

· 综合评述 ·

聚对苯二甲酸丙二醇酯合成研究进展

李梦蝶^{1,2}, 翟刚³, 贾冰莹^{1,2}, 白元盛^{1,3}, 王公应^{1,3*}

(1. 中国科学院 成都有机化学研究所, 四川 成都 610041; 2. 中国科学院大学, 北京 100049;
3. 中国科学院 成都有机化学有限公司, 四川 成都 610041)

摘要: 聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 是一种性能优异的芳香族热塑性聚酯, 具有广泛的市场应用前景。本文对 PTT 主要合成方法以及用于 PTT 合成的催化剂进行了综述。相较于酯交换法, 直接酯化法工艺流程短, 生产效率高, 是目前较好的 PTT 合成工艺路线。用于 PTT 合成的催化剂主要包括锡系、锑系、钛系以及复合型催化剂, 其中锡系催化剂活性高, 产品色相好, 但锡化合物毒性较大, 会对人体造成伤害以及污染环境; 锑系催化剂价格便宜, 但仅对缩聚阶段反应表现出优异的催化效果; 钛系催化剂无毒环保且活性高, 但合成的 PTT 产品色相偏黄。相比之下, 复合型催化剂更具优势, 但其催化活性以及稳定性有待进一步提高。随着环保要求的提高, 高效环保的催化剂将成为今后 PTT 合成研究的主要方向。

关键词: 聚对苯二甲酸丙二醇酯; 酯交换; 直接酯化; 催化剂; 聚酯; 合成; 综述

中图分类号: TQ342; O62

文献标志码: A

DOI: 10.15952/j.cnki.cjsc.1005-1511.20075

Research Progress on Synthesis of Polytrimethylene Terephthalate

LI Meng-die^{1,2}, ZHAI Gang³, JIA Bing-ying^{1,2},
BAI Yuan-sheng^{1,3}, WANG Gong-ying^{1,3*}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610041, China;
2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;
3. Chengdu Organic Chemicals Co., Ltd., Chengdu 610041, China)

Abstract: Polytrimethylene terephthalate (PTT) is an aromatic thermoplastic polyester with excellent properties and it has a broad prospect of application and market. The synthetic methods and catalysts of PTT are introduced in this review. Compared to transesterification, direct esterification is a better way to synthesize PTT because of its short process and high production efficiency. The catalysts for synthesis of PTT mainly including stannum serial, antimony serial, titanium serial and composite catalysts. Sn-based catalysts exhibited favorable effect on PTT properties, but they are toxic and harmful for environment and human-being; Antimony compounds is cheap, while it's only suitable for condensation. Titanium-containing catalysts are nontoxic and environmentally friendly, which show excellent catalytic performance in the synthesis of PTT. However, PTT is discolored by using Titanium as the catalyst. In contrast, the composite catalysts have more advantages, but their activity and stability have to be further improved. With the improvement of environmental protection, the catalyst with high efficiency and eco-friendly would be the major trend of research for synthesis of PTT.

收稿日期: 2020-03-20; 修订日期: 2020-04-25

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2016YFB0301904)

第一作者简介: 李梦蝶 (1994–), 女, 汉族, 四川眉山人, 硕士研究生, 主要从事聚酯合成方面的研究。

通信联系人: 王公应, 研究员, 博士生导师, E-mail: gywang@cioc.ac.cn

Keywords: polytrimethylene terephthalate; transesterification; direct esterification; catalysts; polyester; synthesis; review

聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 是继聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 后开发出的一种极具发展前景的新型聚酯高分子材料。早在 20 世纪 40 年代, 美国 Calico Printers Ass 公司就已成功合成 PTT, 但由于所用原料之一的 1,3-丙二醇合成较难且价格昂贵, 使得 PTT 的工业化生产受到制约。随着 1,3-PDO 生产技术的进步, 在 20 世纪 90 年代中期, 成功实现了 PTT 的工业化生产并将其推向市场^[1-2]。与 PET 和 PBT 相比, PTT 独特的螺旋状结构, 使其具有较高的拉伸回弹性、易于染色性、耐污性以及良好的机械性能等优点, 因此被广泛应用于地毯、织布面料、非织造布等领域, 还可以作为工程塑料应用于电子电器、汽车、家具等领域^[3-6]。合成聚对苯二甲酸丙二醇酯主要采用对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 与 1,3-丙二醇的酯交换法和对苯二甲酸 (PTA) 与 1,3-丙二醇 (1,3-PDO) 的直接酯化法。其中, 直接酯化法具有生产成本低、工艺流程短等优势, 自 20 世纪 80 年代起已成为聚酯生产的主要技术路线^[7]。PTT 生产过程中, 催化剂至关重要, 选择合适的催化剂有利于提高 PTT 的产品性能。目前研究较多的 PTT 合成催化剂主要包括锡系^[8-16]、锑系^[9,17-21]、钛系^[9,22-29] 和复合催化剂体系^[26-27]。本文主要对 PTT 的合成方法以及合成所用催化剂进行了综述。

