

生物降解材料聚乳酸的发展现状

邓海英 林杰生 孔 博 梁雅玲 谢煌培

(广东中湛融合科技研究有限公司, 广东 潮州 521011)

摘 要:近年来生物降解材料备受关注, 国内聚乳酸发展迅速, 主要应用于医药、纤维纺织、日常塑料制品等领域, 重点介绍了近年来国内聚乳酸技术进展和各企业的生产情况, 分析了未来发展趋势, 指出聚乳酸纤维是聚乳酸的蓝海市场。

关键词:聚乳酸; 生物降解; 合成技术; 应用领域; 市场容量; 发展趋势

1 前言

随着塑料的广泛应用, 方便了人们的生活, 却也带来了大量的资源浪费和环境污染。据统计, 目前全球每年废弃塑料制品总量达 1 亿多万吨, 而中国每年废弃量超过 600 多万吨。

可生物降解材料能被自然界中的微生物分解生成二氧化碳和水, 并且可以用作植物堆肥, 作为塑料的替代品成为近年来研究的热点。目前商业化的几种可降解材料如表 1 所示。

表 1 目前商业化的几种可生物降解材料

成分来源	类型	代表产品	制造方法
来源于生物质材料	聚酯类高分子材料	PLA	植物淀粉发酵成乳酸, 再聚合成聚乳酸
	聚羟基脂肪酸酯材料	PHA	将碳源直接发酵和提纯制得, 只能在细胞内合成
来源于石化材料	聚酯类高分子材料	PBS	由丁二酸和丁二醇聚合制成
	部分脂肪族和芳香族聚酯类高分子	PBAT	由丁二醇、己二酸和对苯二酸聚合制得
		PCL	由己内酸聚合制得

PHA 只能在细胞内合成, 成本太高; PBS 合成分子量大, 熔体流动速率高, 不易加工; PCL 因熔点过低, 耐热性差, 限制了使用范围。因此, 现国内成规模生产仅 PLA 和 PBAT。

PLA 原料取于玉米、甘蔗、甜菜等农作物, 生产过程无污染, 产品经生物降解转化为二氧化碳和水, 实现了再生资源的利用与转化, 成为近年来发展最快的生物降解材料之一。

2 聚乳酸的应用领域

2.1 医药领域的应用

PLA 具有很好的生物相容性和吸收性, 对人体无刺激性、无毒副作用, 因此被广泛地应用于医药领域, 早在 20 世纪 70 年代人们就开始研究 PLA 在医药领域

的应用, 发展至今已被广泛应用于缝合线、外科矫形材料、药物控释载体、骨科固定材料等^[1-2], 被认为医药领域中应用最广泛和最有前景的高分子材料。

2.2 纺织领域的应用

PLA 透气性高, 具有与人体肌肤相近的弱酸性, 物理性能介于涤纶和棉纶之间, 是很好的纺织纤维材料。PLA 纤维主要用于服装面料、里料、填充材料、装饰材料等^[3-4]。PLA 织物面料手感、悬垂性好, 抗紫外线且具有较低的可燃性和优良的加工性能, 适用于各种时装、体育用品和卫生用品。体育用品企业特步将 PLA 用于 T 恤和风衣上。

2.3 日常塑料制品的应用

PLA 材料具有光洁的表面和高透明度, 较高的力学性能和耐热性能, 可以通过加工制取各种塑料制品, 用于快递包装、塑料袋、餐盒、一次性餐具、一次性吸管等。通过发泡技术, 还可以作软填充材料^[4]。PLA 由于延展性、阻隔性和耐热性较差, 限制了应用, 常通过共混改性、共聚改性和纳米复合等对 PLA 性能进行了调控^[5]。

2.4 其他工业方面的应用

PLA 还可加工成农用地膜、汽车的内饰和配件、建筑用绳索、农药化肥缓释材料、3D 打印材料等。汽车制造商丰田公司, 正在研究将 PLA 和其他可生物降解塑料应用于未来轿车。

3 聚乳酸的合成技术

PLA 生产工艺包括直接缩聚法(一步法)和丙交酯开环聚合法(两步法)。

一步法以乳酸为原料直接聚合, 该方法工艺简单, 转化率高, 成本低, 但因为生成的副产物水没有有效的分离分法, 得到的 PLA 分子量偏低, 分子量分布宽, 力学性能差。

两步法是先将乳酸环化成丙交酯，然后再开环聚合获得高分子量 PLA（图 1），该方法获得的 PLA 化学结构可控，力学性能好，是目前工业生产的主流方法。但该方法涉及丙交酯的制备和纯化，工艺复杂、冗长，导致成本较高。

