

DOI: 10.13475/j.fzxb.20170901207

# 有机钛-硅催化剂合成聚酯的动力学研究

娄佳慧<sup>1 2 3</sup>, 王锐<sup>1 2 3</sup>, 张文娟<sup>1 2 3</sup>, 董振峰<sup>1 2 3</sup>, 朱志国<sup>1 2 3</sup>,  
张秀芹<sup>1 2 3</sup>, 刘继广<sup>1 2 3</sup>

(1. 北京服装学院 材料科学与工程学院, 北京 100029; 2. 服装材料研究开发与评价重点实验室, 北京 100029;  
3. 北京市纺织纳米纤维工程技术研究中心, 北京 100029)

**摘要** 为开发稳定且具有较高活性的钛系催化剂, 用制备得到的系列新型钛-硅(Ti-Si)复合催化剂催化合成聚对苯二甲酸乙二醇酯, 研究了聚合反应动力学及催化剂的用量、缩聚温度对聚合反应和聚酯切片性能的影响, 将其与传统锑系催化剂三氧化二锑(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)、钛系催化剂Ti(X)进行对比。结果表明: 在研究范围内, Ti-Si催化剂的最佳用量为19 μg/g, 缩聚温度为281 ℃; Ti-Si催化剂对酯化和缩聚反应均有催化作用, 可降低酯化反应的活化能, 活化能仅为42.49 kJ/mol, 提高了酯化反应速度; Ti-Si催化剂具有较高的催化活性, 其缩聚时间比Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Ti(X)均缩短约40 min, 缩聚活化能也低于Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 且与Ti(X)相近; 采用Ti-Si催化剂制得的聚酯切片在热性能、力学性能方面均与Ti(X)相似, 但优于Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>合成的; 在色度上, Ti-Si催化剂合成的聚酯的亮度优于Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的*b*值与Ti(X)的相似。

**关键词** 聚对苯二甲酸乙二醇酯; 钛系催化剂; 酯化反应; 缩聚反应; 反应动力学

中图分类号: TQ 342.2 文献标志码: A

## Synthesis kinetics of polyester by organic titanium-silicon catalysts

LOU Jiahui<sup>1 2 3</sup>, WANG Rui<sup>1 2 3</sup>, ZHANG Wenjuan<sup>1 2 3</sup>, DONG Zhenfeng<sup>1 2 3</sup>, ZHU Zhiguo<sup>1 2 3</sup>,  
ZHANG Xiuqin<sup>1 2 3</sup>, LIU Jiguang<sup>1 2 3</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Fashion Technology, Beijing 100029, China;  
2. Beijing Key Laboratory of Clothing Materials R&D and Assessment, Beijing 100029, China;  
3. Beijing Engineering Research Center of Textile Nanofiber, Beijing 100029, China)

**Abstract** In order to prepare stable and highly active titanium catalyst, a series of titanium-silicon (Ti-Si) composite catalysts were prepared and the best catalyst was selected. By employing this catalyst in preparation of polyethylene glycol terephthalate (PET), the influence of catalysts dosage and polycondensation temperature on polymerization reaction and the properties of polyester chips were investigated. In addition, kinetics for polymerization was studied. Polymerization results were also compared with classical antimony catalyst (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and titanium catalyst (Ti(X)). Results show that the optimized dosage of catalyst is 19 μg/g and the suitable polycondensation temperature is 281 ℃ under the testing condition. Ti-Si catalyst plays an effective role both in esterification and polycondensation. Ti-Si catalyst has much lower esterification activation energy which is only 42.49 kJ/mol, and it accelerates the esterification reaction. The polycondensation time by Ti-Si is much shorter (40 min) than other catalysts Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ti(X). The kinetic data for polycondensation demonstrate that the condensation activation energy by Ti-Si is similar to Ti(X), but lower than Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The resultant PET chips by Ti-Si catalyst has similar thermal and mechanical properties with those by Ti(X), but better than those by Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In addition, the chips by Ti-Si possesses brighter chroma than those by Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and have the similar *b* value with Ti(X).

**Keywords** polyethylene glycol terephthalate; titanium catalyst; esterification; polycondensation; reaction kinetics

收稿日期: 2017-09-05 修回日期: 2018-04-11

基金项目: 国家重点研究计划专项(2016YFB0302700); 中国石油化工集团公司委托项目(216089)

第一作者简介: 娄佳慧(1993—), 女, 硕士生。主要研究方向为纤维改性。

通信作者: 王锐, E-mail: clywangrui@bift.edu.cn.

