

我国生物可降解材料聚乳酸产业发展现状

田 宁¹ 阎立军² 牟建平¹ 潘 磊¹

(1. 克拉玛依市先进能源技术创新有限公司, 新疆 克拉玛依 834000)

(2. 克拉玛依市先进科技联合研究院, 新疆 克拉玛依 834000)

摘 要: PLA 是主流可降解塑料产品之一。聚乳酸是以乳酸为主要原料聚合而成的聚合物, 目前是全球范围内产业化最成熟、产量最大、应用最广泛的生物可降解塑料。本文简要介绍了聚乳酸的市场现状何下游应用, 并对聚乳酸的合成技术工艺进行了综述。

关键词: 聚乳酸; 可降解材料; 市场应用

由于塑料的耐腐蚀性较好, 不易在自然环境中分解, 面对日益严重的白色污染问题, 迫切需要一种能替代现行塑料性能, 又不造成白色污染的塑料替代品, 因此生物可降解塑料应运而生。生物可降解塑料是指各项性能在储存期内满足使用要求, 而使用后可在自然环境条件下降解成对环境无害物质的一类塑料, 被认为是解决塑料污染问题的有效途径之一。我国生物可降解塑料尚处于产业化的初期, 目前市场上可降解塑料产品种类繁多, 产品性能、产能规模也有较大差异。

1 聚乳酸

聚乳酸 (Polylactic Acid), 简称 PLA, 化学式为 $C_3H_6O_3$, 是一种典型的可生物降解高分子材料, 具有“绿色塑料”之称。其合成原料乳酸可由玉米、木薯等高糖、高淀粉的农副产品制得, 来源充分且可再生; 最终产品经过使用、被废弃之后, 在约半年的较短时间内、无需人工干预的自然条件下可自动断链降解为较小分子, 完全降解的终产物为水和二氧化碳, 可以通过植物光合作用实现自然循环。因此聚乳酸是解决“白色污染”和资源短缺等全球性问题的有效方法。聚乳酸物化性质如下: 密度 1.20–1.30 kg/L; 熔点 155–185℃; 弯曲模量 100–150 MPa; 拉伸强度 40–60 MPa; 断裂伸长率 4–10%; 弹性模量 3000–4000 MPa; 特性粘度 IV 为 0.2–8 dL/g; 玻璃化转变温度 60–65℃; 传热系数 0.025 λ (w/m·k); 弯曲模量 100–150 MPa; Izod 冲击强度 (无缺口) 150–300 J/m; Izod 冲击强度 (有缺口) 20–60 J/m。

2 国内外技术研究现状

聚乳酸是以淀粉质为原料发酵形成乳酸, 生产出聚乳酸。生产方法可分为以乳酸单体直接脱水缩聚的直接缩聚法 (一步法), 以及先将乳酸脱水生成丙交酯、再开环聚合制得聚乳酸的开环聚合法 (二步法)。

2.1 直接缩聚法

直接缩聚法是将乳酸单体在脱水剂和催化剂的作用下, 直接进行聚合。过程中乳酸分子中的羟基和羧基受热脱水, 直接缩聚合成低聚物。加入催化剂, 继续升温, 低聚物聚合成更高相对分子量的聚乳酸。该工艺技术简单、单体转化率较高, 不需要经过中间体的纯化, 因而

成本较低。但问题是产物的分子量及其分布难以控制, 不易得到高分子量的聚合物。

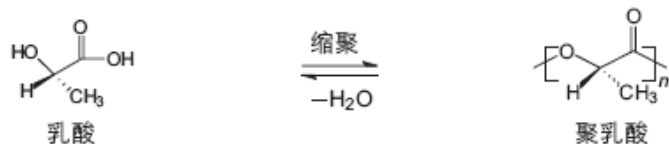


图 1 直接缩聚法

2.1.1 熔融聚合法

乳酸在催化剂作用下缩聚反应直接合成聚乳酸的方法称为熔融聚合法。它是本体聚合反应, 要在聚合物熔点温度以上进行, 反应时不采用其他物质。熔融聚合法工艺成本低、成品率高, 不需要分离物质就能得到较纯的产物。但是产物分子量不高, 由于小分子难以析出, 并且体系黏度随着反应进行也越来越大, 对反应都是不利的。另外, 温度影响分子量的大小。任杰等^[1]采用直接熔融法在惰性气体保护下制备高分子量聚乳酸。余木火等^[2]采用熔融聚合法来生产高分子聚乳酸, 它以二元酸、乳酸为原料, 合成两端均为羧基的预聚物, 之后在一定温度和压力下再加入相应比例的环氧树脂, 最终制备出分子量为 22 万的聚乳酸。

