连续 3 年在陕西佳县进行了万亩谷子、高粱等小杂粮铺膜示范, 农作物增产效果显著(图 3e)。系列研究表明: PPC 基生物降解地膜具有极好的应用潜力, 是传统 PE 地膜潜在的替代者, 有望为农田地膜残留污染防治提供一个新的突破口。

2.2.2 PPC 在包装方面的应用

随着材料及加工工艺的改进, PPC 在生物降解购物袋(图 4a)等方面也得到了规模化应用, 以“PCO₂”为商标在美国以百吨级销售。开发的手拎袋性能优异, 在承重 10 kg 时, 袋子没有发生明显撑长现象, 并且在负重

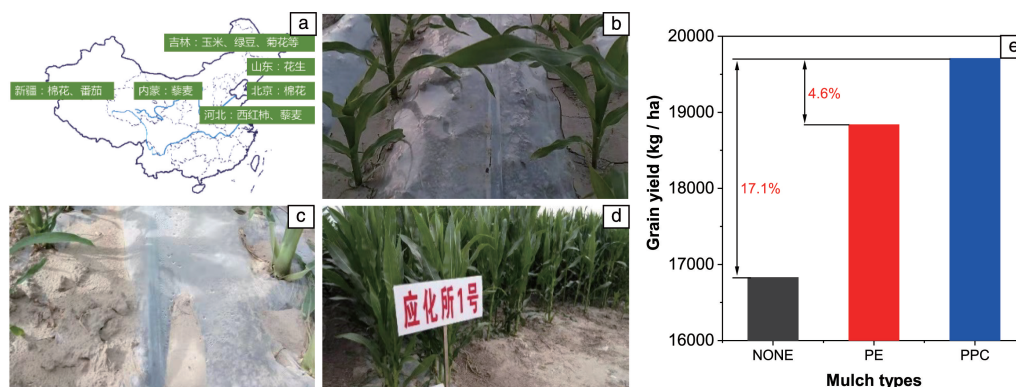


图3 PPC地膜的应用情况：(a)PPC地膜的国内试验区域；(b~e)PPC地膜覆盖用于玉米作物的情况，其中(b)为PPC地膜覆盖初期，(c)为中期，(d)为后期(封垄后)，(e)为PPC与聚乙烯(PE)地膜的产量对比

Fig. 3 Recent applications of PPC mulching film: (a) PPC mulching film tested in various area in China; (b~e) PPC mulching film used for corn planting, digital photos in early stage (b), middle stage (c) and final stage (after enclosing ridge) (d), and the comparison of corn productivity using PPC and polyethylene(PE) mulching film (e)

5 kg、震荡 6000 次的情况下也没有出现破裂，远高于国标要求的 1800 次(GB/T 38082—2019)。

此外，王献红等^[35]利用 PPC 的阻隔性能，采用三层复合工艺进行了 PPC 生物降解气泡袋的研发工作(图 4b)，PPC 生物降解气泡袋空气透过量为 $465 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ，低于市售气泡膜 ($509 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$) 与 PBAT 膜 ($1194 \text{ mL} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)。这意味着 PPC 生物降解气泡袋具有更长的使用寿命和更佳的缓冲效果，显示出了 PPC 材料应用在生物降解气泡袋和气泡柱等缓冲包装上较其他生物降解材料不可取代的作用，具有良好的应用前景。

由于 PPC 是由 CO_2 和 PO 制备，因此 PPC 对 CO_2 具有其他生物降解材料所不具备的亲性和吸附性。王献红等利用这一特点，采用 CO_2 作为发泡剂制备了 PPC 生物降解泡沫珠粒(图 4c)。泡沫珠粒可经过二次发泡成型应用于异形件的缓冲包装。

基于 PPC 优异的水汽阻隔性能，还进行了 PPC 生物降解纸塑复合产品的研发(图 4d)，水蒸汽透过量最低可达 $17.57 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{d}^{-1}$ ，已经接近聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)薄膜的水蒸气阻隔水平，适于包装干果等需要防潮的物品^[36]。

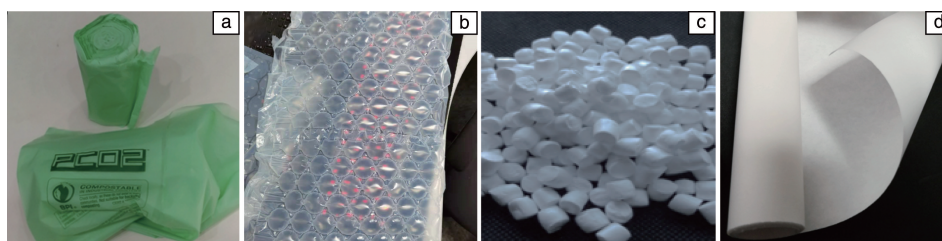


图4 PPC生物降解材料制品照片：(a)PCO₂塑料袋，(b)气泡袋，(c)PPC发泡材料，(d)纸塑复合产品

Fig. 4 Digital photos of PPC based biodegradable materials products: (a) plastics bags, (b) bubble bags, (c) foams, (d) paper plastic composites

