



# 钛-铈双金属复合催化剂制备及其在聚酯合成中的应用

韩佳乐,王 滢

(浙江理工大学材料科学与工程学院,杭州 310018)

**摘 要:**为解决常规钛系催化剂稳定性差、副反应多和制品色相差等缺陷,以钛酸四丁酯(Tetrabutyl titanate, TBT)和醋酸铈(Cerium(III) acetate hydrate)为配位金属源,均苯三甲酸(1,3,5-Benzenetricarboxylic acid, BTC)为有机配体,采用水热反应法制备了一种新型钛系聚酯(PET)催化剂。利用 SEM、FTIR、DSC 等对该催化剂的形貌、配位状态和催化等性能进行分析,并用该催化剂进行 PET 的合成和固相缩聚试验。结果表明:金属原子和有机配体成功配位,形成了一种具有规则孔状结构的钛系复合催化剂,该催化剂应用于 PET 制备时表现出较高的催化活性。制得的 PET 切片热性能与常规 PET 切片基本一致,色相优于常规钛系催化剂制品。固相缩聚试验表明制备所得 PET 切片能满足纺制涤纶工业丝要求。该研究对改善钛系催化剂性能和实现钛系催化剂在聚酯工业中的进一步应用具有推动作用。

**关键词:** 钛系催化剂;PET;固相缩聚;切片;活性

**中图分类号:** TS195.644

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851(2023)03-0213-06

**引文格式:**韩佳乐,王滢. 钛-铈双金属复合催化剂制备及其在聚酯合成中的应用[J]. 浙江理工大学学报(自然科学),2023,49(2):213-218.

**Reference Format:** HAN Jiale, WANG Ying. Preparation of a new titanium-cerium bimetallic composite catalyst and its application in synthesis of polyester[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2023, 49(2): 213-218.

## Preparation of a new titanium-cerium bimetallic composite catalyst and its application in synthesis of polyester

HAN Jiale, WANG Ying

(School of Materials Science & Engineering, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** In order to solve the defects of conventional titanium-based catalysts, such as poor stability, high degree of side reactions and poor product hue, a new titanium-based polyester (PET) catalyst was prepared by hydrothermal reaction with tetrabutyl titanate (TBT) and cerium (III) acetate as coordination metal source and 1,3,5-benzenetricarboxylic acid (BTC) as organic ligand. The morphology, coordination state, and catalytic performance of the catalyst were characterized and analyzed by SEM, FTIR and DSC. And then the catalyst was applied in the synthesis and solid-state polycondensation of PET experiment. Results showed that metal atoms and organic ligands were successfully coordinated to form a titanium composite catalyst with regular pore structure. The catalyst showed high catalytic activity when applied to the preparation of PET. Further analysis and testing of the prepared PET chips showed that the thermal properties of the obtained PET chips were basically consistent with those of conventional PET chips, and the hue was better than that of the conventional titanium catalysts. Through the solid-state

收稿日期: 2021-12-13 网络出版日期: 2022-07-08

基金项目: 浙江省重点研发计划项目(2021C01020)

作者简介: 韩佳乐(1993—),男,内蒙古包头人,硕士研究生,主要从事聚酯催化剂合成方面的研究。

通信作者: 王 滢, wangyingzju@126.com

polycondensation test, it is found that the PET chip can meet the requirements of spinning polyester industrial yarn. This study has contributed to the improvement of titanium catalyst performance and further application of titanium catalysts in the polyester industry.