1 PTT 合成方法

1.1 酯交换法

酯交换法^[18,37-41] 是以对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和 1,3-丙二醇 (1,3-PDO) 为原料, 以钛酸酯类为酯交换反应催化剂, 经酯交换反应生成对苯二甲酸双羟丙酯 (BHPT) 低聚物和甲醇, 再以钛或锡化合物作缩聚反应催化剂, BHPT 经缩聚反应生成 PTT。酯交换法制备 PTT 流程示意图如下图 1 所示, 涉及的反应见 Scheme 1。

酯交换反应温度为 140 ~ 220 °C, 是一个可逆反应。为保证酯交换反应能快速完全的进行, 需要在适宜温度下进行反应, 且需及时去除副产物甲醇。缩聚反应阶段温度为 250 ~ 270 °C, 在真空条件下进行缩聚制得 PTT^[42-43]。侯巩等^[18] 采用

酯交换路线合成 PTT, 以醋酸锌为酯交换反应催化剂, Sb_2O_3 为缩聚催化剂, 在 180 ~ 240 °C 进行酯交换反应, 再于 245 ~ 275 °C 范围内进行缩聚得到 PTT, 实验结果发现酯交换反应温度应控制在 220 °C 左右, 即接近 1,3-PDO 的沸点。Traub 等^[38] 以钛酸四丁酯 (TBT) 为酯交换和缩聚反应催化剂催化合成 PTT, 反应过程中添加亚磷酸三丁酯作为稳定剂以改善产品色相和降低端羧基含量。

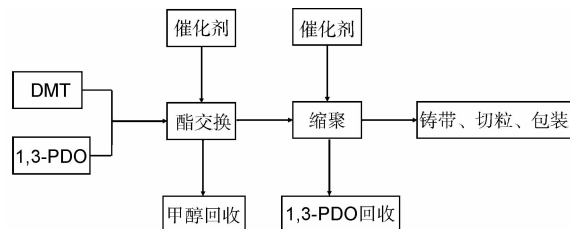


图 1 酯交换法制备 PTT 工艺流程

Figure 1 Preparation of PTT by transesterification

实验室采用酯交换法制备 PTT, 操作简便, 易于控制, 但工艺生产过程中要先 PTA 酯化制备 DMT, 然后再与 1,3-PDO 酯化、缩聚合成 PTT (图 1) 并副产甲醇, 工艺流程长, 过程控制要求高, PTT 制备成本较高, 限制了其工业化应用。

1.2 直接酯化法

直接酯化法^[15,44-46] 是以精对苯二甲酸 (PTA) 和 1,3-丙二醇 (1,3-PDO) 为原料, 经酯化反应生成 BHPT 低聚物和水, BHPT 再于缩聚催化剂作用下, 经缩聚反应生成 PTT。直接酯化法制备 PTT 流程示意图如图 2 所示, 涉及的反应见 Scheme 2。

酯化反应初始阶段, PTA 在 1,3-PDO 中的溶解速率决定了酯化反应速率。为了提高反应速率, 常采用在密闭反应器中加入一定量低聚物的办法来加速 PTA 在 1,3-PDO 中的溶解, 同时也可将上次酯化得到的部分低聚物 BHPT 留在酯化釜中来加快 PTA 的溶解^[47]。酯化法制备 PTT 一般反应条件如表 1 所示。PET 的酯化反应是自催化反应, 反应中 PTA 电离出的 H^+ 能够催化酯化反应, 无需另外加入催化剂, 即可促进反应进行。但据文献^[24] 报道, 在无另外加入催化剂的条件下,