2.1.2 溶液聚合法

溶液聚合法是指分子间利用热量和乳酸分子活性, 发生脱水缩合反应, 从而合成聚乳酸。此法因采取能与水形成共沸物的溶剂, 溶剂的选择很重要, 成本较高。催化剂的加入能减少聚合发生反应的活化能, 使反应向缩聚进行; 反应温度在 130–160℃, 增加反应时间, 有利于反应完全, 可使聚乳酸分子量增大; 但过长反应时间会加剧氧化, 从而使得到的聚乳酸分子量很低。国内各高校对此法进行了实验研究, 钟伟等直接以苯甲醚为溶剂, 使用溶液缩聚法, 在常压、180℃下回流 36h, 采用真空缩聚以及溶液回流带水的方法制得分子量为 2 万的聚乳酸。严冰等采用直接缩聚合成聚乳酸的方法, 在联苯醚溶剂中以乳酸单体为原料共沸脱水一步法直接合成聚乳酸。吴景梅等以逐步减压、逐渐升温的工艺路线, 以 L-乳酸为单体, 以十氢萘及二苯醚为溶剂, 溶液聚

合法制备聚乳酸, 通过此法得到的聚乳酸分子量较高。梁晓磊等也使用原料 L- 乳酸, 溶剂二苯醚, 采用分阶段脱水以及溶液聚合法生产聚乳酸, 并确定了最佳反应条件^[3]。

2.1.3 熔融-固相聚合法

该方法先使乳酸脱水, 合成相对分子质量较低的聚乳酸, 之后在超过玻璃化转变温度 (T_g) 但低于熔融温度的情况下聚合反应。上海氯碱化工股份有限公司以 L- 乳酸为原料, 首先进行减压并将水分脱除, 再添加催化剂缩聚生成预聚物, 待预聚物等温结晶后, 再将其粉碎固相聚合。

2.2 开环聚合法

开环聚合法是利用纯度不高的乳酸单体生成环状二聚体丙交酯, 再由丙交酯开环缩聚成聚乳酸。其中丙交酯聚合和纯化技术被称为聚乳酸中“芯片”技术。在整个开环聚合过程中至关重要, 只有纯度高的丙交酯才能用于合成分子量高、物理性能好的聚乳酸。生产流程长, 成本较高。目前聚乳酸生产主要采用丙交酯开环聚合工艺。

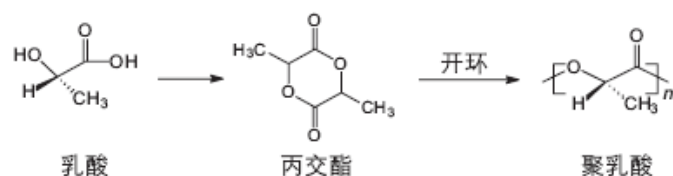


图2 开环聚合法

2.2.1 阴离子开环聚合

该方法采用的主要引发剂为烷氧基或烷基碱金属化合物。其机理是阴离子先攻击 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ 中的羰基碳, 使酰氧键断裂, 之后 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_4$ 分别进入到主链中, 最后制得聚乳酸。此反应具有活性高、可速度快等优点。但也有很多缺点, 如易发生消旋反应和难制备高分子量的聚乳酸。H.R. Kricheldorf 等以叔丁氧基钾为催化剂, 进行丙交酯聚合反应, 结果表明, 烷氧催化剂可采用亲核进攻途径插入到聚乳酸链中。袁春香等采用阴离子芳基氧化物作催化剂进行 L- 丙交酯开环聚合。结果表明, 这种阴离子芳基氧化物能在溶液中催化 L- 丙交酯进行开环聚合反应, 从而生成高分子量的聚乳酸^[4]。

2.2.2 阳离子开环聚合

该方法的机理是阳离子先与氧反应, 合成翁或氧翁离子, 之后烷氧基断裂发生开环, 生成正离子体, 并以中间体为中心, 之后阳离子再发生开环聚合, 这样就增加了分子链。D.Bourissou 等在室温下对乳酸进行阳离子开环聚合反应, 此反应使用三氟甲基磺酸和异丙醇分别作引发剂及催化剂, 最后制得聚乳酸的分子量可大于 2 万。