**Key words:** titanium-based catalyst; PET; solid state polycondensation; chips; activity

## 0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是目前世界上应用最广泛的高分子材料之一,在合成纤维、食品包装、膜材料等领域有着广泛的应用<sup>[1]</sup>。从聚酯产品商业化开始,关于聚酯催化剂的研究就从未停止。目前主要的聚酯催化剂有锑系、钛系和锆系三种<sup>[2]</sup>。其中锑系催化剂由于价格低廉、催化性能稳定等优势,成为了最主要的聚酯催化剂品种<sup>[3-4]</sup>。然而,锑元素属于重金属元素<sup>[5]</sup>,其生物毒性和环境迁移性引起了研究者的担忧<sup>[6]</sup>。锆系催化剂具有较高的催化活性、良好的聚酯制品色泽及较低的副反应催化活性,在 X 光胶片等特殊生产领域有着重要应用,但锆元素价格昂贵,难以在工业生产中广泛应用,目前较少有关于这一系列催化剂的研究<sup>[7]</sup>。钛系聚酯催化剂属不含重金属的环保型催化剂,对生命健康和环境均无不利影响,对聚酯的酯化和缩聚反应也有着良好的催化效果<sup>[8-9]</sup>,是当前国内外研究的热点。然而,目前钛系催化剂所存在的缺陷仍然明显,其催化过程稳定性差<sup>[10]</sup>,容易造成副反应加剧及降解反应<sup>[11]</sup>,所制成的聚酯产品存在发黄等问题<sup>[12]</sup>,这在一定程度上限制了钛系催化剂的推广应用。

近年来,国内外许多学者将钛系催化剂与其他金属或非金属元素复合使用,据称可达到改善催化性能、提升产品色相的目的<sup>[13-14]</sup>。一般情况下,钛系催化剂对酯化阶段的催化效果不明显,稀土元素的加入可以在一定程度上缩短 PET 酯化阶段的反应时间<sup>[15]</sup>。相较于单一的钛系催化剂,使用复合催化剂能够有效地减少物料在反应釜中的停留时间,降低副产物的形成,同时制备的聚酯产品也具有更好的加工性能和结晶性能。由于不同金属的配位数不同,与特定的配体之间的配位能力、配位方式也存在区别,因而得到的钛系双金属复合催化剂在催化活性及制备的切片性能上存在差异。因此,探索一种配位结构稳定、催化活性高、聚合副反应少的新型钛系催化剂对聚酯工业可持续健康发展具有重要意义。

本文采用水热反应法,以钛酸四丁酯(Tetrabutyl titanate, TBT)和醋酸铈(Cerium(III) acetate hydrate)作为配位金属源,以均苯三甲酸(1,

3,5-Benzenetricarboxylic acid, BTC)作为有机配体制备了一种钛系复合催化剂,对催化剂形貌、配位状态及催化反应活性进行表征,考察了钛系催化剂制得的 PET 切片性能,并对 PET 切片进行了固相缩聚反应试验。该研究对改善钛系催化剂性能和实现钛系催化剂在聚酯工业中的进一步应用起到了推动作用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

主要材料:钛酸四丁酯(阿拉丁试剂有限公司),均苯三甲酸(麦克林试剂有限公司),醋酸铈水合物(麦克林试剂有限公司,冰醋酸(阿拉丁试剂有限公司)。以上试剂均为分析纯。

主要仪器:示差扫描量热仪、热重分析仪(TGA/DSC1 STARe system,瑞士 Mettler Toledo 公司);傅里叶红外光谱仪(Nicolet 5700,美国 TA 公司);扫描电子显微镜(Gemini 300,德国 Carl Zeiss 公司);酯化缩聚反应釜(威海行雨化工机械有限公司)。

### 1.2 Ti-Ce(BTC)复合催化剂的制备

将均苯三甲酸加入到 25 mL 无水乙醇中,超声至完全分散均匀,随后将钛酸四丁酯逐滴滴入烧瓶中,混合均匀后加入醋酸铈水合物并继续搅拌 2 h。将烧瓶内的混合物转移至带有 100 mL 聚四氟乙烯内衬水热反应釜中,160 °C 下反应 16 h,随后逐渐冷却至室温。转移反应釜中的固体至表面皿中在真空烘箱中 60 °C 烘干,研磨得到 Ti-Ce(BTC)复合催化剂。该合成方法中,均苯三甲酸与醋酸铈的摩尔比由所含反应基团数量计算得到。

### 1.3 测试与表征

采用扫描电子显微镜(SEM)观察 Ti-Ce(BTC)复合催化剂的微观形貌及尺寸,电子显微镜加速电压 30 kV,放大图片使用镜筒内 Inlens 二次电子探测器获得。采用傅里叶红外光谱(FT-IR)对催化剂的配位情况进行表征,扫描范围 3800~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率 2 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 64 次。使用静置法观察催化剂在乙二醇中的分散性。采用差示扫描量热仪(DSC)分析不同组分催化剂的催化活性情况,将对苯二甲酸双羟乙酯(BHET)与催化剂按照相应浓

