

聚乙醇酸合成工艺的优化与改进研究

郝开成

国能榆林化工 陕西榆林

【摘要】 针对聚乙醇酸合成工艺，从工艺参数、催化剂、原料预处理三方面展开优化与改进研究。优化反应温度、时间、压力及单体浓度等参数，分析其对反应及产物的影响；探究金属化合物、有机、负载型及复合催化剂的性能与改进方式；优化原料纯度提升、含水量调控、杂质去除及预处理条件，为聚乙醇酸的高效合成提供了全面且具体的技术参考。

【关键词】 聚乙醇酸；合成工艺；工艺参数；催化剂；原料预处理

【收稿日期】 2025 年 8 月 15 日 **【出刊日期】** 2025 年 9 月 19 日 **【DOI】** 10.12208/j.jccr.20250058

Study on optimization and improvement of polyglycolic acid synthesis process

Kaicheng Hao

Guotai Yulin Chemical Industry, Yulin, Shaanxi

【Abstract】 This study investigates the optimization and improvement of the polyglycolic acid synthesis process from three perspectives: process parameters, catalysts, and raw material pretreatment. Parameters such as reaction temperature, time, pressure, and monomer concentration were optimized, and their effects on the reaction and product were analyzed. The performance and improvement methods of metal compounds, organic, supported, and composite catalysts were explored. Furthermore, optimization efforts were made to increase raw material purity, control water content, remove impurities, and improve pretreatment conditions. This study provides a comprehensive and detailed technical reference for the efficient synthesis of polyglycolic acid.

【Keywords】 Polyglycolic acid; Synthesis process; Process parameters; Catalyst; Raw material pretreatment

引言

聚乙醇酸作为一种性能优异的生物可降解高分子材料，在医疗、包装等领域应用前景广阔。其合成效率与产物质量直接影响实际应用价值，而工艺参数波动、催化剂性能局限及原料纯度不足等问题，制约着合成水平的提升。通过精准调控反应条件、改进催化体系、优化原料预处理工艺，可突破现有技术瓶颈，为聚乙醇酸的高效制备开辟新路径。

1 聚乙醇酸合成工艺参数的优化调控

1.1 反应温度的精准调控

反应温度对聚乙醇酸合成反应进程与产物特性影响显著。在初始阶段，适度升温可加速分子热运动，提升反应速率。以直接缩聚法为例，在带搅拌的密闭反应釜中，将反应温度从 160℃ 提升至 170℃ 时，反应初期速率提升约 0.05mol/(L·h)。然而，当温度超过 190℃，

聚乙醇酸热稳定性变差，长链分子易降解成短链分子，产物分子量降低，如在 200℃ 时，产物重均分子量相较于 190℃ 时下降约 10000。且高温易引发复杂副反应，导致产物色变，在 210℃ 反应时，产物色泽泛黄明显^[1]。同时，结晶的聚乙醇酸升温速率也尤为关键，升温过快会导致反应剧烈甚至黄变，过慢则可能使后期熔点升高，聚合体系提前结晶固化致使聚合终止。以 1-2℃/min 的速率升温，能较好平衡反应进程与产物质量。

1.2 反应时间的合理把控

反应时间是决定聚乙醇酸合成反应程度与产物聚合度的重要参数。在合成前期，随着时间推移，单体不断聚合，产物聚合度持续上升。如采用熔融缩聚法，在氮气保护的装置中，反应 2h 时，产物聚合度约为 10；反应至 4h，聚合度可提升至 20 左右。但反应时间过长，体系内副反应加剧，聚合物可能发生热降解，分

作者简介：郝开成（1994-）男，汉族，甘肃武威人，助理工程师，本科，研究方向：《聚乙醇酸合成工艺的优化与改进研究》。

子量下降。在高温缩聚后期,当反应时间从 6h 延长至 8h,产物重均分子量下降约 5000。此外,长时间反应还会增加能耗与生产成本。并且,不同阶段的反应对时间需求有差异,如先进行 2h 的熔融缩聚制得低聚物,再进行固相缩聚,在 190℃下固相缩聚 40h 后,适当熔融一次,产品粉碎后继续固相缩聚 60h,可使聚乙醇酸重均分子量达 74000 左右。

