

DOI:10.13475/j.fzxb.20200700907

基于钛镁催化剂合成瓶用聚酯的动力学研究

关震宇^{1,2,3}, 周文乐¹, 张玉梅^{2,3}, 王华平^{2,3}

(1. 中国石油化工股份有限公司 上海石油化工研究院, 上海 201208;

2. 东华大学 纤维材料改性国家重点实验室, 上海 201620; 3. 东华大学 材料科学与工程学院, 上海 201620)

摘 要 为研究钛镁复合催化剂(TMPC)在瓶用高黏聚酯制备过程中的活性与耐水解性对合成聚酯性能的影响,通过测试聚酯合成过程中 TMPC 的水解特性,聚酯的数均分子量、乙醛含量、色相等指标,研究了不同催化体系的酯化、熔融缩聚和固相缩聚反应动力学。结果表明:TMPC 催化剂耐水解,在酯化及缩聚过程均有明显的催化作用,在相同聚合条件下按用量推算相当于锑系催化剂活性的 36 倍,其缩聚时间比乙二醇锑(EGA)缩短 60 min,酯化反应活化能均低于 EGA 与乙二醇钛(EGT)催化剂,固相缩聚速度与 EGA 接近,活化能略高于 EGA;TMPC 作为催化剂,经固相缩聚获得了数均分子量为 25 734 g/mol 的高黏聚酯,其色相与 EGA 催化聚酯相当,而乙醛含量低至 0.59 μg/g,可作为催化瓶用高黏聚酯的绿色高效催化剂。

关键词 钛镁催化剂; 瓶用聚酯; 高黏聚酯; 聚合反应动力学; 乙醛含量

中图分类号:TQ 342.2 文献标志码:A

Kinetic study on synthesis of bottle polyester using Ti-Mg catalyst

GUAN Zhenyu^{1,2,3}, ZHOU Wenle¹, ZHANG Yumei^{2,3}, WANG Huaping^{2,3}

(1. Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, China Petroleum & Chemical Corporation, Shanghai 201208, China; 2. State Key Laboratory for Modification of Chemical Fibers and Polymer Materials, Donghua University, Shanghai 201620, China; 3. College of Materials Science and Engineering, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract In order to study the effect of activity and hydrolysis resistance of titanium magnesium composite catalyst (TMPC) on the properties of high viscosity polyester for bottle production, the hydrolysis characteristics of the TMPC catalyst, molecular weight of polyester, acetaldehyde (AA) content and color of polyester were investigated, and the kinetics of esterification, melt polycondensation and solid-state polycondensation of different catalytic systems were studied in detail. The results show that TMPC is resistant to hydrolysis and has obvious catalytic effects on esterification and polycondensation. TMPC was found to be 36 times as active as antimony catalyst under the same polymerization conditions. The polycondensation time was proved 60 minutes shorter than that of ethylene glycol antimony (EGA), and the activity energy of esterification is lower than that of EGA and ethylene glycol titanium (EGT). The solid-state polycondensation rate of TMPC is close to that of EGA, and the activation energy is slightly higher than that of EGA. The high viscosity polyester with number-average molecular weight of 25 734 g/mol was obtained by solid-state polycondensation. The color phase of the product is similar to that of EGA catalyzed polyester, and the acetaldehyde content was as low as 0.59 μg/g, which could be used as a green and efficient catalyst for high viscosity bottle grade polyester.

Keywords Ti-Mg catalyst; bottle polyester; high viscosity polyester; polymerization kinetics; acetaldehyde content

聚酯因具有优良的综合性能而广泛应用于纤维、膜、瓶和工程塑料等产品的制备。在聚酯工业化

生产中,主要采用价格低廉、性能优异的锑系催化剂催化聚酯的合成,但锑为重金属,具有潜在的毒性,

收稿日期:2020-07-03 修回日期:2020-12-07

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFB0301904);中国石油化工集团公司委托项目(217011)

