

Views & Comments

反应性挤出——利用化学和工程学方法解决海洋塑料污染问题

Philippe Dubois

Center of Innovation and Research in Materials and Polymers & Materia Nova Research Center, University of Mons, Mons B-7000, Belgium

塑料污染已成为无法回避的现实：它不仅侵入了我们的日常生活，而且无处不在，海洋也不例外。事实上，海洋中已然出现了由塑料和微塑料组成的第七“大陆”！法国《世界报》和英国《卫报》等报纸最近报道了北冰洋中的微塑料以破纪录的速度积聚。这些新闻引用了一篇发表在《自然通讯》[1]上的文章，其中报道了科学家们发现每升北极海冰所含塑料颗粒数量高达12 000个。有鉴于此，未来需采取哪些解决方案才能消除这种极为隐蔽的污染呢？

笔者希望通过本文强调反应性挤出（通常被称为REx），特别是酶促反应性挤出（e-REx）能有效降低塑料废弃物污染的影响的理由。下文描述了反应性挤出技术为塑料行业带来的利益和长远贡献。该技术结合了化学家的工具（如合成反应器）以及化工工艺工程师的工具（本文中挤出机）。此外，生物化学为聚合材料的生产和工业塑料的酶循环提供了全方位的酶催化技术。

海洋塑料污染主要来自三个互补的层面：废水管道、路面径流和处置不当的废弃物[2]。人们尚未彻底了解海洋塑料对环境的影响。这些塑料最终会沿着食物链爬上人类的餐桌，所以全球正在开展多项研究活动，以识别并量化海洋塑料进入食物链后对海洋生物乃至人类健康造成的有害影响。除了塑料废弃物积聚引起的环境破坏外，据估计每年还造成0.5万亿至2.5万亿美元的经济损失[3]。海洋污染的主要来源有：①商业捕捞废弃物，如旧渔网；②消费品，如塑料袋、保鲜膜、饮料瓶和瓶盖、吸管和搅

拌棒、塑料杯和塑料盖、烟头等；③建筑废弃物，如管道、电线、涂料和地砖等。

受阳光中的紫外辐照、盐分侵蚀和温度变化，以及日复一日的潮汐波造成的机械磨损的影响，被丢弃在海水中的塑料会降解成更小的碎片。直径小于5 mm的塑料颗粒通常被称为微塑料。由于这种微塑料大部分源于前述（大块）塑料废弃物的碎片，因此它们被称为次级微塑料。相比之下，初级微塑料是指作为工业品生产且本身体积微小的塑料；其中包括合成纺织品的超细纤维、塑料颗粒，以及道路标线、船舶涂料和个人护理品的成分。密度不等的海洋塑料和微塑料对生活在海中的海洋生物产生了巨大的危害；密度较大的塑料沉积在海底，而密度较小的塑料则漂浮在海面上或近海面处。因为这些有机废弃物富有韧性且能在环境中保留数千年，所以人们正在广泛征求能减轻海洋塑料污染的解决方案。有趣的是，加拿大圭尔夫大学的Watt等[2]发表的一份总体方案与此密切相关，其中总结了减少海洋塑料负面影响的方法，以及让塑料废弃物变废为宝的主要潜在途径（图1）。这与笔者表达的观点一致。笔者相信，反应性挤出技术将在塑料行业中发挥日趋重要的作用。首先，反应性挤出技术对该行业的贡献在于实现了通过升级回收赋予塑料废弃物价值的战略，即通过与聚合物、助剂、填料和纳米填料等其他材料的（反应性）共混以回收塑料，从而产生新的附加值产品。与通过机械方法进行的降级回收（一种传统回收方式）相比，对塑料废弃物进行集中升级回收将有助于促进生物经济循

环，从而产生新的可持续产品。

其次，反应性挤出的贡献无疑包括生产生物基以及可生物降解的聚合材料。本文的主要目的之一在于强调能通过反应性挤出生产“生物塑料”。这种生物塑料由可再生生物质直接提供的非化石碳生产而成（由石油基聚合物转变为非化石碳；见图1），并能在短短数月内彻底完成生物降解。值得一提的是，术语“生物塑料”指两类聚合材料。第一类包括从生物质中提取的生物源塑料，第二类包括（在堆肥或海洋环境等条件下）可生物降解的塑料，如来自化石燃料资源（即石化原料）的塑料。因此，部分生物塑料可兼具两类特征，在作为生物源塑料的同时又可被生物降解（如图1所示 TÜV Austria 旗下商标：“OK biodegradable”和“OK biobased”）。