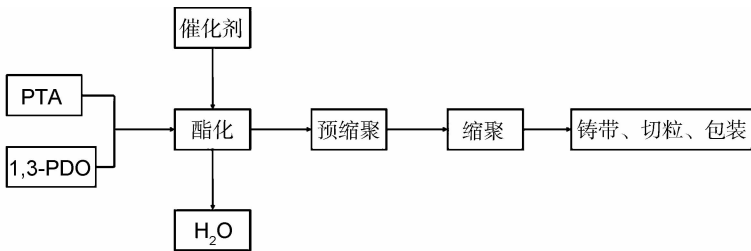
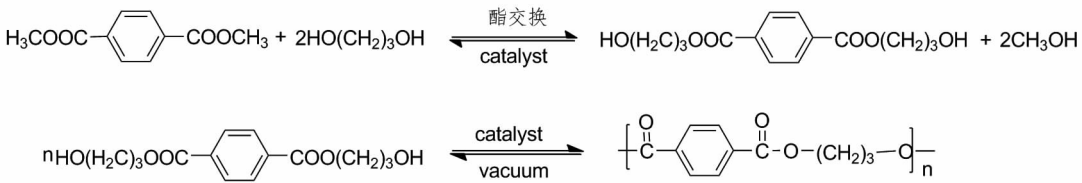
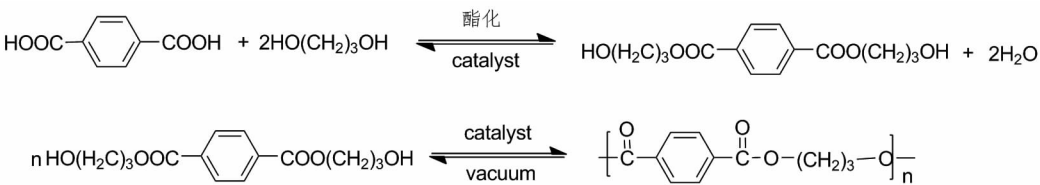


图 2 直接酯化法制备 PTT 工艺流程
Figure 2 Preparation of PTT by esterification



Scheme 1



Scheme 2

表 1 酯化法合成 PTT 的一般工艺条件
Table 1 Process conditions for synthesis of PTT by esterification

酯化			缩聚		
温度/℃	压力/MPa	时间/min	温度/℃	压力/Pa	时间/min
260 ~ 270	0.1	100 ~ 240	250 ~ 270	20 ~ 100	160 ~ 210
225 ~ 245	0.2 ~ 0.3	60 ~ 360	250 ~ 270	20 ~ 100	180 ~ 300

PTT 的酯化反应时间可能会长达 6 h。张晓静等^[48]以硫酸钛水解产物为酯化催化剂, Sb₂O₃ 为缩聚催化剂, 采用直接酯化法合成 PTT, 实验结果发现提高 $n(1,3\text{-PDO})/n(\text{PTA})$ 有利于提高反应速率, 但投料比过高会影响其操作稳定性且导致 1,3-PDO 利用率降低。Kuo 等^[49]报道了以乙二醇钛为酯化反应催化剂, 乙酸锑为缩聚反应催化剂, 通过直接酯化法合成 PTT, 不添加调色剂时, 得到的产品特性粘度为 0.91 dL/g, 其色度 b 值小于 9, 如添加调色剂, b 值可降至 2.49。

与酯交换法相比, 直接酯化法原料 PTA 的价格比酯交换法原料 DMT 低, 且直接酯化法生产过程无需回收甲醇, 生产流程短, 投资少, 生产效率高, 可简化回收过程与设备, 并能减少环境污染。目前, 国内外普遍采用直接酯化法工艺路线制备

PTT。但酯化法过程中有水生成, 催化剂的耐水性会对 PTT 产品性能影响显著。因此开发价廉易得, 环境友好, 稳定性高的高效催化剂势在必行。

2 PTT 合成催化剂

催化剂在 PTT 合成过程中起着至关重要的作用, 所使用的催化剂不仅影响酯化和缩聚反应速率, 而且还会导致副反应的发生, 进而影响产品的特性粘度、色相以及热稳定性。目前 PTT 制备中研究较多的催化剂有锡、锑、钛系列的催化剂以及复合催化剂。

2.1 锡系催化剂

锡系催化剂是常用的聚酯催化剂之一。有机

锡化合物,如丁基锡酸、草酸亚锡、辛酸亚锡、单丁基氧化锡、二丁基氧化锡等可作为催化剂用于合成 PTT^[11,50-54]。这些催化剂既可单独使用,又可以与其他催化剂如 TBT、 Sb_2O_3 等配合使用。其中研究最多的是丁基锡酸、草酸亚锡和辛酸亚锡。