第一作者:关震宇(1985—),男,博士生。主要研究方向为新型聚酯催化剂。

通信作者:张玉梅(1970—),女,研究员,博士。主要研究方向为纤维改性。E-mail:zhangym@dhu.edu.cn。

在聚酯产品的后续加工、使用以及回收处理过程中,铈系化合物会析出,对环境造成不利影响^[1]。随着国际上对铈使用限制的日益严苛,我国生态环境部也于2015年在GB 4287—2012《纺织染整工业水污染物排放标准》中增设了“总铈”的排放控制要求^[2],因此,设计开发无毒的非重金属催化剂具有重要的环保意义。研究发现,可用于聚酯合成的催化剂很多,包括铈系、钛系、锆系及铝系化合物。其中钛系催化剂以具有催化活性高以及价格低廉等优点而受到广泛的关注和研究,包括有机或无机钛化合物都有研究用于聚酯的合成,但在应用中普遍存在催化剂聚酯产品色相发黄、副反应较多,耐热稳定性差等问题^[3],且对催化剂的研究多集中于低黏度的民用纤维或膜用领域。在高黏领域如瓶用聚酯,钛系催化剂的缺点被更加放大,其中最大的难点在于提高固相缩聚(SSP)速度的同时降低乙醛(AA)含量。树脂中的乙醛会渗析到被包装的这些饮料或食品中,或改变饮料、食品的口感,或与之作用使饮料、食品变质^[4];而单纯提高固相缩聚速率,钛系聚酯的热稳定性就会变差,从而导致乙醛含量升高及聚酯发黄,因此,钛系催化剂一直难以在高黏领域广泛应用^[5]。

钛系聚酯色黄以及乙醛含量高的问题,从机制上讲主要是由于钛中心与酯羰基氧的配位能力较强,对缩聚正反应催化的同时对副反应的催化比铈系催化剂更强^[6-7],因此,必须在聚合过程中使用稳定剂。在使用铈系催化剂生产瓶用聚酯时,为防止缩聚和熔体加工过程中的剧烈热降解,常会另外加入大量的磷化合物作为稳定剂使用,而钛的活性极易受到磷的抑制,是因为其较小的原子半径与磷化合物的羟基易形成非常紧密的连接,如在聚合中单独添加磷稳定剂可能会使钛催化剂本身失活严重^[8]。在使用及配制方面,单纯的有机钛酸酯化合物极易与水接触产生无法溶解的沉淀物质,耐水解性和配制稳定性极差,而无机类钛化合物也存在明显的聚合分散性问题,以上均限制了钛化合物作为聚酯催化剂的使用。有研究表明,二醇类物质可作为强络合剂与钛通过形成螯合醇盐的方式大大降低钛的水解速度^[9],但该类物质仍为孤立钛化合物,多以固体形态存在,在使用时存在分散性及选择性差的问题^[10]。

为改善钛的存在方式及活性,需要进一步对钛的化学状态的调控进行研究。为此,前期设计了钛镁复合催化剂(TMPC),通过引入羟基羧酸与钛酸酯形成稳定螯合结构的钛前驱体,使催化剂具有耐水解性,从而达到与乙二醇或水任意比例互配,且具

有良好的耐水解性和溶液适配性;在钛前驱体的基础上引入镁,协同催化的同时可阻止钛原子与磷化合物羟基的直接接触,减缓磷对钛活性的抑制,达到既改善聚酯的热降解稳定性和产品色相又不会降低催化剂活性的效果。本文利用钛镁复合催化剂TMPC,用于聚酯的熔融缩聚和固相缩聚反应,研究全流程的聚合反应动力学,并与商用乙二醇铈及其他钛催化剂在聚酯产物性能及聚合动力学方面进行比较,考察催化剂在催化性能上的差异,期望获得高缩聚活性、低乙醛含量的瓶用聚酯。

1 实验部分

1.1 实验原料

对苯二甲酸(PTA),工业级,中国石化扬子石化股份有限公司;乙二醇(EG)、磷酸三乙酯(TEP),工业级,上海精誉化工有限公司;乙二醇铈(EGA),工业级,中国石化上海石化股份有限公司;钛酸四丁酯(TBT),工业级,江苏天扬化工有限公司;多磷酸(PPA),中国医药集团有限公司;白色粉末状乙二醇钛催化剂(EGT)、液态透明均相钛镁催化剂(TMPC),自制。

1.2 瓶级聚酯的合成

聚酯的熔融缩聚:采用2 L间歇式聚合反应釜(扬州普利特化工技术有限公司),将一定量的PTA和EG及催化剂混合配成浆料,在温度为230~260℃,压力约为0.25 MPa条件下进行酯化反应,结束后减压至体系压力低于100 Pa,同时将反应温度逐渐升高,反应达到一定黏度后停止反应,将反应产物挤出冷却、切粒,得到基础切片。

聚酯的固相缩聚:采用真空加热反应装置(天大北洋化工实验设备有限公司),将基础切片在110℃条件下干燥2 h,然后在160℃条件下真空预结晶6 h,之后在220℃、氮气保护下进行12 h的固相缩聚反应,冷却后取样,得到增黏后的瓶用聚酯切片。

1.3 测试方法

1.3.1 化学结构测试

采用Frontier型红外光谱仪(Perkin Elmer公司)测试试样的衰减全反射红外光谱(ATR-IR),测试范围为4 000~350 cm⁻¹,分辨率为0.09 cm⁻¹。