众所周知，反应性挤出在聚合物加工中是一种非常有吸引力的连续式“绿色”工艺，包括原位增容的熔融共混、填料和纳米填料分散（具有界面增容作用）以及各式化学反应，如聚合和共聚、接枝、支化和链功能化。由挤出机实现化学改性或聚合反应的方式已被证明可有效用于低成本生产和加工中，以提高材料的商用可行性和成本竞争力。挤出聚合的显著优点概括如下：①无溶剂熔融法；②连续式加工，如由单体形成聚合物，甚至直接生产成品；③控制停留时间和停留时间分配；④可能将其他挤出熔体流整合至聚合/反应过程。

反应性挤出法可以使用单螺杆和双螺杆挤出机构型，通常优先使用双螺杆挤出机，因为它们对停留时间分配和混合的控制范围更广，同时具有更好的传热/传质能力。基于上述特性，双螺杆挤出机可用于执行更困难的任务，如颜料和助剂分散、合金化、均质化、反应性复合、浓缩、脱挥发分和聚合。在双螺杆挤出机中，螺杆的几何构型非常重要，即螺杆的模块化设计和有序排列（通常包括捏合块、混合齿轮和输送螺杆元件）。双螺杆挤出机对停留时间的分配取决于螺杆元件的组件排列。按两个螺杆的旋转方向划分，双螺杆挤出机可以分为同向旋转机或反向旋转机，其中，同向旋转螺杆具有径向剪切力和增塑作用；反向旋转螺杆具有轴向剪切力和增塑作用。研究发现，同向旋转啮合双螺杆挤出机更适用于连续反应性挤出工艺，在此不做详述。反应性挤出技术因其卓越特性而被用于多种使用和（或）生成附加值聚合材料的化学反应[4-5]，包括：

- (1) 通过单体或共聚单体的自由基、离子、缩合或配位聚合，强化聚合过程，从而按照几乎量化的产量提供高分子量大分子材料；
- (2) 可通过自由基引发剂调节三维（3D）交联，减缓聚合物的降解；
- (3) 通过单体和共聚单体低聚反应实现大分子链化学修饰和（或）接枝；

