

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2025.03.003

生物基乙交酯及聚乙醇酸的制备与性能

李秀峰^{1,2,3}, 白富栋^{1,2,3}, 张雷^{1,2,3}, 孙启梅^{1,2,3}, 白毓黎^{1,2,3}, 刘来伍^{1,2,3}, 王鹏翔^{1,2,3}

[1. 中石化(大连)石油化工研究院有限公司, 辽宁大连 116045; 2. 中国石化可降解材料及单体研发与应用重点实验室, 辽宁大连 116045;
3. 大连市可降解高分子材料重点实验室, 辽宁大连 116045]

摘要: 聚乙醇酸(PGA)是一种可降解高分子材料,具有优良的生物相容性、力学性能、气体阻隔性及降解性能。为了实现由生物基原料出发制备PGA,首先以生物基原料微晶纤维素制备乙醇酸甲酯,并水解合成乙醇酸,进而制备乙交酯及PGA。介绍了纤维素制备乙醇酸甲酯的工艺流程,并对催化剂种类、纤维素用量、催化剂用量、反应温度、反应时间、初始反应压力进行了考察,得到了工艺条件对乙醇酸甲酯收率的影响规律。当纤维素用量为0.5 g、偏钨酸铵催化剂用量为0.15 g、甲醇用量为50 mL、反应温度为250 °C、反应时间为2 h、初始反应压力为2 MPa时,乙醇酸甲酯收率最大,为33.0%。以乙醇酸甲酯为原料水解反应精馏制备乙醇酸,考察了水解催化剂、反应水酯比(水与乙醇酸甲酯物质的量比)、反应温度对乙醇酸甲酯转化率的影响。结果表明,当乙醇酸甲酯水解催化剂为D005-II,水酯比为7:1,反应温度为80~85 °C时,乙醇酸甲酯转化率最高,达到98.2%。以乙醇酸为原料合成了乙交酯并进行精制,制备得到的乙交酯符合Q/PJIM 004-2021标准性能指标要求,可作为聚合级乙交酯使用。最后进行了乙交酯开环聚合实验得到了PGA,其熔点为221.4 °C,玻璃化转变温度为37.2 °C,特性黏度为0.45 dL/g。由生物基原料纤维素出发制备PGA,具有绿色低碳的优点。

关键词: 聚乙醇酸;乙交酯;乙醇酸甲酯;乙醇酸;纤维素;生物基;可降解

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)03-0016-08

Preparation and properties of bio-based glycolide and polyglycolic acid

LI Xiuzheng^{1,2,3}, BAI Fudong^{1,2,3}, ZHANG Lei^{1,2,3}, SUN Qimei^{1,2,3}, BAI Yuli^{1,2,3}, LIU Laiwu^{1,2,3}, WANG Pengxiang^{1,2,3}

(1. SINOPEC Dalian Research Institute of Petroleum and Petrochemicals Co., Ltd., Dalian 116045, China;

2. SINOPEC Key Laboratory of Research and Development and Application of Degradable Materials and Monomers, Dalian 116045, China;

3. Dalian Key Laboratory of Degradable Polymer Materials, Dalian 116045, China)

Abstract : Polyglycolic acid (PGA) is a biodegradable polymer material that exhibits excellent biocompatibility, mechanical properties, gas barrier properties, and degradation performance. In order to prepare PGA from bio-based raw materials, methyl glycolate was prepared from bio-based raw material microcrystalline cellulose, and then was hydrolyzed to synthesize glycolic acid, at last, the glycolide and PGA were prepared. The technological process for the preparation of methyl glycolate from cellulose was presented. The types of catalysts, the amount of cellulose, the amount of catalyst, reaction temperature, reaction time, and initial reaction pressure were examined, and the influence of the process conditions on the yield of methyl glycolate was determined. Under the reaction conditions of 0.5 g cellulose, 0.15 g ammonium metatungstate catalyst, 50 mL methanol, reaction temperature of 250 °C, reaction time of 2 h, and initial reaction pressure 2 MPa, the maximum yield of methyl glycolate is 33.0%. Hydrolysis reaction distillation was employed to prepare glycolic acid using methyl glycolate as the raw material. The effects of hydrolysis catalysts, the water-to-ester ratio (mole ratio of water to methyl ethanoate) in the reaction, and the reaction temperature on the conversion rate of methyl glycolate were investigated. The results show that, when the hydrolysis catalyst of methyl glycolate is D005-II, the water-to-ester ratio is 7:1 and the reaction temperature is 80~85 °C, the conversion rate of methyl glycolate is the highest and can reach 98.2%. Glycolic acid was used as raw material to synthesize and refine glycolide. The prepared glycolide can meet the performance indexes requirements of Q/PJIM 004-2021 standard and can be used as polymerization grade glycolide. Finally, the ring opening polymerization experiment of glycolide was conducted for preparing PGA. The melting point of PGA is 221.4 °C, glass transition temperature is 37.2 °C, and the intrinsic viscosity is 0.45 dL/g. The preparation of PGA from bio-based raw material cellulose has the advantages of green and low carbon.

Keywords : polyglycolic acid ; glycolide ; methyl glycolate ; glycolic acid ; cellulose ; bio-based ; degradable

通信作者: 白富栋, 博士, 高级工程师, 研究方向为可降解材料和生物基材料

收稿日期: 2024-12-30

引用格式: 李秀峰, 白富栋, 张雷, 等. 生物基乙交酯及聚乙醇酸的制备与性能[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(3): 16-23.