1.3.2 切片质量指标测试

按照GB/T 17931—2003《瓶用聚对苯二甲酸乙二醇(PET)树脂》以及GB/T 14190—1993《纤维级聚酯切片分析方法》,测试切片的特性黏度、色相(L、b)、端羧基(—COOH)和乙醛(AA)含量等。

1.3.3 数均分子量测试

使用 PL50 型凝胶渗透色谱仪(安捷伦公司),以六氟异丙醇(HFIP)为流动相,以平均分子质量为 1.0~30.0 kg/mol 的聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)为标准曲线,制备质量浓度为 1.0 mg/mL 的溶液,在 40 °C 条件下分析样品的数均分子量 M_n 。

2 结果与讨论

2.1 不同催化剂体系催化活性比较

首先用催化剂与不同溶剂混合的方法观察了不

同催化剂的耐水解性。将 TBT 常温与水混合、TMPC 常温与水或 EG 混合、TMPC 与 90 °C 的水或 EG 混合发现,TBT 在常温下与水迅速反应生成了不溶的白色沉淀,而 TMPC 在多种条件下均为无色透明液体,表现出了稳定的耐水解特性,具有出色的配制稳定性。为考察催化剂的活性,本文采用 TMPC、EGT 与 EGA 催化剂在 2 L 间歇聚合釜上,以相同工艺条件通过熔融聚合得到 PET 基础切片,通过固相缩聚得到 PET 增黏切片,考察了 3 种催化剂制备的聚酯的结构和性质,结果如表 1 所示。

表 1 不同催化剂体系合成聚酯的性能指标

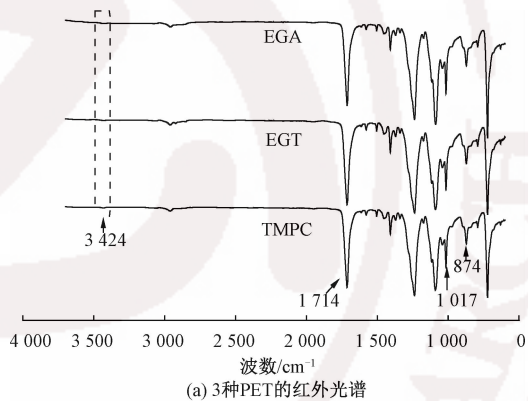
Tab. 1 Performance of PET synthesized by different catalyst systems

催化剂	缩聚工艺	催化剂用量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	稳定剂	特性黏度 ($\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$)	数均分子量/ ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	色相		端羧基含量/ ($\text{mol}\cdot\text{t}^{-1}$)	乙醛含量/ ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
						L	b		
EGA	熔融	180	PPA	0.741	14 746	85.9	3.23	29	88.00
	固相			0.989	26 154	86.4	6.76	21	0.66
EGT	熔融	6	TEP	0.756	15 387	88.6	6.23	20	95.00
	固相			0.966	25 167	87.1	8.48	11	0.87
TMPC	熔融	5	TEP	0.771	16 136	88.3	3.58	18	87.00
	固相			0.974	25 734	87.6	7.10	9	0.59

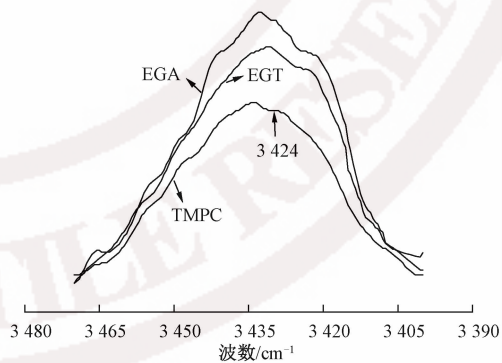
由表 1 看出:以 TMPC 催化剂制备的聚酯(简称 TMPC 聚酯)基础切片特性黏度最高;经固相缩聚后, TMPC 增黏切片的特性黏度为 0.974 dL/g,数均分子量为 25 734 g/mol,与以 EGA 催化剂制备的聚酯(简称 EGA 聚酯)相当,表明用量为 5 $\mu\text{g}/\text{g}$ 的 TMPC 催化活性与铈用量为 180 $\mu\text{g}/\text{g}$ 时的催化活性相当,即 TMPC 的活性相当于 EGA 的 36 倍。端羧基含量一定程度上体现了副反应的程度^[11],2 种钛催化剂(TMPC、EGT)合成的聚酯在催化剂用量、特性黏度与数均分子量上基本相当,端羧基均低于铈系聚酯,表明催化剂可有效催化反应正向进行。EGT 催化剂制备的聚酯(简称 EGT 聚酯)的基础切片与固相切片的乙醛含量最高,同时 b 值高于其他聚酯,表现出最差的热稳定性,说明只加入稳定剂并不能改变钛对副反应的剧烈催化。与 EGT 聚酯相比, TMPC 聚酯的 b 值减小,乙醛含量大幅下降,与 EGA 聚酯相当,表明 TMPC 中镁的加入使钛的催化活性未受到磷的抑制,固相缩聚后的数均分子量与 b 值仍然优于 EGT 聚酯,整体表现出活性与稳定性的优异平衡。