3 二氧化碳基聚氨酯(CO_2 -PU)

1937 年，Bayer 首次合成了聚氨酯(PU)，凭借其优异的性能，聚氨酯在泡沫、涂料、弹性体、胶黏剂、纤维等领域得到了广泛应用，如今已成为第六大高分子材料^[37]。2019 年聚氨酯全球年产量达到 2500 万吨，预计在 2026 年产量将达到 2700 万吨^[38]。低分子量多元醇作为聚氨酯的主要原料，占聚氨酯组成的 60%~80% (质量分数)，其主要来源于石油基聚醚或聚酯多元醇。 CO_2 -polyol 以温室气体 CO_2 为原料，不仅原材料储量

丰富、成本低廉，将其固定为高分子材料还可以减轻温室效应给环境带来的影响。生命周期分析表明：使用含 20% (质量分数) CO_2 的 CO_2 -polyol 替代传统聚醚多元醇可以减少 11%~19% 的温室气体释放，并节约 13%~16% 化石原料；使用二氧化碳基聚氨酯 (CO_2 -PU) 弹性体替代传统氢化丁腈橡胶能减少 34% 的温室气体影响，节省 33% 的石化资源消耗^[39, 40]。因此，发展 CO_2 -PU 为解决温室效应和减少化石能源消耗提供了一条有效途径。

3.1 二氧化碳基多元醇 (CO_2 -polyol) 的合成

CO_2 -polyol 是一种主链同时含有聚碳酸酯链节和聚醚

链节、具有端羟基功能化的低分子量聚合物。 CO_2/PO 在催化剂和链转移剂 (CTA) 共同作用下可发生调聚反应得到 CO_2 -polyol (图 5)。目前应用于工业化生产的催化剂包括非均相的双金属氰化物催化剂 (Zn-Co DMC) 和均相的 SalenCo(III)X 等催化体系。其中用 Zn-Co DMC 催化时可以得到碳酸酯单元含量 (摩尔分数) 在 75% 以内的聚 (碳酸酯-醚) 多元醇, 而使用 SalenCo(III)X 时可以得到具有完全交替结构的聚碳酸酯多元醇。CTA 作为调控 CO_2 -polyol 性能的一个重要因素, 一般为质子类的醇或羧酸, 其不仅可以控制产物分子量和拓扑结构, 还能对其

进行功能化改性。王献红等^[41-44] 使用二元、三元和四元羧酸作为 CTA, 在 Zn-Co DMC 催化下成功制备了聚 (碳酸酯-醚) 二元醇、三元醇和四元醇, 研究表明: 相较于醇类 CTA, 羧酸型 CTA 与催化剂的弱配位作用可以大幅缩短反应诱导期。Lee 等^[45] 使用磷酸衍生物作为 CTA 时得到了具有阻燃性的 CO_2 -polyol。王献红等^[21] 使用衣康酸作为 CTA, 在低聚卟啉铝为催化剂的催化条件下得到了含侧链烯双键的功能化 CO_2 -polyol, 为聚合物的进一步改性提供了操作位点。