LI Xiuzheng, BAI Fudong, ZHANG Lei, et al. Preparation and properties of bio-based glycolide and polyglycolic acid[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(3): 16-23.

聚乙醇酸(PGA)是一种具有高结晶度的可降解高分子材料,具有优良的生物相容性、力学性能、 O_2 及 CO_2 阻隔性能,最终降解产物为 H_2O 和 CO_2 ,在医疗领域主要用作可吸收手术缝合线、药物控释载体、骨折固定材料、组织工程支架、缝合补强材料^[1],在石油开采领域用作压裂球、暂堵球^[2]等。PGA可海水降解,能够缓解环境压力^[3]。针对PGA韧性差等问题,还可与热塑性聚酯弹性体(TPEE)、聚对苯二甲酸-己二酸丁二酯(PBAT)等进行改性,以提高PGA性能,拓展PGA的应用领域^[4-5]。

目前,PGA一般是由乙交酯开环聚合制备。乙交酯由乙醇酸经过缩聚-解聚合成,而乙醇酸来源于乙醇酸甲酯。乙醇酸甲酯的合成工艺主要有氯乙酸水解法^[6]、甲酸甲酯与甲醛偶联法^[7]、甲醛羰化酯化法^[8]、草酸二甲酯加氢还原法^[9]、乙二醇与甲醇合成法^[10]。近些年,随着我国煤化工技术的突破,开发了煤制草酸二甲酯然后加氢制备乙醇酸甲酯从而合成乙交酯、PGA的路线,并建设了工业化生产项目^[11]。上述方法中乙醇酸甲酯都来自不可再生资源,以生物质为原料制备乙醇酸甲酯的研究较少。徐刚等^[12-13]开发了纤维素在超临界甲醇中制备乙醇酸甲酯并加氢制备乙二醇、乙醇的工艺。王爱琴等^[14]和郑明远等^[15]以碳水化合物或含碳水化合物的木质纤维为原料,在钒或钼催化剂或钨催化剂作用下于醇溶剂中将木质纤维转化为乙醇酸酯。彭锦星等^[16]以棉花类纤维素为原料,在超临界甲醇中得到了含乙醇酸甲酯的液体。现有研究中,由纤维素等生物质制备得到乙醇酸酯后,极少有进一步转化为乙醇酸,从而制备乙交酯及PGA的报道。

近年来,随着国内外“禁塑令”的不断推进,可降解材料迎来高速发展期。生物制造受到越来越多的关注,生物基材料的研发及非粮生物基原料的利用受到瞩目。作为一种天然可再生资源,纤维素广泛存在于自然界中,占植物界碳含量的50%以上。从纤维素出发制备乙醇酸甲酯、乙醇酸,并合成乙交酯,可最终实现生物基来源PGA及聚乳酸-羟基乙酸共聚物(PLGA)的合成。

笔者从纤维素出发,采用一锅法制备乙醇酸甲酯,然后采用间歇反应精馏技术将乙醇酸甲酯高转化率水解为乙醇酸,通过缩聚-解聚合成了粗乙交酯,采用乙酸乙酯溶剂对粗乙交酯进行溶剂重结晶提纯后得到精制乙交酯,最后通过乙交酯开环聚合

制备了PGA。上述方法实现了由生物基原料纤维素制备PGA,拓展了PGA绿色来源,为PGA更广泛的应用奠定了基础。

1 实验部分

1.1 主要原材料

微晶纤维素(50~84 μm)、甲醇(99.5%)、磷钨酸水合物(HPW)(试剂级)、钨硅酸水合物(HSiW)(试剂级)、乙醇酸标准样品、乙酸乙酯(99%)、二甲基亚砜(DMSO)(99%)、六氟异丙醇(99.5%):上海麦克林生化科技股份有限公司;

钨酸(99.5%)、偏钨酸铵(AMT)(99.5%)、三氧化钨(99.8%)、六氯化钨(99%)、氧化石墨烯(98%):上海阿拉丁生化科技股份有限公司;

无水乙醇:纯度 $\geq 99.7\%$,西陇科学股份有限公司;

双氧水:30%,成都市科隆化学品有限公司;

高纯氮气:99.999%,大连大特气体有限公司;

D001大孔强酸阳离子交换树脂、D005-II树脂催化剂、DH-01催化剂、04催化剂:丹东明珠特种树脂有限公司;

去离子水:利用优普纯水/超纯水制造系统自制;

辛酸亚锡:分析纯,天津市致远化学试剂有限公司;

正十二醇:分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

1.2 主要仪器及设备

电子天平:ME 104,梅特勒托利多科技(中国)有限公司;

高压反应釜:DALTON-3,上海莱北科学仪器有限公司;

均相反应器:KLJX-8A,烟台科立化工设备有限公司;

循环水式多用真空泵:SHB-III,郑州长城科工贸有限公司;

高效液相色谱仪:1260 Infinity II,美国安捷伦公司;

气相色谱仪:GC7890B,美国安捷伦公司;

加热磁力搅拌器:PL524pro-stir,优莱博技术(北京)有限公司;

旋片式真空泵:VRD-8,浙江飞跃机电有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q20,美国TA仪器公司;

