## 我国聚乳酸产业发展现状与对策研究

## 王正祥

(天津科技大学化工与材料学院, 天津 300457)

摘要:聚乳酸作为典型的碳中和、可再生、生物全降解高分子材料,正逐步发展成为国民经济和社会发展所必需的基础性大宗原材料。聚乳酸材料产业链涵盖乳酸单体的生物制造,乳酸单体的化学聚合,聚乳酸改性、加工、成型与产品制造,聚乳酸材料质量体系与环境释放管理等,是集生物发酵工业、化学化工工业、高分子材料工业、现代管理等技术成就于一体的新型产业。本文立足国情实际和产业需求,在比较分析国内外聚乳酸材料技术研究与产业现状的基础上,着重对我国聚乳酸材料产业发展中原料供给多样性与安全平衡、生产工艺技术与装备、产业链产品多样性与重点发展方向、质量控制体系与环境释放管理评价体系、政策引导与扶持等方面存在的问题与对策进行分析研究。相关内容可为聚乳酸的技术攻关、应用拓展、产业发展提供基础性和启发性参考。

关键词: 聚乳酸; 单体制造; 化学合成; 材料改性与加工; 产业发展; 核心技术

中图分类号: T-19 文献标识码: A

# China's Polylactic Acid Industry: Current Status and Development Strategies

## Wang Zhengxiang

(College of Chemical Engineering and Materials Science, Tianjin University of Science & Technology, Tianjin 300457, China)

Abstract: Polylactic acid, a typical carbon-neutral, renewable, and biodegradable polymer, has been gradually developing as a kind of fundamental bulk raw material required for national economic and social development. The industrial chain of polylactic acid materials is composed of bio-manufacturing of lactic acid monomer; chemical polymerization of lactic acid monomer; modification, processing, and molding of lactic acid; product manufacturing; quality control and environmental release management of lactic acid materials. It is a new industry section collected with the latest technical achievements in bio-fermentation industry, chemical industry, polymer material industry, and modern management. Based on a comparative analysis of the status quo of technology research and industry development of polylactic acid materials in China and abroad, following aspects focusing on the problems and countermeasures in the development of China's polylactic acid material industry were discussed and proposed: the diversity and safety balance of raw materials supply, manufacturing technology and equipment, product diversity and key development areas of the industrial chain, quality control system and environmental release management and evaluation system, policy support and guidance. This study can provide references for polylactic acid technique evolution, application expansion, and industrial development.

**Keywords:** polylactic acid; monomer production; chemical synthesis; material modification and processing; industry development; core technologies

收稿日期: 2021-08-31; 修回日期: 2021-09-29

通讯作者: 王正祥, 天津科技大学化工与材料学院教授, 研究方向为微生物遗传育种理论与方法、材料单体的绿色生物制造、工业酶制剂

与工业应用; E-mail: zxwang0519@tust.edu.cn

**资助项目:** 天津市杰出人才计划项目(JC20200309) **本刊网址:** www.engineering.org.cn/ch/journal/sscae

## 一、前言

塑料的发明与应用极大改变了人类的生产生活方式。1950—2015年,世界共生产了约7.8×10° t 塑料制品,其中的9%得到回收利用,12%通过焚烧去除,79%成为垃圾废弃物;若不采取有效措施,预计到2050年世界塑料废弃物可达1.2×10¹0 t [1]。地球上没有可完全降解塑料的生物体系,废弃塑料制品在自然环境中需要数十年以上的时间才能逐步崩解形成微塑化颗粒[2,3]。废弃塑料制品及其微塑化颗粒已对环境造成极大破坏,大面积的污染严重威胁着农作物的耕作、野生动物与人类的健康安全。为此,全面治理"白色污染"已成为全球共识,世界各国积极推动实施限塑、禁塑等强制性法律法规,着力开发和使用生物可降解塑料等替代品。

我国是世界最大的塑料制品生产国和消费国, 年消费塑料制品约为 1.3×10<sup>8</sup> t [4], 其中的 12% 成 为"白色污染"释放入环境,对国家生态安全和绿 色可持续发展构成威胁。为此,近年来国家层面高 度关注并出台政策,明确要求:积极应对塑料污染, 有序禁止或限制部分塑料制品的生产、销售和使用, 积极推广可循环易回收可降解的替代产品;全面实施秸秆综合利用和农膜、农药包装物回收行动,加强可降解农膜研发推广。

聚乳酸材料在"白色污染"治理方面不可或缺, 是引领生物可降解材料工业发展、拓展相关应用领 域的核心要素;涵盖我国经济与社会的众多领域 (见图1),以制造业中的应用最为突出,至少涉及 其中的25个门类及其细分领域。例如,快递、包装、 一次性餐具、个人护理、城市卫生与环境维护、农 林生产资料与农用器具等方面大量使用塑料制品, 因辐射地域的高度分散性而成为我国"白色污染" 综合治理中的优先方向;每年释放的塑料制品市场 份额超过 7×10<sup>6</sup> t [5], 是生物全降解聚乳酸材料的 首要应用对象。此外,聚乳酸材料在纺织服装、体 育用品、儿童玩具/用具、日用品、医疗/医用材料、 建筑装饰、科研教学等领域存在大量需求,在化肥 与农药缓释、机械部件现场制造、药物与疫苗封装、 现代种植与养殖等新兴应用领域正在引导新的技术 变革。因此,全面理解聚乳酸产业链技术现状,克 服国内聚乳酸产业链中存在的技术壁垒以贯通全产 业链, 合理有序实施产业链的提前布局, 对我国聚 乳酸产业高质量发展意义重大。



注:市场规模数据依据文献、专业产业报告、学术报告等进行概算或预估:所涉及的国民经济领域,依据国民经济行业分类 (GB/T 4754—2017)进行整理。

## 二、聚乳酸材料产业发展现状

聚乳酸产业链集生物发酵、化学、化工、高分子材料等技术成就于一体,在发展初始阶段具有高度垄断性,体现为技术门槛高、技术集成度高、多学科深度交叉融合。①乳酸单体的生物制备,以农业产出为主要原料,通过生物发酵转化为乳酸单体,过程涉及原料预处理、生物发酵生产乳酸单体、乳酸单体纯化精制、副产物/废弃物综合处理等;②丙交酯和聚乳酸化学制备,乳酸单体经过化学聚合生产高分子量的聚乳酸,主要有一步法(乳酸单体直接化学聚合生产聚乳酸)、两步法(乳酸单体先缩聚形成丙交酯再开环聚合生产聚乳酸);③聚乳酸应用产品开发,以聚乳酸、改性聚乳酸、与其他材料复配的复合材料为基础,根据不同应用目的开发终端应用产品或产品应用。