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 是线型饱和聚酯, 其综合性能优良<sup>[1]</sup>, 广泛应用于纤维、塑料等行业。催化剂在 PET 的制备过程中发挥着非常重要的作用。目前, 在聚酯原料制备中, 90% 的聚合工厂依然采用性能良好、价格低廉、副反应少的锑系催化剂; 然而, 重金属锑在聚合物中的残留以及对其他印染过程造成的污染越来越受到人们的重视, 世界各国正在逐步限制其应用, 因此, 纺织行业亟需开发新型聚酯用环保催化剂。目前, 国内外众多学者致力于研究环保高效无毒的钛系催化剂, 其催化活性高, 但合成过程中副反应较多, 得到的聚酯色相普遍偏黄, 且催化剂存在易于水解、稳定性不高等问题。

本文制备了一种新型的钛-硅 (Ti-Si) 复合系催化剂, 探索磷稳定剂的添加量对酯化、缩聚反应和产物性能的影响, 优化得到最佳催化剂体系及用量, 并将其与传统催化剂三氧化二锑 ( $Sb_2O_3$ )、钛系催化剂 (Ti(X)) 进行对比, 以期开发出稳定、具有较高催化活性的新型 Ti-Si 催化剂, 实现产业化生产。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原料与仪器

原料: 对苯二甲酸 (PTA)、乙二醇 (EG)、抗氧化剂 1010, 中国石化天津分公司; 三氧化二锑 ( $Sb_2O_3$ ), 上海试剂厂; 亚磷酸三苯酯 (TPP), 分析纯, 中国医药公司; 苯酚 ( $C_6H_6O$ ), 分析纯, 北京化学试剂公司; 1,1,2,2-四氯乙烷 ( $C_2H_2Cl_4$ ), 分析纯, 天津市大茂化学试剂厂; 钛酸酯、硅酸酯、含磷有机酸、钛系催化剂, 均为市售; 钛-硅催化剂, 实验室自制。

仪器: 2 L 不锈钢反应釜, 扬州惠通化工科技股份有限公司; Q2000 型差示扫描量热仪, 美国 TA 公司; SC-100 型全自动色差计, 北京康光光学仪器有限公司; Instron 电子万能材料强力测试仪, 美国英斯特朗公司; HAAKE MiniJet 微量注射成型仪, 德国哈克公司。

### 1.2 催化剂的制备

将钛酸酯和有机硅酸酯按 Ti 和 Si 的量比为 9:1 在一定条件下配制成复合物, 并添加适量的乙二醇及含磷有机酸类稳定剂制备 Ti-Si 催化剂。

### 1.3 聚对苯二甲酸乙二醇酯的合成

采用直接酯化法合成 PET, 将原料 EG 与 PTA 按照质量比为 1.2:1 加入 2 L 反应釜中, 然后加入催化剂, 控制反应温度、压力进行酯化反应, 每隔一定时间记录反应过程中的出水量, 直到酯化结束。

然后进入常压缩聚反应, 加入稳定剂 TPP 和抗氧化剂 1010, 此过程初始阶段单体对苯二甲酸乙二醇酯

(BHET) 开始形成聚酯分子链; 随着反应的进行进入低真空反应阶段, 通过除去小分子物推动平衡反应向右进行; 低真空反应 30 min 后, 抽真空保持反应釜真空度小于 100 Pa, 进入高真空缩聚。反应达到一定黏度后, 降低反应釜转速, 当黏度到达最终排料条件时, 反应结束。将物料经水冷铸条, 切粒后备用。

## 1.4 测试方法

### 1.4.1 切片质量指标测试

按照 GB/T 14190—2008《纤维级聚酯切片 (PET) 试验方法》, 测试 PET 切片的特性黏度、色度、端羧基含量和二甘醇质量分数等。

### 1.4.2 热性能测试

采用差式扫描量热仪 (DSC) 测试 PET 切片的热性能。在氮气氛围下, 先将样品以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  升温至  $300\text{ }^\circ\text{C}$ , 恒温 5 min, 再以  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  降至  $10\text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 1.4.3 力学性能测试