自动黏度测试系统:SI Analytics AVS370,优莱

博技术(北京)有限公司。

1.3 试样制备

1.3.1 纤维素制备乙醇酸甲酯

称取一定量的微晶纤维素、催化剂、甲醇加入高压反应釜中,充入 N_2 至反应初始压力进行反应,反应完成后分离固液两相。改变催化剂种类、纤维素用量、催化剂用量、反应温度、反应时间、初始反应压力,考察不同工艺条件对乙醇酸甲酯收率的影响。采用气相色谱使用外标法对纤维素与甲醇液相反应产物进行检测分析。乙醇酸甲酯及副产物收率以质量收率计,见式(1)。

$$Y = \left(\frac{m}{M} \right) \times 100\% \quad (1)$$

式中: Y 为收率; m 为某一产物质量; M 为投入反应的纤维素质量。

1.3.2 石墨烯负载钨酸(石墨烯/钨酸)及石墨烯负载AMT(石墨烯/AMT)催化剂的制备

称取0.1 g钨酸、0.5 g氧化石墨烯、5 mL 30%双氧水、30 mL去离子水,加入烧杯中搅拌均匀后转移至聚四氟乙烯罐,在均相反应器中170℃下反应7 h,冷却后用去离子水洗涤3次,无水乙醇洗涤3次,得到石墨烯/钨酸催化剂。

石墨烯/AMT催化剂制备方法同上,AMT用量为0.1 g。

1.3.3 乙醇酸甲酯水解

将纤维素与甲醇液相反应产物中得到的乙醇酸甲酯与一定量的水及催化剂加入烧瓶中,进行水解反应精馏。改变水解催化剂、反应水酯比(水与乙醇酸甲酯物质的量比)及反应温度,对乙醇酸甲酯水解反应精馏过程进行研究。乙醇酸甲酯及其水解产物乙醇酸含量采用液相色谱进行分析,从而获得乙醇酸甲酯转化率。

1.3.4 乙交酯的制备及精制

向三口烧瓶中加入结晶后的乙醇酸晶体及乙醇酸质量8%的催化剂辛酸亚锡,然后进行乙交酯的制备。缩聚条件为缩聚温度180~200℃,真空度3 kPa,至无明显水分馏出。解聚条件为解聚温度240~250℃,真空度1 kPa,接收淡黄色馏分,即为粗乙交酯产品。

在每100 g粗乙交酯中加入100 mL乙酸乙酯,升温至65℃使乙交酯溶解,热过滤除去不溶物后进行降温重结晶操作,降温速率为0.5℃/min,降温终点为20℃。3次重结晶后,分离出固相在真空干燥

箱中40℃干燥16 h,得到精制乙交酯。抽真空处理后密封,储存于-18℃冰箱中冷冻保存。

1.3.5 PGA的制备

向三口烧瓶中加入乙交酯、乙交酯质量0.15%的催化剂辛酸亚锡及乙交酯质量1.5%的引发剂正十二醇,在高纯 N_2 保护下进行开环聚合反应。乙交酯熔化后在170~190℃反应2 h,反应结束后取料,得到PGA产品,粉碎处理。

1.4 测试与表征

1.4.1 乙醇酸甲酯及乙醇酸测试与表征

采用气相色谱仪对纤维素制备的乙醇酸甲酯及副产物含量进行分析,气相色谱测试条件为:采用HP-INNOWAX毛细管柱,载气为 N_2 ,升温程序为45℃下停留3 min,然后以5℃/min速率升至100℃,随后以12℃/min升至250℃停留5 min;检测器温度270℃,氢气流量30 mL/min,空气流量400 mL/min,氮气流量35 mL/min;进样口温度250℃,进样量0.4 μL,分流比20:1。

采用液相色谱仪检测乙醇酸甲酯水解产物中的乙醇酸及乙醇酸甲酯含量,液相色谱测试条件为:采用Acclaim C18柱,紫外检测器检测波长210 nm,柱温25℃,进样量5 μL,流速0.5 mL/min,流动相为乙腈-水体系,其中流动相A为水相,每升流动相中添加2 mL 85%的磷酸,流动相B为乙腈(水与乙腈体积比为95:5);采用梯度洗脱的方式,初始流动相为100% A相保持1 min,逐渐过渡到A-B体系(A相与B相体积比为80:20)保持3 min,再逐渐过渡到A相,30 min分析结束。

1.4.2 乙交酯测试与表征

乙交酯相关测试与表征目前尚未出台国家标准,测试方法参照内蒙古浦景聚合材料科技有限公司企业标准Q/PJIM 004-2021。其中,乙交酯纯度及溶剂(乙酸乙酯)残留率采用气相色谱进行测定,不溶物含量采用重量法进行测定,水分含量采用卡尔费休法测定,游离酸含量采用非水滴定进行测定,具体测试方法参考Q/PJIM 004-2021。

1.4.3 PGA测试与表征

DSC测试:取5~10 mg聚合物,在氮气气氛中,以10℃/min的速率从室温升温至250℃,保温2 min,以升温曲线中热熔突变台阶的半高中间点温度作为玻璃化转变温度,取吸热峰峰值温度作为熔点。