度混合进行测试,测试温度范围为 25~300 ℃,升温速率为 10 ℃/min。

## 1.4 PET 合成及切片性能测试

### 1.4.1 PET 的合成

称取一定质量的对苯二甲酸和乙二醇(酸醇摩尔比为 1.0:1.3)、催化剂混合物(0~100 μg/g)投入反应釜中,通入 N<sub>2</sub>,釜内压强至 0.5 MPa 后逐渐排出,重复该过程 3 次;控制釜内温度在 200 ℃左右,保持反应釜内压力为 0.2 MPa,开始酯化反应;在酯化后期柱顶温度逐渐下降,当柱顶温度降至 90 ℃以下时,视为酯化阶段结束。进一步升高夹套温度至 280 ℃,设置搅拌电机转速为 60 r/min,在反应釜内真空度为 60 Pa 下进行缩聚反应。当搅拌电机功率达到最高值时,关闭真空泵,通入 N<sub>2</sub> 保护,打开出料口,经牵引、冷却、切粒获得 PET 切片。

### 1.4.2 色值测试

取一定量 PET 切片在真空烘箱 150 ℃下干燥 12 h 去除水分,随后取出切片置于模具中,平板硫化仪上下板温度设置为 270 ℃,将 PET 切片压成直径为 20 mm 的圆片。将压好的圆片真空热处理 5 h 后制成不透明圆片,随后置于 Datacolor 测色配色仪中测量色值,多次测量求取平均值作为该组切片的色值。

### 1.4.3 PET 固相缩聚试验

PET 切片经真空烘箱 110 ℃等温干燥预结晶 12 h 后,投入玻璃反应炉进行固相缩聚实验,控制真空度为 50 Pa,分别在 210、220 ℃和 230 ℃三个温度下进行固相缩聚反应。特性黏度测试依据测试标准《纤维级聚酯(PET)切片试验方法》(GB/T 14190—2017)进行<sup>[16-17]</sup>。

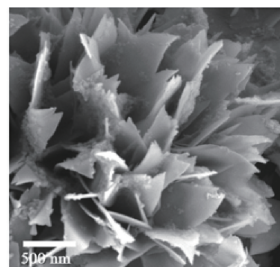
## 2 结果与讨论

### 2.1 Ti-Ce(BTC)催化剂形貌分析

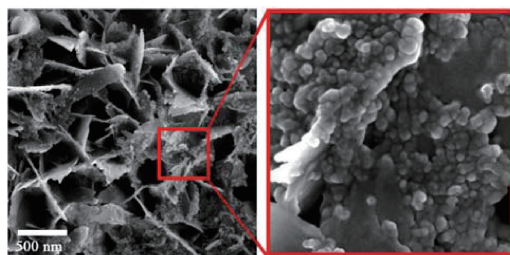
图 1 为 Ti-Ce(BTC)催化剂的 SEM 图像。催化剂在 SEM 图像中呈现具有较大比表面积的规则孔状结构。由图 1(a)可见:当钛酸四丁酯添加量较少时,纳米片表层只生长有少量的活性位点颗粒;由图 1(b)可见,当钛酸四丁酯的添加量增加时,纳米片形貌发生明显变化,表面生长出更多的活性位点颗粒,催化活性位点已基本覆满纳米片表面。