采用 HAAKE MiniJet 微量注射成型仪将 PET 切片注塑成哑铃状样条, 然后采用 Instron 电子万能材料强力测试仪进行力学性能测试, 拉伸速度为  $20\text{ mm}/\text{min}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 磷添加量对缩聚及聚酯的影响

钛-硅催化剂存在光照和储存稳定性较差, 在聚合体系中溶解度差, 分布不均一, 易水解等问题<sup>[2]</sup>, 本文通过在 Ti-Si 中添加含磷有机酸, 提高催化剂的放置及使用稳定性。由于不同磷含量的 Ti-Si 催化剂的酯化时间均在 85 min 左右, 因此主要讨论磷含量对缩聚反应的影响。采用磷质量分数分别为 0%、2.20%、6.60%、11.01% 的 Ti-Si 催化剂, 其添加量为  $19\text{ }\mu\text{g}/\text{g}$  (以 Ti 和 PTA 的质量比计算), 控制最终缩聚温度为  $281\text{ }^\circ\text{C}$ , 制备出 4 种聚酯切片, 编号为 1<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>。表 1 示出不同磷添加量的 Ti-Si 催化剂对 PET 缩聚反应时间及聚酯样品质量的影响。

表 1 不同磷添加量对缩聚时间和聚酯切片性能的影响

Tab.1 Influence of different phosphorus dosages on polycondensation time and properties of PET chips

样品编号	缩聚时间/ min	特性黏度/ ( $\text{dL}\cdot\text{g}^{-1}$ )	L 值	b 值
1 <sup>#</sup>	>180	0.49	43.72	7.44
2 <sup>#</sup>	110	0.64	43.67	6.54
3 <sup>#</sup>	115	0.65	43.49	6.74
4 <sup>#</sup>	120	0.66	43.97	7.03

从表 1 可知, 添加含磷稳定剂后制备的聚酯样

品(2<sup>#</sup>~4<sup>#</sup>)的特性黏度( $\eta$ )均在0.63~0.66 dL/g之间,与未添加含磷稳定剂制备的聚酯(1<sup>#</sup>)相比明显较大,且缩聚反应时间明显缩短。当催化剂中磷质量分数为2.20%(2<sup>#</sup>)时,其缩聚时间最短。这是因为未添加含磷稳定剂时,催化剂稳定性较差,在聚合过程中发生部分水解或醇解,并伴随副反应,因此聚合反应速度下降。当反应时间达到180 min时,产物黏度达到最大值,且随着反应时间的延长,产物发生降解,黏度降低而无法达到生产要求。

钛系催化剂在催化合成聚酯时存在聚酯切片色泽发黄的问题,而色相由L值和b值表示:L值越高,表示聚酯切片越亮;b值越高,表示聚酯切片越黄<sup>[3]</sup>。从表1可看出,不同磷添加量条件下制备的聚酯L值相差很小,因此亮度相近,但2<sup>#</sup>切片b值最小,色度最好。综合考虑聚合物的缩聚时间、黏度及色相,选择磷质量分数为2.20%的Ti-Si催化剂进行后续研究。

## 2.2 Ti-Si 催化剂用量对缩聚的影响

采用磷质量分数为2.20%的Ti-Si催化剂,在缩聚温度为281℃的条件下合成聚酯。表2示出催化剂用量对聚酯性能和缩聚时间的影响。可见:在相同搅拌功率排料的情况下,随着催化剂Ti-Si用量增加,聚酯黏度相差不大,缩聚时间呈先缩短后延长的趋势;当催化剂用量为25 μg/g时,聚酯切片的

b值明显增大。这是因为催化剂用量增加,不仅使缩聚反应速率增大,同时使副反应增多,所以导致b值增大,聚酯颜色发黄。综合考虑色度和缩聚时间,当催化剂用量在19 μg/g时缩聚时间较短,聚酯b值较低,因此,选择催化剂最佳用量为19 μg/g。

表2 催化剂用量对聚酯切片性能和缩聚时间的影响

Tab.2 Influence of catalyst amount on properties of PET chips and polycondensation time

Ti-Si 用量/ (μg·g <sup>-1</sup> )	缩聚时间/ min	特性黏度/ (dL·g <sup>-1</sup> )	L 值	b 值
10	240	0.63	44.87	6.68
15	137	0.64	43.40	6.37
19	110	0.64	43.67	6.54
25	65	0.63	42.43	7.69
30	110	0.62	43.00	7.46