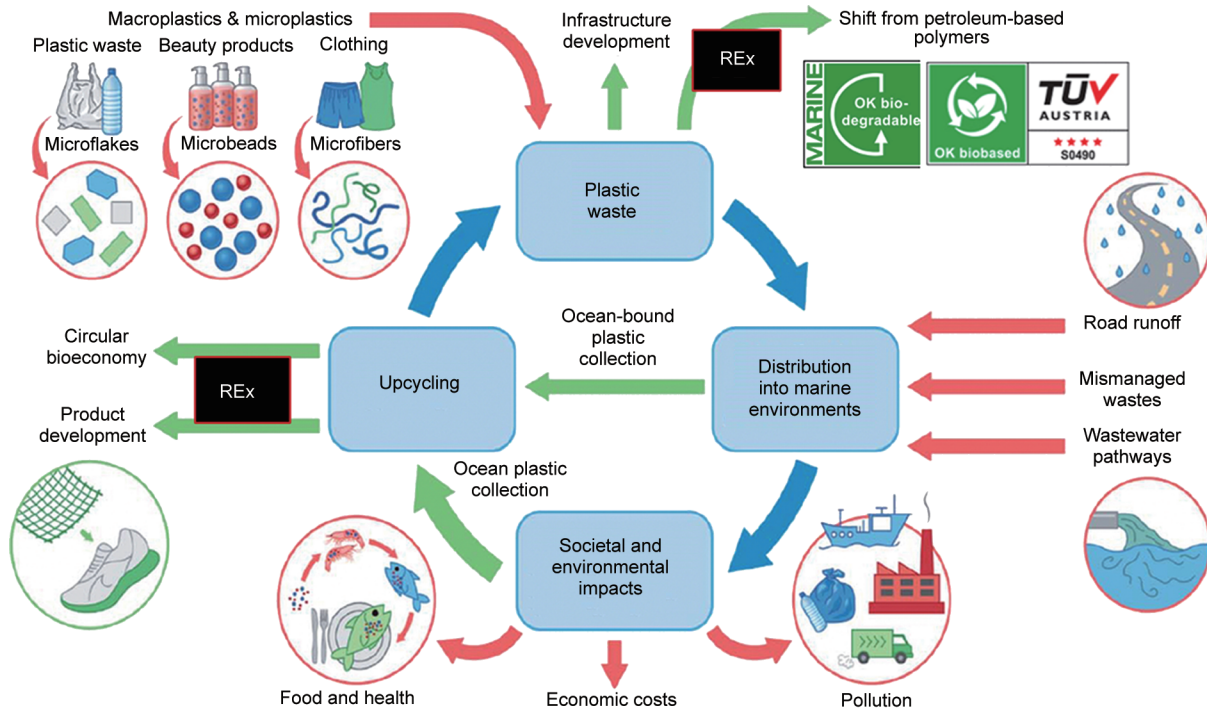


图1. 海洋塑料废弃物的生命周期和潜在的缓解途径，包括反应性挤出的作用。绿色箭头指示减少海洋塑料所产生的负面影响的潜在可能性及这些塑料的潜在价值，而红色箭头指明海洋塑料的来源和具体的负面影响[2]。

(4) 例如，通过原位反应形成链间共聚物，此类反应涉及结合聚合物边缘或末端的反应基团，以形成接枝共聚物等产物；

(5) 通过多官能团偶联剂和（或）表面活性填料和纳米填料对端基功能化预聚物/低聚物进行的扩链或偶联反应；

(6) 不相容共混聚合物和填充（纳米）复合材料的反应性界面增容。

与反应性挤出相同，以上所有化学反应均能有效生成新的附加值聚合材料，如纳米结构化共混聚合物、高性能纳米复合材料以及生物质和可生物降解的聚合材料。特别是在生物塑料领域，采用双螺杆挤出机的反应性挤出通过快速连续催化开环聚合（ROP）[6–8]生产高分子量可生物降解的脂肪族聚酯，如聚乳酸（PLA）、聚己酸内酯（PCL）和相关共聚物。已有大量研究检验了反应性挤出生产的多种其他生物塑料，包括多糖，如淀粉、纤维素及其衍生物；（生物）聚酯，如聚羟基脂肪酸酯（如聚羟基丁酸戊酸共聚酯，PHBV）和聚琥珀酸酯（如聚丁二酸丁二醇酯，PBS）；聚酰胺；以及聚酯酰胺。此类研究始终以调整相关材料的理化性质和热力学性质，同时维持甚至提高材料生物降解能力为主要目标。笔者认为，作为一种无溶剂的连续“绿色”工艺，反应性挤出技术在该研究领域将为生物塑料及其相关附加值熔融共混物和（纳米）复合材料的工业化铺平道路[6–10]，这将有助于减少塑料污染的影响，特别是对海洋的影响。

为说明反应性挤出技术的巨大潜力，笔者着重描述了两个相互啮合且通过T形结构相互连接的同向旋转双螺杆的新型组合（该技术被称为“t-REx”；见图2）。有趣的是，t-REx已被用于合成立体络合聚乳酸基聚酯型聚氨酯（PEU）[本文中采用两个相互啮合的双螺杆挤出机，螺杆