聚乳酸产业发展经历了漫长的技术成熟过程。 早在1913年, 法国科学家便通过缩聚法合成了聚 乳酸,但因聚合度低而无法直接用作结构材料。 1932年,被誉为高分子化学之父的华莱士•卡罗瑟 斯发明了在有机溶剂和真空状态下的聚乳酸合成技 术。1954年,美国杜邦公司运用两步法制备出高分 子量的聚乳酸。1966年,库尔卡尼等人合成了生物 可降解的聚左旋乳酸(PLLA)缝合线,阐明了聚乳 酸具有良好的生物相容性与生物可降解性。1976年, 约尔斯等人报道了聚乳酸可广泛用作药物缓释体系 载体的研究。1987年,伦斯拉格等人以四苯基锡为 催化剂,制备出更高分子量的 PLLA,极大改善了 材料力学性能,展现了聚乳酸作为骨折内固定材料 的广阔应用前景。1987年,美国嘉吉公司开始投资 研发新的聚乳酸制造技术,发展的系列聚乳酸合成 新技术极大推动了聚乳酸工业化进程。2005年,美 国 NatureWorks 公司宣布独立开展乳酸、聚乳酸综 合业务,聚乳酸生产装置规模世界最大(年产量超 过 1.5×10<sup>5</sup> t),细分品类完整。

我国研究和开发聚乳酸材料技术,开展规模化工业化应用始于2000年左右。目前在建、扩建的生产聚合级乳酸和聚乳酸的企业有十多家,代表性的企业主要有:安徽丰原生物技术股份有限公司、上海同杰良生物材料有限公司、浙江海正生物材料股份有限公司、万华化学集团股份有限公司、吉林中粮生物材料有限公司、山东同邦新材料科技有限

公司、河南金丹乳酸科技股份有限公司、深圳光华 伟业股份有限公司、中国恒天集团有限公司;另有 数家特大型企业正在规划进入本领域。按照相关规 划,我国聚乳酸产能将从目前的1.6×10<sup>5</sup> t 提升到 2.5×10<sup>6</sup> t。

## 三、聚乳酸材料产业关键技术

## (一) 乳酸单体制造技术

制得极高光学纯度 (≥ 99.5%)、极高化学纯度 (≥ 98.0%) 的乳酸单体,是聚乳酸产业发展的关键点之一。目前,乳酸单体规模化制造的主要方法是生物发酵法,具有高效合成乳酸单体的微生物菌种是实现这一过程的核心,决定了乳酸单体生产的工艺路线与装备体系。

与现有工业化生产食品级 L- 乳酸不同, 具有 工业应用价值、应用于乳酸单体生产的优秀微生物 菌种都是经过现代微生物育种技术(特别是分子 育种技术)获得的,如代谢修饰的大肠杆菌 [6~9]、 酵母[10~13](见表 1)。乳酸单体生产菌株选育过 程包括:①从自然样本中分离而得、具有特定性状 的出发菌株, 最好具有宽底物代谢特性、耐受高浓 度底物与乳酸产物、高代谢速率、营养要求简单、 可在合成培养基中快速增殖与代谢等特点, 由此赋 予乳酸单体生产的原料多样性、发酵生产环境的简 洁性、后续菌种遗传改良的便捷性 [6,8,9]; ②通过 遗传修饰技术强化乳酸单体合成的强度和水平,消 除副产物生成途径,拓展底物利用能力,由此最大 程度地提高乳酸单体在发酵生产阶段的光学纯度、 化学纯度, 简化乳酸单体分离纯化的工艺与装备要 求 [5~8]; ③通过菌株(主要为大肠杆菌)生长繁殖、 乳酸合成的分子开关控制等技术运用,解决生产菌 种的生长繁殖与乳酸单体合成的天然矛盾, 由此创 建乳酸单体发酵生成的变温工艺技术, 极大释放发 酵生产能力 [6,8,9]; ④以耐酸性出发菌株(主要为 耐酸性酵母)为基础,通过分子育种形成非中和乳 酸单体发酵生产的新工艺新技术, 大幅度降低副产 物特别是石膏的生成量[12,13]。

乳酸单体发酵生产工艺技术主要有两套完全不同的技术体系(见表1)。①中和发酵生产体系,分为以氢氧化钙或氨水为中和剂的发酵生产体系:前者乳酸单体产率和生产效率均较高,但形成硫酸钙

副产物;后者部分牺牲乳酸单体产率并提高生产成本,形成副产物硫酸铵。现有工业化的乳酸单体生产工艺基本上采用以氢氧化钙为中和剂的发酵生产体系,国内外企业保持一致 [6~11,14]。②非中和发酵生产体系,主体采用耐酸性酵母生产菌株进行乳酸单体的生产,优点是不形成硫酸钙副产物,但乳酸单体的生产强度和生产水平均偏低,需要特殊的发酵生产装备且发酵过程能耗和辅助原料的消耗也显著加大。该技术现为个别国际企业采用,应用于L-乳酸单体的发酵生产 [15]。此外,采用特殊生产工艺(如在位萃取方法)可消除石膏或硫酸铵等副产物的形成 [16],但工业生产效率和经济效益有待进一步提升。

乳酸单体的后提取与纯化技术涉及以下工序: 菌体分离与去除、乳酸单体释放、副产物分离、乳 酸单体的精制纯化、副产物与废弃物的循环利用或 资源化利用等。其中,乳酸单体精制纯化的现代化 工艺技术通过反应精馏技术耦合来获得聚合级乳酸 单体,收得率高,单体质量高,技术与装备要求也高,是未来的重要发展方向;传统生产技术采用乳酸钙结晶、溶剂萃取、离交脱色、分子蒸馏等制得聚合级乳酸单体,收得率较高,单体质量可以接受,但流程较长且形成一定比例的副产物,为当前国内外大多数企业所采用。