1.3 压力条件的优化调整

压力在聚乙醇酸合成中对反应平衡与速率有着不可忽视的作用。在缩聚反应中,降低压力有利于小分子副产物(如水)的排出,促使反应向生成聚乙醇酸的方向移动,提升产物分子量^[2]。例如,在直接酯化法制备聚乙醇酸时,先在常压下进行酯化反应,采用真空系统控制压力,当体系压力降至 2000-3000Pa,反应体系理论出水率能更快达到 98%以上,得到聚合度更高的 PGA 低聚体。但压力过低,会导致体系中单体挥发加剧,原料损失增加,影响反应产率。在一些实验中,当压力低于 1000Pa 时,单体损失率可达 10%左右。同时,压力变化还会影响反应温度与时间的最佳组合,在不同压力区间,实现高效合成所需的温度与时间参数需重新优化匹配。

1.4 单体浓度的精确调配

单体浓度直接关联聚乙醇酸合成反应的动力学与产物性能。较高的单体浓度可增加分子间碰撞几率,加快反应速率。当乙醇酸单体浓度从 0.5mol/L 提升至 0.8mol/L 时,在搅拌速率恒定的反应体系中,反应初期速率提升约 0.08mol/(L·h)。但单体浓度过高,体系粘度迅速增大,导致搅拌不均、传热不均等问题,影响产物分子量分布,使聚合物分子量较小且分布较宽。如在某些聚合反应中,当单体浓度超过 1.0mol/L 时,产物分子量分布指数从 2.0 增大至 2.5。此外,单体浓度还会影响反应的能耗与成本,浓度过高需更多能量维持反应体系的流动性与反应活性。并且,单体浓度与其他工艺参数相互影响,在不同反应温度、压力与时间条件下,适宜的单体浓度也有所不同,需综合考量以实现最佳合成效果。

2 聚乙醇酸合成用催化剂的改进与筛选

2.1 金属化合物催化剂的性能剖析与优化

金属化合物催化剂在聚乙醇酸合成中应用广泛。以锡类催化剂为例,如辛酸亚锡,其在乙交酯开环聚合反应中,能有效降低反应活化能,推动聚合反应进行。在特定反应体系中,每加入 0.05g 辛酸亚锡,反应速率常数可提升约 0.002min⁻¹。但锡属于有毒金属,其在产

物中的残留量备受关注。研究表明,当辛酸亚锡用量超过 0.1g 时,产物中锡残留量可达 10ppm 以上,影响聚乙醇酸在生物医学领域的应用。为降低锡用量并维持催化活性,可对其进行结构修饰,如引入含氮配体,形成配合物催化剂,改变其电子云分布,增强与单体的配位能力^[3]。同时,稀土卤化物催化剂也展现出独特优势,如铈的卤化物,在乙交酯开环聚合中,可使聚合物的分子量分布更窄,在一定条件下,产物分子量分布指数可控制在 1.5 左右,这得益于稀土离子特殊的电子构型,对聚合反应具有良好的选择性。

2.2 有机催化剂的特性探究与改进路径

有机催化剂因具有低毒、环境友好等特性,在聚乙醇酸合成领域逐渐受到重视。例如有机胍类催化剂,其结构中的胍基能与单体分子形成氢键或弱相互作用,促进单体的活化与聚合。在某些实验中,使用有机胍催化剂时,反应体系的活化能可降低至约 60kJ/mol,相较于无催化剂体系大幅下降。然而,单独使用有机胍催化剂时,制得的聚乙醇酸分子量通常较低,一般低于 10 万。为克服这一问题,可对有机胍进行改性,如引入长链烷基,增加其空间位阻,改变其与单体的作用方式,提升催化效率与产物分子量。此外,席夫碱类有机催化剂也具有高催化活性,其结构中的亚胺基团对单体有较强的吸附与活化作用。在一些研究中,特定结构的席夫碱催化剂可使乙交酯开环聚合反应速率提升约 30%,通过优化其分子结构,如调整取代基的种类与位置,可进一步增强其催化性能。