直径（ ϕ ）均为18 mm] [11]。该方法包括两个连续步骤：第一步为丙交酯（LA）单体（乳酸的环状二聚体）通过开环聚合产生 α,ω -二羟基聚乳酸低聚物；第二步为扩链反应。研究了以芳香族二胺4,4'-二氨基二苯甲烷（MDA）为引发剂合成聚乳酸低聚物的效果。值得注意的是，除了二异氰酸酯外还加入了相同的二胺作为扩链剂，即二苯基甲烷二异氰酸酯（MDI）。链增长（开环聚合）与逐步增长（MDI/MDA参与的扩链）反应采用相同的催化体系促成：2-乙基己酸锡（II）和三苯基膦[Sn(Oct)₂-PPh₃]形成等摩尔络合物。在合成 α,ω -羟基聚乳酸前体的过程中仅添加一种催化络合物且仅添加一次；此外，通过反应性挤出批量生产PEU（不含任何溶剂）。“T”构型已被证明完全适用于第一步，即丙交酯单体的开环聚合。这是因为丙交酯的L构型和D构型立体异构体L-LA和D-LA通过主挤出机的第一段[长径比（ l/d ）= 50]和辅助挤出机（ l/d = 40）中的开环聚合反应分别低聚（见图2中的左侧）。由主挤出机和辅助挤出机分别连续生产的聚（D-丙交酯）（PD-LA）和聚（L-丙交酯）（PL-LA）聚酯在连接两个挤出机的T形接头处汇集。随后添加MDA和MDI以实现扩链，同时由此产生的多嵌段聚乳酸基聚酯型聚氨酯进行立体络合。有趣的是，因为D-构型和L-构型的聚乳酸嵌段之间本已具有立体络合作用，所以这些PEU的热稳定性更高，由此形成了独特的熔融加工性并显著提高了熔融温度（即205 °C或以上）[12]。

酶促反应性挤出也被用于生产可生物降解的聚酯。例如，人们已证明能在高剪切和高温条件下通过反应性挤出进行酶促开环聚合[13]。以固定化南极假丝酵母脂肪酶B（CALB）为催化剂，借助于反应性挤出工艺催化15 min，温度为90~130 °C，以转化 ω -十五内酯（PDL）（单体转化率大于99%），并且仅生成分子量达160 kg·mol⁻¹的聚

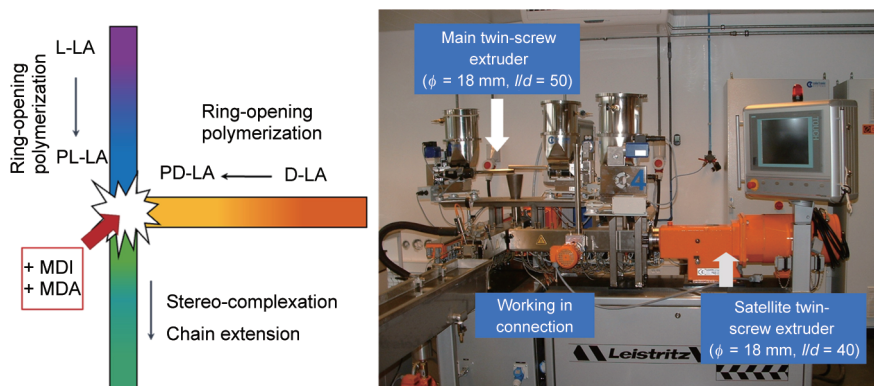


图2. 由两个相互啮合且通过T形结构相互连接的同向旋转双螺杆挤出机（t-REx）连续生产立体络合聚乳酸基聚酯型聚氨酯。L-LA: L-丙交酯；D-LA: D-丙交酯；PL-LA: 聚（L-丙交酯）；PD-LA: 聚（D-丙交酯）；MDA: 4,4'-二氨基二苯甲烷；MDI: 甲烷二异氰酸酯。 ϕ : 螺杆直径； l/d : 长径比。

(ω -十五内酯) (PPDL) (图3)。

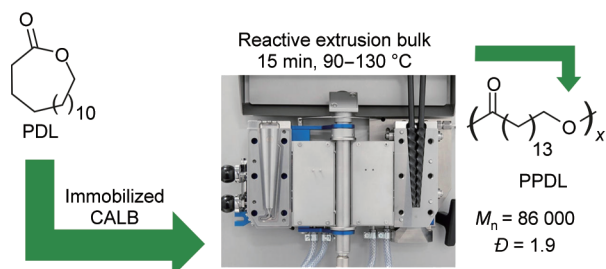


图3. 以固定化南极假丝酵母脂肪酶B (CALB) 为催化剂, 借助于酶促反应性挤出工艺, 通过 ω -十五内酯 (PDL) 开环聚合反应生产可生物降解的脂肪族聚酯聚(ω -十五内酯) (PPDL)。 M_n : 数均分子量; D : 分散度。