#### (二) 丙交酯和聚乳酸制造技术

聚乳酸的制备技术主要有:一步法、两步法、酶法生物合成技术、从葡萄糖直接合成聚乳酸的从头生物合成法 [17~20]。国内外已经或正在实施工业化应用的聚乳酸制备技术主要是两步法。丙交酯聚合制备聚乳酸的工艺技术与工业化装置已经成熟,但高纯度丙交酯制备依然是相关技术体系的难点和关键点 [17~19]。

对于两步法的中间体丙交酯,当前具有工业化应用价值的制备技术 [17,18] 可概括为:①缩聚 –解聚法,在相对较低的温度(如 130  $\mathbb{C}$ )和高真空

表 1 乳酸单体的主要生产技术

生产技术	生产菌种与生产水平	优点	缺点	参考文献
中和发酵生产体系	生产菌种: 重组大肠杆菌 产酸水平: ≥140 g/L 生产强度: ≥4.5 g/(h·L) 底物转化率: 90%~97% (g/g)	发酵强度高 单体光学纯度和化学 纯度高 能够生产D-乳酸单体或L- 乳酸单体; 采用化学组成简单的合成 发酵培养基,减轻后提取 压力	形成硫酸钙副产物	[6~9]
	生产菌种: 重组酿酒酵母 产酸水平: 82.6~142 g/L 生产强度: 1.5~3.55 g/(L·h) 底物转化率: 82.6%~89% (g/g)	可采用铵盐法,可不形成 硫酸钙副产物 pH调节更灵敏 废弃细胞营养价值高	能耗较高,运行成本偏高 中和工艺过程控制精度要求较高 采用完全培养基,后提取难度较高 形成硫酸铵或硫酸钙副产物	[10,11]
	生产菌种:凝结芽胞杆菌 产酸水平: 150~240 g/L* 生产强度: ~3.5 g/(L·h) 底物转化率: 92.3%~95.8% (g/g)	产酸水平较高 现有装置可以满足生产 要求	仅L-乳酸可实现工业化生产 产生较高水平的低分子量有机酸 副产物 采用完全培养基,后提取难度较高 形成硫酸钙副产物	[14]
非中和发酵 生产体系	生产菌种: 重组耐酸酵母 产酸率: ~70 g/L 生产强度: 1.06~3.6 g/(h·L) 底物转化率: 70%~75% (g/g)	不形成硫酸钙副产物 菌体资源化利用方便	仅L-乳酸可实现工业化生产 采用复合发酵培养基,增加后提取 难度 生产强度相对较低,综合生产成本 无优势	[12,13,15]
	生产菌种:奶酪乳杆菌等生产方式:萃取发酵生产强度:2.58 g/(h·L)	无需中和剂 不形成硫酸钙、硫酸铵等 副产物 适用于多种菌种生产	需要使用特殊有机溶剂或有机 液体膜 设备体系复杂,投资成本高	[16]

注: \*表示由于受乳酸钙溶解度的限制,实际工业生产的乳酸发酵水平一般不超过160 g/L。

条件下催化乳酸单体缩聚成低聚乳酸,然后在更高的温度(如150~180℃)下解聚为丙交酯;虽是制备丙交酯的基本方法,但高温丙交酯异构化会增加获得高纯度丙交酯的难度,进而影响丙交酯的收得率并生成相对较高比例的消旋副产物;②气相合成法,在常压条件以及惰性气体的保护下催化汽化的乳酸单体一步合成丙交酯,丙交酯转化率约为70%~90%,消旋反应也较弱,但生产强度过低,暂不具有经济可行性;③一步液相合成法,作为丙交酯工业化制备的重要方法,在沸石类分子筛催化剂的作用下,催化乳酸溶液中两分子乳酸间的脱水缩聚而直接生成丙交酯;丙交酯转化率可达80%,光学构型保持在99%以上。上述技术的工业化实施,除需进一步设计催化剂与反应装备之外,还需相关技术特别是丙交酯纯化技术的辅助。

我国通过引进或自创,建立起了具有相当规模的聚乳酸制造生产线,技术路线即为丙交酯开环聚合技术(两步法)。近年来,国内在聚合级乳酸单体制备、丙交酯纯化等技术及相关装备研制方面取得重大进展,促进高纯度丙交酯的制备技术取得突破。关于丙交酯和聚乳酸制备用催化剂,已发展了锌类、锡类、铅类、稀土金属类、沸石类、有机胍类等催化剂 [17,18,21]。丙交酯制备的反应精馏耦合、丙交酯纯化的熔融结晶等技术与装备也为国内学者所攻克。

值得注意的是,国际聚乳酸材料核心企业完成了针对不同应用场景与用途的多个聚乳酸产品系列的工业化生产,而现有的国产聚乳酸产品还局限在PLLA,因聚合度、均一性、纯度等方面的限制导致多数产品仅能满足注塑、成膜制品等初级应用。后续随着聚合级乳酸单体(L-乳酸单体、D-乳酸单体)和高品质丙交酯中间体(L-丙交酯、D-丙交酯)的工业化实施与量产,国产聚乳酸产品系列的研发与工业化过程将显著加速。

#### (三) 聚乳酸材料改性与加工技术

聚乳酸材料改性与加工属于聚乳酸产业链的下游应用,绝大部分技术与装备已为国内企业所掌握,是我国聚乳酸产业相对成熟且具较大规模的部分。随着新型聚乳酸产品的出现、特定应用场景需求的提炼,相关技术也会不断实现新的发明突破。近期发表的一些综述性文献 [22~25] 介绍了聚乳酸材料

改性与加工技术的进展情况。

聚乳酸材料的改性方式包括共混、复合、立构等物理方式,共聚、交联、接枝、修饰等化学方式;可依据产品的应用需求属性来进一步改进聚乳酸材料的降解性、阻隔性、韧性、导电性、热塑性、生物负载性、抗菌性等;在加工方式上,基本沿用高分子材料的各种措施,如挤出、注射成型、压延、吹塑、热成型、拉伸、模压、传递模塑、熔融纺丝/微球、溶液纺丝/微球、静电纺丝、熔喷、喷雾干燥、超临界发泡、增材制造等。此外,借助固定化等技术,也可针对性地将特定酶分子或微生物细胞固定到聚乳酸材料表面或内部,由此形成具有特定生物活性或生物功能的新材料。

