

聚丙烯降解过程中微塑料生成特征及控制策略研究

刘雪雪

国家能源集团宁夏煤业有限责任公司 宁夏 银川 750011

摘要: 聚丙烯 (Polypropylene, PP) 作为全球产量最大、应用最广泛的通用塑料之一, 在其生命周期末端因不当处置和环境暴露, 已成为环境中微塑料 (Microplastics, MPs) 污染的重要来源。本文系统综述了聚丙烯在不同环境介质 (光、热、机械、生物) 下的降解机理, 并深入剖析了其降解过程中微塑料的生成特征, 包括形貌演变、粒径分布、表面化学性质及潜在毒性载体的变化规律。在此基础上, 本文从源头减量、过程阻断和末端治理三个维度, 全面评述了当前针对聚丙烯微塑料污染的控制策略, 涵盖可降解替代材料开发、添加剂改性、回收技术创新以及环境修复技术等。最后, 对未来的研究方向进行了展望, 旨在为科学评估聚丙烯环境风险、制定有效管控政策及发展绿色高分子材料提供理论支撑与实践指导。

关键词: 聚丙烯; 微塑料; 降解机理; 生成特征; 控制策略; 环境风险

引言

自20世纪50年代起, 塑料深刻改变了人类生活, 其中聚丙烯 (PP) 因性能优异、成本低廉, 被广泛应用于多领域, 年产量超8000万吨, 位居全球塑料消费量第二。但PP化学惰性强、高分子量, 在自然中难降解。全球仅不到10%的塑料废弃物被妥善回收, 大量废弃PP制品进入生态系统, 在环境胁迫下, 宏观塑料会碎裂、老化成微塑料 (MPs), 甚至进一步降解为纳米塑料 (NPs)。微塑料尺寸小、比表面积大、具疏水性, 不仅自身对生物体有危害, 还能吸附有害物质, 通过食物链富集放大, 威胁生态系统和人类安全。然而, 针对PP在降解全链条中微塑料的生成动力学、形态演化规律及精准控制路径的研究不足, 现有研究多集中于检测与分布调查, 对源头机制探讨不深入。系统阐明PP降解中微塑料的生成特征, 构建科学有效的控制策略体系, 对遏制微塑料污染意义重大。本文整合最新成果, 构建从机理认知到技术应对的完整框架, 为解决PP微塑料污染问题提供新思路。

1 聚丙烯的降解机理

聚丙烯是一种由丙烯单体通过加成聚合形成的线性高分子, 其主链由碳-碳单键构成, 侧基为甲基。这种结构赋予了PP良好的稳定性, 但也决定了其降解的复杂性。PP的环境降解并非单一过程, 而是多种因素协同作用的结果。

1.1 光氧化降解

光氧化降解是PP在户外环境中最主要的初始降解途径。太阳光中的紫外线 (UV, 特别是UV-B波段, 280-315nm) 能量足以打断PP分子链中的C-C或C-H键, 产生自由基。这一过程通常需要光敏剂 (如羰基杂质、过渡

金属催化剂残留) 的参与。降解过程遵循典型的自由基链式反应机理: 首先, 在UV辐射下, PP分子链上的薄弱点 (如叔碳原子) 发生均裂, 生成烷基自由基 ($R\cdot$) 和氢自由基 ($H\cdot$); 随后, 烷基自由基迅速与大气中的氧气结合, 形成过氧自由基 ($ROO\cdot$), 后者再夺取邻近PP分子链上的氢原子, 生成氢过氧化物 ($ROOH$) 和新的烷基自由基, 使链反应持续进行; 最后, 不稳定的氢过氧化物 ($ROOH$) 在光照或热的作用下分解, 产生烷氧自由基 ($RO\cdot$) 和羟基自由基 ($HO\cdot$), 这些高活性自由基不仅能引发新的链反应, 还会直接导致主链的 β -断裂 (Norrish I型反应) 或分子内/间氢转移后的断裂 (Norrish II型反应), 从而使分子量急剧下降, 材料脆化。光氧化降解的直接后果是PP表面出现大量微裂纹、孔洞和粉化现象, 这是微塑料颗粒从母体上脱落的物理基础。

1.2 热氧化降解

在高温环境下 (如垃圾填埋场内部、焚烧厂周边或热带地区), 热能可以加速PP的氧化过程。热氧化降解的机理与光氧化类似, 同样以自由基链式反应为核心, 但其引发主要依靠热能而非光能。高温促进了自由基的生成和链转移速率, 导致分子链更快地发生随机断裂。热氧化通常会使PP整体变脆、变色 (黄变), 并伴随质量损失和力学性能的严重劣化^[1]。在实际环境中, 热氧化常与光氧化协同作用, 尤其是在夏季或低纬度地区, 显著加速了PP的老化进程, 使得材料在更短时间内达到易于破碎的状态, 从而促进微塑料的早期释放。