众所周知, 高温和剪切约束对酶活性极具威胁, 所以借助挤出工艺向熔融的聚合材料中添加酶是一个重要环节。最近, 法国公司 Carbios 采用挤出工艺成功地将精确设计的酶掺入聚乳酸[14]。虽然酶在日常生活中应用广泛, 包括洗涤剂、生物燃料、食品、纺织品和纸类, 但尚未考虑将其用于降解工业用途的塑料聚合物和纺织品。Carbios 独家研发了一类酶, 它们能通过 Evanesto 技术分解某些已使用的聚酯, 特别是聚乳酸和相关的聚乳酸基材料 (图4)。这项成果的真正价值在于: 不仅在挤出过程中, 在聚酯基质中分散酶时保持酶活性; 而且在整个使用和应用所得到的聚乳酸制剂的过程中也保持酶活性。产品一旦使用, 则仅在特定条件下激活酶 (并由此发生聚合物降解), 如家庭堆肥[14]。因此, Carbios 成为首家有效结合酶学、聚合物化学和工艺工程三大科学的公司。

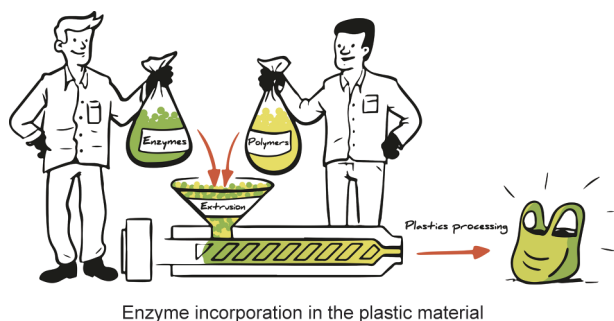


图4. 图中所示为借助于挤出工艺将酶掺入工业级聚乳酸 (及相关成分), 形成“OK home compost”材料的过程 (经 Carbios 许可转载)。

再以常用于塑料瓶和纺织品的聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 为例, 它可在相当温和的工业条件下酶促降解为对苯二甲酸和单乙二醇。在特定情况下, 将使用后的聚对苯二甲酸乙二醇酯片放入 pH 值为 8 的水中, 在 72 °C 下与解聚酶反应 (1 m³ 反应器; 每升水中放入 200 g 聚对苯二甲酸乙二醇酯), 共聚单体在 10 h 内的转化率超过 90%

[15]。换言之, 在优化了微观结构后, 酶已可被用于新型创新工艺中, 如酶循环 (聚对苯二甲酸乙二醇酯) 以及生产家庭可堆肥生物塑料 (“酶活化”聚乳酸)。Carbios [14] 宣布, 其目前致力于将这种酶推广应用于其他商用热塑材料。

总之, 反应性挤出以及 t-REx 和酶促反应性挤出的相关构型在减少和控制环境中的塑料废弃物方面拥有巨大潜力。由 Carbios 首创, 用于生物塑料 (如聚乳酸) 的 “活性” 酶的最新研发进度进一步证实了其潜力。如果在挤出生产聚乳酸的过程中嵌入酶, 则能生产适用于家庭堆肥的聚乳酸 (尽管人们在过去数十年来始终认为仅工业堆肥能使聚乳酸生物降解), 因此笔者认为也可通过选择、设计和生产解聚酶, 使聚乳酸在海水中完成生物降解。其他生物塑料可如法炮制, 从而为 “酶活化” 生物塑料新时代铺平道路。笔者认为, 对于 3D 和四维 (4D) 打印[16] 以及冷等离子体表面处理[17] 等具有极高性能且快速发展的新技术, 如将反应性挤出工艺与之相结合, 则不但能提高其性能, 还能进一步缓解塑料废弃物污染问题。

Acknowledgements

The author warmly thanks all his colleagues and coworkers at Materia Nova, UMONS Innovation Center, for their continuous and dedicated involvement in the field of bioplastics production and characterization as well as materials processing by means of extrusion and reactive extrusion.