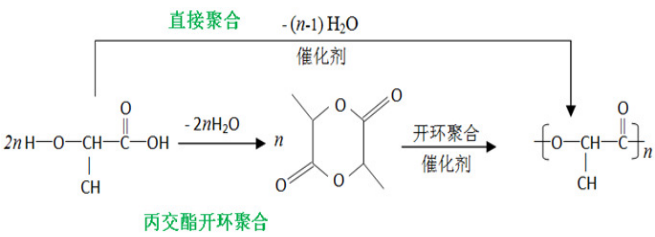


图 1 PLA 聚合路线

丙交酯的合成与纯化是整个产业链的难点。丙交酯合成过程需要在高温、负压及催化的条件下进行，反应条件苛刻且难以控制，技术难点主要有以下几个方面^[6]：

3.1 反应设备要求高

丙交酯合成过程需要高温低压，过程中会产生高浓度乳酸，体系酸性大，因此，在材质上要求耐高温、耐酸和不易老化。反应设备多，接口也多，系统的密封难度大，需要对多种设备配套进行精细设计。

3.2 反应体系黏度大

在缩聚和解聚过程中，寡聚乳酸体系黏度会逐渐增大，阻碍生成物的挥发，抑制反应的正向进行。同时，残留在反应釜底难以排出，堵塞管道，易导致连续化生产失败。

3.3 综合收率低

丙交酯反应难以控制，纯化难度高。在缩聚反应中难以将寡聚体控制在 5-10 个乳酸，各环节中单体、低聚物和高聚物沸点不一难以回流利用，反应物不能及时排出体系抑制了正向反应，这些都会降低收率。丙交酯的纯度直接影响合成 PLA 的分子量，只有高光学纯度的丙交酯才可以控制分子量及微观结构，而合成的粗丙交酯中含水、乳酸、乳酸低聚物等杂质，需要反复提纯，也导致了收率低。

之前掌握丙交酯合成技术的主要有美国的 Nature Works 和荷兰的 Total Corbion，Nature Works 不对外销售丙交酯，Total Corbion 自 2019 年起也开始逐渐停止对外销售。近年来，国内丙交酯技术取得较快的进展，但普遍存在产率低、成本高、光学纯度低等问题^[6]。目前国内掌握丙交酯合成技术的有海正生物、丰原生

物、金丹科技和中粮生物。除此之外，万华化学 2021 年公布丙交酯的合成已推进到了中试阶段。

表 2 PLA 主要供应商的主要合成路线

企业名称	合成方法	PLA 合成路线
Nature Works	两步法	玉米→淀粉→葡萄糖→乳酸→丙交酯→PLA
Total Corbion	两步法	蔗糖→乳酸→丙交酯→PLA
海正生物	两步法	玉米→淀粉→葡萄糖→乳酸→丙交酯→PLA
丰原生	两步法	葡萄糖→乳酸→丙交酯→PLA
中粮生物	两步法	玉米→淀粉→葡萄糖→乳酸→丙交酯→PLA
金丹科技	两步法	葡萄糖→乳酸→丙交酯
同杰良	一步法	乳酸→PLA
光华伟业	化学回收	PLA→PLA 熔体→PLA 低聚物→粗丙交酯→纯丙交酯
万华化学	两步法	乳酸→丙交酯（中试阶段）

4 国内外发展现状

目前全球 PLA 年产能约 56.5 万 t，国内产能约 25 万 t。我国 PLA 的研究起步较晚，近几年才突破技术限制掌握了丙交酯的合成技术。

Nature Works 是由美国食品公司 Cargill 和 Dow 合资成立，PLA 年产能 15 万 t。2021 年公司宣布在泰国新建年产 7.5 万 t 的乳酸、丙交酯和聚合物一体化生产基地，并计划于 2022 年开始建设。

Total Corbion 是由法国 Total Energies 与荷兰 Corbion 合资成立，在泰国生产基地年产能达 7.5 万 t。2021 年公司宣布在法国新建年产 10 万 t 的工厂已进入前期工程设计阶段，计划 2024 年投入运营。

海正生物，2005 年底正式投产第一条年产 5000t 的 PLA 生产线，2021 年产能达 4 万 t。另有 2 万 t 的生产线正在试车，预计 2023 年投产。2022 年其旗下子公司海创达年产 15 万 t 项目开工建设。

此外，金丹科技、万华化学、科院生物、普立思陆续投建了 PLA 生产线。

表 3 PLA 现有产能及投建产能一览表

企业名称	所属地区	现有产能 (万 t/a)	在建产能 (万 t/a)	拟建产能 (万 t/a)	合计 (万 t/a)
Nature Works	美国	15	7.5	暂无	22.5
Total Corbion	荷兰	7.5	10	暂无	17.5
Synbra	荷兰	5	暂无	暂无	5
Teijin	日本	1	暂无	暂无	1
Hycail	芬兰	0.5	暂无	暂无	0.5