Doerr 等^[16]使用丁基锡酸作为缩聚催化剂,得到的产品特性粘度都大于 0.8 dL/g,但 PTT 产品色相较黄,需要添加调色剂来改善其色相。Karayannidis 等^[9]将辛酸亚锡用于催化合成 PTT,实验发现辛酸亚锡的催化活性较差,合成的产品的分子量很低,仅为 0.38 dL/g。贾树勇等^[14]以草酸亚锡催化 PTT 酯化、缩聚反应,研究发现草酸亚锡具有螯合状分子结构,表现出更高的催化活性,使用草酸亚锡作为催化剂,合成的 PTT 聚酯特性粘度高,端羧基含量低,且得到的产品色相好。实验还将草酸亚锡与 TBT、二丁基氧化锡和辛酸亚锡催化剂进行了比较,发现与 TBT、二丁基氧化锡或辛酸亚锡作为催化剂时相比,草酸亚锡作催化剂时,酯化阶段活性较高,得到的产品性能最优,其特性粘度为 0.895 dL/g,端羧基含量为 15 mol/t。此后贾树勇等人^[11,15]还合成了乙酰丙酮锡,并用于 PTT 合成,实验结果表明乙酰丙酮锡的催化效果明显优于丁基锡酸和辛酸亚锡,得到的产品特性粘度可达 0.9103 dL/g,端羧基含量为 13 mol/t,且 PTT 产品的色相较白。张强等^[12]于酯化阶段加入草酸亚锡作为催化剂,酯化反应速率明显提升,最终得到的 PTT 产品特性粘度大于 0.9 dL/g, b 值小于 8。专利文献^[13]中提及使用马来海松酸基亚锡催化合成 PTT,该催化剂是通过马来海松酸钠和甲酯基马来海松酸钠与锡(Ⅱ)化合物反应制备,得到的 PTT 产品特性粘度为 0.8~0.92 dL/g,所有样品端羧基含量小于 30 mol/t,色度 b 值小于 8。

锡系催化剂是最早研究的 PTT 合成催化剂,虽然活性较高,但是锡化合物具有毒性,会造成环境污染等问题,因此需要寻找其他新的催化剂予以替代。

2.2 铈系催化剂

铈系催化剂主要用于 DMT 工艺和早期的 PTA 工艺,一般作 PTA 工艺中缩聚阶段的催化剂。铈系催化剂制备简单,在 PTT 合成中的活性很高,且副产物少,因此在工业上广泛应用。常用的铈系催化剂有 Sb_2O_3 、 $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ 、乙二醇铈。

Karayannidis 等^[9]考察了在相同实验条件下用醋酸铈、醋酸锰、醋酸锌以及 TBT 作为酯化催化剂, Sb_2O_3 为缩聚催化剂合成 PTT,实验发现得到的产品的性能是不同的,这是因为酯化催化剂加速聚合物的溶解,使得缩聚时难以得到高聚物,说明得到的最终产品的性能取决于酯化催化剂。其中也有特性粘度较高的产品,表明 Sb_2O_3 在缩聚阶段的活性是较高的。陈克权等^[17]发现以 TBT 为酯化催化剂, Sb_2O_3 为缩聚催化剂时,得到的产品的特性粘度为 0.825 dL/g,同样以 C-94 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2$ 复合物)为酯化催化剂, Sb_2O_3 为缩聚催化剂时,得到的产品的特性粘度为 0.820 dL/g,研究表明 Sb_2O_3 在 PTA 工艺的缩聚阶段具有较高的活性。侯巩等^[18]研究了以醋酸铈为酯交换催化剂, Sb_2O_3 为缩聚催化剂合成制备 PTT,发现增加 Sb_2O_3 的用量,有利于提高 PTT 产品的特性粘度,但用量过高会加快聚合物的降解。Fritz 等^[19]以 TBT 作酯化催化剂, $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ 作缩聚催化剂,得到的产品粘度为 0.892 dL/g,但产品的色相较差,在反应过程中需加入钴酸作为调色剂。刘坚等^[20]使用微波辐射法合成乙二醇铈,用作 PTT 合成制备的酯化缩聚催化剂,虽然合成的 PTT 产品色相较白,但是特性粘度不高,仅为 0.545 dL/g。同样刘玮等^[21]使用乙二醇铈合成 PTT,得到的产品粘度较低,只有 0.50 dL/g,实验证明乙二醇铈催化活性较低,合成的产品特性粘度较低。

铈系催化剂活性较高,尤其是在缩聚反应阶段,但铈化合物具有毒性,在自然环境中与剧毒的砷共存,且使用铈系催化剂合成聚酯,反应后难以从聚酯产品中分离出来,使得合成的产品应用上受到限制。因此,随着环保要求的提高,铈系催化剂正在被活性更高,更为环保的催化剂所代替。

2.3 钛系催化剂

钛系催化剂环保、无毒且催化活性高,是聚酯催化剂中应用最多的一类。钛系催化剂主要分为两大类,无机钛催化剂和有机钛催化剂。其中无机钛催化剂运用最多的是 TiO_2 ,有机钛催化剂运用的最多的是钛酸酯类,如 TBT,钛酸四异丙酯(TPT),钛酸四异辛酯等。