### 2.2 Ti-Ce(BTC)催化剂配位状态分析

用溴化钾压片法测定均苯三甲酸及 Ce(BTC)及 Ti-Ce(BTC)催化剂的红外光谱。图 2 中 3 条红



(a) 钛酸四丁酯添加量为 1 mL 时的催化剂 SEM 图



(b) 钛酸四丁酯添加量为 5 mL 时的催化剂 SEM 图及局部放大图

图 1 Ti-Ce(BTC)催化剂的 SEM 图像

外光谱图分别代表均苯三甲酸,均苯三甲酸与醋酸铈配合物及 Ti-Ce(BTC)催化剂。均苯三甲酸的特征吸收峰为 3300~2500 cm<sup>-1</sup> 出现的 ν<sub>O-H(-COOH)</sub> 振动峰,1700~1680 cm<sup>-1</sup> 出现的 ν<sub>C=O</sub> 伸缩振动峰以及 950~850 cm<sup>-1</sup> 出现的 δ<sub>O-H</sub> 振动,这来源于有机配体的羧基。从均苯三甲酸与醋酸铈配合物来看,其红外图谱发生了明显的变化,分别在 1594、1396、1346 cm<sup>-1</sup> 处出现了羧基的对称伸缩振动 ν<sub>sCOO-</sub> 和反对称伸缩振动 ν<sub>asCOO-</sub>,这说明配体与金属铈盐的成功配位,但 1690~1730 cm<sup>-1</sup> 范围内的 ν<sub>C=O</sub> 伸缩振动峰仍然存在,这说明羧基是以部分酸根的形式与 Ce<sup>3+</sup> 配位。在 Ti-Ce(BTC)催化剂的谱图中可以看出,1396、1346 cm<sup>-1</sup> 处出现的反对称伸缩振动 ν<sub>asCOO-</sub> 峰依然存在,但 1594 cm<sup>-1</sup> 处的对称伸缩振动峰已基本消失,这说明钛酸四丁酯与配体成功进行了配位。

### 2.3 催化剂分散性测试

将 5 mg 钛铈复合催化剂混入 20 mL 乙二醇中,剧烈搅拌使其均匀分散,随后将混合样品静置观察。结果如图 3 所示,混合样品静置 1 d 后,除部分催化剂中的副产物难以分散外,样品瓶中几乎观察不到沉淀状物;静置 3 d 后,样品瓶中仍只有部分副产物沉淀,未见催化剂从乙二醇中分离沉淀;静置 5 d 后,有少部分催化剂沉淀并聚集在样品瓶底部,但绝大部分催化剂仍良好分散在乙二醇中,这种在乙二醇中良好的分散性得益于催化剂独特的尺寸效应。