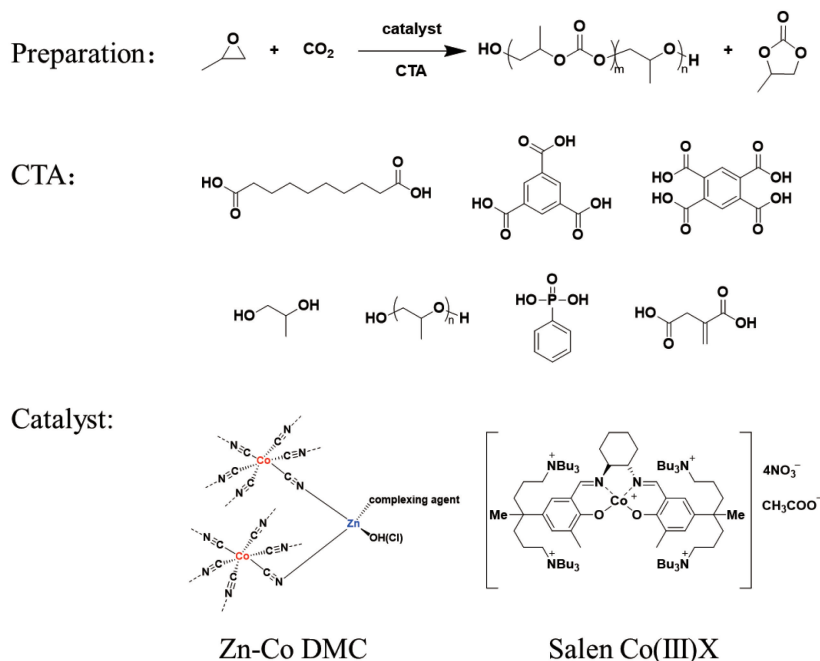


图 5 合成二氧化碳基多元醇的调聚体系

Fig. 5 Telomerization system for preparing CO_2 -polyols

3.2 二氧化碳基聚氨酯的结构与性能

CO_2 -PU 的合成机理与方法和传统聚氨酯相同, 即通过多元醇的羟基与异氰酸酯反应得到聚氨基甲酸酯 (图 6)。常见的聚氨酯主要分为聚醚型和聚酯型聚氨酯, 聚醚型聚氨酯由于醚键内聚能较低且易于旋转, 因而具有较好的低温柔顺性和耐水解性, 但力学性能往往较差; 聚酯型聚氨酯的酯键具有较强极性, 使得聚合物分子间作用力增强, 力学性能往往较好, 而且耐油耐磨, 但其耐水解性及低温柔顺性较差。不同于聚醚和聚酯型聚氨酯, CO_2 -PU 中聚碳酸酯和聚醚共存的特殊结构使得 CO_2 -PU 在力学性能较好的同时具有优异的耐水解性和抗氧化性^[46]。

除了通过 CO_2 -polyol 与异氰酸酯反应制备聚氨酯的方法之外, 将二元环状碳酸酯与二元胺通过加聚反应制

备聚羟基氨酯 (PHU) 也能实现对 CO_2 的利用, 同时也是一条非异氰酸酯的绿色合成路线^[7]。

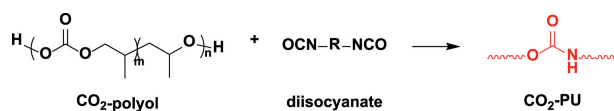


图 6 CO_2 -PU 合成方法

Fig. 6 Preparation of CO_2 -PU

3.3 二氧化碳基聚氨酯的发展及应用

3.3.1 二氧化碳基热塑性聚氨酯

Lee 等^[45] 使用双官能 SalenCo(III)X 催化 CO_2/PO 共聚得到了聚碳酸酯二元醇, 而后原位加入异氰酸酯制备得到了热塑性聚氨酯 (TPU), 通过改变 CTA 及异氰酸酯种类, TPU 的 T_g 可在 40~60 °C 范围内调节; 使用苯膦酸

作为 CTA 时制备得到了具有阻燃特性的 TPU。Hong 等^[47]使用商品化聚碳酸酯二醇 Converge Polyol 与二环己基甲烷 4,4'-二异氰酸酯 (MHI)、1,4-丁二醇 (BDO) 共聚得到了具有形状记忆功能的 TPU, 该 TPU 在经历 3 次拉伸循环后仍保持了 95% 的形状固定率, 并在升温至约 60 °C 时实现了形状的完全恢复, 展现出了优异的形状记忆性能。将该形状记忆 TPU 作为涂料使用时, 有望减缓酸、碱、盐溶液对钢铁表面的腐蚀。

3.3.2 二氧化碳基水性聚氨酯

随着人们对健康和环保问题的日益重视, 减少向大气中排放挥发性有机化合物 (VOC) 是涂料及胶黏剂行业的一个重要问题, 而采用水性聚氨酯 (WPU) 代替溶剂型聚氨酯是实现低 VOC 排放的重要措施之一。王献红等^[46]使用 Zn-Co DMC 为催化剂、对苯二甲酸为 CTA 制备了一系列不同碳酸酯单元含量 (CU%) 的 CO₂-polyol, 与 4,4'-亚甲基二异氰酸酯 (MDI)、BDO、2,2-二羟甲基丙酸 (DMPA) 共聚制备了 CO₂ 基阴离子水性聚氨酯 (CO₂-

AWPU)。研究发现: 当 CU% 由 30% 增加至 66% 时, CO₂-AWPU 的 T_g 由 -7.8 升高至 18.8 °C, 拉伸强度由 35.6 升高至 52.2 MPa, 断裂伸长率则由 630% 降低至 410%。相较于聚丙二醇基阴离子水性聚氨酯 (PPG-AWPU) 和聚己二酸丁二醇酯基阴离子水性聚氨酯 (PBA-AWPU), CO₂-AWPU 具有更出色的耐水解性和耐氧化性 (图 7)。为了得到耐水解性能更为优异的 WPU 以满足长期使用要求, 王献红等^[48]将异氰酸酯封端的 CO₂-WPU 预聚体与季戊四醇三丙烯酸酯 (PETA) 或 2-丙烯酸羟乙酯 (HEA) 反应, 在 CO₂-WPU 分子链末端引入烯烃官能团得到了 CO₂-UV-WPU, 该聚合物可在紫外光照射下固化成膜。通过调节 PETA 与 HEA 的比例可以控制双键密度, 当双键密度由 0.93 增加至 2.4 mmol/g 时, 固化膜的拉伸强度由 29 提高至 67 MPa, 同时断裂伸长率由 150% 下降至 9.6%。相较于 PBA-UV-WPU 浸泡 15 h 就完全失去强度, CO₂-UV-WPU 表现出了显著增强的耐水性能 (图 7c), 在 1.5% NaOH 溶液中浸泡 15 h 后仍保留了 88% 的拉伸强度。

