

乙二醇酸甲酯催化缩聚制备高分子量聚乙二醇酸的工艺优化研究

李海上

国能榆林化工有限公司 陕西榆林

【摘要】聚乙二醇酸 (PGA) 作为可降解高分子材料应用前景广阔, 但乙二醇酸甲酯催化缩聚制备工艺存在参数匹配不合理、产物性能不稳定等问题。本文系统优化了催化剂体系、预聚合、固相缩聚及封端工艺, 明确关键参数的最优组合与作用机制。研究结果为高分子量聚乙二醇酸的稳定、高效工业化制备提供可靠的技术支撑。

【关键词】聚乙二醇酸; 乙二醇酸甲酯; 催化缩聚; 工艺优化; 杂多酸催化剂

【收稿日期】2025 年 11 月 6 日

【出刊日期】2025 年 12 月 8 日

【DOI】10.12208/j.jccr.20250077

Study on process optimization of preparation of high molecular weight polyglycolic acid by catalytic polycondensation of ethyl glycolate

Haishang Li

Guoneng Yulin Chemical Co., LTD., Yulin, Shaanxi

【Abstract】 Polyglycolic acid (PGA), a degradable polymer material, demonstrates broad application prospects. However, the catalytic polycondensation process using methyl glycolate as a catalyst faces challenges such as suboptimal parameter matching and unstable product properties. This study systematically optimized the catalyst system, pre-polymerization, solid-phase polycondensation, and end-capping processes, identifying the optimal combination of key parameters and their underlying mechanisms. The findings provide reliable technical support for the stable and efficient industrial production of high-molecular-weight polyglycolic acid.

【Keywords】 Polyglycolic acid; Glycolic acid methyl ester; Catalytic polycondensation; Process optimization; Heteropolyacid catalyst

引言

聚乙二醇酸因优异的生物可降解性和生物相容性, 医疗、包装等多领域实际需求正日益增长。乙二醇酸甲酯催化缩聚制备该材料过程中, 催化剂选型、工艺参数协同匹配及副产物脱除等关键问题尚未得到有效解决, 制约高分子量产品的稳定制备。乙二醇酸甲酯催化缩聚工艺优化相关研究, 明确各工艺参数具体影响机制及最优组合, 可为高效制备高品质聚乙二醇酸提供理论与技术依据。

1 实验部分

1.1 实验原料

本实验所用主要单体为纯度 $\geq 99\%$ 的乙二醇酸甲酯。催化剂体系包括杂多酸(如 $H_3PW_{12}O_{40}$ 、 $H_3SiW_{12}O_{40}$ 等)、金属氧化物(三氧化二锑、二氧化钛等)以及金属盐类(如辛酸亚锡、二水合醋酸锌等)。实验选用二氧化锡(SnO_2)作为助剂。封端剂选用 1-丙醇、1-丁醇、2-丁醇和叔丁醇。载气选用纯度 $\geq 99.9\%$ 的氮气、氦气或二

氧化碳。其他辅助试剂包括用于 GPC 测试的溶剂六氟异丙醇等。

1.2 实验仪器

反应设备采用 5L 高压聚合反应釜(带搅拌、测温、控压功能)及沸腾干燥机(配有载气预热与循环系统)。预处理使用粉碎机(配 10-300 目标准筛)和精度为 0.01g 的电子天平。分离提纯涉及精馏塔、冷凝器、真空系统和气液分离器。测试仪器包括数字熔点测定仪、GPC 凝胶渗透色谱仪、乌氏粘度计以及符合 GB1040-79 标准的电子万能拉伸试验机。

1.3 实验步骤

1.3.1 催化剂制备

杂多酸催化剂制备按比例混合杂多酸($H_3XY_{12}O_{40}$, $X=P$ 或 Si , $Y=W$ 或 Mo)与助剂 SnO_2 , 经 30 分钟机械搅拌至均匀, 干燥后备用, 其中 SnO_2 占催化剂总质量的 2%-5%。复合催化剂制备按金属氧化物与金属盐