Karayannidis 等^[9]使用不同催化剂用于 PTT 合成,研究发现 TBT 作为酯化缩聚催化剂时,明显缩短了反应时间,与性能较好的传统缩聚催化

剂 Sb_2O_3 相比, TBT 在缩聚阶段的催化活性高于 Sb_2O_3 , 合成的产品的分子量高, 端羧基含量较低, 但得到的产品的色相偏黄。邹妍等^[23]用 TBT、乙二醇钛作为酯化缩聚反应催化剂, 得到的产品特性粘度不高, 且色泽偏黄。陈恩庆等^[24]用 TBT 作酯化缩聚催化剂, 得到的 PTT 产品的特性粘度为 0.861 dL/g, 相较于以 TBT 作酯化催化剂, Sb_2O_3 和 $\text{Sb}(\text{OAc})_3$ 作缩聚催化剂时, 产品的特性粘度有所提高, 说明 TBT 用于缩聚反应时具有较好的活性, 此外, 反应过程中通过加入稳定剂亚磷酸三苯酯(TMP)来降低热分解反应的发生, 但发现过量的 TMP 会使缩聚时间变长, 特性粘度下降。叶冲等^[28]开发了一种新型钛系聚酯催化剂, 并用于 PTT 聚酯的合成制备。该催化剂是使用改性后的纳米二氧化硅负载 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 所形成的纳米级别的负载型催化剂 $[\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{nano-SiO}_2]$ 。研究发现当 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 用量为表面改性 SiO_2 用量的 50% 时, 得到的产品的特性粘度最高, 高达 1.05 dL/g, 端羧基含量最低, 为 18.237 mol/t, b 值也最小。该负载型催化剂既可催化酯化反应, 又可催化缩聚反应, 催化酯化反应的时间与单一的 TBT 催化剂催化酯化反应时间相近, 但经缩聚反应后得到的产品的特性粘度更大, 因为 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 经纳米 SiO_2 负载后增大了与单体的接触面积, 有利于提高合成产物的分子量, 但 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{nano-SiO}_2$ 催化剂在使用后, 催化剂中的纳米 SiO_2 载体分散至产物中, 因此 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4/\text{nano-SiO}_2$ 催化剂不可重复使用。刘坚^[20]合成了 1,3-丙二醇钛和 α -羟基乙酸钛, 并用于 PTT 酯化缩聚反应, 得到了特性粘度高, 色相好的 PTT 产品。专利文献^[29]中提到一种新的有机钛化合物催化剂用于 PTT 聚酯的生产制备, 通过将 TPT、二元醇、羧基酸进行搅拌反应, 再于混合物中加入金属有机盐(金属有机盐为镁、铝、锌、锆与电离常数大于 4.0 pKa 的有机酸根形成的盐)进行反应, 经过蒸馏, 馏出异丙醇和水后得到有机钛化合物催化剂。该催化剂具有良好的耐水解性能, 并且得到的 PTT 产品的粘度达到 0.921 dL/g, 聚酯产品中的环状二聚体含量少, 低于 0.9%。

钛系催化剂催化活性高, 用量少, 且既可用于酯化反应, 又可用于缩聚反应, 因此受到了人们的广泛关注。但钛系催化剂合成的 PTT 产品存在色相泛黄等问题, 需要在反应过程中加入稳定剂

或调色剂来改善产品性能。

2.4 复合催化剂

随着分子设计以及合成技术的高速发展, 很多单组分的金属催化剂难以满足聚酯合成反应的要求。为了提高酯化缩聚反应速率以及改善 PTT 产品的性能, 研究人员常通过将各种金属氧化物、有机物和无机物进行复配, 形成不同类型的复合催化剂。