2.2.3 配位开环聚合

配位开环是目前国内外应用最多的一种方法, 可以生成高分子量、高强度的聚乳酸。黎颖欣等在 130℃ 温

度下使用催化剂和引发剂, 对 D,L- 丙交酯开环聚合反应, 得到的聚乳酸不仅有很强亲水性能, 而且相对转化率很高。陈连喜等在四苯基锡、 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 以及乙酸锡等复合催化剂作用下进行 D,L- 丙交酯的开环聚合反应, 制得聚乳酸的分子量高达 41 万。另外沈贤德等使用 $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 与 ZnO 两种催化剂进行开环聚合反应, 加工出的聚乳酸分子量达到 30 万^[5]。

2.3 反应挤出制备高分子量聚乳酸

用间歇式搅拌反应器和双螺杆挤出机组合, 进行连续的熔融聚合实验, 可获得由乳酸通过连续熔融缩聚制得的分子量达 150000 的聚乳酸。利用双螺杆挤出机将低摩尔质量的乳酸预聚物在挤出机上进一步缩聚, 制备出较高摩尔质量的聚乳酸。在反应温度为 150℃、催化剂用量为 0.5%、螺杆转速为 75r/min 时可通过双螺杆反应挤出缩聚法快速有效地提高聚乳酸的摩尔质量, 具有工艺简单, 反应速度快, 生产效率高, 能耗低, 可连续化生产等, 但该方法的生产工艺较难把控, 不同反应条件下制备出的聚乳酸分子量差距很大。

3 国内外市场情况

2019 年, 全球聚乳酸产能约 27.13 万 t, 2020 年, 产能增长至 39.48 万 t。欧洲和北美是聚乳酸最大的市场, 亚太地区是增长最快的市场之一。日本、印度、中国和泰国对聚乳酸的需求还会持续增长, 推动聚乳酸在亚太市场的增长。2019 年, 聚乳酸全球市场出现供不应求的状态, 价格上涨超过 60%, 零售价甚至超过 3.5 万元/t。随着全球全面禁塑的趋势发展, 聚乳酸市场将进一步放大, 在全球潜在的市场规模及其带动的上下游产业预计可达到万亿级别。

3.1 国外市场现状

目前, 美国 Nature Works 是全球最大的聚乳酸生产企业, 2020 年拥有聚乳酸年产能 15 万 t, 约占全球总产能的 41%, 其次是荷兰 Total Corbion 公司, 现有年产能 7.5 万 t, 产能占比约 19%。

3.2 国内市场现状

表1 国内市场现状

公司名称	地区	产能 (万 t/a)	建设状态
海正生物材料	浙江	6.5	建成
允友成生物环保材料	江苏	5	建成
龙都天仁生物材料	河南	5	建成
深圳光华伟业	广州	3	建成
吉林中粮	吉林	3	建成
永乐生物工程	河南	2	建成
恒天长江生物	江苏	2	建成
南通九鼎生物工程	江苏	2	建成
南益生物科技	浙江	2	建成
九江科院生物新材料	江西	1.1	建成
同杰良生物材料	上海	1.1	建成

丰原集团	安徽	100	分三期建设 (2019-2021)
浙江友诚控股集团	浙江	50	在建
山东同邦新材料	山东	20	分三期建设 (2022-2023)
山东泓达生物	山东	16	分三期建设(聚乙醇酸、聚乳酸等)

国内聚乳酸塑料产业还处于发展初级阶段,已建并投产的生产线不多,且规模较小,主要生产企业包括吉林中粮、海正生物等,众多企业宣布投建聚乳酸产能。安徽丰原集团在安徽固镇和内蒙古通辽分别规划百万吨级聚乳酸项目;2019年10月,山东同邦新材料20万t/a聚乳酸项目开展前期工作;2019年11月,浙江友诚控股集团50万t/a聚乳酸项目落地广西崇左;此外,山东泓达生物、东部湾(上海)生物科技、大宗集团等均宣布聚乳酸项目建设计划。

国内多数企业产能还处于在建状态,一部分需求靠进口满足。在“禁塑令”推动下,2019年我国对外进口聚乳酸数量同比增长53.6%,达2.45万t;2020年进口量也在2.5万t以上。在进口价格方面,根据进口金额和进口数量的比值分析,2017-2019年,我国聚乳酸的进口单价较高,在4万元/t以上,2020年的进口价格有所下降,约3.13万元/t。