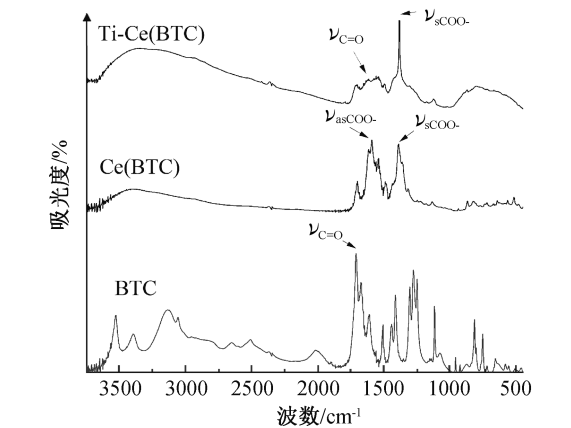


图 2 均苯三甲酸、Ce(BTC)、Ti-Ce(BTC)的 FTIR 图

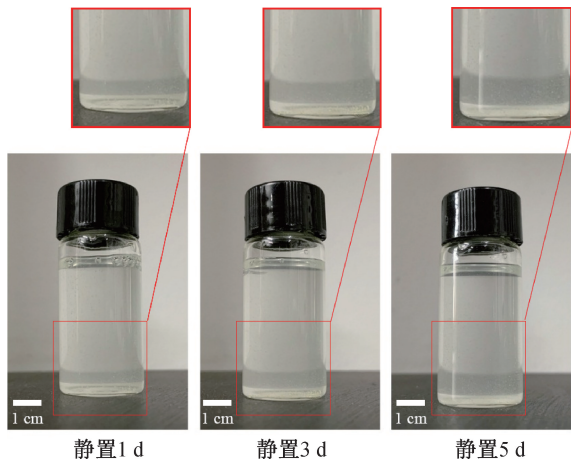


图 3 催化剂分散于乙二醇中静置不同时间后的照片

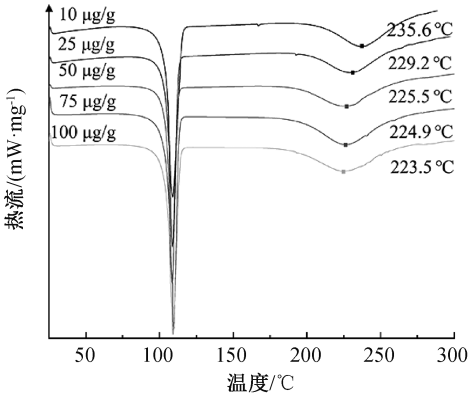
2.4 不同浓度催化剂催化活性分析

图 4(a)为添加有不同浓度催化剂的 BHET 混合样品进行缩聚的 DSC 曲线,在升温过程中,根据混合样品反应速率最大时的温度可直观地分析和评估催化剂的活性。从图 4(a)中可以看出:每一个样品都有两个吸热峰;第一个峰出现在 109 ℃,对应为 BHET 熔融时的吸热峰,第二个峰出现在 220~250 ℃ 之间,对应于 BHET 缩聚时的吸热峰,反映了缩聚过程中生成乙二醇时吸收的热量,吸热峰的封顶温度为  $T_{\max}$ ,即最大反应速率温度。图 4(b)为催化剂活性指数随浓度变化关系。从图 4(b)中可以看出,随着催化剂浓度的增加,AI 随之增加,即催化活性随催化剂浓度的增加相应增加。当催化剂浓度由 10  $\mu\text{g/g}$  增加至 50  $\mu\text{g/g}$  时,催化活性增长趋势明显,浓度由 50  $\mu\text{g/g}$  继续增加至 100  $\mu\text{g/g}$  时,这一趋势逐渐减缓。基于钛系聚酯较高的催化活性会带来更多副反应而影响色值等问题,选定催化剂的最佳投入浓度为 50  $\mu\text{g/g}$ 。

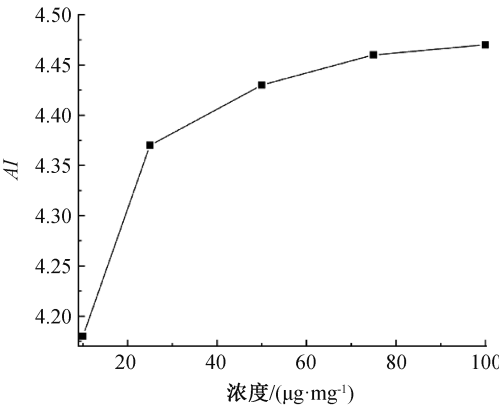
2.5 PET 切片热性能及色值分析

使用 350  $\mu\text{g/g}$  三氧化二锑、100  $\mu\text{g/g}$  钛酸四丁

酯和 50  $\mu\text{g/g}$  的钛铈复合催化剂分别进行聚合实验得到 PET 样品 PET-1、PET-2、PET-3。使用差示扫描量热法和热重法分别测试三组 PET 的热性能,曲线如图 5 所示。根据相应的热分析曲线得出 PET 的  $T_g$ 、 $T_m$  和  $T_{dm}$ 。另根据测色配色仪中测量色值求平均值,热性能及色值分析结果如表 1 所示。由于包含 Mn、Zn、Ce 等元素在内的部分高效复合催化剂提高 PET 在等温结晶下的结晶速率和结晶完善程度,进而造成玻璃化转变温度  $T_g$  的升高和熔点  $T_m$  的升高<sup>[18]</sup>。



(a) 不同浓度催化剂催化BHET缩聚DSC曲线



(b) 不同浓度催化剂活性指数

图 4 不同浓度催化剂催化 BHET 缩聚 DSC 曲线及活性指数

表 1 三种 PET 切片的热性能及色值						
样品	$T_g/^\circ\text{C}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{dm}/^\circ\text{C}$	$L^*$	$a^*$	$b^*$
PET-1	71.1	241.7	445.1	87.67	-0.27	5.41
PET-2	72.0	245.6	445.6	88.19	-0.16	16.87
PET-3	75.2	254.3	446.8	89.07	-0.05	2.15

2.6 PET 固相缩聚试验及特性黏度测试

使用 50  $\mu\text{g/g}$  钛铈复合催化剂聚合得到的 PET 切片进行固相缩聚实验。图 6 为特性黏度为 0.65 dL/g 的聚酯切片分别在 210、220 ℃ 和 230 ℃ 下特性黏度随时间的变化曲线,相同规格的 PET 切片在三种温度下特性黏度随缩聚时间逐渐增加,特