## 2.3 聚合温度对缩聚的影响

温度是影响聚合的重要因素,酯化反应采用逐步升温方式,BHET的缩聚虽是放热反应,但是温度升高必将加快反应速度,所以要合理控制缩聚后期的温度。选取在267、273、281℃(低于290℃,因为钛系催化剂高温时副反应剧烈)条件下进行聚合反应,控制温度波动范围为-1~1℃。将其与Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Ti(X)催化剂进行比较,表3示出不同缩聚温度条件下合成的聚酯切片性能。

表3 不同缩聚温度对聚酯切片性能的影响

Tab.3 Influence of different polycondensation temperatures on properties of PET chips

催化剂名称	缩聚温度/ ℃	缩聚时间/ min	特性黏度/ (dL·g <sup>-1</sup> )	端羧基含量/ (mol·t <sup>-1</sup> )	二甘醇 质量分数/%	熔点/ ℃	L 值	b 值
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	267	230	0.63	7.94	2.256	252.1	34.46	1.55
	273	160	0.63	9.35	2.092	252.9	35.24	1.61
	281	150	0.63	11.13	1.955	253.0	34.46	2.08
Ti(X)	267	230	0.63	6.35	1.533	254.9	42.22	6.21
	273	160	0.63	7.43	1.511	254.5	42.82	5.80
	281	160	0.63	12.14	1.431	255.5	44.50	6.56
Ti-Si	267	240	0.64	8.47	0.683	254.5	42.72	6.11
	273	143	0.65	9.06	0.714	252.8	41.47	7.69
	281	110	0.64	10.25	1.759	253.4	43.67	6.54

注:Ti(X)催化剂的用量为19 μg/g,Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>的用量为334 μg/g(以Sb与PTA质量比计算)。

由表3可见,3种催化剂催化合成聚酯的缩聚时间均随着缩聚温度的升高而缩短。Ti-Si催化剂的缩聚时间对温度更为敏感,当缩聚温度由267℃升至281℃时,缩聚时间大大缩短,由240 min缩短至110 min;相同条件下,Ti(X)催化剂体系的缩聚时间由230 min缩短至160 min;因此,Ti-Si催化剂催化效率更高。3种催化剂催化合成的聚酯切片的特性黏度均在0.62~0.64 dL/g之间,而普通纤维级PET树脂特性黏度通常为0.62~0.68 dL/g<sup>[4]</sup>,所以

3种催化剂催化合成的聚酯切片均达到该要求。

端羧基是聚酯切片的重要质量指标。由表3可知,3种催化剂催化合成聚酯的端羧基含量均随着缩聚温度的升高而增加,这是因为端羧基的来源有酯化带来的端羧基、副反应热降解和热氧化降解等<sup>[5]</sup>,所以温度升高,缩聚反应中的热降解和热氧化降解副反应必然会加剧,使端羧基含量升高。一般PET切片端羧基含量要求小于40 mol/t<sup>[6]</sup>,所以Ti-Si催化剂在不同温度条件下得到的聚酯切片均

符合该要求。

聚酯切片的另外一个重要指标是二甘醇 (DEG) 质量分数。随着 PET 大分子中醚键含量的增加, 链段规整性遭到破坏, 使聚合物熔点降低, 影响成纤加工性能, 但同时也会提高纤维上色率。改变缩聚温度 3 种催化剂催化得到的聚酯的二甘醇质量分数变化并不一致, Ti(X) 和 Ti-Si 催化剂制得的聚酯切片的二甘醇质量分数均低于 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 这是因为二甘醇主要由酯化过程中的副反应产生<sup>[7]</sup>, 而钛可加速酯化反应, 从而减少二甘醇的生成, 所以 Ti(X) 和 Ti-Si 催化剂得到的二甘醇质量分数均较低。

此外, 温度和催化剂种类对聚酯切片的色度也有较大影响。由表 3 可知: Ti-Si 催化合成的聚酯 L 值高于 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化合成的聚酯, 表明 Ti-Si 催化合成的聚酯亮度大, 这是因为 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的 Sb<sup>3+</sup> 在缩聚时可被副反应产物乙醛还原生成金属锑, 使合成的 PET 切片呈灰雾色<sup>[8]</sup>; Ti(X) 和 Ti-Si 催化合成聚酯的 b 值高于 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 聚酯颜色偏黄主要是因为钛催化剂提高正反应速率的同时, 也加速了副反应热降解和热氧降解, 继而导致 PET 切片发黄。由 Ti-Si