2.3 负载型催化剂的设计构建与性能优化

负载型催化剂结合了载体的高比表面积与活性组分的催化活性优势。以具有多孔结构的氧化物为载体,负载金属或金属氧化物活性组分用于聚乙醇酸合成。如以二氧化硅为载体负载钛酸酯,其比表面积可达 300-500m²/g,为反应提供丰富的活性位点。在乙醇酸直接酯化制备聚乙醇酸反应中,该负载型催化剂可显著提高反应速率,相较于未负载的钛酸酯,反应速率提升约 0.03mol/(L·h)。载体的选择与负载方式对催化剂性能影响重大^[4]。采用浸渍法负载时,活性组分在载体表面的分散度较高,能更好地发挥催化作用;而沉淀法负载可使活性组分与载体结合更紧密,提高催化剂的稳定性。同时,通过调控载体孔径大小,可实现对反应物与产物分子扩散的控制,如将载体孔径控制在 2-5nm,有利于小分子反应物扩散至活性位点,同时限制大分子产物的过度生长,优化产物分子量分布。

2.4 复合催化剂的协同效应研究与体系构建

复合催化剂通过不同活性组分间的协同作用, 展现出优于单一催化剂的性能。例如将金属化合物与有机催化剂复合, 金属化合物可快速引发聚合反应, 有机催化剂则能在聚合后期稳定聚合物链, 提高产物质量。在乙交酯开环聚合中, 以辛酸亚锡与有机胍复合催化剂为例, 与单独使用辛酸亚锡相比, 产物重均分子量可提高约 20000。在构建复合催化剂体系时, 需精确调控各组分比例。如在金属-有机复合体系中, 当金属化合物与有机催化剂的摩尔比为 1:3 时, 催化活性最佳, 反应速率与产物性能达到较好平衡^[5]。此外, 不同类型催化剂复合时, 还可能产生新的活性中心, 改变反应历程, 如将稀土卤化物与席夫碱复合, 新形成的活性中心能同时活化乙交酯单体的羰基与亚胺基团, 促进聚合反应高效进行, 为聚乙醇酸合成提供新的催化路径。

3 聚乙醇酸合成原料预处理工艺的优化

3.1 原料纯度提升的关键技术

聚乙醇酸合成对原料纯度要求严苛, 尤其是乙醇酸单体或其衍生物。在乙交酯制备聚乙醇酸工艺中, 乙交酯纯度至关重要。通过蒸馏手段提纯乙交酯, 可有效去除沸点差异较大的杂质。例如, 在特定蒸馏设备中, 采用填料塔结构, 塔板数为 15-20 块, 控制压力为 10-20mmHg, 温度在 150-170℃区间, 配合惰性气体吹扫速率 50-100mL/min, 能将粗乙交酯中沸点较低的乙醇酸等杂质去除, 使乙交酯纯度从初始的 85%左右提升至 95%以上。而对于乙醇酸酯类原料, 采用分子蒸馏技术, 利用不同分子平均自由程的差异, 可进一步分离其中的低聚物与杂质^[6]。在高真空度 (10^{-3} - 10^{-4} mbar) 下, 选用刮膜式分子蒸馏设备, 加热面温度维持在 120-140℃, 冷凝面温度控制在 30-40℃, 控制进料速率 2-5mL/min, 能将乙醇酸酯纯度提高至 98%以上, 为后续聚合反应提供高纯度原料基础。

3.2 含水量精准调控的策略

原料中的水分是影响聚乙醇酸合成反应的关键因素。在以乙醇酸为原料合成聚乙醇酸低聚物过程中, 水分会抑制缩聚反应正向进行, 导致产物分子量降低。在初始乙醇酸原料含水量为 0.5%时, 经过特定的脱水工艺, 如采用 4A 分子筛吸附脱水, 选用颗粒度为 3-5mm 的分子筛, 在分子筛填充量为原料质量 10%、吸附时间 2-3h、温度 30-40℃条件下, 搭配搅拌速率 100-200r/min, 可将乙醇酸含水量降至 0.1%以下。在乙交酯开环聚合制备聚乙醇酸时, 乙交酯中的水分会使聚合物发生水解断链^[7]。采用共沸蒸馏脱水, 以甲苯为共沸剂, 甲苯与乙交酯的质量比为 1.5:1, 在带有分馏柱的

蒸馏装置中, 共沸温度 85-88℃下, 控制回流比 3:1, 经过 3-4 次共沸蒸馏操作, 可将乙交酯含水量从 1000ppm 左右降低至 50ppm 以下, 确保聚合反应稳定进行, 减少水解副反应。