特性黏度测试:PGA结晶度较高,晶区所占占比

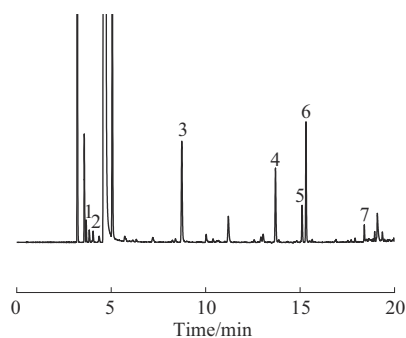
例较大,溶剂分子不能渗透进入结晶区,难以溶解。故先将一定量的PGA粉末加入DMSO中,150℃下加热2 min使其溶解,冷至室温使PGA析出,真空干燥箱干燥后得到结晶度降低的PGA,再溶于六氟异丙醇,使用自动黏度测试系统(乌氏黏度管,25℃恒温水浴)进行特性黏度测试。由于经过了降低结晶度的处理,测得的特性黏度值会低于实际特性黏度。

2 结果与讨论

2.1 纤维素制备乙醇酸甲酯

2.1.1 催化剂种类考察

含钨催化剂具有优异的C—C键断键作用,能够催化纤维素转化为乙醇酸甲酯。AMT催化下纤维素在甲醇中的反应产物气相色谱图如图1所示。由图1可以看出,纤维素在甲醇中反应生成了较多种类的液相产物,按照出峰时间顺序有甲酸甲酯、乙酸甲酯、1,1,2-三甲氧基乙烷、乳酸甲酯、2-羟基丁酸甲酯、乙醇酸甲酯、乙酰丙酸甲酯,还有部分含量较少未检测出或未标注的物质[如2,2-二甲氧基乙醇(2,2-Dimethoxyethanol)]。其中,甲酸甲酯不是纤维素的主要反应产物,因此不对该物质进行收率分析。选取钨酸、三氧化钨、HPW、六氯化钨、AMT、石墨烯/钨酸、HSiW、石墨烯/AMT作为催化剂进行考察。其他反应条件为纤维素用量0.5 g、甲醇用量50 mL、催化剂用量以钨物质的量0.000 4 mol计、初始反应压力0 MPa、反应温度240℃、反应时间2 h。



1—Methyl formate; 2—Methyl acetate; 3—1,1,2-Trimethoxyethane;
4—Methyl lactate; 5—Methyl 2-hydroxybutanoate;
6—Methyl glycolate; 7—Methyl levulinate

图1 AMT催化下纤维素在甲醇中的反应产物气相色谱图

Fig. 1 Gas chromatography of cellulose reaction products in methanol catalyzed by AMT

不同种类催化剂催化下产物收率如图2所示。相比三氧化钨,其他含钨催化剂的使用均提高了乙醇酸甲酯的收率,提高效果差异显著,根据乙醇酸

甲酯收率,催化剂催化效果从大到小排序为:AMT>钨酸>石墨烯/钨酸>石墨烯/AMT=六氯化钨>HPW>HSiW>三氧化钨。其中,AMT、钨酸催化下乙醇酸甲酯的收率较高,均超过20%,AMT的催化效果最好,反应2 h后,乙醇酸甲酯收率为24.2%。在上述反应条件下,不同含钨催化剂在甲醇中溶解性不同,纤维素在甲醇中的醇解需要一定的酸性,而乙醇酸甲酯的生成需要含钨催化剂的作用。AMT具有适中的酸性,在甲醇中溶解性较好,这可能是在上述反应条件下能大幅提高乙醇酸甲酯收率的原因。

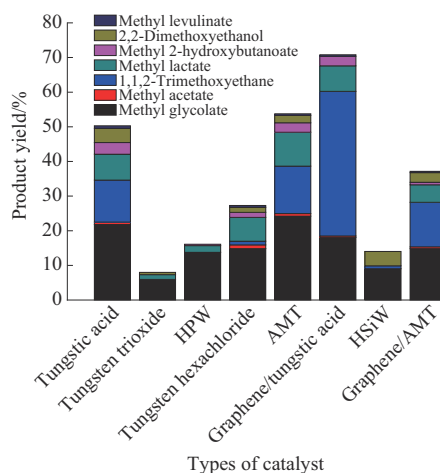


图2 不同种类催化剂催化下产物收率

Fig. 2 Product yield under catalysis of different types of catalysts

2.1.2 纤维素用量考察

考察纤维素用量对产物收率的影响,纤维素用量分别为0.25, 0.5, 1, 1.5, 2 g,其他反应条件为甲醇用量50 mL、AMT催化剂用量以钨物质的量0.000 4 mol计、初始反应压力0 MPa、反应温度240℃、反应时间2 h。

不同纤维素用量条件下产物收率如图3所示。纤维素用量不同时,反应体系中纤维素的浓度不同,在催化剂用量一定的情况下,会得到不同质量的乙醇酸甲酯。随着纤维素用量的增加,产物中乙醇酸甲酯浓度不断增大,但收率随纤维素用量的增加呈现先略有升高后降低的趋势。在催化剂用量不变的条件下,能催化转化为乙醇酸甲酯的纤维素的用量有一个限值,当纤维素用量为0.5 g时,乙醇酸甲酯收率最高。而随着纤维素用量的增大,1,1,2-三甲氧基乙烷收率不断减小。乳酸甲酯收率先增大后减小,纤维素用量为0.5 g时达到9.8%。