作者简介: 李海上(1996-)男, 汉族, 陕西榆林人, 助理工程师, 本科, 研究方向: 乙二醇酸甲酯制备聚乙二醇酸(PGA)。

类质量比 0.2:1 至 3:1 称取,混合研磨成细粉备用^[1]。

1.3.2 预聚合反应

预聚合反应在聚合反应釜中进行。首先加入乙醇酸甲酯单体与催化剂,催化剂用量为体系总质量的 0.1%-1%。密封反应釜后,控制压力(200-500kPa 或 70-100Pa)与温度,以 0.2-0.4℃/min 速率升温至 160-220℃,反应 0.5-2h 以脱除甲醇。若采用分步控压升温工艺,则随后以 1-6kPa/min 速率降压、0.35-0.65℃/min 速率升温至 220-240℃,并在 20Pa-5kPa 压力下继续反应 0.5-4h,最终获得特性粘度为 0.3-0.7dl/g 的预聚物。

1.3.3 固相缩聚与封端反应

预聚物经粉碎、过筛(10-300 目,优选 40-60 目)后,将其送入沸腾干燥机。通入载气(流量 10-500L/min),在 110-220℃下维持物料沸腾状态反应 12-100 小时,制得特性粘度 1.0dl/g 以上的聚乙醇酸^[2]。反应末期加入封端剂(用量为体系总质量的 3%),保温反应 1-2 小时完成封端。反应结束后,经冷却、分离与提纯,得到聚乙醇酸成品。

1.4 数据处理

产物基础性能采用数字熔点测定仪测试熔点,乌氏粘度计测试特性粘度,GPC 测定分子量及分布。力学性能按 GB1040-79 标准,使用电子万能拉伸试验机测试拉伸强度与拉伸量,每组实验重复三次取平均值。记录不同工艺参数下的产物性能数据,绘制参数与性能关系曲线以分析优化方向;计算副产物甲醇脱除率,并关联其与产物性能的相关性^[3]。

2 实验结果与讨论

2.1 催化剂体系优化

在固定工艺条件下,对比了杂多酸与金属氧化物-金属盐复合催化剂。结果表明,含 W 杂多酸(如 H₃PW₁₂O₄₀)催化效果优于含 Mo 体系,X 为 P 时性能略优。复合催化剂中以二氧化钛-辛酸亚锡效率最高,其产物性能接近最优杂多酸,但需延长固相缩聚至 96h。参数优化显示,H₃PW₁₂O₄₀体系在助剂 SnO₂含量 5%、用量 0.5%时综合性能最佳。二氧化钛-辛酸亚锡复合催化剂最佳质量配比为 1:1,偏离则协同效应减弱,具体数据见表 1。

表 1 催化剂类型、组分及关键参数对产物性能的影响

催化剂类型	核心组分或关键参数	产物特性粘度 (dl/g)	分子量 (万)	拉伸强度 (MPa)
杂多酸催化剂	H ₃ PW ₁₂ O ₄₀ (X=P, Y=W)	1.15	13.2	95
	H ₃ SiW ₁₂ O ₄₀ (X=Si, Y=W)	1.12	12.8	93
	H ₃ PMo ₁₂ O ₄₀ (X=P, Y=Mo)	1.05	12.1	89
	H ₃ SiMo ₁₂ O ₄₀ (X=Si, Y=Mo)	1.03	11.8	87
	助剂含量 2%, 催化剂用量 0.5%	1.02	11.6	88
	助剂含量 5%, 催化剂用量 0.5%	1.15	13.2	95
	助剂含量 8%, 催化剂用量 0.5%	1.08	12.3	90
	助剂含量 5%, 催化剂用量 0.3%	0.98	10.5	83
	助剂含量 5%, 催化剂用量 1.2%	1.06	12.0	89
复合催化剂	二氧化钛-辛酸亚锡	1.13	12.9	92
	三氧化二锑-二水合氯化亚锡	1.01	11.5	85
	配比(金属氧化物:金属盐) 0.5:1	1.05	11.8	87
	配比(金属氧化物:金属盐) 1:1	1.14	13.0	93
	配比(金属氧化物:金属盐) 2:1	1.07	12.1	89

2.2 温度与压力协同调控

选用 H₃PW₁₂O₄₀杂多酸催化剂(SnO₂助剂 5%,用量 0.5%),固定预聚合时间 1.5h、固相缩聚(210℃、氮气 120L/min、72h)及封端条件,探究温压组合对预聚物粘度及产物性能的影响。结果表明,温压协同匹配是关键:低压(70-100Pa)下 170℃时,预聚物粘度 0.68dl/g,产物分子量与拉伸强度最优;低于 160℃反应