任明利等^[25]在 PTT 制备过程中, 采用催化剂 A(钛硅氧化物)或添加助催化剂 B(VIB 族过渡金属氧化物)作为酯化催化剂, 缩聚阶段使用 TBT、 SbAc_3 以及复合催化剂 A + B 作为缩聚催化剂, 研究了助催化剂的添加对产品性能的影响以及端羧基含量的影响。实验结果显示助催化剂 B 的添加可以缩短酯化缩聚的反应时间, 产品的特性粘度得到提高, 达到 0.962 dL/g, 且端羧基含量降低, 但随着助催化剂 B 含量的增加, b 值在上升, 因此助催化剂 B 的含量不宜超过 10 $\mu\text{g/g}$ 。魏富高等^[33]在减少醋酸锑用量的基础上, 添加钛化合物作为助催化剂, 组成锑钛复合催化体系。与单一的醋酸锑催化体系相比, 复合催化剂的催化活性更高, 但色相略有下降。专利文献^[31]中提到一种用于 PTT 合成的金属复合催化剂, 主要用于缩聚阶段反应, 该催化剂是由锡类及锑类金属化合物以及凹凸棒土载体组成, 利用凹凸棒土极高的比表面积提高催化剂的催化活性, 同时减少催化剂用量, 但反应过程中需加入稳定剂和抗氧化剂改善 PTT 色相。刘坚等^[20,34]制备了 $\text{MoO}_3\text{-TiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 催化剂用于 PTT 的合成, 催化剂耐水解性能好, 且用量少, 但得到的产品的特性粘度低, 仅为 0.471 dL/g。樊贝贝等^[35]以自制的 $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ (M 为金属) 为催化剂, 采用直接酯化法合成 PTT, 实验结果发现 500 $^\circ\text{C}$ 下制备的 $\text{TiO}_2\text{-M}_x\text{O}_y$ 具有很高活性, 产品特性粘度达 0.9020 dL/g, 端羧基含量为 18.34 mmol/kg, 色相 b 值为 2.88。Li 等^[27]制备了一种可溶于 1,3-PDO 的 Ti/Mg 复合双金属催化剂, 合成的 PTT 产品特性粘度高, 色相好, 且环状二聚体含量降低至 2.21%。高庆龙等^[36]通过共沉淀法制备了 Ti-Mg 复合催化剂, 并用于 PTT 的合成。实验结果表明催化剂焙烧温度对其结构有重要影响, 550 $^\circ\text{C}$ 下焙烧的 Ti-Mg 复合催化剂具有良好的催化活性, 得到的产品特性粘度达到 0.9138 dL/g, 同时还考察了稳

定剂量对产品特性粘度和色度的影响,发现适量的稳定剂可以减少副反应的发生,而过量的稳定剂会严重抑制催化剂的活性,导致 PTT 产品特性粘度下降,且色度 b 值增大。

复合型催化剂具有良好的催化活性,通过不同组分之间进行复配使催化剂活性以及稳定性提高,由此得到性能优异的 PTT 产品。相比于其他单金属催化剂,复合型催化剂更具优势,将成为今后 PTT 合成催化剂研究的重点。目前研究开发的新型 PTT 合成催化剂应聚焦于解决传统钛系催化剂易水解缩聚,导致 PTT 产品性能下降以及 PTT 色相偏黄等问题。近期,本课题组研究制备了一种复合型 PTT 合成催化剂,以乙酰丙酮氧钛为钛源,磷酸锆(ZPA)为载体,利用 ZPA 上丰富的-OH 基团将 Ti 锚定于载体上,使钛活性组分充分分散,合成了 Ti 功能化磷酸锆催化剂。该催化剂具有很好的催化活性,且通过 ZPA 引入了磷酸基团,进一步改善了 PTT 色相问题。

3 结语

聚对苯二甲酸丙二醇酯因其优异的性能使其具有广泛的应用前景,尽管近几年国内 PTT 市场保持了较高的增长率,但相比于国外 PTT 发展还是较为迟缓^[55]。面对发展潜力巨大的国内外市场,PTT 合成发展技术的突破是未来重要的研究方向。PTT 合成方法中,直接酯化法生产流程短,反应过程中没有甲醇生成,可简化回收过程及设备,减少环境污染,是工业化生产 PTT 的首选路径。合成 PTT 所使用的催化剂中,锡系催化剂活性高,且能合成色相较白的 PTT 产品,但锡化合物具有毒性会对人体中枢神经造成不可逆的伤害,同时会造成环境污染;锑系催化剂活性较高,但锑化合物同样具有毒性,且仅对缩聚阶段有催化作用;钛系催化剂不含重金属,无毒环保且活性高,一直是研究的重点,但也存在不足,由于其催化活性高,导致副反应发生的较多,反应难以控制,有机钛催化剂在反应过程中易发生水解,合成的 PTT 产品色相通常较黄,稳定性差。相比之下,复合型催化剂更具发展前景,将成为今后研究发展的重点。随着环保要求的提高,寻求低毒、环保且活性高的催化剂是目前主要的研究方向,从提高催化剂活性以及稳定性的角度出发,制备出更加环保高效的 PTT 合成催化剂。