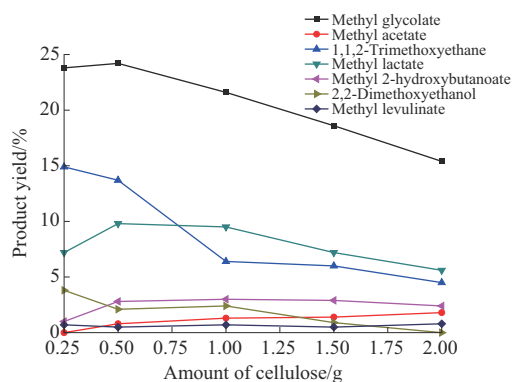


图3 不同纤维素用量条件下产物收率

Fig. 3 Product yield with different amounts of cellulose

2.1.3 催化剂用量考察

考察催化剂AMT用量对产物收率的影响,AMT用量分别为0,0.05,0.10(钨物质的量0.000 4 mol),0.15,0.20,0.30 g,其他反应条件为纤维素用量0.5 g、甲醇用量50 mL、初始反应压力0 MPa、反应温度240 °C、反应时间2 h。

不同催化剂用量条件下产物收率如图4所示。催化剂用量不同时,反应体系中催化剂的浓度不同,在纤维素用量一定的情况下,催化效果不同,会得到不同质量的乙醇酸甲酯。从图4可以看出,不使用催化剂时,也能得到一定收率的乙醇酸甲酯。当催化剂用量为0.05 g时,就可获得收率为23.4%的乙醇酸甲酯,说明AMT催化剂的加入对纤维素转化为乙醇酸甲酯有较明显的催化效果。随着催化剂用量从0.05 g增大到0.15 g,乙醇酸甲酯收率不断增加,在催化剂用量为0.15 g时达到最大值28.1%。当催化剂用量继续增大时,由于体系内酸性过大,不利于逆羟醛缩合的发生,同时发生了其他副反应,造成了乙醇酸甲酯收率的降低。当催化剂用量为0.15 g时,乙醇酸甲酯收率最高。随着催化剂用量的增加,1,1,2-三甲氧基乙烷和乳酸甲酯

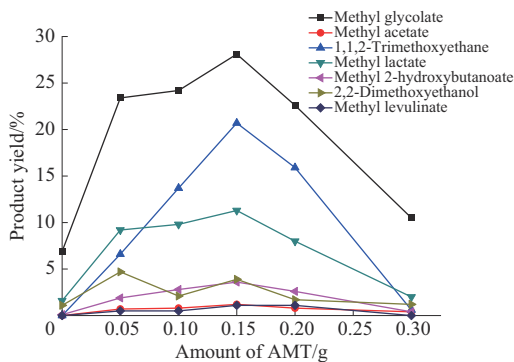


图4 不同AMT催化剂用量条件下产物收率

Fig. 4 Product yield with different amounts of AMT catalyst

收率均先增大后减小,在催化剂用量为0.15 g时达到最大值,此时1,1,2-三甲氧基乙烷收率为20.7%,乳酸甲酯收率为11.3%。

2.1.4 反应温度考察

考察反应温度对产物收率的影响,反应温度分别为200,220,240,250,260 °C,其他反应条件为纤维素用量0.5 g、AMT催化剂用量0.15 g(钨物质的量0.000 6 mol)、甲醇用量50 mL、初始反应压力0 MPa、反应时间2 h。

不同反应温度条件下产物收率如图5所示。当反应温度为200 °C及220 °C时,乙醇酸甲酯收率均为10.5%,而当反应温度升高到240 °C后,乙醇酸甲酯收率升高到28.1%。甲醇的超临界温度约为240 °C,故反应温度为240 °C时,达到了甲醇的超临界状态,在该条件下,纤维素在甲醇中的溶解度增大,传质效率提升明显,利于反应的进行。当反应温度达到260 °C时,可能是温度的升高使得副反应稍有加剧,使得乙醇酸甲酯收率略有降低。在反应温度为250 °C时,乙醇酸甲酯收率最高,为28.6%。1,1,2-三甲氧基乙烷及乳酸甲酯的收率最大值出现在反应温度240 °C及250 °C时,分别为20.7%及12.6%。

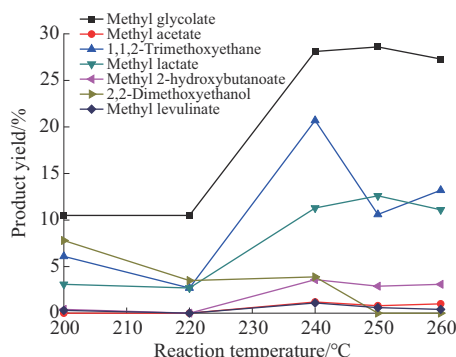


图5 不同反应温度条件下产物收率

Fig. 5 Product yield at different reaction temperatures

2.1.5 反应时间考察

考察反应时间对产物收率的影响,反应时间为1,2,3 h,其他反应条件为纤维素用量0.5 g、AMT催化剂用量0.15 g、甲醇用量50 mL、初始反应压力0 MPa、反应温度250 °C。

不同反应时间条件下产物收率如图6所示。当反应1 h时,乙醇酸甲酯收率就达到21.7%,反应时间延长到2 h,乙醇酸甲酯收率提高到28.6%,当反应时间继续延长到3 h后,乙醇酸甲酯收率降低。较适宜的反应时间为2 h。反应时间1 h,1,1,2-三甲