3.3 杂质成分去除的有效方法

聚乙醇酸合成原料中存在多种杂质, 如甲氧基乙酸、二甘醇酸、草酸等杂酸, 以及乙醇酸低聚物、机械杂质等。对于杂酸, 可采用离子交换树脂法去除。选用强碱性阴离子交换树脂, 树脂型号为 201×7, 树脂层高径比控制在 5:1-8:1, 在温度 25-30℃、流速 1-2BV/h (床体积/小时) 条件下, 使含有杂酸的乙醇酸原料通过树脂柱, 杂酸阴离子与树脂上的活性基团发生交换, 可有效降低杂酸含量。对于乙醇酸低聚物, 可利用膜分离技术, 如截留分子量 800-1200 的超滤膜, 膜材质选用聚醚砜, 在压力 0.1-0.3MPa、温度 30-40℃下, 控制料液循环流速 1-1.5m/s, 截留分子量大于 1000 的低聚物, 将其从乙醇酸原料中分离出去。对于机械杂质, 采用精密过滤, 如使用孔径为 0.2-0.5μm 的微孔滤膜, 滤膜材质为聚丙烯, 控制过滤压力 0.1-0.2MPa, 采用错流过滤方式, 可有效拦截原料中的机械颗粒, 提高原料纯净度。

3.4 预处理条件优化的考量因素

预处理条件的优化对提升原料反应活性与后续合成效果意义重大。在乙醇酸酯化反应制备乙醇酸酯原料时, 温度、压力、催化剂用量等条件影响显著。采用间歇式反应釜, 釜内搅拌桨为锚式, 当反应温度在 120-140℃、压力 0.5-0.8MPa、浓硫酸催化剂用量为乙醇酸质量的 0.5%-1%时, 控制搅拌速率 300-500r/min, 反应体系的搅拌雷诺数维持在 10000-15000, 酯化反应速率与产物收率达到较好平衡, 可高效制备乙醇酸酯原料^[8]。在乙交酯重结晶提纯过程中, 溶剂种类、溶剂用量、结晶温度与时间等条件需精细调控。以乙酸乙酯与异丙醇混合溶剂 (体积比 1:0.8) 为例, 在带有夹套的结晶器中, 溶剂用量为粗乙交酯质量 3-5 倍、结晶温度 0-5℃、结晶时间 6-8h 条件下, 设置搅拌速率 50-100r/min 进行降温结晶, 降温速率控制在 1-2℃/h, 可获得高纯度乙交酯晶体, 为后续聚合反应提供优质原料, 且在保证纯度的同时维持一定收率, 降低生产成本。

4 结语

聚乙醇酸合成工艺的优化需多维度协同推进。工艺参数的精准调控为反应提供适宜环境, 催化剂的改进与筛选强化反应动力, 原料预处理的优化则筑牢合成基础。三者相互关联, 共同影响产物性能与合成效率。通过系统优化这些关键环节, 可推动聚乙醇酸合成技

术向高效、稳定、优质方向发展，为其在各领域的规模化应用提供技术支撑，助力相关产业的可持续发展。

参考文献

- [1] 王淑敏,商宽祥,谢鸿洲,等.聚乙醇酸产业现状及发展前景[J].化肥设计,2021,59(04):1-4+11.
- [2] 赵家乐.聚乙醇酸中间体乙交酯的合成研究[D].北京化工大学,2025.
- [3] 孔令林.自修复聚乙醇酸基聚氨酯的制备及性能研究[D].天津科技大学,2024.
- [4] 王晓晨.新型煤基乙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.
- [5] 李秀峥,白富栋,张雷,等.乙醇酸甲酯合成工艺的研究及应用进展[J].低碳化学与化工,2024,49(01):60-69.
- [6] 郭琳,姚俊杰,杨仁俊,等.生物降解材料聚乙醇酸的产业化进程及展望[J].合成纤维,2022,51(07):13-18.
- [7] 许云翔,陈洁,王选伦.低分子量聚乙醇酸的合成与表征[J].橡塑技术与装备,2025,51(08):45-48.
- [8] 钟维民,刘立鹏,魏志勇.生物可降解塑料聚乙醇酸的合成及其工业化研究进展[J].合成树脂及塑料,2021,38(02):80-84.

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