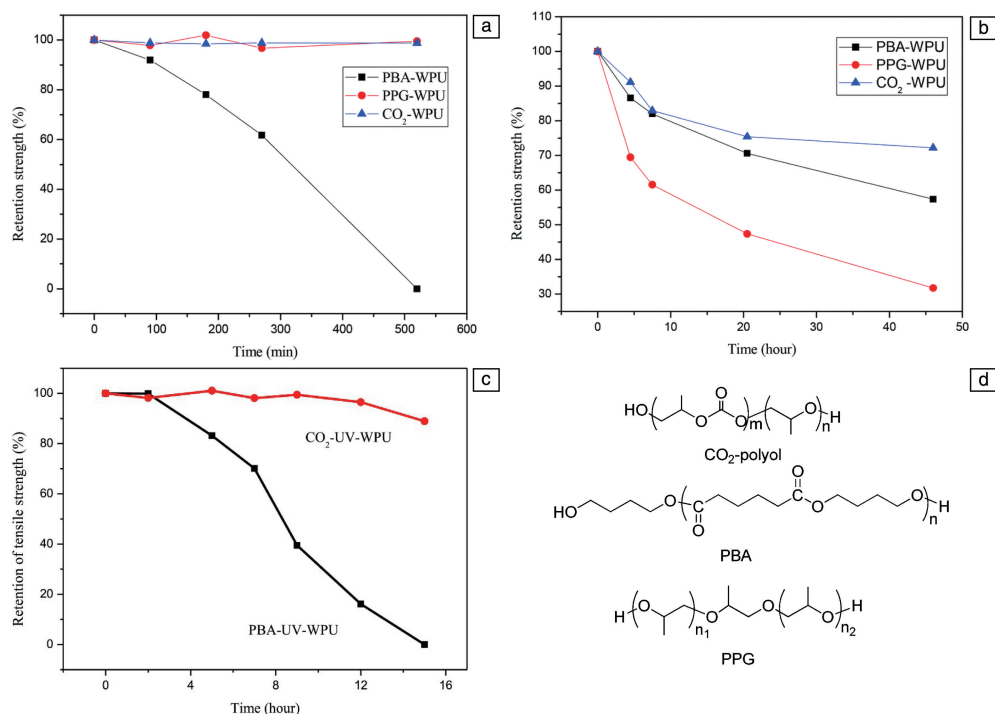


图7 不同多元醇制备的聚氨酯薄膜保留拉伸强度随浸润时间变化^[46]: (a) 0.25% NaOH 溶液, (b) 6% H₂O₂ 溶液, (c) 1.5% NaOH 溶液 (质量浓度); (d) 多元醇的化学结构

Fig. 7 Dependence of retention of tensile strength of polyurethane from various polyols on the immersion time^[46]: (a) 0.25wt% NaOH solution, (b) 6wt% H₂O₂ solution, (c) 1.5wt% NaOH solution, (d) chemical structure of polyols

不同于阴离子型 WPU, 阳离子型水性聚氨酯 (CWPU) 聚合物链上的正电荷基团赋予其一些独特的性能, 例如可以应用于物体表面为负电荷的胶黏剂^[49]、聚离子液体^[50]、抗菌材料^[51]和药物载体^[52]等。但阳离子型亲水扩链剂乳化能力较弱, 通过增加内乳化剂含量的方式

提高亲水性会使得 CWPU 的耐水解性显著下降^[53]。王献红等^[54]探究了亲水基团位于 CWPU 主链、侧链和端基 3 种情况下的乳化能力, 发现亲水基团位于端基时的乳化能力是侧链的 3.5 倍, 是主链位置的 4.4 倍, 由此开发了一种如图 8 所示的末端亲水基团诱导分散的策略。在仅使

用 1.0% (质量浓度) 内乳化剂 3-二甲胺基-1,2-丙二醇 (DMAP) 的条件下制备得到了分散稳定的 CO_2 -CWPU 乳液, 同时采用低含量内乳化剂制备的 CO_2 -CWPU 表现出优秀的耐水解性能。将该 CO_2 -CWPU 作为胶黏剂使用时, 测得其在棉织物和玻璃间的剥离强度达到 1709 N/m, 比 CO_2 -AWPU 高出 77%, 表明了 CO_2 -CWPU 在胶黏剂应用方面的巨大潜力。

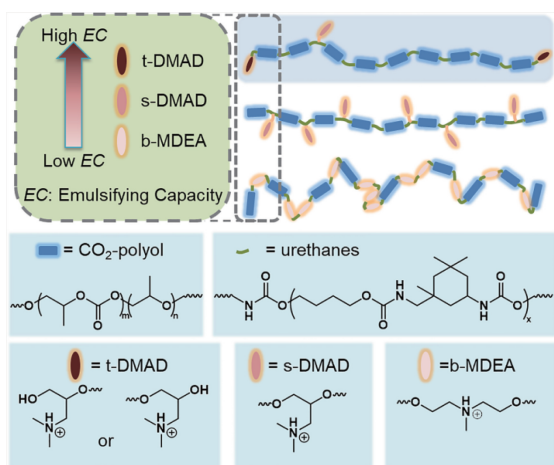


图 8 CWPU 中内乳化剂位置与乳化能力的关系^[54]