参考文献

- [1] 魏高富,顾利霞,戴志彬,等. 聚对苯二甲酸丙二酯研究进展[J]. 合成纤维,2005,(02):1-6.
(WEI F G, GU L X, DAI Z B, *et al.* Synthetic research on PTT[J]. Synthetic Fiber in China, 2005, (02):1-6.)
- [2] 张紫艳,沈兰萍. PET、PBT 和 PTT 纤维的性能及应用概述[J]. 山东纺织科技,2018,59(03):54-56.
(ZHANG Z Y, SHEN L P. Summary on properties and applications of PET, PBT and PTT fibers[J]. Shandong Textile Science & Technology, 2018, 59(03):54-56.)
- [3] 王德诚. PTT 纤维的发展现状和前景[J]. 聚酯工业,2001,14(05):1-5.
(WANG D C. Current development status and prospect of PTT fiber[J]. Polyester Industry, 2001, 14(05):1-5.)
- [4] CHUAH H H. Poly(trimethylene terephthalate)[M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [5] WU J, SCHULTZ J M, SAMON J M, *et al.* In situ study of structure development during continuous hot-drawing of poly(trimethylene terephthalate) fibers by simultaneous synchrotron small- and wide-angle X-ray scattering[J]. Polymer, 2001, 42(16):7161-7170.
- [6] 王兴良,辛长征,黄象安. PTT 纤维结构与性能的研究现状[J]. 产业用纺织品,2002,(09):1-4.
(WANG X L, XIN C Z, HUANG X A. The current study on structures and properties of PTT fiber[J]. Technical Textiles, 2002, (09):1-4.)
- [7] 张丹,姚洁,王越,等. 聚对苯二甲酸乙二醇酯合成的研究进展[J]. 现代化工,2006,26:80-83.
(ZHANG D, YAO J, WANG Y, *et al.* Research progress in synthesis of polyethylene terephthalate[J]. Modern Chemical Industry, 2006, 26:80-83.)
- [8] KURIAN J V, LIANG Y F. Poly(trimethylene terephthalate) polymer composition: US 6426398[P]. 2002.
- [9] KARAYANNIDIS G P, ROUPAKIAS C P, BIKIARIS D N, *et al.* Study of various catalysts in the synthesis of poly(propylene terephthalate) and mathematical modeling of the esterification reaction[J]. Polymer, 2003, 44(4):931-942.
- [10] 贾树勇,任玉荣,张丹,等. 草酸亚锡:合成聚对苯二甲酸丙二醇酯的新催化剂[J]. 中国科学(B辑:化学),2007,(05):501-505.
(JIA S Y, REN Y R, ZHANG D, *et al.* Stannous oxalate: An efficient catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis[J]. Science in China Se-