其他	—	2.5	—	—	2.5
国外产能合计		31.5	17.5	暂无	49
海正生物	台州	4	17	暂无	21
丰原生物	蚌埠	10	40	150	200
中粮生物	长春	3	3	暂无	6
金丹科技	郸城	暂无	10	暂无	10
同杰良	马鞍山	1	10(一期)	10(二期)	21
光华伟业	深圳	1	暂无	暂无	1
万华化学	眉山	暂无	7.5	暂无	7.5
金发科技	珠海	暂无	3	暂无	3
科院生物	九江	1	4(一期)	12(二期)	15
普立思	芜湖	暂无	5(一期)	30(二期)	35
龙都天仁	安庆	0.6	5	暂无	5.6
浙江友诚	崇左 / 宁波	暂无	暂无	50	50
允友成	宿迁	1	暂无	暂无	1
扬州惠通	扬州	暂无	3.5(一期)	7(二期)	10.5
宸泰科技	长春	1	暂无	暂无	1
其他	—	2.4	—	—	2.4
国内产能共计		25	108	259.0	392
全球产能共计		56.5	125.5	259	441

数据来源：国家发改委，环评报告，财信证券、山西证券。

5 聚乳酸发展趋势

PLA 原料来源于植物，一定程度上缓解了“石油危机”，产品可进行生物降解，有效地解决了传统塑料带来的“白色污染”问题，推进了构建清洁、安全、高效的能源体系。

5.1 政策促进行业发展

2020 年国家发改委发布了《关于进一步加强塑料污染治理的意见》，制定了国内禁塑时间表，鼓励研发推广绿色塑料制品及替代产品，加大可降解材料关键核心技术攻关和成果转化。

2021 年中国纺织工业联合会发布了《纺织行业“十四五”发展纲要》，要求“十四五”期间生物可降解和绿色纤维产量年均增长 10% 以上。

国家对传统塑料的限用，为 PLA 产业带来了巨大机遇和消费空间。

5.2 未来市场容量分析

随着技术的突破，我国 PLA 产业进入了快速发展阶段。目前规模化生产的生解降解材料 PLA 和 PBAT 在力学方面各有优势，PLA 的强度和硬度高，PBAT 延展性优良，这使它们在应用领域有所区别。预计至

2025 年，PLA 在快递包装、一次性餐具（吸管）、一次性塑料袋、农业地膜和纺织纤维等 5 个行业中的占比及用量如下表所示（表 4）。

表 4 预计 2025 年 PLA 市场容量

行业	总用量 (万 t/a)	可降解 渗透率	PLA 占比	PBAT 占比	PLA 市场容 量 (万 t/a)
快递包装	257.19	53%	20%	80%	27.26
一次性餐具 (吸管)	244.87	30%	80%	20%	58.77
一次性塑料袋	827.53	30%	20%	80%	52.35
农业地膜	153.42	30%	5%	95%	2.30
纺织纤维	2220.59	1%	100%	0	22.21
共计					162.8

数据来源：国家发改委，环评报告，纺织行业协会，财信证券。

乐观估计至 2025 年 PLA 的用量达 170 万 t。从表 3 来看，据国内已公布的 PLA 在建产能约 108 万 t/a，拟建产能约 259 万 t/a，至 2025 年预计总产能达 283 万 t/a。在 5-10 年内，国内产能预计在 400 万 t/a 以上。由此可见，短期内 PLA 的产能高于市场需求，增长空间有限。

表 5-2 国内 PLA 纤维生产情况

企业	PLA 纤维生产情况
丰原福泰来	2019 年在安徽蚌埠投建年产 3 万 t PLA 维纤
同杰良	2021 年 9 月 1 万 t PLA 短纤（复合纤维）专用生产线试车成功，2021 年在山东同邦新材料产业园投建年产 10 万 t PLA 纤维生产线
普利莱	在河南南乐县成立了河南龙都生物，2 万 t/a PLA 纤维项目于 2014 年 7 月试车成功，主要使用进口 PLA 切片
恒天长江	从 2007 年开始建设万吨级 PLA 熔体直纺项目

参考文献：

- [1] 刘建伟, 赵强, 万昌秀. 医用聚乳酸体内降解机理及应用研究进展 [J]. 航天医学与医学工程, 2001, 14(4): 5.
- [2] 樊国栋, 张春梅. 聚乳酸在医学领域应用研究进展 [J]. 科技导报, 2010(19): 5.
- [3] 侯爱芹, 周民革. 聚乳酸纤维及其纺织品的染整加工 [J]. 纺织学报, 2009(9): 6.
- [4] 张玉霞, 刘伟. 聚乳酸的性能及其加工技术 [J]. 塑料包装, 2010, 20(003): 50-60.
- [5] 黄晓兰, 李彩玲, 刘幸琪等. 绿色可降解生物高分子聚乳酸改性及应用研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(7): 5.
- [6] 佟毅, 李义, 刘勇等. 丙交酯产业现状及关键过程技术难点 [J]. 当代化工, 2020(9): 6.