Fig. 8 The emulsifying capacity of CWPU with different incorporation of internal emulsifiers^[54]

3.3.3 二氧化碳基聚氨酯酯

王献红等^[55]将 Nd-DMC 为催化剂、柠檬酸为 CTA 制备得到的聚(碳酸酯-醚)三元醇与异氰酸酯及水性扩链剂反应制备了水性压敏胶, 其初粘性为 12-17 号钢球, 持粘性为 26.5~32 h, 180°剥离强度为 32.5~42.5 N/20 mm。Barceló 等^[56]混合不同比例的 CO_2 -polyol (890 Da) 和 PBA 多元醇 (2830 Da), 与 MDI、BDO 共聚制备得到了溶剂型 CO_2 -PU 胶黏剂, 其湿强度与剥离强度测试结果满足鞋类粘结剂的使用要求, 并通过了高温和高湿环境下的使用测试, 表明 CO_2 -polyol 可以部分取代聚酯型多元醇用于鞋类胶黏剂生产。游正伟等^[58]使用 CO_2 -polyol (2000 Da) 与聚己二酸己二醇酯二元醇 (PHA, 2000 Da)、聚四氢呋喃二元醇 (PTMG, 2000 Da) 共同作为软段, MDI 为硬段, 合成了聚氨酯热熔胶, 该热熔胶对塑料基体 (PC、PMMA 和 ABS) 和金属基体 (铝和钢) 的粘附性与传统石油基聚氨酯相比性能相当甚至更好, 而且该 CO_2 基热熔胶具有较好的热稳定性, 可以在 270 °C 下使用。

3.3.4 二氧化碳基聚氨酯泡沫

泡沫材料作为聚氨酯最大的应用方向, 2016 年占据聚氨酯全球产量的 67%, CO_2 -polyol 在聚氨酯硬质泡沫和软质泡沫方面也有应用^[58]。Müller 等^[59]将三元醇类 CTA 合成的 CO_2 -polyol (CU% = 10.5%, M_n = 3000 Da) 与甲苯二

异氰酸酯 (TDI) 反应制备得到聚氨酯软质泡沫。如表 1 所示^[59], 该产品与传统聚醚基聚氨酯软质泡沫具有相似的密度和力学性能, 表明 CO_2 -polyol 具备替代传统聚醚多元醇用于聚氨酯软质泡沫生产的能力。而且相较于完全交替结构的 PPC 基软质泡沫 (T_d = 251 °C), 聚(碳酸酯-醚)基聚氨酯软质泡沫具有更好的热稳定性 (T_d = 332 °C)。

表 1 CO_2 -PU 软泡与传统聚醚软质泡沫性能对比^[59]

Table 1 Performance comparison of CO_2 -PU flexible foams and conventional oligoetherol derived foams^[59]

Property	PU material			
	CO_2 -based		Conventional	
Core density/kg m ⁻³	23.1	37.3	23.4	38.6
Tensile strength/kPa	102	92	111	74
Elongation at break/%	165	178	215	151

Nagridge 等^[60]使用商品化 CO_2 -polyol 产品 Converge polyol D 251-20 和 Converge polyol D 351-20 部分替代石油基多元醇用于聚氨酯软质泡沫生产, 发现相较于石油基多元醇生产的聚氨酯软质泡沫, CO_2 -polyol 的加入在保持产品密度、SAG 系数和延展性基本不变的情况下, 大大提高了产品的湿压缩变形性能、压缩模量、压缩强度、最大拉伸强度、杨氏模量以及抗撕裂性能, 展现了该产品在汽车座椅等内饰材料上的应用潜力。

Hong 等^[61]使用 CO_2 -polyol (CU% = 20.2%, M_n = 1300 Da) 部分替代石油基 PPG 多元醇与多聚 MDI 反应, 制备得到聚氨酯硬质泡沫, 当 CO_2 -polyol 占混合多元醇比例为 43% (质量分数, 下同) 时, 泡孔直径约 422 μm, 压缩强度达到 12.88 N/cm², 热导率为 34.75 mW/mK, 可以用作保温材料, 但 CO_2 -polyol 含量更高时材料性能严重下降。

3.4 二氧化碳基聚氨酯的产业化进程

目前, 国内外已经有多条 CO_2 -polyol 生产线投入生产, Covestro 于 2016 年在德国建成了年产 5000 吨的 CO_2 -polyol 生产线 (牌号 cardyon ©), 产品中 CO_2 的固定量最高可达到 20%^[62]。并且他们率先使用 cardyon © 生产的聚氨酯软质泡沫和胶黏剂均已得到广泛应用, TPU 产品在鞋类、工业管材和纺织纤维行业的应用也趋于成熟。沙特阿拉伯的 Sandi Aramco 公司于 2016 年收购了美国 Novomer 公司的 CO_2 -polyol 生产线 (牌号 Converge ©), 可以生产 CO_2 含量为 20% 及 40% 的 CO_2 -polyol, 用于聚氨酯涂料、胶黏剂、密封剂和弹性体生产^[63]。英国 Eonic 公司具备生产不同碳酸酯单元含量 CO_2 -polyol 的技术, 最高可固定 50% CO_2 ^[64]。国内华峰集团和吉林聚源化工有限公司利用长春应用化学研究所的合成技术, 分别在温州瑞安和吉林市化学工业循环经济示范区建设 CO_2 -polyol 项目, 产能为 5000 吨/年。此外, 江苏省中科