氧基乙烷收率16.7%,随着反应时间延长,收率降低。乳酸甲酯收率在反应时间为2 h时最大,为12.6%。

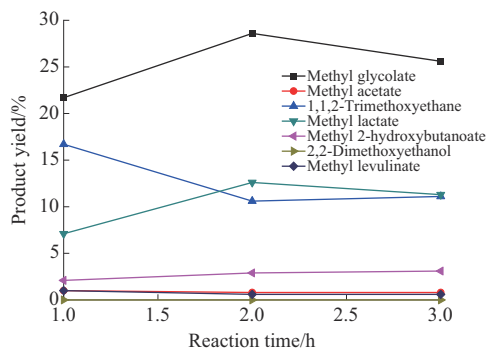


图6 不同反应时间条件下产物收率

Fig. 6 Product yield under different reaction time conditions

2.1.6 初始反应压力考察

考察初始反应压力对产物收率的影响,初始反应压力分别为0, 1, 2 MPa (升温前通入 N_2 以达到初始反应压力),反应条件为纤维素用量0.5 g、AMT催化剂用量0.15 g、甲醇用量50 mL、反应温度250 °C、反应时间2 h。

不同初始反应压力条件下产物收率如图7所示。当初始反应压力由0 MPa增加到1 MPa时,乙醇酸甲酯收率反而降低。当初始反应压力为2 MPa时,乙醇酸甲酯收率增大到33.0%。此时,1,1,2-三甲氧基乙烷及乳酸甲酯收率也达到最大值,分别为19.2%及14.7%。

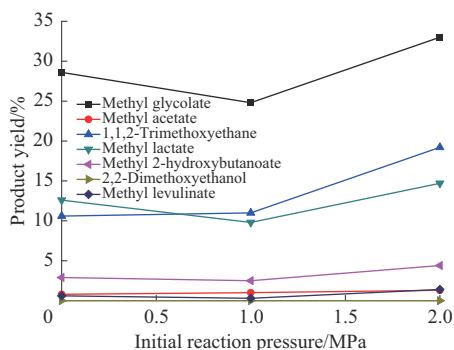


图7 不同初始反应压力条件下产物收率

Fig. 7 Product yield under different initial reaction pressure conditions

在一定反应条件下,纤维素在含钨催化剂作用下于甲醇中发生醇解反应、逆羟醛缩合反应、酯化反应生成乙醇酸甲酯。在不添加催化剂时,乙醇酸甲酯收率仅为6.9%,不同催化剂催化下乙醇酸甲酯收率变化较大。反应温度对乙醇酸甲酯收率影响也较大,当反应温度低于甲醇超临界温度(240 °C)时,乙醇酸甲酯收率仅为10.5%;当反应温度达到甲醇超临界温度后,乙醇酸甲酯收率提高较大。纤维

素用量、催化剂用量、反应时间、初始反应压力也对乙醇酸甲酯收率有一定影响。在 N_2 气氛下,反应条件为纤维素用量0.5 g、AMT催化剂用量0.15 g、甲醇用量50 mL、反应温度250 °C、反应时间2 h、初始反应压力2 MPa时,乙醇酸甲酯收率最大,为33.0%。

2.2 乙醇酸甲酯水解反应精馏

2.2.1 水解催化剂考察

考察4种树脂催化剂对水解反应的影响,分别记为D001, D005-II, DH-01, 04。确定水酯比为7:1,反应温度为80~85 °C,反应真空度随反应的进行不断降低,反应终点真空度为45~50 kPa,催化剂用量为反应物总质量的4%,反应时间为常压下反应2 h、真空下反应4 h。不同催化剂对乙醇酸甲酯转化率的影响见表1。从表1可知,4种树脂催化剂均能使乙醇酸甲酯转化率超过87%,而在上述水解反应条件下,树脂催化剂D001及D005-II可使乙醇酸甲酯转化率达到97.4%及98.2%。使用D005-II催化剂时产物中乙醇酸甲酯含量为0.01 g/g,乙醇酸含量为0.43 g/g。

表1 催化剂对乙醇酸甲酯转化率的影响

Tab. 1 Effect of catalyst on conversion of methyl glycolate

Catalysts	Conversion of methyl glycolate/%	Content of glycolic acid/(g·g ⁻¹)
D001	97.4	0.430 5
D005-II	98.2	0.430 0
DH-01	87.8	0.370 0
04	90.8	0.433 5

2.2.2 反应水酯比考察

考察水酯比对水解反应的影响,为了实现乙醇酸甲酯的高转化率,反应体系中水要过量。当水酯比过低时,乙醇酸甲酯转化率低;当水酯比过高时,反应结束后乙醇酸含量低,后续处理麻烦,因此选择水酯比为5:1, 7:1, 10:1, 15:1进行考察。乙醇酸甲酯水解催化剂为D005-II,反应温度为80~85 °C,反应真空度随反应的进行不断降低,反应终点真空度为45~50 kPa,催化剂用量为反应物总质量的4%,反应时间为常压下反应2 h、真空下反应4 h。水酯比对乙醇酸甲酯转化率的影响见表2。从表2可知,当水酯比为5:1时,乙醇酸甲酯转化率为86.1%,低于90%。当水酯比提高到7:1及以上时,乙醇酸甲酯转化率有较大提高,而反应完成后体系中乙醇酸含量不断降低。考虑到乙醇酸的结晶需要较高的乙醇酸含量,因此选择水酯比为7:1,此时,产物中乙

醇酸甲酯转化率为 98.2%,乙醇酸含量为 0.43 g/g。

表 2 水酯比对乙醇酸甲酯转化率的影响

Tab. 2 Effect of water-ester ratio on conversion of methyl glycolate

Water-ester ratio	Conversion of methyl glycolate/%	Content of glycolic acid/(g·g ⁻¹)
5:1	86.1	0.445
7:1	98.2	0.430
10:1	97.9	0.337
15:1	98.2	0.266