不完全,高于 180℃易降解。高压(200-500KPa)需 200-210℃才达相近粘度,但产物分子量偏低,因高压不利于甲醇脱除。最优温压组合为 170℃、100Pa,见图 1。

2.3 固相缩聚工艺条件优化

在既定最优工艺基础上,探究了固相缩聚温度、时间、载气及预聚物粒径对产物性能的影响。结果表明,210℃、72h、氮气(流量 120L/min)为最优参数组合,

产物特性粘度达 1.18dl/g, 分子量 13.5 万。温度低于 180℃反应速率慢, 高于 220℃则易降解; 时间不足 48h 反应不完全, 超过 96h 增益有限。载气中氮气性价比最高。预聚物粒径显著影响传热传质效率, 40-60 目粒径最优, 此时产物特性粘度为 1.19dl/g, 分子量 13.6 万, 拉伸强度 98MPa; 粒径过细 (10-20 目) 易团聚, 过粗 (200-300 目) 则传质阻力大, 均导致性能下降, 详细数据见表 2。

2.4 封端工艺优化

固定最优工艺条件 ($H_3PW_{12}O_{40}$ 催化剂、预聚合 170℃/100Pa/1.5h、固相缩聚 210℃/72h/氮气 120L/min、预聚物粒径 40-60 目), 探究封端剂种类及用量对聚乙醇酸端基稳定性、力学及热稳定性的影响。结果表明, 1-丁醇综合性能最优, 拉伸强度 99MPa、断裂伸长率 4.2%, 因碳链适配性好, 可有效封端抑水解; 1-丙醇次之, 叔丁醇因空间位阻封端效率低。用量 3% 最佳, 低于 2% 封端不完全, 高于 4% 残留致性能下降。最优封端工艺为 1-丁醇、用量 3%, 见图 2。