金龙环保新材料有限公司一直在从事 CO₂-polyol 和聚氨酯的产业化工作, 目前已具有年产 5 万吨的 CO₂-polyol 生产线, 同时配备有 5000 吨水性聚氨酯生产线^[65]。惠州大亚湾达志精细化工有限公司在 2019 年建成了年产能 4 万吨的 CO₂-polyol 生产线^[66]。

4 结 语

基于二氧化碳共聚物新材料的工业化和大规模应用不仅可以实现温室气体二氧化碳的高值化利用, 对发展低碳化学、绿色化学起到良好的示范作用; 同时生物可降解塑料、二氧化碳基聚氨酯等产品也带来了重要的商业效益, 兼具环境和经济的双重价值。另一方面, 近年来国内外丙烯工业进入了一个大发展的时期, 环氧丙烷是丙烯的高附加值下游产品, 聚碳酸丙烯酯(PPC)产业的发展还有助于丙烯产业链向下游延伸。未来 PPC 领域发展的核心问题仍在于高活性环境友好型催化剂的设计。无论是制备高分子量 PPC 塑料, 还是低分子量多元醇, 最高水平的催化剂均使用了毒性较大的重金属元素如钴、铬、锌等作为中心金属, 发展铝系等绿色金属催化剂以及无金属有机催化剂将是该领域的一个重要发展趋势。

参考文献 References

- [1] 翁志煊, 李佳惠, 戚裕, 等. 中国材料进展[J], 2019, 38(10): 999-1008.
WENG Z H, LI J H, QI Y, *et al.* Materials China[J], 2019, 38(10): 999-1008.
- [2] TANG X Y, CHEN E Y X. Chem[J], 2019, 5(2): 284-312.
- [3] WINNACKER M. Angewandte Chemie International Edition[J], 2018, 57(44): 14362-14371.
- [4] ZHU Y Q, ROMAIN C, WILLIAMS C K. Nature[J], 2016, 540(7633): 354-362.
- [5] 杨科珂, 王玉忠. 中国材料进展[J], 2011, 30(8): 25-34.
YANG K K, WANG Y Z. Materials China[J], 2011, 30(8): 25-34.
- [6] CAO H, WANG X H. SusMat[J], 2021, 1(1): 88-104.
- [7] GRIGNARD B, GENNEN S, JEROME C, *et al.* Chemical Society Reviews[J], 2019, 48(16): 4466-4514.
- [8] SCHARFENBERG M, HILF J, FREY H. Advanced Functional Materials[J], 2018, 28(10): 1704302.
- [9] LI Y, ZHANG Y Y, HU L F, *et al.* Progress in Polymer Science[J], 2018, 82: 120-157.
- [10] LU X B, DARENSBOURG D J. Chemical Society Reviews[J], 2012, 41(4): 1462-1484.
- [11] KLAUS S, LEHENMEIER M W, ANDERSON C E, *et al.* Coordination Chemistry Reviews[J], 2011, 255(13/14): 1460-1479.
- [12] KEMBER M R, BUCHARD A, WILLIAMS C K. Chemical Communications[J], 2011, 47(1): 141-163.
- [13] COATES G W, MOORE D R. Angewandte Chemie International Edition[J], 2004, 43(48): 6618-6639.
- [14] YADAV N, SEIDI F, CRESPI D, *et al.* ChemsusChem[J], 2019, 12(4): 724-754.
- [15] TAMURA M, MATSUDA K, NAKAGAWA Y, *et al.* Chemical Communications[J], 2018, 54(99): 14017-14020.
- [16] FUKUOKA S, KAWAMURA M, KOMIYA K, *et al.* Green Chemistry[J], 2003, 5(5): 497-507.
- [17] CAO H, WANG X. Carbon Dioxide Copolymer From Delicate Metal Catalyst: New Structure Leading to Practical Performance[M]. London, UK: Royal Society of Chemistry, 2019.
- [18] MUTHURAJ R, MEKONNEN T. Polymer[J], 2018, 145: 348-373.
- [19] RIEGER B, COATES G W. Synthetic Biodegradable Polymers[M]. Heidelberg, Germany: Springer Nature, 2012.
- [20] QIN Y S, WANG X H. Biotechnology Journal[J], 2010, 5(11): 1164-1180.
- [21] 曹瀚, 巩如楠, 周振震, 等. 高分子学报[J], 2021, 52(8): 1006-1014.
CAO H, GONG R N, ZHOU Z Z, *et al.* Acta Polymerica Sinica[J], 2021, 52(8): 1006-1014.
- [22] BUCHNER G A, WULFES N, SCHOMACKER R. Journal of CO₂ Utilization[J], 2020, 36: 153-168.
- [23] FURTWENGLER P, AVEROUS L. Polymer Chemistry[J], 2018, 9(32): 4258-4287.
- [24] VON DER ASSEN N, STERNBERG A, KATELHON A, *et al.* Faraday Discussions[J], 2015, 183: 291-307.
- [25] REN W M, LIU Y, WU G P, *et al.* Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry[J], 2011, 49(22): 4894-4901.
- [26] 赵晓江, 王献红, 王佛松, 等. 用含酞酰结构单元高分子封端剂封端二氧化碳-环氧化物共聚物的方法: CN101824153A[P]. 2009-12-29.
ZHAO X L, WANG X H, WANG F S, *et al.* Method for End Capping Carbon Dioxide-Epoxy Copolymer with Polymer End-Capping Reagent Containing Anhydride Structural Unit: CN101824153A[P]. 2009-12-29.
- [27] 熊涛, 赵晓江, 王献红, 等. 二氧化碳-环氧化物共聚物的高分子封端剂及制法: CN1786046[P]. 2005-11-21.
XIONG T, ZHAO X J, WANG X H, *et al.* Polymer End Closing Agent of Carbon Dioxide-Epoxy Copolymer and Its Preparation Method: CN1786046[P]. 2005-11-21.
- [28] REN W M, ZHANG X, LIU Y, *et al.* Macromolecules[J], 2010, 43(3): 1396-1402.
- [29] TAO Y H, WANG X H, ZHAO X J, *et al.* Journal of Polymer Science Part A-Polymer Chemistry[J], 2006, 44(18): 5329-5336.
- [30] CHEN L J, QIN Y S, WANG X H, *et al.* Polymer International[J], 2011, 60(12): 1697-1704.
- [31] 周庆海, 高凤翔, 王献红, 等. 一种生物降解农用地膜及其制备方法: CN105482385A[P]. 2016-01-20.
ZHOU Q H, GAO F X, WANG X H, *et al.* Biodegradable Agricultural Mulching Film and Preparation Method: CN105482385A[P]. 2016-01-20.
- [32] 高凤翔, 蔡毅, 周庆海, 等. 一种生物降解地膜及其制备方法: CN105542423A[P]. 2016-01-21.
GAO F X, CAI Y, ZHOU Q H, *et al.* Biodegradable Mulch and Preparation Method: CN105542423A[P]. 2016-01-21.
- [33] 高凤翔, 蔡毅, 周庆海, 等. 一种二氧化碳-环氧丙烷改性共聚物