1.3 机械磨损与物理破碎

物理作用是将宏观塑料转化为微塑料最直接的方式。风力、水流冲刷、海浪拍打、冰川研磨、车辆碾压以及

生物活动(如贝类摄食、蠕虫掘穴)等都能对已经因化学降解而脆化的PP制品施加剪切、拉伸、压缩和摩擦等应力。这些机械力作用于材料表面的微裂纹处,极易导致裂纹扩展和碎片剥落。例如,海滩上的PP渔网在潮汐往复冲刷下,会不断释放出纤维状微塑料;城市道路旁的PP塑料袋在车轮碾压和风吹日晒后,会碎裂成片状或不规则颗粒。物理破碎过程虽然不改变PP的化学结构,但它极大地增加了材料的比表面积,为后续的化学和生物降解提供了更多反应位点,形成了一个正反馈循环,即化学降解使材料变脆,物理作用使其破碎,破碎又加速了化学降解。

1.4 生物降解

传统观点认为PP因其高疏水性和结晶度,几乎不能被自然界中的微生物所利用。然而,近年来的研究发现,在长期环境老化(特别是光氧化)后,PP表面会引入含氧官能团(如羰基、羧基、羟基),使其亲水性增加,从而为某些特殊微生物(*Exiguobacterium*, *Bacillus*, *Pseudomonas*等属的菌株)的附着和定殖创造了条件。这些微生物可能通过分泌胞外酶或利用其代谢产物产生的活性氧来缓慢侵蚀PP表面,导致进一步的表面蚀刻和质量损失。尽管目前生物降解在PP整体降解过程中贡献甚微,且速度极其缓慢(可能需要数百年),但它可能是微塑料在环境中长期演化的最后一个环节,并可能影响其生态毒性。微生物在微塑料表面形成的生物膜(Plastisphere)本身也可能成为一个独特的微型生态系统,其复杂的群落结构和代谢活动对微塑料的命运和归趋具有不可忽视的影响。

2 聚丙烯降解过程中微塑料的生成特征

在上述多重降解机制的共同作用下,PP微塑料的生成呈现出鲜明的阶段性、多样性和动态性特征。

2.1 形貌与尺寸分布特征

PP微塑料的形貌与其原始制品形态和主导降解方式密切相关。来源于纺织品(如无纺布购物袋、地毯)和渔业用品(如绳索、渔网)的PP,在机械磨损和光氧化的共同作用下,主要形成长度从几十微米到几毫米不等的纤维状微塑料,这类形态在水体和大气沉降物中检出率极高。而硬质PP制品(如食品容器、瓶盖、家电外壳)则倾向于在物理破碎后形成边缘锐利、形状不规则的碎片状微塑料,随着老化加深,其表面变得粗糙多孔。软质PP制品如塑料袋、包装膜,则在风化过程中先起皱、变脆,然后碎裂成片状或卷曲的薄膜状微塑料^[2]。此外,部分工业原料(树脂颗粒)的泄漏或深度降解后期的粉化也会产生颗粒状微塑料。在尺寸分布上,PP降解是一个从大到小的连续过程,初期以大于100微米的大微塑料为主,

随着时间推移,由于持续的物理破碎和表面侵蚀,小于20微米的小微塑料乃至纳米塑料的比例显著增加,这种向更小尺寸的偏移趋势极大地增加了其环境迁移能力和生物可利用性。

2.2 表面化学与物理性质演变

降解过程深刻地改变了PP微塑料的表面特性,进而影响其环境行为。未经老化的PP表面主要由碳氢元素组成,具有极强的疏水性。经过光/热氧化后,其表面氧含量显著升高,X射线光电子能谱(XPS)分析可清晰观察到C-O、C=O和O-C=O等含氧官能团的出现,傅里叶变换红外光谱(FTIR)则能检测到1710 cm^{-1} 处的羰基峰,其强度常被用作衡量老化程度的指标(羰基指数,CI)。同时,扫描电镜(SEM)图像显示,老化PP微塑料表面布满龟裂、孔洞和蚀坑,粗糙度远高于原始塑料。这种高粗糙度表面不仅增加了比表面积,也为其吸附污染物和微生物提供了更多锚定位点。伴随着含氧官能团的引入,其亲水性逐渐增强,接触角降低,这一变化直接影响了微塑料在水环境中的聚集状态、沉降行为及其与生物细胞膜的相互作用,从而可能改变其生物可利用性和毒性效应。