催化剂制得的聚酯与由 Ti(X) 催化剂制得的聚酯切片色度相差不大。

在聚酯黏度、端羧基含量达到标准要求的情况下, 综合考虑缩聚时间和色度, Ti-Si 催化剂缩聚后期最佳反应温度控制在 281 °C。

## 2.4 动力学研究

### 2.4.1 酯化动力学

由于 PTA 在 EG 中溶解度很小, 因此, 在酯化前期非均相阶段(酯化率为 90% 左右), 溶液始终是 PTA 的饱和溶液, 反应速率常数与反应物浓度无关, 只与温度相关, 本文研究只考虑酯化率在 0 ~ 94% 附近, 所以此过程的反应动力学按照零级反应方程处理<sup>[9]</sup>, 即:

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

式中:  $x$  为酯化率, %;  $t$  为反应时间, min;  $K$  为反应速率常数, g/(mol·min)。

首先, 通过酯化原料的投料比计算出理论的酯化出水量, 结合实际出水量求出酯化率。再通过曲线拟合建立酯化率  $x$  与反应时间  $t$  的关系, 拟合结果如图 1 所示。

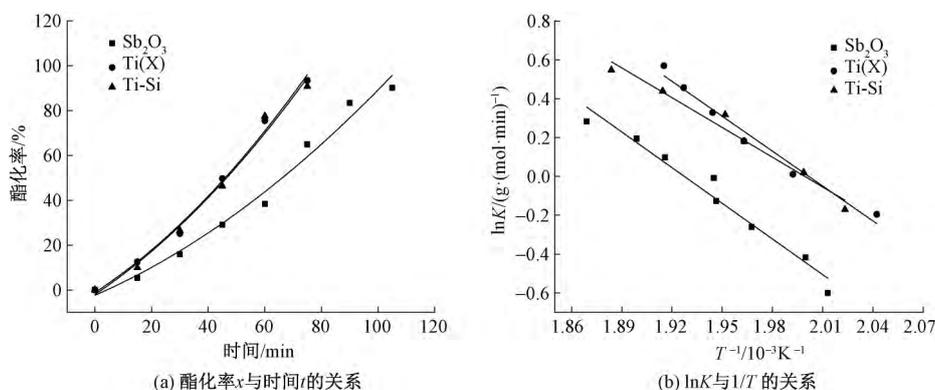


图 1 3 种催化剂的酯化动力学

Fig. 1 Kinetics for esterification of three catalysts. (a) Relationship between esterification rate  $x$  and time  $t$ ; (b) Relationship between  $\ln K$  and  $1/T$

对  $x$  与  $t$  的曲线(见图 1(a)) 拟合式进行一阶求导, 得到一阶导数关系式, 并代入反应时间  $t$ , 根据式(1) 即可得到反应速率常数  $K$ 。然后, 根据式(2) Arrhenius 公式, 将  $\ln K$  与  $1/T$  进行线性拟合, 拟合结果如图 1(b) 所示。根据拟合曲线的斜率(即  $-E_a/R$ ), 计算得到零级反应的表现活化能  $E_a$ , 结果见表 4。

$$\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

式中:  $A$  为阿累尼乌斯常数;  $E_a$  为反应活化能, kJ/mol;  $R$  为摩尔气体常数, J/(mol·K);  $T$  为反应温度, K。

表 4 3 种催化剂的反应活化能和酯化时间

Tab. 4 Activation energy and esterification time of three catalysts

催化剂名称	反应活化能 $E_a$ / (kJ·mol <sup>-1</sup> )	酯化时间 / min
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	50.91	110
Ti(X)	49.81	90
Ti-Si	42.49	85

注: 缩聚温度为 281 °C。

活化能表示化学反应发生所需要的最小能量。由表 4 可知, Ti-Si 催化剂合成聚酯的反应活化能最低, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的最高。其变化趋势与酯化时间变化趋势一致, 这是因为 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对酯化过程基本无影响<sup>[10]</sup>, 酯化过程中主要依靠原料 PTA 的羧基解