- 及其制备方法和二氧化碳基生物降解地膜: CN105482093A [P]. 2016-01-21.
- GAO F X, CAI Y, ZHOU Q H, *et al.* Carbon Dioxide-Propylene Oxide Modified Copolymer, Preparation Method Thereof and Carbon Dioxide Based Biodegradable Mulch Film; CN105482093A [P]. 2016-01-21.
- [34] 高凤翔, 蔡毅, 周庆海, 等. 一种黑色母料、其制备方法及黑色地膜: CN106977898A [P]. 2017-05-25.
- GAO F X, CAI Y, ZHOU Q H, *et al.* Black Masterbatch, Preparation Method Thereof and Black Mulch; CN106977898A [P]. 2017-05-25.
- [35] 高凤翔, 董艳磊, 赵逊, 等. 一种气泡缓冲包装复合膜、其制备方法 & 气泡袋: CN111890770A [P]. 2020-11-06.
- GAO F X, DONG Y L, ZHAO X, *et al.* Bubble Cushion Packaging Composite Film, Preparation Method Thereof and Bubble Bag; CN111890770A [P]. 2020-11-06.
- [36] 高凤翔, 董艳磊, 赵逊, 等. 一种二氧化碳-环氧丙烷共聚物基纸塑复合膜及其制备方法: CN111890761A [P]. 2020-08-12.
- GAO F X, DONG Y L, ZHAO X, *et al.* Carbon Dioxide-Propylene Oxide Copolymer Based Paper-Plastic Composite Film and Preparation Method; CN111890761A [P]. 2020-08-12.
- [37] BAYER O. *Angewandte Chemie International Edition* [J], 1947, 59 (9): 257-272.
- [38] FERNÁNDEZ L. Market Volume of Polyurethane Worldwide from 2015 to 2020, with a Forecast for 2021 to 2026 [R/OL]. (2021-10-19) [2022-03-29]. <https://www.statista.com/statistics/720341/global-polyurethane-market-size-forecast>.
- [39] VON DER ASSEN N, BARDOW A. *Green Chemistry* [J], 2014, 16 (6): 3272-3280.
- [40] MEYS R, KÄTELHÖN A, BARDOW A. *Green Chemistry* [J], 2019, 21 (12): 3334-3342.
- [41] LIU S J, QIN Y S, QIAO L J, *et al.* *Polymer Chemistry* [J], 2016, 7 (1): 146-152.
- [42] LIU S J, MIAO Y Y, QIAO L J, *et al.* *Polymer Chemistry* [J], 2015, 6 (43): 7580-7585.
- [43] LIU S J, QIN Y S, CHEN X S, *et al.* *Polymer Chemistry* [J], 2014, 5 (21): 6171-6179.
- [44] GAO Y G, GU L, QIN Y S, *et al.* *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* [J], 2012, 50 (24): 5177-5184.
- [45] LEE S H, CYRIAC A, JEON J Y, *et al.* *Polymer Chemistry* [J], 2012, 3 (5): 1215-1220.
- [46] WANG J, ZHANG H M, MIAO Y Y, *et al.* *Green Chemistry* [J], 2016, 18 (2): 524-530.
- [47] ALAGI P, GHORPADE R, CHOI Y J, *et al.* *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* [J], 2017, 5 (5): 3871-3881.
- [48] WANG J, ZHANG H, MIAO Y, *et al.* *Polymer* [J], 2016, 100: 219-226.
- [49] SUNDAR S, VIJAYALAKSHMI N, GUPTA S, *et al.* *Progress in Organic Coatings* [J], 2006, 56 (2/3): 178-184.
- [50] MOROZOVA S M, SHAPLOV A S, LOZINSKAYA E I, *et al.* *Macromolecules* [J], 2017, 50 (7): 2814-2824.
- [51] PENG C, VISHWAKARMA A, LI Z R, *et al.* *Polymer Chemistry* [J], 2018, 9 (23): 3195-3198.