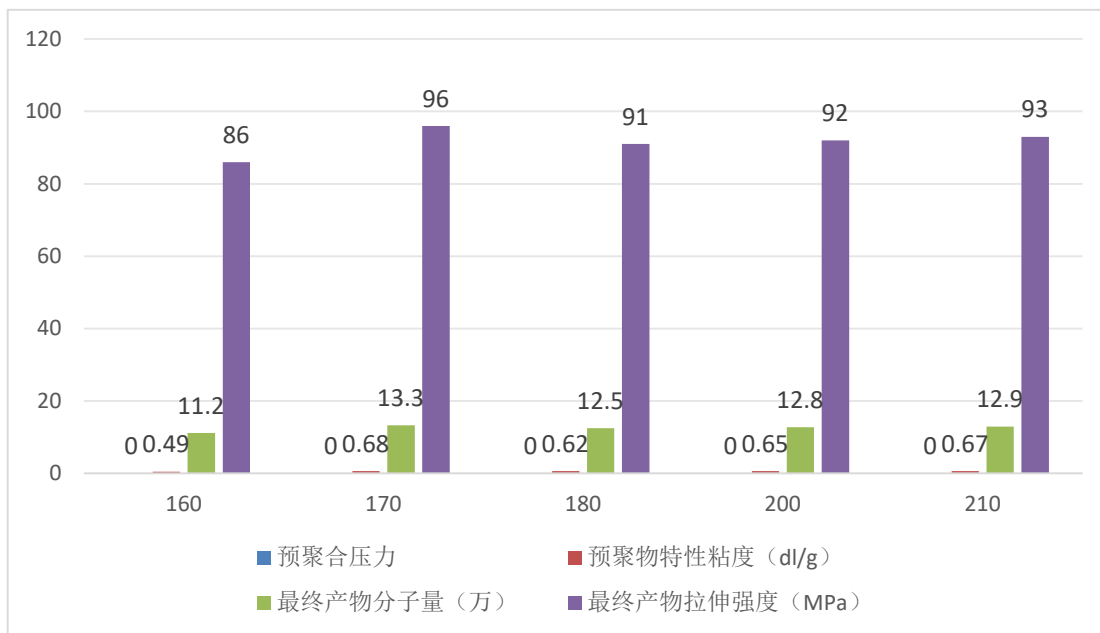


图 1 预聚合温度与压力协同调控对产物性能的影响

表 2 固相缩聚工艺参数及预聚物粒径对产物性能的影响

温度 (°C)	时间 (h)	载气及流量 (L/min)	粒径 (目)	特性粘度 (dl/g)	分子量 (万)	拉伸强度 (MPa)	分子量分布指数
180	72	氮气-120	/	1.05	12.2	90	/
210	72	氮气-120	/	1.18	13.5	97	/
220	72	氮气-120	/	1.03	11.9	88	/
210	48	氮气-120	/	1.01	11.8	87	/
210	96	氮气-120	/	1.21	13.8	98	/
210	72	氮气-120	/	1.17	13.4	96	/
210	72	二氧化碳-120	/	1.08	12.5	91	/
210	72	氮气-50	/	1.02	11.7	86	/
210	72	氮气-120	10-20	1.04	12.3	91	2.15
210	72	氮气-120	40-60	1.19	13.6	98	1.82
210	72	氮气-120	100-150	1.12	12.9	94	1.93
210	72	氮气-120	200-300	1.06	12.1	89	2.08

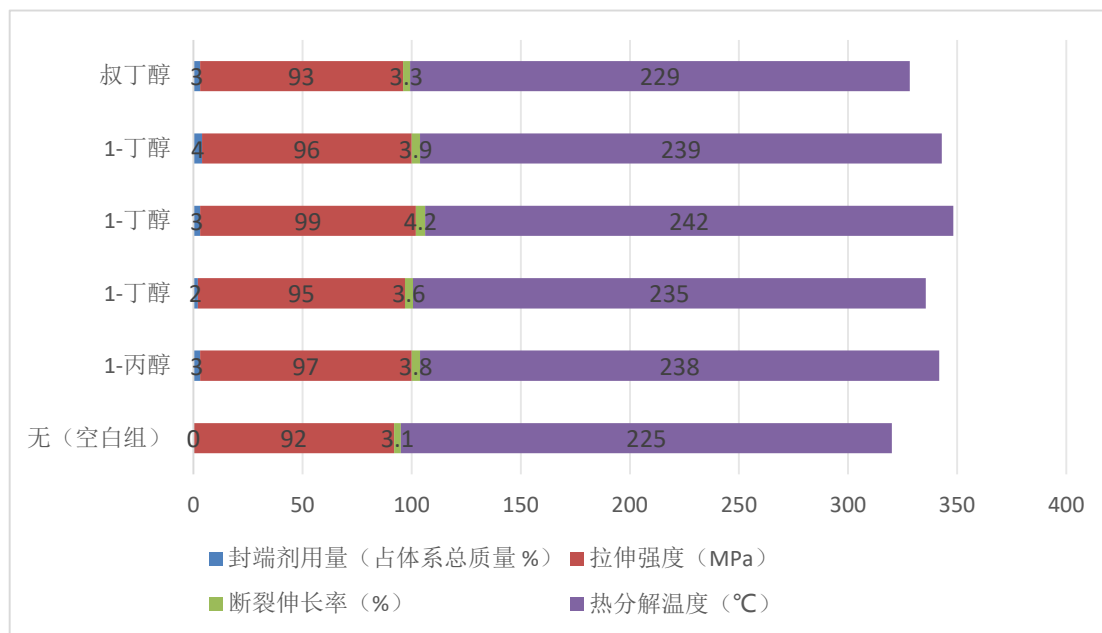


图 2 封端剂种类及用量对产物性能的影响

2.5 产物性能影响因素综合分析

整合催化剂、预聚合、固相缩聚及封端工艺优化数据,梳理各关键参数与聚乙醇酸分子量、拉伸强度、热分解温度的关联规律,明确参数影响权重与交互特征。结果表明,催化剂类型是聚合效率基础, $H_3PW_{12}O_{40}$ 保障分子链初步增长;固相缩聚温度与时间(210°C

/72h)是提升分子量的核心;封端工艺(1-丁醇,3%用量)优化力学与热稳定性。参数影响权重:固相缩聚条件>催化剂体系>封端工艺>预聚合参数。最优组合下,产物分子量13.6万、拉伸强度99MPa、热分解温度242°C,性能较单一参数优化提升15%-20%,见表3。

表 3 关键工艺参数与产物核心性能的关联表

关键工艺参数组合	产物分子量(万)	拉伸强度(MPa)	热分解温度(°C)	性能等级
普通催化剂+常规预聚合+常规固相缩聚+无封端	9.8	82	218	合格
最优催化剂+常规预聚合+常规固相缩聚+无封端	11.5	89	226	良好
最优催化剂+最优预聚合+最优固相缩聚+无封端	13.6	98	230	优秀
最优催化剂+最优预聚合+最优固相缩聚+最优封端	13.6	99	242	最优
最优催化剂+最优预聚合+低温固相缩聚+最优封端	11.2	90	235	良好