2.3 作为污染物载体的角色强化

老化后的PP微塑料,其环境风险不仅源于自身,更在于其作为“载体”的能力被显著放大。表面含氧官能团的引入和粗糙多孔的结构,使得老化PP微塑料对疏水性有机污染物(如多环芳烃PAHs、多氯联苯PCBs、农药)和重金属离子(如 Pb^{2+} , Cd^{2+})的吸附容量和亲和力远高于原始塑料,研究表明其对典型持久性有机污染物的吸附量可增加数倍甚至一个数量级^[3]。此外,其独特的表面为微生物群落的附着和生长提供了理想基底,形成所谓的“塑料圈”(Plastisphere)。这个微型生态系统不仅可能包含病原菌,其代谢活动还可能进一步改变微塑料的表面性质和降解速率,甚至产生新的有毒代谢物。因此,载体角色的强化,使得PP微塑料成为一个动态的、复合的污染源,其生态风险远超单纯的塑料颗粒本身,构成了一个复杂的多重胁迫因子。

3 聚丙烯微塑料污染的控制策略

面对严峻的PP微塑料污染形势,亟需构建覆盖“源头-过程-末端”的全链条控制策略。

3.1 源头减量与替代

这是最根本、最有效的策略。通过倡导产品生态设计(Eco-design),可以提高PP制品的耐用性和可回收性,从根本上减少一次性PP制品的使用,例如鼓励使用可重复填充的PP容器。针对无法避免的一次性应用场景,研

发能在特定条件下(如工业堆肥)快速、完全降解为CO₂和H₂O的生物基材料(如聚乳酸PLA、聚羟基脂肪酸酯PHA)是重要的替代方向,但必须警惕“伪降解”材料(如添加促氧化剂的OXO-degradable塑料),它们只是加速了塑料的碎裂,反而加剧了微塑料污染。此外,强有力的政策法规驱动不可或缺,通过“限塑令”、“禁塑令”等行政手段,以及生产者责任延伸制(EPR),可以从制度层面约束PP的过度生产和消费,引导社会形成绿色低碳的生活方式。

3.2 过程阻断:抑制微塑料生成

针对已在使用或废弃但尚未进入环境的PP,可通过材料改性延缓其降解和碎裂。在PP生产过程中,复配使用受阻胺光稳定剂(HALS)、紫外线吸收剂(UVA)和抗氧化剂,构建协同防护网络,能够有效捕获自由基、吸收或屏蔽UV辐射,从而大幅延长PP制品的使用寿命,推迟微塑料的生成时间^[4]。同时,通过添加弹性体、纳米填料(如纳米CaCO₃、蒙脱土)或采用共混、共聚等方法对PP进行增强增韧改性,可以提高其抗冲击性能和韧性,使其更能抵抗物理磨损,减少因机械应力导致的碎片化,从材料性能层面构筑一道防止微塑料产生的屏障。

3.3 末端治理:回收与环境修复

对于已经进入环境或废弃物管理系统的PP,需采取积极措施进行末端治理。首要任务是完善垃圾分类收集体系,特别是提升针对PP的自动化分拣技术(如近红外光谱识别),并发展先进的物理回收(如深度清洗、熔融造粒)和化学回收(如热解、催化裂解)技术,将废弃PP高效转化为再生资源或燃料,实现闭环循环,从源头上减少环境泄漏。对于已经存在于环境介质中的微塑料,可以在污水处理厂(WWTs)的末端增加高效过滤单元(如膜生物反应器MBR、砂滤、活性炭吸附),此举

可截留高达90%以上的微塑料,是目前最可行的工程控制措施。而对于已存在于开放水体或土壤中的微塑料,可探索基于磁性分离、泡沫浮选或生物絮凝等原理的原位/异位修复技术,但这些技术大多仍处于实验室研究阶段,其成本效益和规模化应用潜力仍是未来需要攻克的关键难题。

4 结语

聚丙烯在环境中的降解是一个由光氧化、热氧化、机械磨损和潜在生物作用共同驱动的复杂过程,其结果是源源不断地向环境释放具有多样化形貌、动态化表面性质和强化载体功能的微塑料。这些微塑料构成了一个隐蔽而持久的复合污染源,对生态系统构成深远威胁。应对这一挑战,不能依赖单一手段,而必须采取系统性思维,构建“源头预防—过程阻断—末端治理”三位一体的综合防控体系。未来的研究需在深化机理认知、填补风险评估空白、突破关键技术瓶颈和推动政策落地等方面持续发力。唯有如此,才能有效遏制聚丙烯微塑料污染的蔓延,守护地球生态环境的健康与安全。

参考文献

- [1]董颖涛,李文涛,焦延昊,等.聚丙烯和沙柳共热解特征和多环芳烃生成规律研究[J].洁净煤技术,2025,31(S1):159-169.
- [2]张云霄,张佳瑞,蔡英健,等.多物理场下薄膜电容器用聚丙烯材料劣化及诊断方法研究进展[J].电工技术学报,2025,40(15):4905-4926.
- [3]荆鑫鑫,陈高,王宁,等.聚丙烯塑料在人工湿地中的降解及其对微生物群落结构的影响[J].湿地科学,2024,22(3):428-436.
- [4]张弓.聚丙烯酰胺溶液配制及输送过程中的降解研究[J].山东化工,2024,53(10):44-47,51.