## 四、我国聚乳酸材料产业高质量发展策略

在我国, 聚乳酸材料产业主要从产业链末端开 始发展,逐步向产业上游推进;应用布局十分丰富, 以丙交酯到聚乳酸制备在"引进-消化-吸收"国 外先进技术的同时,逐步实现技术改进和专有装 备开发。然而,因聚合级乳酸单体、丙交酯制造 技术开发与放大的滞后,全产业链的国际依存度 依然较高并出现了"卡脖子"难题。经过不懈努力, 我国学者已经在聚合级乳酸单体(L-乳酸单体、 D- 乳酸单体)规模化制造技术方面取得突破,在 高纯度丙交酯制备与精制技术上也取得长足进步, 有望稳步实现聚乳酸全产业链技术与装备的贯通以 及高效绿色制造。针对我国聚乳酸材料产业高质量 发展课题,本文就原料供给、乳酸单体生产技术与 装备、产业链产品与重点发展方向、质量管理体系 与产业协调发展、政策引导与扶持等产业链核心问 题提出策略建议。

#### (一) 重视原料供给的多样性与安全平衡

与所有工业发酵产品一样,乳酸单体的生产原料主要来自农业产出,其中淀粉质原料是现阶段最主要的原料,百万吨以下规模的聚乳酸产业建设一般不会对粮食原料供给平衡造成显著影响。考虑到聚乳酸产业规模可能持续扩大,"不与人争粮、不与粮争地"的原则同样适用于聚乳酸产业的未来发展。需要超前谋划聚乳酸产业规模化发展后的原料供给多样性与安全平衡,赋予生产菌种原料的利用

多样性是解决此类问题的核心关键(见图2)。

甘油可作为乳酸单体生产的理想大宗原料。油脂加工行业产出的质量占比约为 10% 的甘油副产物,是未来乳酸单体规模化生产量大价廉的新原料。以甘油为原料制造乳酸单体的技术已趋于成熟,体现了我国学者的重要学术贡献 [6,8,9,26]。目前,我国甘油供给主体依赖进口,是化工行业的主要原料;以甘油作为国产乳酸单体生产原料尚不具备成本优势,但可作为未来国际市场布局的重点方向。

蔗糖不仅是乳酸单体生产的优质大宗原料,还可以为我国糖业带来新的发展机遇。由于世界糖品消费结构的深度变革,蔗糖消费量逐年下降,导致国际蔗糖价格与生产成本倒挂。可以预判,来源于甘蔗和甜菜种植业的蔗糖与糖蜜,必然会成为乳酸单体生产的另一种大宗原料。我国从蔗糖生产乳酸单体的技术也已经成熟,可以直接实施工业化应用。我国作为甘蔗和甜菜种植大国,服务此行业的劳动力投入巨大但收入较低;需要合理配置资源,发挥聚乳酸产业的带动作用,驱动甘蔗和甜菜种植业的发展与转型,显著改善种植业从业人员的经济收入。

秸秆等农林生物质作为乳酸单体生产原料,具

有良好的发展前景。相关技术可行,但因秸秆运 输、预处理、糖化、综合利用等成本过高, 当前暂 不具备经济可行性, 需要实施技术攻关以取得应用 突破。①在高效廉价复合酶制剂方面,现有商业化 生产的纤维素酶、半纤维素酶可用于特定秸秆的糖 化,但糖化效率不足、酶制剂用量过大、秸秆用酶 成本讨高,需要在提高酶制剂酶解效率的同时大幅 降低酶制剂的制造成本:现有酶制剂酶活构成需要 调整优化,以针对性提升特定秸秆的单糖转化率。 ②在高效发酵生产技术与装备方面,需深入研究并 优化适合秸秆原料的高效发酵生产工艺, 尤其是结 合生产菌种的进一步改良,发展同步糖化发酵工艺 技术及其配套装备、乳酸单体后提取与精制技术与 装置、水循环利用设备等。③在综合生产技术体系 方面,需要寻求秸秆主要组分综合开发利用新的技 术突破, 实现秸秆全利用和经济价值, 如木质素的 高附加值开发利用、木糖及阿拉伯糖等高附加值糖 的同步回收等。

其他可能的乳酸单体生产原料。在分子克隆技术发明50年后、人类基因组计划实施30年后的今天,对选定出发菌株的特定基因和/或全基因组修

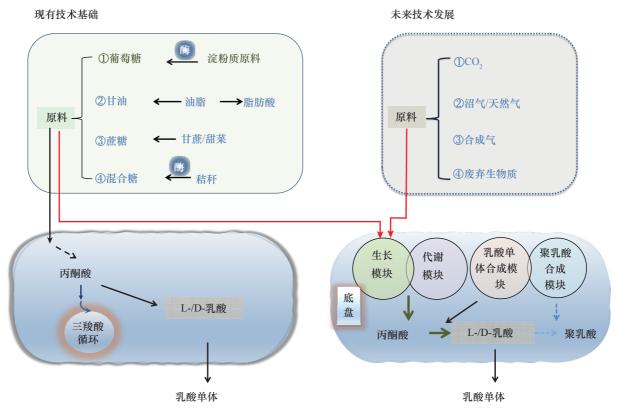


图 2 聚乳酸产业的基础原料

饰与精细调整已经成为现实,这将赋予生产菌株以 更好的原料利用属性和生产属性。因此,合成生物 学技术为未来聚乳酸生产提供了全新的可能性:通 过底盘生物的创制、分子遗传模块(如生长繁殖模 块、特殊代谢模块、乳酸单体合成模块、聚乳酸合 成模块)的优化组合,有可能利用废弃生物质、沼 气、天然气、合成气、CO<sub>2</sub>等,为直接原料生物合 成乳酸单体甚至直接生物合成聚乳酸(见图 2)。