离  $H^+$  自催化活化, 与 EG 进行亲核酯化反应; 而钛系催化剂对酯化具有一定的催化作用。钛系催化剂中 Ti 首先与乙二醇形成金属醇化物  $Ti(OCH_2CH_2OH)_4$ , 然后金属醇化物与 PTA 和 BHET 羰基氧原子发生配位反应, 使羰基极化, 从而促进 EG 中的氧与羰基碳亲核发生酯化反应, 由分析可知 Ti-Si 催化剂对酯化反应的催化效果最佳。图 2 示出酯化机制反应式。

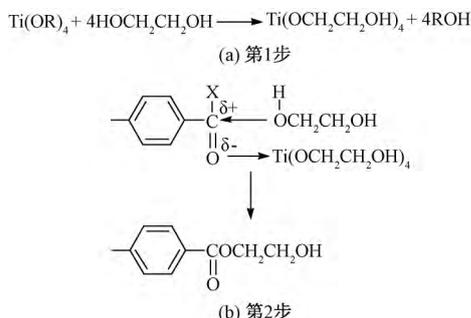


图 2 钛系催化剂酯化机制

Fig. 2 Mechanism for titanium-catalyzed esterification in PET. (a) First step; (b) Second step

#### 2.4.2 缩聚动力学

研究缩聚动力学时真空度控制在 100 Pa 以下, 且不考虑副反应的发生, 缩聚反应满足 G. Rafter 提出的金属离子催化生成 PET 属于二级反应<sup>[11]</sup>, 所以按照二级反应处理, 即:

$$-\frac{dC_{OH}}{dt} = KC_{OH}^2 \quad (3)$$

式中:  $C_{OH}$  为羟基浓度, mol/L。

将式(3)两边同时对时间  $t$  进行积分, 得到下式:

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = Kt \quad (4)$$

式中:  $C_t$  为  $t$  时刻反应物羟基浓度, mol/L;  $C_0$  为起始反应物羟基浓度, mol/L。

在高真空缩聚阶段, 每隔 30 min 取样 1 次, 按照 GB/T 14190—2008 测试  $t$  时刻试样的特性黏度, 再根据式(5) 计算其黏均分子量  $M_v$ :

$$[\eta] = kM_v^\alpha \quad (5)$$

式中:  $[\eta]$  为特性黏度, dL/g;  $M_v$  为黏均分子量;  $k$  为 Mark-houwink 常数, 取值  $2.1 \times 10^{-4}$ ;  $\alpha$  为 Mark-houwink 常数, 取值 0.82。

然后 根据下式计算  $t$  时刻反应物羟基浓度:

$$C_t = \frac{1}{M_v} \quad (6)$$

将  $M_v$  与  $t$  进行线性拟合, 得到  $M_v$  与时间  $t$  的关系式:

$$M_v = Kt + M_0 \quad (7)$$

对不同催化体系, 在不同缩聚温度条件下  $M_v$  与  $t$  进行拟合, 拟合方程如表 5 所示。根据其斜率可得到反应速率常数  $K$ , 然后将反应速率  $K$  与反应温度  $T$  根据式(2) Arrhenius 公式进行线性拟合, 即可求得反应活化能  $E_a$ , 其结果如表 6 所示。

表 5 不同催化体系线性回归方程

Tab. 5 Linear regression equation for different catalysts

催化剂名称	缩聚温度/°C	线性回归方程	反应速率常数 $K/(g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$
$Sb_2O_3$	267	$M_v = 66.611t + 3718.6$	66.610
	273	$M_v = 70.339t + 3542.2$	70.339
	281	$M_v = 91.241t + 1860.4$	91.241
Ti(X)	267	$M_v = 70.364t + 1525.4$	70.364
	273	$M_v = 74.376t + 4179.6$	74.376
	281	$M_v = 92.43t + 1847.3$	92.430
Ti-Si	267	$M_v = 70.332t + 617.02$	70.332
	273	$M_v = 79.985t + 4573.8$	79.985
	281	$M_v = 93.788t + 3610.7$	93.788

表 6 不同催化体系的表观活化能

Tab. 6 Activation energy of different catalysts

催化剂名称	线性回归方程	$E_a/(kJ \cdot mol^{-1})$
$Sb_2O_3$	$\ln K = -6879.1(1/T) + 16.90$	57.19
Ti(X)	$\ln K = -5947.0(1/T) + 15.24$	49.44
Ti-Si	$\ln K = -6147.1(1/T) + 15.64$	51.11