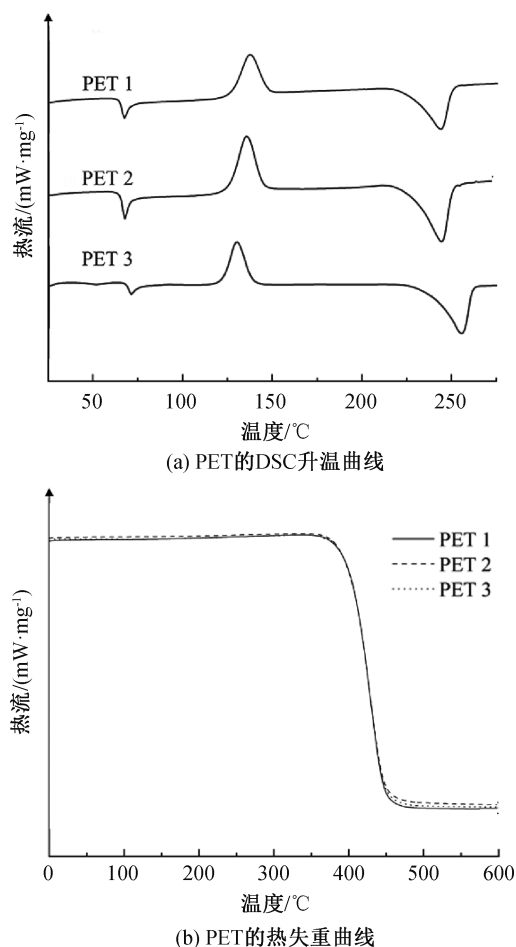


图 5 PET 的 DSC 升温曲线及热失重曲线

性黏度达到 0.9 dL/g 以上时,体系内传质速率降低,小分子脱除困难,特性黏度增长速率逐渐降低。缩聚时间达 8 h 时,210、220 °C 和 230 °C 下缩聚的切片特性黏度分别达到 0.98、1.00 dL/g 和 1.02 dL/g,符合涤纶工业丝对聚酯切片特性黏度的要求。

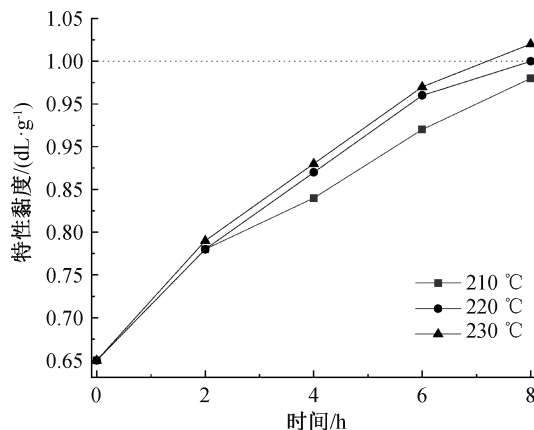


图 6 PET 在不同温度下固相缩聚后特性黏度与时间之间的关系曲线

### 3 结 论

本文合成了一种新型钛系双金属复合催化

剂,并对催化剂形貌、配位状态及催化活性进行了一系列的表征,同时也利用该催化剂合成了聚酯切片并进行了固相缩聚反应,所得主要结论如下:

a) 催化剂呈现纳米片有序堆叠的形貌,合成的钛系催化剂在具有高比表面积的同时负载有大量的催化活性位点,活性位点的数量随反应物中钛酸酯的含量变化,该催化剂的活性大小分布均匀且可调控;合成配位聚合物后,FTIR 图谱中 BTC 特征峰被羧基的对称伸缩振动  $\nu_{\text{sCOO-}}$  和反对称伸缩振动  $\nu_{\text{asCOO-}}$  峰取代,表明  $\text{Ti}^{4+}$  和  $\text{Ce}^{3+}$  已成功与配体进行配位。

b) 通过热分析确定了催化剂的最佳催化浓度为 50  $\mu\text{g/g}$ ,在该浓度下合成的聚酯切片热性能与常规 PET 切片相当,色相优于常规钛系催化剂制品。

c) 在固相缩聚试验中,在 210、220 °C 和 230 °C 下高真空反应 8 h,聚酯切片的特性黏度由 0.65 dL/g 分别增长至 0.98、1.00 dL/g 和 1.02 dL/g,均已达到涤纶工业丝级聚酯切片的要求,表明由新型钛系催化剂制备的聚酯具有较高的固相缩聚反应能力。