不同催化剂制备的 PET 基础切片的红外光谱如图 1(a) 所示。可以看出:3 条曲线均表现出明显的聚酯特征,1 714 cm^{-1} 处吸收峰是由酯羰基的 C=O 基拉伸振动引起的,为聚酯的特征吸收峰;1 017 cm^{-1} 处为对位苯环双取代 C—H 的面内弯曲振动峰^[12];874 cm^{-1} 处归属于 PET 的苯环 C—H 面外弯曲振动峰^[13]。

对红外光谱进行归一化后,放大位于图 1(a)中



(a) 3种PET的红外光谱



(b) 归一化后局部放大吸收峰

图 1 不同催化体系合成 PET 基础切片的红外光谱图
Fig. 1 Infrared spectra of PET basic chips synthesized by different catalytic systems.

(a) ATR-IR of three kind of PET;

(b) Local enlarged view after normalized

3 424 cm^{-1} 处羟基的微弱吸收峰得到图 1(b)。可以看出,数均分子量较高的样品由于其较低的一OH 含量而表现出较弱的一OH 吸收强度。这反映了

TMPC 具有较高的催化活性,因为在同一反应条件下,与另外 2 种催化剂相比,经 TMPC 催化对苯二甲酸酯化后,羟基消失得更多。

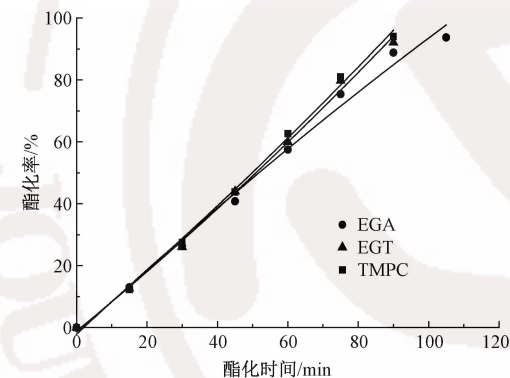
2.2 不同催化体系的聚酯聚合反应动力学

为进一步考察 TMPC 催化剂在聚合不同阶段的催化活性,同时为连续化合成提供支持,在 2 L 小试验装置上对比了 TMPC 与 EGA、EGT 催化剂催化合成聚酯的动力学。

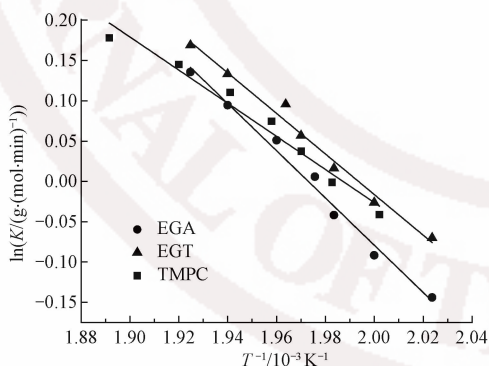
2.2.1 酯化动力学

在加热功率相同的情况下,考察了 3 种催化剂的酯化动力学。通过实际添加 PTA 的量计算得到酯化过程理论出水量,每 15 min 记录实际酯化出水量,根据实际出水量求得酯化率 $x(\%)$,结合反应时间作图可得酯化率 x 随时间 t 变化的拟合曲线,如图 2(a)所示。参照反应动力学零级方程^[14]对 x 与 t 的关系进行一阶求导(如式(1)所示),即可得到反应速率常数 K 。

$$\frac{dx}{dt} = K \quad (1)$$



(a) 酯化时间 t 与酯化率 x 拟合曲线



(b) T^{-1} 与 $\ln K$ 拟合曲线

图 2 不同催化体系酯化动力学

Fig. 2 Esterification kinetics of different catalytic systems.