2.2.3 反应温度考察

考察反应温度对水解反应的影响,对于吸热反应,反应温度的提高能够加速反应的进行,反应温度太低时,反应速率较慢,需要较长时间才能达到乙醇酸甲酯目标转化率。反应温度过高超过 100 °C 时,乙醇酸会发生分解,因此反应温度分别为 60~65 °C, 70~75 °C, 80~85 °C, 90~95 °C。乙醇酸甲酯水解催化剂为 D005-II,水酯比为 7:1,反应真空度随反应的进行不断降低,反应终点真空度为 45~50 kPa,催化剂用量为反应物总质量的 4%,反应时间为常压下反应 2 h、真空下反应 4 h。反应温度对乙醇酸甲酯转化率的影响见表 3。从表 3 可知,当反应温度为 60~65 °C 时,乙醇酸甲酯转化率不到 80%。随着反应温度的升高,乙醇酸甲酯转化率不断提高,当反应温度达到 80~85 °C 以上时,乙醇酸甲酯转化率超过 98%,温度升高至 90~95 °C 时,乙醇酸甲酯

表 3 反应温度对乙醇酸甲酯转化率的影响

Tab. 3 Effect of reaction temperature on conversion of methyl glycolate

Temperature/°C	Conversion of methyl glycolate/%	Content of glycolic acid/(g·g ⁻¹)
60~65	78.7	0.445
70~75	82.5	0.331
80~85	98.2	0.430
90~95	98.1	0.472

转化率基本不变。

综上所述,乙醇酸甲酯水解催化剂为 D005-II、水酯比为 7:1、反应温度为 80~85 °C 时,乙醇酸甲酯转化率最高,达到 98.2%。

2.3 乙交酯制备及精制

在制备乙交酯过程中,经过乙醇酸充分缩聚后,在解聚过程中要控制好解聚温度,以提高收率。在 1.3.4 所述解聚条件下,粗乙交酯为淡黄色凝固态,收率为 73.2%,纯度为 83.1%。

粗乙交酯经过乙酸乙酯 3 次重结晶后,得到精制乙交酯,精制过程收率为 76.3%。对乙交酯进行表征,表 4 为实验所得乙交酯与 Q/PJIM 004-2021 标准性能指标对比。精制乙交酯为白色粉末,纯度为 98.8%,其中不溶物含量为 0.04%,水分含量为 320 mg/kg,游离酸含量为 0.036 1%,乙酸乙酯溶剂残留率为 0.41%。制备的乙交酯符合 Q/PJIM 004-2021 标准要求,可作为聚合级乙交酯使用。

表 4 乙交酯性能指标

Tab. 4 Glycolide performance indexes

Indexes	Detection method	Q/PJIM 004-2021 standard	Glycolide product
Appearance	Visually inspection	White powder or white crystal	White powder
Purity/%	Gas chromatography	≥98.5	98.8
Insoluble substance content/%	Weight measurement	≤0.5	0.04
Moisture content/(mg·kg ⁻¹)	Karl Fischer method	≤400	320
Contents of free acid/%	Non-aqueous titration	<0.038	0.036 1
Residual rate of solvents/%	Gas chromatography	≤0.5	0.41

2.4 PGA 制备

乙交酯在辛酸亚锡催化剂作用下进行聚合反应制备 PGA,反应一段时间后,随着产物分子量逐渐增大,产物熔点不断升高,转变为固相。在固相状态下,产物还可进一步发生分子链增长反应,从而得到最终 PGA 产品。对 PGA 产品进行 DSC 分析,如图 8 所示,可得 PGA 熔点为 221.4 °C,玻璃化转变温度为 37.2 °C。同时测得 PGA 特性黏度为 0.45 dL/g。

3 结论

(1)以可再生资源纤维素为原料制备乙醇酸甲

酯,对反应工艺条件优化后,可使乙醇酸甲酯收率达到 33.0%;将乙醇酸甲酯水解为乙醇酸,对水解反应条件进行优化后,可使乙醇酸甲酯转化率达到 98.2%。

(2)以制备的乙醇酸为原料合成乙交酯,得到的精制乙交酯符合 Q/PJIM 004-2021 标准要求。

(3)以乙交酯为原料聚合制备了 PGA,其熔点为 221.4 °C,玻璃化转变温度为 37.2 °C,特性黏度为 0.45 dL/g。

由纤维素经一系列反应制备 PGA,实现了由生物基原料制备可降解材料 PGA 的工艺流程,该流程

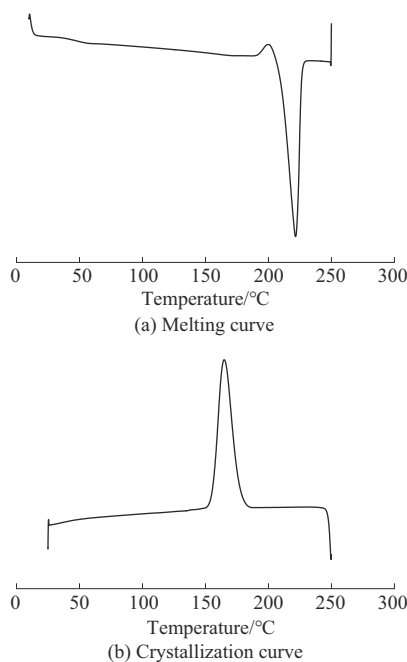


图8 PGA产品DSC曲线

Fig. 8 DSC curves of PGA product

绿色低碳,提供了一条纤维素的高附加值利用途径。然而,纤维素制备乙醇酸甲酯反应产物在体系中浓度低,分离能耗高,要想实现工业化生产,需要研发高效的催化剂、改进制备工艺及分离方法。