### 参考文献:

- [1] 唐永良. 聚对苯二甲酸乙二醇酯合成催化剂研究进展[J]. 合成纤维, 2006, 35(7): 19-22.
- [2] 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.
- [3] 戴钧明, 王树霞. 钛系催化剂聚酯的熔融及固相聚合[J]. 合成技术及应用, 2007, 22(1): 9-11.
- [4] Chapa-Martínez C A, Hinojosa-Reyes L, Hernández-Ramírez A, et al. An evaluation of the migration of antimony from polyethylene terephthalate (PET) plastic used for bottled drinking water[J]. The Science of the Total Environment, 2016, 565: 511-518.
- [5] Kiyataka P H M, Dantas S T, Albino A C, et al. Antimony assessment in PET bottles for soft drink[J]. Food Analytical Methods, 2018, 11(1): 1-9.
- [6] Haldimann M, Alt A, Blanc A, et al. Migration of antimony from PET trays into food simulant and food; Determination of Arrhenius parameters and comparison of predicted and measured migration data[J]. Food Additives & Contaminants: Part A, 2013, 30(3): 587-598.
- [7] 宋云端, 张纪梅, 臧国强. 新型钛系聚酯催化剂的催化性能研究[J]. 合成纤维工业, 2014, 37(6): 36-38.

- [8] Shigemoto I, Kawakami T, Okumura M. A quantum chemical study on polymerization catalysts for polyesters: Catalytic performance of chelated complexes of titanium[J]. *Polymer*, 2013, 54(13): 3297-3305.
- [9] Chen G Y, Wang X Q, Zhao C, et al. Montmorillonite supported titanium/antimony catalyst: Preparation, characterization and immobilization [J]. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*, 2014, 29(3): 455-462.
- [10] Yang Y K, Yoon S W, Hwang Y T, et al. New titanium-based catalysts for the synthesis of poly (ethylene terephthalate) [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 33(10): 3445-3447.
- [11] 殷明, 冯润财, 李春成, 等. 基于  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  溶胶的新型 PET 缩聚催化剂的合成[J]. *高等学校化学学报*, 2010, 31(2): 418-420.
- [12] Yin M, Li C C, Guan G H, et al. In-situ synthesis of poly (ethylene terephthalate)/clay nanocomposites using  $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$  Sol-intercalated montmorillonite as polycondensation catalyst[J]. *Polymer Engineering & Science*, 2009, 49(8): 1562-1572.
- [13] Yang Y K, Bae S B, Hwang Y T. Novel catalysts based on zirconium (IV) for the synthesis of poly (ethylene terephthalate-co-isophthalate) copolyesters [J]. *Tetrahedron Letters*, 2013, 54(10): 1239-1242.
- [14] 胡群华, 周鸿颖, 邱高, 等. 微小颗粒 PET 固相缩聚研究[J]. *高分子材料科学与工程*, 2007, 23(3): 77-79.
- [15] Banach T E, Berti C, Colonna M, et al. New catalysts for poly (butylene terephthalate) synthesis: 1. titanium-lanthanides and titanium-hafnium systems[J]. *Polymer*, 2001, 42(18): 7511-7516.
- [16] 张军, 张建, 李红芳. PET 固相缩聚反应动力学研究进展[J]. *合成技术及应用*, 2011, 26(3): 26-29.
- [17] 孙亚芳, 陈世昌, 马建平, 等. PET 固相缩聚工艺与反应动力学机理研究[J]. *浙江理工大学学报(自然科学版)*, 2017, 37(2): 226-231.
- [18] 李云鹏, 黄关葆. 金属元素特性对 PET 缩聚反应及热性能的影响[J]. *北京服装学院学报(自然科学版)*, 2015, 35(4): 70-75.

(责任编辑:刘国金)