由表 5 可知, 温度越高, 反应速率常数越大, 反应速度越快。Ti-Si 催化剂在各个温度条件下的反应速度均高于其他 2 种催化剂, 表明该催化剂催化活性较高。由表 6 可知, 采用 Ti-Si 和 Ti(X) 催化剂的反应活化能相似, 且明显小于  $Sb_2O_3$ , 这与钛催化剂活性高一一致。

#### 2.5 热性能及结晶性能

聚酯切片熔点和结晶度对后加工过程(如纺丝、拉膜、注塑、吹瓶等)具有重要影响。图 3 示出 3 种催化剂催化合成聚酯切片的 DSC 图谱, 相关数据列于表 7。

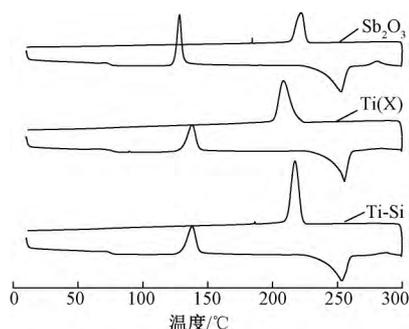


图 3 3 种催化剂催化合成聚酯切片的 DSC 图谱

Fig. 3 DSC spectra of PET chips by three catalysts

表 7 3 种催化剂催化合成聚酯切片的 DSC 数据

Tab.7 DSC results of PET chips by three catalysts

催化剂名称	温度/℃						结晶度/%
	$t_g$	$t_{cc}$	$t_m$	$t_{hm}$	$\Delta t_{过热}$	$\Delta t_{过冷}$	
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	74.4	128.3	252.9	222.1	53.9	30.8	29.5
Ti(X)	76.6	138.0	255.6	208.6	61.4	47.0	29.6
Ti-Si	74.9	138.1	253.4	217.4	63.2	36.0	30.1

注: 缩聚温度为 281 ℃。 $t_g$  为玻璃化转变温度  $t_{cc}$  为冷结晶温度  $t_m$  为熔点  $t_{hm}$  为热结晶温度  $\Delta t_{过热}$  为过热度  $\Delta t_{过冷}$  为过冷度。

由表 7 可知, 3 种聚酯切片的玻璃化转变温度( $t_g$ ) 相近。Ti(X) 和 Ti-Si 催化剂冷结晶温度( $t_{cc}$ ) 更高一些, 这是因为与 Sb(III) 离子相比, Ti(IV) 离子荷径比(离子电荷数与离子半径的比值)大, 与羟乙酯基配位的能力强, 形成的络合物稳定, 限制了大分子链段的运动能力, 不利于大分子链段向晶格扩散<sup>[12]</sup>。

聚酯切片过热度 and 过冷度越小, 结晶越容易。从表 7 可看出, Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 催化剂合成聚酯切片的过冷和过热度都较小, 所以结晶更容易, 而 3 种聚酯切片的结晶度相差很小。

### 2.6 力学性能

表 8 示出力学性能测试结果。3 种催化剂合成的聚酯切片的应力-应变曲线均符合高聚物典型应力-应变曲线, 断裂伸长率均较高, 呈韧性断裂。

表 8 3 种催化剂体系催化合成聚酯切片的力学性能

Tab.8 Mechanical properties of different chips by three catalysts

催化剂名称	拉伸强度/MPa	弹性模量/MPa	断裂伸长率/%
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	56.2	939.2	309
Ti(X)	57.3	961.5	348
Ti-Si	57.1	922.1	345

注: 缩聚温度为 281 ℃。

从表 8 可看出, Ti(X) 和 Ti-Si 催化剂催化合成样品的拉伸强度略高于锑系催化剂, 且断裂伸长率明显提高。钛系催化剂催化合成样品的力学性能优于锑系催化剂, 这是因为钛系催化剂结晶速度慢, 在拉伸过程中, 结晶速度慢的聚合物更有利于大分子轴向有序排列取向, 力学性能提高<sup>[13]</sup>。