(a) Fit curve of relationship between esterification time and esterification rate; (b) Fit curve of relationship between T^{-1} and $\ln K$

依据 Arrhenius 方程(如式(2)所示),对其两边同时取对数得到式(3),拟合 $\ln K$ 与 $1/T$,得到如图 2(b)所示曲线,即可得到酯化反应活化能 ΔE 。

$$K = Ae^{-\Delta E/RT} \quad (2)$$

$$\ln K = \ln A - \Delta E/RT \quad (3)$$

式中: ΔE 为反应活化能, kJ/mol ; T 为绝对温度, K ; R 为气体常数,取值为 $8.31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$; A 为常数。

由图 2(a)可知,2 种钛系催化剂酯化时间接近,且在相同酯化时间下,2 种钛系催化剂的酯化率明显高于 EGA 催化剂,而 EGA 需要更长的时间才可达到目标酯化率。

表 2 示出不同催化剂的反应活化能与酯化时间。可以看出,钛系催化剂对酯化过程比镁系催化剂有更强的催化作用,主要因为 Ti 可与 PTA 以及 BHET 的羰基氧进行配位络合,使羰基碳的正电性增加,有利于乙二醇的羟基对 PTA 的羰基碳的亲核进攻,加速酯化反应^[15]。TMPC 具有最低的反应活化能,表明其具有最高的酯化催化活性。

表 2 不同催化体系酯化反应活化能

Tab. 2 Esterification activation energies of different catalyst systems

催化剂	酯化时间/min	反应活化能/($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
EGA	105	24.4
EGT	92	20.9
TMPC	90	17.1

2.2.2 熔融缩聚动力学

缩聚实验选取 $271 \sim 286 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的 4 个温度进行,缩聚动力学的研究不考虑副反应的发生且真空度小于 100 Pa ,该金属离子催化 PET 的反应满足 Rafler 等^[16]提出的二级反应方程计算:

$$-\frac{dC_{\text{OH}}}{dt} = KC_{\text{OH}}^2 \quad (4)$$

积分后可得:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad (5)$$

式中: C_{OH} 为羟乙酯基浓度, mol/L ; C_t 为 t 时刻反应物浓度, mol/L ; C_0 为反应物缩聚初始浓度, mol/L ; K 为反应速率常数, $\text{g}/(\text{mol}\cdot\text{min})$ 。

反应物浓度 C_t 可用 t 时刻的数均分子量 \bar{M}_n ^[17] 来表示:

$$\frac{1}{\bar{M}_n} = C_t \quad (6)$$

在缩聚阶段每 30 min 取样 1 次测试其特性黏度,依据 Mark-Houwink 方程计算其数均分子量, PET 的特性黏度与数均分子量之间的关系如式(7)所示。

$$[\eta] = k\bar{M}_n^\alpha \quad (7)$$

式中: $[\eta]$ 为特性黏度, dL/g ; k 为 Mark-Houwink 常数,取值为 2.1×10^{-4} ; α 为 Mark-Houwink 常数,取

值为 0.82。

将式(7)、(6)代入式(5)中,拟合 \bar{M}_n 与 t 的关系曲线,即可得到不同熔融缩聚反应温度下的反应速率常数 K 。图 3(a) 示出熔融缩聚温度在 286 °C 条件下的拟合曲线。得到不同温度下的 K 值后,根据式(2)、(3)拟合 $\ln K$ 与 $1/T$,即可得到缩聚反应活化能 ΔE ,拟合曲线如图 3(b) 所示,计算结果列于表 3 中。

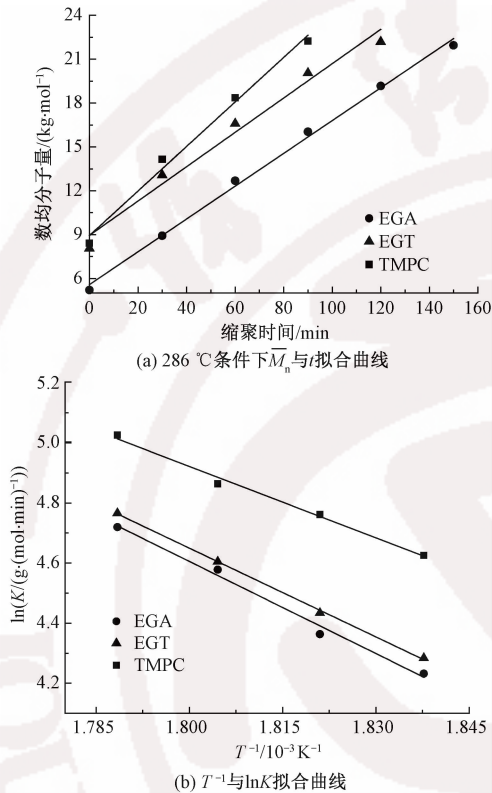


图 3 不同催化体系熔融缩聚动力学

Fig. 3 Melt polycondensation kinetics of different catalytic systems. (a) Fit curve of relationship between \bar{M}_n and polycondensation time at 286 °C; (b) Fit curve of relationship between T^{-1} and $\ln K$