## (二)提升现代发酵生产工艺、技术与装备水平

应对单体纯度、生产成本的要求,新菌种、新技术、新工艺、新装备的发明与运用正在驱动乳酸单体发酵生产技术及其下游的工程技术出现变革(见图3)。我国聚乳酸产业的高质量发展,应以技术优化、工程化实施技术与装备研制为重点。

一是持续精简乳酸单体发酵生产培养基。优化 发酵生产培养基的组成,采用精确化的化学限定性 培养基并辅以现代流加工艺;以无机盐为主体,减少发酵阶段带入的杂质,缓解下游乳酸单体精制纯化的压力。

二是创建高效且智能化的发酵生产体系。以高效新菌种选育为基础,采用好氧方式进行快速菌体的生长繁殖、厌氧升温方式进行乳酸单体的合成,实现发酵过程中的菌体生长繁殖与乳酸单体合成自动脱耦合、单体生产发酵强度和水平的显著提升。研制新型发酵装置,嫁接并优化工业 4.0 方案、人工智能技术,实现发酵生产过程全过程的实时(在线、离位)自动监测、自动控制、自主学习及优化;使得更大单体发酵装备规模下的乳酸单体生产能力极大化,显著降低生产能耗、原料成本、人力成本、废弃物数量,逐步实现乳酸单体生产工厂的全自动化(无人工厂)。积极探索乳酸单体生产新技术(如在位萃取发酵、在位酯化分离)的工业应用可行性与应用价值、乳酸单体连续发酵生产的技术可行性。

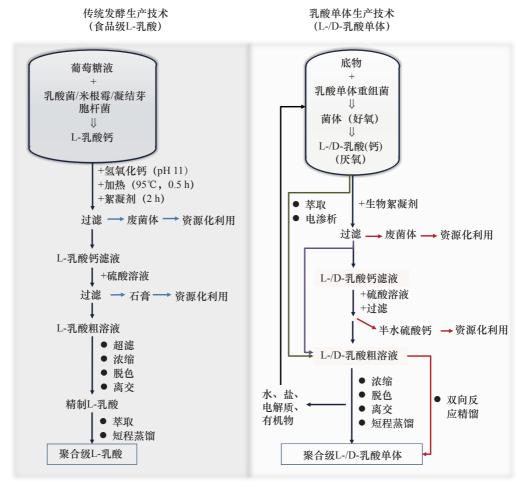


图 3 乳酸单体生产技术体系

三是创建下游工程新技术与新装备。乳酸单体菌种和发酵技术的进步,在简化乳酸单体纯化精制技术实施的同时,为新技术的探索和应用提供了良好场景。研究并创建连续硫酸酸化释放乳酸单体并同步转化副产物为半水硫酸钙,可取代现有工艺下石膏的生成并为硫酸钙的材料应用开辟新途径。研究并创建循环实施的双向反应精馏耦合(酯化-蒸馏-水解)技术,可实现聚合级乳酸单体的高效制备。研究并建立内循环技术体系,将过程形成的水、盐、电解质、有机物等经过再平衡后用于后续的发酵培养基基料。

四是其他的技术创新。菌体絮凝物的资源化特别是材料化利用技术,耐酸性、耐酸度的乳酸单体高产新菌种构建与应用,需根据不同生产实践场景进行必要的研究与优化。丙交酯制备的反应精馏技术与装备、高纯丙交酯纯化的熔融结晶技术与装备、聚乳酸合成与分级的技术与装备、丙交酯制备过程中的光学构型转型控制技术、尾料的解聚与解消旋新技术等,也需进行跨学科研究以实现组合创新。

## (三)围绕重点方向强化聚乳酸产业链的产品多样 性及其生产技术创新

聚乳酸全产业链的产品主要有:乳酸单体、乳

酸直接衍生品、丙交酯中间产品、聚乳酸、聚乳酸 衍生产品、聚乳酸制品;产业链相关产品,如专有 制造装备、专用化学催化剂、改性材料、质量分析 鉴测专有装备与专有试剂盒、标准与标准物等(见 图 4)。

1. 聚乳酸全产业链的产品多样性与均衡协调 发展

在乳酸单体方面,聚合级乳酸单体(如 L- 乳酸单体、D- 乳酸单体)是保障聚乳酸产业链健康发展的物质基础,需同步实施工业化并保持协调发展;在食品(L- 乳酸)、动物饲料添加剂(L- 乳酸)、环境保护与治理(L- 乳酸、D- 乳酸)、药物或除草剂合成(D- 乳酸、L- 乳酸)、土壤改良(L- 乳酸、D- 乳酸)、电镀、电渗析等方面具有重要应用价值,需完善相关生产技术并保持产品的均衡布局。

在乳酸盐、乳酸酯方面,作为乳酸直接衍生物, 具有品种与级别多样、待开发产品多样、应用广泛 等特点。L-乳酸钠、L-乳酸钙、L-乳酸锌、L-乳 酸镁等,L-乳酸甲酯、L-乳酸乙酯、D-乳酸甲酯、D-乳酸乙酯等,在食品、饲料、种植与养殖、医药特 别是透析(血透、腹膜透析)、香精香料、特殊冷 却剂等方面具有重要应用价值。聚乳酸生产体系的 有机组合也是解决非聚合级乳酸单体及其尾料去路