参考文献

- [1] 钱振超,王睿,龚润东.聚乙醇酸的合成及其在生物医学领域的研究进展[J].塑料科技,2023,51(6):118-123.
QIAN Zhenchao, WANG Rui, GONG Rundong. Research progress in synthesis and biomedical applications of poly(glycolic acid)[J]. Plastics Science and Technology, 2023, 51(6):118-123.
- [2] 董晓强,金冰莹,刘雨涵,等. PGA可降解材料作为钻完井液暂堵剂实验研究[J]. 钻井液与完井液, 2024, 41(2):166-171.
DONG Xiaoliang, JIN Bingyao, LIU Yuhang, et al. Experimental study on degradable PGA as temporary plugging agent in drill-in fluids[J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2024, 41(2):166-171.
- [3] 纪旭,张睿,王小红,等.可海水降解聚乙醇酸纤维及无纺布的连续制备与性能[J].工程塑料应用,2024,52(7):49-56.
JI Xu, ZHANG Rui, WANG Xiaohong, et al. Continuous preparation and performance of seawater degradable polyglycolate fibers and nonwovens[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(7):49-56.
- [4] 王梓冲,吴亮,朱丽莎,等.高韧性PGA/TPEE共混物的制备及性能[J].工程塑料应用,2024,52(5):35-42.
WANG Zichong, WU Liang, ZHU Lisha, et al. Preparation and properties of PGA/TPEE blends with enhanced toughness[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5):35-42.
- [5] 朱丽莎,王梓冲,吴亮,等.二步共混法制备PBAT/PGA材料及其性能[J].工程塑料应用,2024,52(8):30-38.
ZHU Lisha, WANG Zichong, WU Liang, et al. Preparation and properties of PBAT/PGA blends with two-step blending method[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(8):30-38.
- [6] 袁彩彩.乙醇酸及聚乙醇酸的合成研究[D].郑州:郑州大学,2019.
YUAN Caicai. Synthesis of glycolic acid and polyglycolic acid[D]. Zhengzhou:Zhengzhou University, 2019.
- [7] 石磊,陈飞,姚杰.一种催化剂制备乙醇酸甲酯并副产甲氧基乙酸甲酯的方法:CN107501091A[P]. 2017-12-22.
SHI Lei, CHEN Fei, YAO Jie. Method for preparation of methyl glycolate and by-product methyl methoxyacetate with catalyst: CN107501091A[P]. 2017-12-22.
- [8] 冯申.两种煤制乙二醇工艺的技术经济比选[J].广东化工,2020,47(21):65-66,64.
FENG Shen. Technical and economic comparison of different routes of coal to ethylene glycol[J]. Guangdong Chemical Industry, 2020, 47(21):65-66,64.
- [9] LUO Z W, XU X F, DONG G L, et al. Regulating mesopore structures of support toward enhanced selective hydrogenation of dimethyl oxalate to methyl glycolate on Ag catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2022, 450(4). DOI:10.1016/j.cej.2022.138397.
- [10] 任军,郑杰,赵金仙,等.一种乙二醇氧化酯化法一步合成高纯度乙醇酸甲酯工艺:CN117304030A[P]. 2023-12-29.
REN Jun, ZHENG Jie, ZHAO Jinxian, et al. Process for one-step synthesis of high-purity methyl glycolate by ethylene glycol oxidation esterification method:CN117304030A[P]. 2023-12-29.
- [11] 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(1):60-69.
LI Xiuzheng, BAI Fudong, ZHANG Lei, et al. Research and application progress on synthesis process of methyl glycolate[J]. Low-Carbon Chemistry and Chemical Engineering, 2024, 49(1):60-69.
- [12] 徐刚.超/亚临界流体中纤维素转化过程基础研究[D].大连:大连理工大学,2016.
XU Gang. Study on the catalytic conversion of cellulose in sub- and supercritical fluids[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2016.
- [13] XU G, WANG A Q, PANG J F, et al. Chemocatalytic conversion of cellulosic biomass to methyl glycolate, ethylene glycol, and ethanol[J]. ChemSusChem, 2017, 10(7):1390-1394.
- [14] 王爱琴,徐刚,张涛,等.一种碳水化合物制备乙醇酸酯的方法:CN105622419A[P]. 2016-06-01.
WANG Aiqin, XU Gang, ZHANG Tao, et al. A carbohydrate method of preparing ethanol ester: CN105622419A[P]. 2016-06-01.
- [15] 郑明远,赵宇,姜宇,等.一种碳水化合物制备乙醇酸酯的方法:CN108129320A[P]. 2018-06-08.
ZHENG Mingyuan, ZHAO Yu, JIANG Yu, et al. Method for preparing glycolate from carbohydrates:CN108129320A[P]. 2018-06-08.
- [16] 彭锦星,刘新媛,鲍振博.一种棉花类纤维素制取富含乙醇酸甲酯液体的方法:CN112409170A[P]. 2021-02-26.
PENG Jinxing, LIU Xinyuan, BAO Zhenbo. Method for preparing liquid rich in methyl glycolate from cotton cellulose: CN112409170A[P]. 2021-02-26.