表 3 不同催化体系熔融缩聚反应活化能

Tab. 3 Polycondensation activation energies of different catalyst systems

催化 剂	温度/ °C	$K/(g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$	线性回归方程	$\Delta E/(kJ \cdot mol^{-1})$
EGA	271	68.87	$\ln K = -10\,209(1/T) + 22.98$	95.05
	276	78.51		
	281	97.34		
	286	112.16		
EGT	271	72.53	$\ln K = -9\,838(1/T) + 22.35$	81.76
	276	84.31		
	281	99.98		
	286	117.47		
TMPC	271	102.10	$\ln K = -7\,921(1/T) + 23.38$	65.82
	276	116.87		
	281	129.58		
	286	152.27		

由表 3 可知,在催化熔融聚合过程中,相同温度下 2 种钛系催化剂的反应速率常数均高于铈系催化剂,同时反应活化能均低于铈系催化剂,说明钛比铈更有利于 BHET 上的羟基对邻近的 BHET 上的羰基碳的亲核进攻,加速缩聚反应。其中, TMPC 催化剂相较 EGA 的活化能显著降低,同时缩聚时间仅为 90 min,而 EGA 为 150 min, EGT 为 120 min,表明 TMPC 中镁的加入不但减缓了磷对钛活性的抑制,且拥有协同催化的作用,达到既改善聚酯的热稳定性又提升催化剂活性的效果。

2.2.3 固相缩聚动力学

固相缩聚实验选取 215 ~ 230 °C 范围内的 4 个温度进行,每隔 2 h 取样测试其特性黏度。220 °C 条件下的聚酯黏度与乙醛含量的关系如图 4 所示。可知, EGT 与 TMPC 的增长幅度与 EGA 基本相当,而 EGT 表现出最低的黏度增幅及最高的乙醛含量。低黏聚酯经固相缩聚形成高黏聚酯的反应过程温度较低,同时在高真空条件下乙醛的生成速率远小于其脱离速度,从而聚酯在固相缩聚生产过程中因降解产生乙醛的数量很少,3 种催化剂的乙醛含量最终都达到小于 1 $\mu\text{g/g}$ 的水平, TMPC 的各阶段乙醛含量最低,反应终点时聚酯的乙醛含量仅为 0.59 $\mu\text{g/g}$,表现出较好的热稳定性。

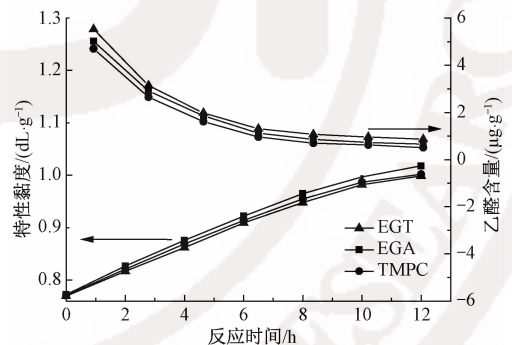


图 4 220 °C 条件下全程固相缩聚特性黏度与乙醛含量的关系

Fig. 4 Relationship between intrinsic viscosity and acetaldehyde content in solid state polymerization process at 220 °C

根据 Jabarin 等^[18] 推导出的恒定氮气保护下 PET 固相缩聚的数均分子量与反应时间平方根关系(见式(8)),拟合 \bar{M}_n 与 $t^{1/2}$ 可得到不同固相缩聚温度下的反应速率 K ,图 5(a) 示出固相缩聚温度为 220 °C 条件下的 \bar{M}_n 与 $t^{1/2}$ 拟合曲线。得到不同温度下的 K 值后,根据式(2)、(3)拟合 $\ln K$ 与 $1/T$ 即可得到固相缩聚反应活化能 ΔE ^[18-19],其拟合曲线如图 5(b) 所示,具体计算结果列于表 4 中。