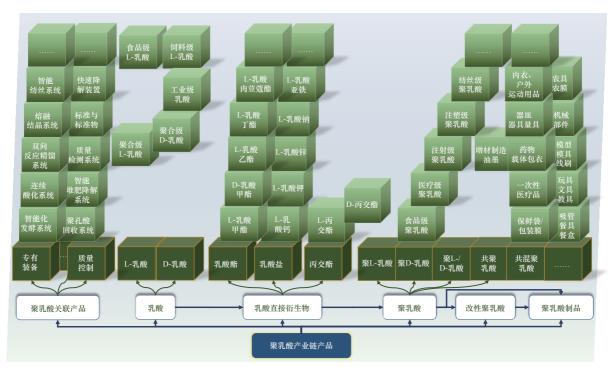


图 4 聚乳酸全产业链的产品生态

的重要途径,有利于提升聚乳酸全产业链的综合经济效益,需就现有技术与装备进行升级或创建新的生产体系。

在聚乳酸方面,依据乳酸单体或丙交酯光学构 型的差异、是否有其他单体的参与,制得产品类型 至少有聚 L- 乳酸、聚 D- 乳酸、共聚立构聚乳酸 (聚 L-/D-乳酸)、共聚乳酸(如聚乳酸羟基乙酸)等; 按照聚合度、纯度的不同,可将聚乳酸产品细分为 注塑级、成膜级、纺丝级、工业级、食品级、医疗 级、注射级等:根据功能性呈现与应用特性的差别, 聚乳酸及其衍生产品可分为透明型、抗菌型、抗紫 外线型、阻燃型、抗溶剂型、热稳定型等。因此, 在乳酸单体、丙交酯的质量和纯度均适用的基础上, 为满足聚乳酸系列产品的市场需求, 需进一步研究 乳酸聚合及产品分级的技术与装备, 优化聚乳酸改 性技术与加工装备; 在规模化、低成本制备各类聚 乳酸的同时,科学研判市场需求的轻重缓急,稳步 开展市场亟需产品的工业化, 定向实施技术创新和 产品多样性创制。

## 2. 聚乳酸制品及其优先发展方向

一次性塑料制品的应用领域极为广泛,涵盖产品包装、居家生活、医疗护理、种植养殖、快递餐饮、家庭生活等诸多方面,但应用场景高度分散、回收困难或回收价值低,成为"白色污染"治理的重点和难点。以聚乳酸为基础材料制得的生物全降解产品,在功能上可完全替代一次性塑料制品,将是高效治理"白色污染"的关键;对聚乳酸种类、聚合度的质量要求相对较低,可与其他生物可降解材料(如淀粉、聚己二酸/对苯二甲酸丁二醇酯、植物纤维)共混制得,或通过制品表面的后喷涂来制得。此外,由超临界流体发泡等先进加工技术制备的超轻质聚乳酸发泡材料,兼具良好的吸音、隔热、缓冲性能,是取代石油类聚合物的理想新材料[27]。

农业薄膜与现代种植密不可分,如农业地膜覆盖种植技术的推广应用提高了农产品产量约30%,在保障农产品安全供给方面发挥了重要作用。然而因现有农业薄膜不易回收、几乎不被降解、回收再利用技术缺乏,数十年的地膜应用(仅2020年全国农业薄膜使用量就超过2.5×10°t)与环境积累所形成的"白色污染"已经成为种植业可持续发展的重大难题。近些年曾采用的光解薄膜产品、添加淀

粉或秸秆的塑料薄膜产品,本质上仍为非生物降解制品,使用后崩解为塑料碎片或微塑颗粒,潜在的污染危害性更大。因此,以聚乳酸为基础的生物降解地膜是替代传统地膜、解决地膜残留污染的直接措施和有效手段,建议大力推广应用。此外,可控生物降解聚乳酸复合材料制得的种子纸、包衣种子、缓释肥料、缓释营养物等,有望在种植业全自动化、精准化发展方面发挥积极作用。

聚乳酸纤维为纺织服装提供先进面料。高聚合度的聚乳酸通过溶液纺丝、熔融纺丝等技术制得聚乳酸纤维,可制成长丝、短丝、单丝、编织物、布匹、无纺布等,由此生产的织物面料具有良好的手感、悬垂性、回弹性、水扩散性、抗紫外线、抗污性、低可燃性、加工性能、卷曲性及卷曲稳定性、缩率控制性。相关布料适用于各种时装、休闲装、个人护理用品、体育用品、卫生用品,同样具有可观的市场需求 [28]。

医用聚乳酸具有良好的生物相容性,除了一次性医用口罩、手套、床单、护垫、药物盒、器皿之外,在体内医用材料方向也有广泛应用,如采用聚乳酸制得的可吸收螺钉、可吸收手术线,可用作人体组织修补的纤维编织物或膜材料,骨折内固定材料,眼科植入材料,组织工程支架材料等。医用聚乳酸也可用作药物控释材料,在现代药物与剂型升级发展方面具有特殊的应用价值,如药物分子封装与缓释/控释制剂、疫苗封装、定位植入药物的缓释/控释制剂等[17,29]。此外,经酶法或全细胞催化直接合成获得的生物级聚乳酸,在未来医用聚乳酸材料制造方面具有一定前景,但现有的技术水平、产品聚合度与纯度等有待进一步提升[30,31]。

在机械制造领域,聚乳酸通过注塑加工、挤压与锻造、增材制造,可快捷制造材料零件或部件(如汽车的车身、车门、轮圈、车座、天棚、备用轮胎箱盖、脚垫等),实现轻量化整体制作、便捷安装、单独拆卸、回收再加工。聚乳酸材料零部件的使用,对产品的小批量、短周期、个性化、柔性化生产,产品就地维修及二手产品翻新与升级也具有价值,也可挖掘在国防军工、航空航天等重大领域中的应用。

在电子产品领域,如电脑/手机部件、红外线接收配件、电子产品机壳、光盘与盘片、芯片/大规模集成电路包装带等方面,聚乳酸展现出了重

要应用价值。运用聚乳酸及其复合/改性材料(如聚乳酸合金),实现可折叠、可扭曲、可锻制、可伸展的电子材料加工制备,推动电子皮肤、假肢、机器人、健康监测、生物医学仪器等的创新发展[32]。

在儿童玩具/用品方面,应对相关消费快速上涨的市场需求(年消费超过300元),匹配安全、多样、益智、创造、新颖、功能性等产品技术需求,聚乳酸材料不但能够替代现有儿童玩具用品的几乎所有材料,还可拓展全新的产品生态与高生物安全性应用场景;与新材料体系相匹配的设计与制造方法、款式更新速度、旧款回收再加工等方面也将得到新的发展。这是聚乳酸产业发展的重要领域之一。

在体育用品方面,聚乳酸材料可应用于运动服饰、运动护具、户外运动休闲用品、健身器材器械、康体器材器械、竞赛项目用品、体育场馆、体育关联用品等,应用前景良好、产业规模较大。随着《全民健身计划(2021—2025年)》的推动实施,健康绿色环保的体育用品市场必将获得快速发展,对聚乳酸材料产业的发展规模和质量起到牵引促进作用。