- [52] DING M, SONG N, HE X, *et al.* *ACS Nano* [J], 2013, 7 (3): 1918-1928.
- [53] SUKHAWIPAT N, SAETUNG N, PILARD J F, *et al.* *Journal of Applied Polymer Science* [J], 2018, 135 (3): 45715.
- [54] GONG R N, CAO H, ZHANG H M, *et al.* *Macromolecules* [J], 2020, 53 (15): 6322-6330.
- [55] 张红明, 赵强, 王献红, 等. 二氧化碳基水性聚氨酯分散体、制备方法 & 二氧化碳基水性聚氨酯压敏胶: CN108314770B [P]. 2020-04-24.
- ZHANG H M, ZHAO Q, WANG X H, *et al.* Carbon Dioxide Based Waterborne Polyurethane Dispersoid, Preparation Method and Carbon Dioxide Based Waterborne Polyurethane Pressure-Sensitive Adhesive; CN108314770B [P]. 2020-04-24.
- [56] ORGILÉS-CALPENA E, ARÁN-AÍS F, TORRÓ-PALAU A M, *et al.* *International Journal of Adhesion and Adhesives* [J], 2016, 67: 63-68.
- [57] LIU Z H, HUANG J Q, SUN L J, *et al.* *Chinese Journal of Polymer Science* [J], 2017, 36 (1): 58-64.
- [58] GAMA N V, FERREIRA A, BARROS-TIMMONS A. *Materials (Basel)* [J], 2018, 11 (10): 1841.
- [59] LANGANKE J, WOLF A, HOFMANN J, *et al.* *Green Chemistry* [J], 2014, 16 (4): 1865-1870.
- [60] DEBOLT M, KIZILTAS A, MIELEWSKI D, *et al.* *Journal of Applied Polymer Science* [J], 2016, 133 (45): 44086.
- [61] LEE D H, HA J H, KIM I, *et al.* *Journal of Polymers and the Environment* [J], 2020, 28 (4): 1160-1168.
- [62] Covestro. Desmophen® C 2100 [EB/OL]. (2017-06-01) [2021-09-02]. https://solutions.covestro.com/zh/products/desmophen/desmophen-c-2100_06363857-17959237?SelectedCountry=CN.
- [63] Aramco Chemicals. CPX-2520-56 [EB/OL]. (2020-10-22) [2021-09-02]. <https://www.aramco.com/-/media/downloads/creating-value/converge/converge-cpx-2012-112-data-sheet.pdf?la=en&hash=3BC86F7AD8CD4348BCFF9E261E14FEE84FFFF16E>.
- [64] PHILLIP B. Catalytic Carbon Dioxide Convertors [EB/OL]. (2015-02-14) [2021-09-02]. <https://www.chemistryworld.com/news/catalytic-carbon-dioxide-convertors/8308.article>.
- [65] 江苏中科金龙化工股份有限公司. 聚碳酸亚丙酯多元醇 金龙 [R/OL]. (2016) [2021-09-02]. <https://product.11467.com/ziliao/199021.pdf>
- JIANGSU JINLONG-CAS Environmental Protection New Material Co., Ltd. Poly(propylene carbonate) polyol JINLONG [R/OL]. (2016) [2021-09-02]. <https://product.11467.com/ziliao/199021.pdf>
- [66] 惠州大亚湾达志精细化工有限公司. 聚碳酸亚丙酯二醇 PPCD 总体介绍 [EB/OL]. (2021-08-12) [2021-09-02]. https://www.dywdz.com/displaynews.html?id=4374685394125632&mdId=com_293
- Huizhou Dayawan Dazhi Fine Chemical Co., Ltd. General Introduction of Poly(propylene carbonate) diol (PPCD) [EB/OL]. (2021-08-12) [2021-09-02]. https://www.dywdz.com/displaynews.html?id=4374685394125632&mdId=com_293

(编辑 张雨明)