$$\overline{M}_n = \overline{M}_{n0} + K\sqrt{t} \quad (8)$$

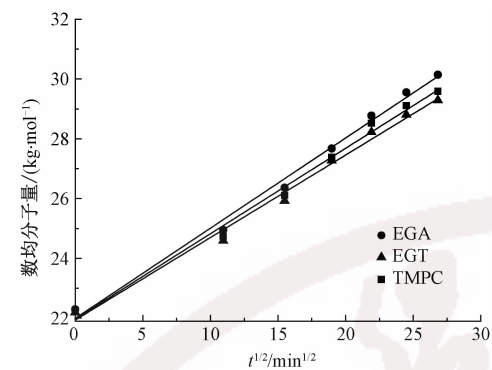
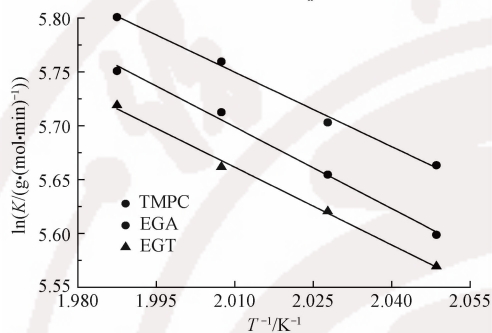
(a) 220 °C条件下的 \overline{M}_n 与 $t^{1/2}$ 拟合曲线(b) T^{-1} 与 $\ln K$ 拟合曲线

图5 不同催化体系固相缩聚动力学

Fig. 5 Solid state polymerization kinetics of different catalytic systems. (a) Fit curve of relationship between $t^{1/2}$ and \overline{M}_n at 220 °C; (b) Fit curve of relationship between T^{-1} and $\ln K$

表4 不同催化体系固相缩聚反应活化能

Tab. 4 Solid state polymerization activation energies of different catalyst systems

催化 剂	固相缩聚 温度/°C	$K/(g \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	线性回归方程	$\Delta E/$ ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)
EGA	215	288.11	$\ln K = -2.250(1/T) + 10.27$	18.70
	220	301.66		
	225	317.20		
	230	330.56		
EGT	215	261.52	$\ln K = -2.504(1/T) + 10.70$	20.81
	220	276.03		
	225	290.81		
	230	304.62		
TMPC	215	270.06	$\ln K = -2.460(1/T) + 10.64$	20.44
	220	285.61		
	225	299.60		
	230	314.43		

由表4可知,钛系催化剂在固相缩聚阶段的活性表现出与熔融缩聚过程不同的现象,2种钛催化剂的活化能彼此差距很小,但都高于铈系催化剂,表现出弱活性的趋势,这与钛系催化剂在酯化及熔融缩聚过程中的表现截然不同。固相缩聚的发生主要依靠分子链的端基在无定形区的有效移动,与铈系

催化剂相比,TMPC催化剂在酯化和缩聚阶段的高催化活性导致了端羧基的减少;同时,钛系催化剂添加量极少,以至于在固相阶段金属离子的游离性变差;另外,为提高体系热稳定性加入的磷稳定剂对钛的活性产生了缓慢牵制。总体与EGT相比,TMPC取得了催化活性与热稳定性的平衡。

3 结论

1)可应用于瓶用聚酯的高活性钛镁催化剂(TMPC)具有出色的耐水解特性及配制适用性。采用TMPC催化剂合成的瓶级聚酯切片各项指标与铈系相当,并具有较好的色相及乙醛含量,催化剂用量为 $5 \mu\text{g/g}$ 时的催化活性即与铈用量为 $180 \mu\text{g/g}$ 时的商用乙二醇铈催化剂相当,且活性不受磷稳定剂的影响。

2)在相同的酯化及缩聚工艺条件下,通过与EGA及EGT的酯化动力学和缩聚动力学比较发现,TMPC具有较高的催化活性,缩聚时间降低明显,能有效降低酯化及缩聚过程中的活化能,加速催化酯化和缩聚反应。

3)在固相缩聚阶段,采用TMPC催化剂制备的聚酯在随着固相缩聚黏度的增大过程中始终保持最低的乙醛含量;但由于聚酯端羧基的减少以及金属游离性的弱化,聚酯表现出弱活性的趋势,催化活化能略高于EGA催化剂。

FZXB

参考文献:

- [1] 李顶松,曹睿,赵玲. 聚酯反应催化剂的研究[J]. 聚酯工业, 2020, 168(2):36-38.
LI Dingsong, CAO Rui, ZHAO Ling. Research of the catalysts of polyester reaction [J]. Polyester Industry, 2020, 168(2):36-38.
- [2] 赖柏民,沈东升,汪美贞. 浙江省纺织染整企业废水中可吸附有机卤化物调查研究[J]. 环境污染与防治, 2016, 38(2):66-69.
LAI Baimin, SHEN Dongsheng, WANG Meizhen. Investigation of adsorbable organic halogens in the dyeing and finishing textile industry in Zhejiang Province [J]. Environmental Pollution and Control, 2016, 38(2):66-69.
- [3] 萧斌,王丽苹,杨先贵,等. 聚酯催化剂的研究进展[J]. 化学试剂, 2010, 32(3):223-226.
XIAO Bin, WANG Liping, YANG Xiangui, et al. Development of research on polyester catalyst [J]. Chemical Reagents, 2010, 32(3):223-226.
- [4] 郑晓明,宋振宇,谢文键. 降低瓶级聚酯切片乙醛含量的工艺优化[J]. 聚酯工业, 2003, 16(6):54-57.
ZHENG Xiaoming, SONG Zhenyu, XIE Wenjian.