References

- [1] Peeken I, Primpke S, Beyer B, Gütermann J, Katlein C, Krumpfen T, et al. Arctic sea ice is an important temporal sink and means of transport for microplastic. *Nat Commun* 2018;9(1):1505.
- [2] Watt E, Picard M, Maldonado B, Abdelwahab MA, Mielewski DF, Drzal LT, et al. Ocean plastics: environmental implications and potential routes for mitigation—a perspective. *RSC Adv* 2021;11:21447–62.
- [3] Beaumont NJ, Aanesen M, Austen MC, Börger T, Clark JR, Cole M, et al. Global ecological, social and economic impacts of marine plastic. *Mar Pollut Bull* 2019;142:189–95.
- [4] Raquez JM, Narayan R, Dubois P. Recent advances in reactive extrusion processing of biodegradable polymer-based compositions. *Macromol Mater Eng* 2008;293(6):447–70.
- [5] Li TT, Feng LF, Gu XP, Zhang CL, Wang P, Hu GH. Intensification of polymerization processes by reactive extrusion. *Ind Eng Chem Res* 2021;60(7):2791–806.
- [6] Mincheva R, Guemiza H, Hidan C, Moins S, Coulembier O, Dubois P, et al. Development of inherently flame-retardant phosphorylated PLA by combination of ring-opening polymerization and reactive extrusion. *Materials* 2020;13(1):13.
- [7] Pilate F, Mincheva R, De Winter J, Gerbaux P, Wu L, Todd R, et al. Design of multistimuli-responsive shape-memory polymer materials by reactive extrusion. *Chem Mater* 2014;26(20):5860–7.
- [8] Mihai I, Hassouna F, Fouquet T, Laachachi A, Raquez JM, Ibn El Ahrach H, et al. Reactive plasticization of poly(lactide) with epoxy functionalized

- cardanol. *Polym Eng Sci* 2018;58(S1):E64–72.
- [9] Rigoussen A, Verge P, Raquez JM, Habibi Y, Dubois P. In-depth investigation on the effect and role of cardanol in the compatibilization of PLA/ABS immiscible blends by reactive extrusion. *Eur Polym J* 2017;93:272–83.
- [10] Quintana R, Persenaire O, Lemmouchi Y, Bonnaud L, Dubois P. Compatibilization of co-plasticized cellulose acetate/water soluble polymers blends by reactive extrusion. *Polym Degrad Stabil* 2016;126:31–8.
- [11] Raquez JM, Ramy-Ratiarison R, Murariu M, Dubois P. Reactive extrusion of PLA-based materials: from the synthesis to reactive melt-blending. In: Jiménez A, Peltzer MA, Ruseckaite RA, editors. *Poly(lactic acid) science and technology: processing, properties, additives and applications*. London: Royal Society of Chemistry; 2014. p. 101–23.
- [12] Ramy-Ratiarison R, Lison V, Raquez JM, Duquesne E, Dubois P. Synthesis of melt-processable PLA-based stereocomplexes through a sustainable melt approach. *Green Chem* 2014;16(4):1759–63.
- [13] Spinella S, Ganesh M, Lo Re G, Zhang S, Raquez JM, Dubois P, et al. Enzymatic reactive extrusion: moving towards continuous enzyme-catalysed polyester polymerisation and processing. *Green Chem* 2015;17(8):4146–50.
- [14] Enzymatic recycling: removing the constraints of current processes [Internet]. Saint-Beauzire: Carbios; [cited 2021 Jul 26]. Available from: <https://www.carbios.com/en/enzymatic-recycling/>.
- [15] Tourmier V, Topham CM, Gilles A, David B, Folgoas C, Moya-Leclair E, et al. An engineered PET depolymerase to break down and recycle plastic bottles. *Nature* 2020;580(7802):216–9.
- [16] Odent J, Toncheva A, Dubois P, Raquez JM. From 3D to 4D-printing: on the road to smart 3D-printed polymer devices. In: Peponi L, Raquez JM, editors. *How smart are the polymers?* Hauppauge: Nova Science Publishers; 2018. p. 391–422.
- [17] Khelifa F, Ershov S, Habibi Y, Snyders R, Dubois P. Free-radical-induced grafting from plasma polymer surfaces. *Chem Rev* 2016;116(6):3975–4005.