### 3 结 论

1) 制备出系列新型 Ti-Si 催化剂, 其中磷质量分数为 2.20% 的 Ti-Si 催化剂催化效果最佳, 其最佳用量为 19 μg/g。

2) 通过与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和市售 Ti(X) 催化剂的酯化动力学和缩聚动力学比较发现, Ti-Si 催化剂具有较高的催化活性, 降低了酯化、缩聚反应的活化能, 提高

了反应速度。

3) 采用 Ti-Si 催化剂合成的聚酯切片的质量指标基本符合纤维级要求, 与锑系催化剂相比, 在相同合成条件下, 二甘醇质量分数降低, 亮度提高, 切片的热性能较好, 结晶速度慢, 力学性能较好, 但  $b$  值偏高。

FZXB

### 参考文献:

[1] 马敬红, 龚静华, 杨曙光, 等. 分子内阻燃 PET 纤维的结构性能[J]. 纺织学报, 2012, 33(6): 107-110. MA Jinghong, GONG Jinghua, YANG Shuguang, et al. Structures and properties of intramolecular flame-retardant PET fibers [J]. Journal of Textile Research, 2012, 33(6): 107-110.

[2] PUTZIG D E, MCBRIDE E F, DO H Q, et al. Titanium containing catalyst composition and processes therefor and therewith: 6255441A [P]. 2002-02-06.

[3] SCHEIRS J, LONG T E. Modern Polyesters [M]. USA: Hoboken John Wiley & Sons, 2003: 62

[4] 李光. 高分子材料加工工艺学[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2010: 17. LI Guang. Processing Technology of Polymer Materials [M]. Beijing: China Textile & Apparel Press, 2010: 17.

[5] 顾晓华, 牛淑青, 刘仁秋. Ti 系催化剂对纤维级 PET 切片质量影响的研究[J]. 合成纤维, 2009, 38(6): 33-35. GU Xiaohua, NIU Shuqing, LIU Renqiu. Study on the impact of Ti catalyst on quality of fiber grade PET chips [J]. Synthetic Fiber in China, 2009, 38(6): 33-35.

[6] 姜伟. 影响 PET 端羧基的因素及控制方法[J]. 科技致富向导, 2014(14): 78. JIANG Wei. Factors affecting PET terminal carboxyl group and control method [J]. Guide of Sci-tech Magazine, 2014(14): 78.

[7] 陆小勇, 雷智慧, 杨世杰. 聚酯生产中二甘醇含量偏高成因分析与对策[J]. 合成纤维工业, 2003, 26(4): 45-46. LU Xiaoyong, LEI Zhihui, YANG Shijie. Analysis and countermeasures to high content of diethylene glycol during polyester production [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2003, 26(4): 45-46.

[8] FINELLI L, LORENZETTI C, MESSORI M, et al. Comparison between titanium tetrabutoxide and a new commercial titanium dioxide based catalyst used for the synthesis of poly(ethylene terephthalate) [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(3): 1887-1892.

[9] 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 copoly-

- esters [D]. Chengdu: Sichuan University, 2003: 44 - 46.
- [10] 赵玲,戴迎春,沈瀛坪,等. 聚酯工业生产中催化剂的作用[J]. 聚酯工业,1999(4):12 - 15.  
ZHAO Ling, DAI Yingchun, SHEN Yingping, et al. Effect of catalyst on PET industrial process[J]. Polyester Industry, 1999(4):12 - 15.
- [11] 李卫伟. 钛系催化剂对 PET 缩聚反应动力学的影响[J]. 合成纤维工业,2013,36(6):31 - 32.  
LI Weiwei. Effect of titanium catalyst on PET polycondensation kinetics [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2013, 36(6):31 - 32.
- [12] 周美进,戴钧明,王玉合,等. 锑钛复合催化剂半消光聚酯等温结晶性能研究[J]. 合成纤维工业, 2016, 39(1):23 - 26.  
ZHOU Meijin, DAI Junming, WANG Yuhe, et al. Isothermal crystallization performance of semidull polyester chip by using antimony/titanium composite catalyst [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2016, 39(1):23 - 26.
- [13] 李艳玲,王朝生,陈向玲,等. 钛锑复合催化剂聚酯切片的结晶性及可纺性[J]. 合成纤维工业,2010, 33(5):31 - 33.  
LI Yanling, WANG Chaosheng, CHEN Xiangling, et al. Crystallinity and spinnability of polyester chips with titanium-antimony composite catalyst [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2010, 33(5):31 - 33.