- Process optimization of decreasing mass fraction of ethanal in bottle grade PET chips [J]. Polyester Industry, 2003, 16(6):54-57.
- [5] 孙宾, 王鸣义. 钛系催化剂在聚酯合成领域的应用进展及趋势:上[J]. 纺织导报, 2019 (9):38-49.
SUN Bin, WANG Mingyi. Application and prospect of titanium-based catalysts in the polyester synthesis: I [J]. China Textile Leader, 2019 (9):38-49.
- [6] ISAMU S, KAWAKAMI T, OKUMURA M. A quantum chemical study on polymerization catalysts for polyesters: catalytic performance of chelated complexes of titanium[J]. Polymer, 2013, 54:3297-3305.
- [7] 张大省. 钛系催化剂在聚对苯二甲酸乙二醇酯合成中的应用[J]. 纺织导报, 2020 (1):48-52.
ZHANG Dasheng. Titanium catalyst for the synthesis of polyethylene terephthalate [J]. China Textile Leader, 2020 (1):48-52.
- [8] FORTUNATO B, MUNARI P, MANARESI P, et al. Inhibiting effect of phosphorus compounds on model ran esterification and direct esterification reactions catalyzed by titanium tetrabutylate[J]. Polymer, 1994, 35(18):4006-4010.
- [9] SINGH A, MEHROTRA R C. Novel heterometallic alkoxide coordination systems of polyols (glycols, di- and tri-ethanolamines) derived from the corresponding homometallic moieties [J]. Coord Chem Rev, 2004, 248 (1/2):101-118.
- [10] KRASIL'NIKOV V N, SHTIN A P, GYRDASOVA O I, et al. Synthesis and properties of titanium glycolate $Ti(OCH_2CH_2O)_2$ [J]. Russian Journal of Inorganic Chemistry, 2008, 53(7):1146-1151.
- [11] 朱国强. 聚酯端羧基控制的改进[J]. 聚酯工业, 2008, 21(4):38-40.
ZHU Guoqiang. The improvement of the control of PET carboxyl end group value[J]. Polyester Industry, 2008, 21(4):38-40.
- [12] LI X G, ZHOU Z L, WU X G, et al. Structure and properties of liquid crystalline naphthalenediol copolyesters[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1994, 51(11):1913-1921.
- [13] 江渊, 吴立衡. 红外光谱在聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维结构研究中的应用[J]. 高分子通报, 2001(2):62-68.
JIANG Yuan, WU Liheng. Applications of infrared spectroscopy in the structural study of poly (ethylene terephthalate) fibers[J]. Polymer Bulletin, 2001(2):62-68.
- [14] 黄关葆. 线型饱和聚酯与共聚酯的合成及性能研究[D]. 成都:四川大学, 2003:44-46.
HUANG Guanbao. Studies on the synthesis and properties of linear saturated polyesters and copolyesters[D]. Chengdu:Sichuan University, 2003:44-46.
- [15] 窦玉芹, 黄关葆. 新型无锑催化剂在聚酯合成中酯化反应动力学研究[J]. 聚酯工业, 2005, 18(2):21-23.
DOU Yuqin, HUANG Guanbao. Study on the kinetics of PTA esterification with non-antimony catalysts [J]. Polyester Industry, 2005, 18(2):21-23.
- [16] RILER G, FASERFORSCHU U S W. Kinetics of polycondensation of BHET [J]. Text Technol, 1973, 24(6):235-239.
- [17] 娄佳慧, 王锐, 张文娟, 等. 有机钛-硅催化剂合成聚酯的动力学研究[J]. 纺织学报, 2018, 39(7):1-6.
LOU Jiahui, WANG Rui, ZHANG Wenjuan, et al. Synthesis kinetics of polyester by organic titanium-silicon catalysts [J]. Journal of Textile Research, 2018, 39(7):1-6.
- [18] JABARIN S A, LOFGREN E A. Solid state polymerization of poly (ethylene terephthalate): kinetic and property parameters [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1986, 32(6):5315-5335.
- [19] KIM T Y, LOFGREN E A, JABARIN S A. Solid-state polymerization of poly (ethylene terephthalate): I: experimental study of the reaction kinetics and properties[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 89(1):197-212.