3 结论

本研究围绕乙醇酸甲酯催化缩聚制备高分子量聚乙醇酸的工艺优化展开系统探究,通过对催化剂体系、预聚合、固相缩聚、封端工艺的逐步优化及产物性能影响因素的综合分析,明确了各关键工艺参数的最优取值及作用机制,为该产品的工业化制备提供了可靠技术支持^[4]。

催化剂体系优化结果表明,杂多酸催化剂 $H_3PW_{12}O_{40}$ (助剂 SnO_2 含量5%、用量占反应体系总质量0.5%)综合催化性能最优,其催化产物分子量达13.2

万、拉伸强度95MPa;金属氧化物-金属盐复合催化剂中,二氧化钛-辛酸亚锡1:1质量配比效果最佳,但需延长固相缩聚时间至96h才能接近杂多酸催化剂的产物性能。预聚合工艺最优参数为170°C、100Pa、反应1.5h,配套升温速率0.3°C/min、降压速率3.5KPa/min,该条件下预聚物特性粘度稳定在0.68dl/g,甲醇脱除率达95%,为后续固相缩聚奠定良好基础。

固相缩聚阶段,210°C、72h、氮气流量120L/min为最优参数组合,且预聚物粒径控制在40-60目时传热传质效率最高,产物特性粘度达1.19dl/g、分子量13.6

万;封端工艺以 1-丁醇为封端剂、用量 3%时效果最优,可使产物拉伸强度提升至 99MPa、热分解温度达 242℃。综合分析表明,各工艺参数对产物性能的影响权重为:固相缩聚条件>催化剂体系>封端工艺>预聚合参数,最优参数组合下产物综合性能较单一参数优化提升 15%-20%^[5]。副产物甲醇脱除效率与产物性能呈显著正相关,优化工艺通过“低压预聚合+载气吹扫固相缩聚”的协同设计,实现预聚合阶段甲醇脱除率 $\geq 95\%$ 、固相缩聚累计脱除率 $\geq 99\%$,有效避免了甲醇残留对分子链增长的抑制及链降解反应,保障了高分子量聚乙二醇酸的稳定生成。

参考文献

- [1] 苗昱露,杨培达,商雪航,等. 钨铋双组分催化剂的乙二醇氧化酯化制乙二醇酸甲酯催化性能研究[J].低碳化学与化工,2025,50(11):29-35+43.
- [2] 张雨,张旭妍,邵旭浩,等. 形貌调控 TiO₂ 负载 Cu 催化剂对草酸二甲酯选择性加氢制乙二醇酸甲酯的影响[J/OL]. 低碳化学与化工,1-11[2026-01-14].
- [3] 赵建平,陈景,李鸿雄,等. 草酸二甲酯选择性加氢制乙二醇酸甲酯催化剂研究进展[J].应用化工,2025,54(08):2176-2185+2190.
- [4] 沈赟,张岱,徐晓峰,等. Ni-Ag/SiO₂ 催化草酸二甲酯加氢制乙二醇酸甲酯反应机理研究[J].化工学报,2025, 76(10): 5101-5113.
- [5] 石晓丹,赵江涛,张雨,等. Ti₃C₂ MXene 负载 Cu 基催化剂的草酸酯加氢制乙二醇酸甲酯催化性能[J].低碳化学与化工,2025,50(03):47-57.
- [6] 王晓晨. 新型煤基乙二醇酸甲酯合成技术与应用研究进展[J].现代化工,2024,44(S1):52-58.
- [7] 张汉卿,舒为寒,龚江,等. 一种 P 改性的 Ag/SiO₂ 催化剂用于草酸二甲酯加氢制乙二醇酸甲酯[J].石河子大学学报(自然科学版),2024,42(04):397-403.
- [8] 何传超,周静红,曹约强,等. Ag/SiO₂ 催化草酸酯加氢制乙二醇酸甲酯的床层-颗粒双尺度耦合模拟研究[J].化工学报,2025,76(02):654-666.

版权声明: ©2025 作者与开放获取期刊研究中心(OAJRC)所有。本文章按照知识共享署名许可条款发表。

<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



OPEN ACCESS