在科研、教学、学习用品方面,聚乳酸材料可应用于笔、纸、文具、书包、教具、校服、饰物、布景、运动器具、一次性科研教学耗材(如手套、试管、量筒、量杯、离心管、移液枪头、标签、扎线、包装纸/膜等)、模具模型及其现场制作、研究用药品试剂及标准品等,需尽快形成系列化、全景化的制品体系,满足在校学生、从业人员(总量约3亿人)的产品消费需求。通过革新材料应用方式、增强居民环保意识,形成聚乳酸产业的长效逸外效应。

## (四)建立健全聚乳酸产品质量控制体系、环境释 放管理体系

产品质量控制体系、环境释放管理体系是聚乳酸产业高质量、可持续发展的前提,已有的基础条件包括:设立了专业机构及其分支机构,如中国塑协降解塑料专业委员会、中华环保联合会可降解塑料专业委员会、全国生物基材料及降解材料制品标准化技术委员会等,成立了各类产业技术联合研究院(所)、协同创新中心、产业联盟,涵盖高校、科研院所、优势企业。由于我国聚乳酸产业发展时间较短,相关要素仍需逐步完善以更好规范并指导

聚乳酸产业发展。

作为一项系统工程,聚乳酸产品质量控制体系、环境释放管理体系宜充分借鉴发达国家相关产业、我国部分优势产业的运作经验,立足国情、前瞻需求、接轨国际,系统研究并高标准制定;纳入产业链的全部质量控制关键结点,建设服务产业链条全部产品、具有行业权威性的质量鉴测机构与数据共享平台;针对国产聚乳酸产品的环境释放过程,开展覆盖产品生命周期的基础研究,如专一降解聚乳酸的高效微生物菌种选育,高效酶制剂的创制、制备与应用等,保障产品生产技术革新、应用技术拓展的中长期发展潜力。

## (五) 实施积极的聚乳酸产业发展政策

我国聚乳酸产业当前仍处于起步阶段,产业链 发展不平衡问题较为突出。建议实施积极的产业政 策以提供引导与扶持,突出产业链布局的科学性和 前瞻性,促进聚乳酸产业快速发展。前端布局应与 生产原料供给相匹配,着力带动当地大宗农副产品 的加工精度、深度与综合加工水平,推动种植业(如 甘蔗、甜菜、木薯、玉米、红薯等品种)的转型升 级和工业化进程。中端布局宜依托高端装备制造发 达地区在技术、人才、资金、市场等方面的优势, 消化已有聚乳酸产能及生产装置,快速形成新的专 业性产业集群。末端布局可针对产品(制品)类别、 应用多样性、现有企业分布等,合理开展整合与聚 集以驱动产业升级。

建议国家级科技研发渠道给予专项支持,联合国内优势技术力量、注重"产学研用"结合,重点开展聚乳酸产业链条相关的关键技术攻关、关键装备原型开发,如自动化、智能化特大型发酵装备,分离纯化精制新装置,丙交酯纯化新装置,聚乳酸聚合与分级新装置,聚乳酸改性与加工新装置等。同步加强复合型人才培养,针对聚乳酸产业发展亟需,支持高校、科研院所、有条件的企业联合设立研究机构、产业学院,开展学历教育、培养产业人才,保障一流专业人才队伍需求。

## 五、结语

聚乳酸作为典型的碳中和、可再生、生物全 降解高分子材料,是继石化高分子材料之后又一变 革性新材料,必将逐步成为我国国民经济和社会发展的基础性大宗原材料,有力带动其他生物可降解材料、关联产业及周边产业的发展。经过20年的技术研究与应用实践,我国已具备规模化工业实施聚乳酸产业发展的雄厚基础。着眼未来,通过"政产学研用"层面的通力合作,多学科跨界组合创新,全产业链技术与装备融通,在切实解决制约行业发展和自主化水平"卡脖子"技术难题的同时,有望快速实现聚乳酸创新链、产业链、人才链、供应链的合理布局与协调运转,驱动聚乳酸产业高质量发展,实现聚乳酸材料为民所想、为民所用目标。

#### 致谢:

天津科技大学路福平、王红星、韩金玉、程博闻等同志在工业 发酵与工业菌种、乳酸单体纯化与丙交酯制备、化学工程、纺织工 程等方面给予建设性指导,作者所在实验室的多位研究生协助整理 部分专业数据,在此谨致谢意。

#### 参考文献:

- [1] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made [J]. Science Advances, 2017, 3(7): 1–5.
- [2] Hamas A, Moon H, Zheng J J, et al. Degradation rates of plastics in the environment [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 3494–3511.
- [3] Stubbins A, Law K L, Muñoz S E, et al. Plastics in the earth system [J]. Science, 2021, 373(6550): 51–55.
- [4] 《中国塑料》编辑部. 李景虹院士访谈 [J]. 中国塑料, 2021, 35(8): 1–4.
  Editorial Office of *China Plastics*. Interview of Academician Li

Jinghong [J]. China Plastics, 2021, 35(8): 1-4.

- [5] 马占峰,姜宛君. 中国塑料加工工业(2020) [J]. 中国塑料, 2021, 35(5): 119-125.
   Ma Z F, Jiang W J. China plastics industry(2020) [J]. China Plastics, 2021, 35(5): 119-125.
- [6] Zhou L, Niu D D, Tian K M, et al. Genetically switched D-lactate production in *Escherichia coli* [J]. Metabolic Engineering, 2012, 14(5): 560–568.
- [7] Zhu Y, Eiteman M A, DeWitt K, et al. Homolactate fermentation by metabolically engineered *Escherichia coli* strains [J]. Applied and Environmental Microbiology, 2007, 73(2): 456–464.
- [8] Tian K M, Niu D D, Liu X G, et al. Limitation of thiamine pyrophosphate supply to growing *Escherichia coli* switches metabolism to efficient D-lactate formation [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2016, 113(1): 182–188.
- [9] Niu D D, Tian K M, Prior B A, et al. Highly efficient L-lactate production using engineered *Escherichia coli* with dissimilar temperature optima for L-lactate formation and cell growth [J]. Microbial Cell Factories, 2014, 13: 78.