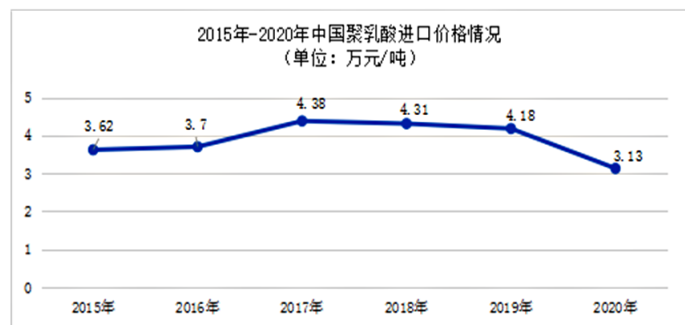


图3 2015-2020年中国聚乳酸进口价格情况

下游市场方面,包装行业是聚乳酸最大的应用市场,2018年包装材料在聚乳酸应用领域占据36.6%份额,广泛用于一次性餐具及短保质期食品的包装。2019年塑料薄膜产量为1594.62万t,如替代5%,需求量将达到80万t,全球尤其是欧盟和中国从2020年开始逐步实施禁塑令,包装市场潜在需求巨大。

纺织业是另一个重要的应用领域。2019年我国化纤的产量已经达到5437万t,假设聚乳酸纤维取代涤纶的1%,就有50万t,如取代5%就将达到270万t。

聚乳酸在医用领域可用于制造在体内6个月到2年内完全分解的医疗植入物。一次性医疗材料中不宜回收利用的部分,预计其需求量达30万t;人造骨骼、人造皮肤、手术骨钉、手术缝合线等,预计其需求量达5-10万t。

在农用地膜方面,中国可覆盖地膜的面积为5亿多亩,加上育苗钵、农副产品保鲜材料等预计需求量将达

到100万t。目前国内已开始大力实施沙漠治理、荒山植树种草、城市规划以及各类护坡、固土工程等,一次性塑料制品的使用量将大增,对聚乳酸降解塑料也是一个良好机遇。

聚乳酸在电子行业的工业渗透率相对较低,这主要归因于其加工性能和稳定性问题,应用主要局限于开发聚乳酸光盘以及可生物降解的SD卡。

4 结语

当前我国各级政府关于一次性不可降解塑料的禁止、限制政策及可降解塑料的推广政策的力度,市场反馈出对可降解塑料较为旺盛的需求。国内产能尚不能满足各方面需求,可降解塑料市场在短期内将可能维持较高的价格,产业也将保持较高的利润水平。随着可降解塑料产品改性技术的逐渐成熟,竞争加剧。从技术成熟度、产品原料保障、成本竞争力几方面综合来看,聚乳酸产能扩张速度较快。未来技术快速进步,会迅速占领市场。从长远来看,聚乳酸产业发展还是面临一些不确定性。一是关键技术丙交酯的提纯是限制技术发展的最大因素,研发高效低成本的乳酸制备方法、拓展聚乳酸合成方法的研究,降低合成成本、研究生产不同用途,优良生物相容性的聚乳酸共聚物是未来技术发展的主要方向。随着研究的深入,很多难点将被攻克,聚乳酸会应用到越来越多的产品上,将会逐渐替代不可降解材料。二是从产业整体的竞争力来看,目前可降解塑料成本远高于传统的聚丙烯、聚乙烯,当前靠政策驱动的市场可持续性存在一定风险,产品推广、应用前景最终取决于产业降本提效的空间。三是当前多数可降解塑料的降解性是基于工业堆肥集中处理或特定的温度、湿度、菌类等条件,而实际在可降解塑料使用后,最终是否能有效地收集并满足降解的环境条件还有待验证。

参考文献:

- [1] 任杰,王秦峰,等.一种乳酸直接缩聚制备聚乳酸的聚合反应装置:中国,CN2641046[P].2004-09-15.
- [2] 余木火,马海艳,滕翠青,韩克青.一种高分子量聚乳酸的制备方法:中国,CN1757659[P].2006-04-12.
- [3] 冯刚,王华峰,张朝阁,江平.聚乳酸的合成技术及其国内外应用分析[J].工程塑料应用,2016,44(11):131-135.
- [4] 梁博.聚乳酸的合成方法[J].中国组织工程研究与临床康复,2009,73(25):4916-4918.
- [5] 师媛媛,刘毅,李娜.聚乳酸研究和产业发展情况及面临的主要问题探讨[J].河南化工,2016,33(10):10-13.

作者简介:

田宁(1992-),女,汉族,新疆克拉玛依人,助理工程师,主要从事生物基化工产业战略技术研究工作。

研究项目:

本论文研究内容受到新疆维吾尔自治区克拉玛依市科学技术局创新环境建设计划(软科学)项目《克拉玛依市发展生物基可降解材料聚乳酸的前景研究》项目编号:2020HJRKX0019的支持。