- [10] Baek S H, Kwon E Y, Bae S J, et al. Improvement of D-lactic acid production in *Saccharomyces cerevisiae* under acidic conditions by evolutionary and rational metabolic engineering [J]. Biotechnology Journal, 2017, 12(10): 1–12.
- [11] Song J Y, Park J S, Kang C D, et al. Introduction of a bacterial acetyl-CoA synthesis pathway improves lactic acid production in *Saccharomyces cerevisiae* [J]. Metabolic Engineering, 2016, 35: 38–45.
- [12] Park H J, Bae J H, Ko H J, et al. Low-pH production of D-lactic acid using newly isolated acid tolerant yeast *Pichia kudriavzevii* NG7 [J]. Biotechnology and Bioengineering, 2018, 115(9): 2232– 2242.
- [13] 张勤, 张梁, 丁重阳, 等. 代谢工程改造野生耐酸酵母生产L-乳酸 [J]. 生物工程学报, 2011, 27(7): 1024–1031.

  Zhang Q, Zhang L, Ding C Y, et al. Metabolic engineering of wild acid-resistant yeast for L-lactic acid production [J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2011, 27(7): 1024–1031.
- [14] Zhou X D, Ye L D, Wu J C. Efficient production of L-lactic acid by newly isolated thermophilic *Bacillus coagulans* WCP10-4 with high glucose tolerance [J]. Applied Microbiology and Biotechnology, 2013, 97(10): 4309–4314.
- [15] Wehrs M, Tanjore D, Eng T, et al. Engineering robust production microbes for large-scale cultivation [J]. Trends in Microbiology, 2019, 27(6): 524–537.
- [16] Pérez A D, Van der Bruggen B, Fontalvo J. Modeling of a liquid membrane in Taylor flow integrated with lactic acid fermentation [J]. Chemical Engineering and Processing - Process Intensification, 2019, 144: 1–12.
- [17] Balla E, Daniilidis V, Karlioti G, et al. Poly(lactic acid): A versatile biobased polymer for the future with multifunctional properties-from monomer synthesis, polymerization techniques and molecular weight increase to PLA applications [J]. Polymers(Basel), 2021, 13(11): 1–12.
- [18] Van Wouwe P, Dusselier M, Vanleeuw E, et al. Lactide synthesis and chirality control for polylactic acid production [J]. ChemSusChem, 2016, 9(9): 907–921.
- [19] Moon S II, Lee C W, Miyamoto M, et al. Melt polycondensation of L-lactic acid with Sn(II) catalysts activated by various proton acids: A direct manufacturing route to high molecular weight poly(L-lactic acid) [J]. Journal of Polymer Science Part A Polymer Chemistry, 2000, 38(9): 1673–1679.
- [20] Park S J, Lee S Y, Kim T W, et al. Biosynthesis of lactatecontaining polyesters by metabolically engineered bacteria [J]. Biotechnology Journal, 2012, 7(2): 199–212.
- [21] 王子羽, 何文文, 徐云龙, 等. 有机胍催化法可控合成聚乳酸系 环境友好材料 [J]. 高分子学报, 2018 (7): 28–38. Wang Z Y, He W W, Xu Y L, et al. Controlled synthesis of PLAseries environment-friendly polymers with guanidine catalysts [J]. ACTA Polymerica Sinica, 2018 (7): 28–38.
- [22] 张浩琴, 杨文超, 陈月铃, 等. 透明耐热聚乳酸材料改性研究进展 [J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 164–170.

  Zhang H Q, Yang W C, Chen Y L, et al. Research progress on modification of transparent and heat-resistant polylactic acid materials [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 164–170.

## 我国聚乳酸产业发展现状与对策研究

- [23] 李伦, 郑红娟. 医用聚乳酸材料改性方法及研究进展 [J]. 工程 塑料应用, 2021, 49(8): 171-175.
  - Li L, Zheng H J. Modification methods and research progress of medical polylactic acid [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8): 171–175.
- [24] 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): 162–166. Huang X L, Li C L, Liu X Q, et al. Research progress on modification and application of green degradable biopolymer PLA [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(7): 162–166.
- [25] 俞森龙, 胡香凝, 唐飞宇, 等. 聚乳酸阻燃改性研究进展 [J]. 化工进展, 2020, 39(9): 3421–3432.

  Yu S L, Hu X N, Tang F Y, et al. Flame-retardant poly(lactic acid):
  An overview and outlook [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2020, 39(9): 3421–3432.
- [26] Chen X Z, Zhou L, Tian K M, et al. Metabolic engineering of Escherichia coli: A sustainable industrial platform for bio-based chemical production [J]. Biotechnology Advances, 2013, 31(8): 1200–1223.
- [27] 任倩, 黄朋科, 赵永青, 等. 超临界流体制备聚乳酸发泡材料的研究进展 [J]. 高分子通报, 2021, (5): 52-64.
  - Ren Q, Huang P K, Zhao Y Q, et al. Research progress of the

- preparation of polylactic acid foam by supercritical fluid [J]. Polymer Bulletin, 2021 (5): 52–64.
- [28] 曲希明, 王颖, 邱志成, 等. 我国先进纤维材料产业发展战略研究 [J]. 中国工程科学, 2020, 22(5): 104-111.

  Qu X M, Wang Y, Qiu Z C, et al. Development strategies for China's advanced fiber materials industry [J]. Strategic Study of CAE, 2020, 22(5): 104-111.
- [29] Nanaki S, Barmpalexis P, Iatrou A, et al. Risperidone controlled release microspheres based on poly(lactic acid)-poly(propylene adipate) novel polymer blends appropriate for long acting injectable formulations [J]. Pharmaceutics, 2018, 10(3): 1–12.
- [30] Albertsson A C, Srivastava R K. Recent developments in enzymecatalyzed ring-opening polymerization [J]. Advanced Drug Delivery Reviews, 2008, 60(9): 1077–1093.
- [31] Douka A, Vouyiouka S, Papaspyridi L M, et al. A review on enzymatic polymerization to produce polycondensation polymers: The case of aliphatic polyesters, polyamides and polyesteramides [J]. Progress in Polymer Science, 2018, 79: 1–25.
- [32] Yeo J C C, Muiruri J K, Koh J J, et al. Bend, twist, and turn: First bendable and malleable toughened PLA green composites [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30(30): 1–12.