- riesB:Chemistry,2007,(05):501-505.)
- [11] JIA S Y, REN Y R, WANG G Y, *et al.* Tetra (acetylacetonato) tin(IV) as new catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis [J]. Chinese Chemical Letters,2010,**21**(3):357-360.
- [12] 张强,姜敏,周光远. Sn(II)/Ti 催化剂用于聚对苯二甲酸丙二醇酯(PTT)的合成[C]. 大连:中国化学会,2011.
(ZHANG Q, JIANG M, ZHOU Y G. Sn(II)/Ti catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis[C]. Dalian:Chinese Chemical Society,2011.)
- [13] 王红华,周光远,张强,等. 用于合成聚对苯二甲酸丙二醇酯的马来松酸基亚锡催化剂及制法:CN 101638476A[P]. 2010.
(WANG H H, ZHOU G Y, ZHANG Q, *et al.* Preparation of stannous maleic acid catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis: CN 101638476A [P]. 2010.)
- [14] JIA S Y, REN Y R, ZHANG D, *et al.* Stannous oxalate: An efficient catalyst for poly(trimethylene terephthalate) synthesis[J]. Sci China Ser B-Chem, 2008,**51**(3):257-262.
- [15] 贾树勇,张丹,曾毅,等. 金属-乙酰丙酮化物催化合成 PTT 聚酯[C]. 青岛:2007.
(JIA S Y, ZHANG D, ZENG Y, *et al.* Metal-acetylacetonate catalysts for poly(trimethylene terephthalate) synthesis[C]. Qingdao,2007.)
- [16] DOERR M L, HAMMER J J, DEES J R. Poly(1,3-propylene terephthalate):US 5340909[P]. 1994.
- [17] 陈克权,张飏,陈恩庆,等. 聚对苯二甲酸丙二醇酯的合成[J]. 高分子材料科学与工程,2005,**21**(02):166-169.
(CHEN K Q, ZHANG B, CHEN E Q, *et al.* Study on the synthesis of poly(trimethylene terephthalate) [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2005, **21**(02):166-169.)
- [18] 侯玘,陈玉君. 聚对苯二甲酸丙二醇酯合成研究[J]. 聚酯工业,2004,**17**(04):21-25.
(HOU G, CHEN Y J. Research of synthesis of poly(trimethylene terephthalate) [J]. Polyester Industry, 2004,**17**(04):21-25.)
- [19] WILHELM F, SEIDEL E, REITZ H, *et al.* Process of producing poly(trimethylene terephthalate) (PTT): US 6277947B1[P]. 2001.
- [20] 刘坚. 聚对苯二甲酸 1,3-丙二醇酯的合成与性能研究[D]. 广州:中山大学,2009.
(LIU J. Synthesis and properties of poly(trimethylene terephthalate) [D]. Guangzhou:Sun Yat-sen University,2009.)
- [21] 刘玮,黄关葆. 水滑石改性聚酯及性能的研究[J]. 合成纤维,2010,**39**(11):22-26.
(LIU W, HUANG G B. Study on modification of PET by hydrotalcite [J]. Synthetic Fiber in China, 2010,**39**(11):22-26.)
- [22] SCHMIDT W, THIELE U, SCHAUHOFF S, *et al.* Process for production of polypropylene terephthalate:US 5798433[P]. 1998.
- [23] 邹妍,陈颖,陆军,等. 直接酯化法合成 PTT 的研究[J]. 聚酯工业,2009,**22**(5):14-18.
(ZHOU Y, CHEN Y, CHEN J, *et al.* Study on PTT synthesis with direct esterification method[J]. Polyester Industry,2009,**22**(5):14-18.)
- [24] 陈恩庆,陈克权,马雪琳,等. PTA 酯化缩聚法合成 PTT 的研究[J]. 合成纤维工业,2002,**25**(05):11-14.
(CHEN E Q, CHEN K Q, MA X L, *et al.* Study on PTT synthesis from PTA by esterification-polycondensation process [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2002,**25**(05):11-14.)
- [25] 任明利,陈恩庆,张飏. PTT 端羧基含量的影响因素研究[J]. 合成纤维工业,2003,**26**(6):33-35.
(REN M L, CHEN E Q, ZHANG B. Study on factors affecting carboxyl terminal group content of poly(trimethylene terephthalate) [J]. China Synthetic Fiber Industry,2003,**26**(6):33-35.)
- [26] 曹加悦,赫崇衡. $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 催化剂的制备及其合成 PTT 的催化性能研究[J]. 合成纤维工业,2016,**39**(4):1-4.
(CAO J Y, HE C H. Preparation and catalytic performance of $\text{TiO}_2 - \text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ catalyst in PTT synthesis [J]. China Synthetic Fiber Industry,2016,**39**(4):1-4.)
- [27] LI X G, SONG G, HUANG M R. Cost-effective sustainable synthesis of high-performance high-molecular-weight poly(trimethylene terephthalate) by eco-friendly and highly active Ti/Mg catalysts [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2017,**5**(3):2181-2195.
- [28] 叶冲,姜敏,张强,等. 合成聚对苯二甲酸丙二醇酯负载型催化剂钛酸四丁酯/纳米二氧化硅的制备[J]. 应用化学,2013,**30**(01):32-37.
(YE C, JIANG M, ZHANG Q, *et al.* Preparation of *n*-butyl titanate/nano silicon oxide catalyst for synthesis of poly(trimethylene terephthalate) [J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2013, **30**(01):32-37.)

- [29] ZHOU W L, XIONG J Y, SONG G, *et al.* New catalyst for producing poly trimethylene terephthalate and to low cyclic dimer content of polytrimethylene terephthalate, are prepared by reacting poly (trimethylene terephthalate) and organic titanium compound; CN 107955148A [P]. 2016.
- [30] 方云进, 沈卫华, 高庆龙. 一种高效制备聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 的方法; CN 110204700A [P]. 2019.
(FANG Y J, SHEN W H, GAO Q L. A method for efficient preparation of poly (propylene glycol terephthalate) (PTT); CN 110204700A [P]. 2019.)
- [31] 胡超. 一种采用金属复合催化剂催化合成高特性粘度且良好色相的聚对苯二甲酸丙二醇酯的方法; CN 109400856 [P]. 2018.
(HU C. A method for the synthesis of poly (propylene glycol terephthalate) with high characteristic viscosity and good color catalyzed by a metal composite catalyst; CN 109400856 [P]. 2018.)
- [32] 杨晶, 甘子瑶, 谭天伟, 等. 三元复合催化剂催化合成聚对苯二甲酸丙二醇酯的方法; CN 107383345 [P]. 2017.
(YANG J, GAN Z Y, TAN T W, *et al.* A method for synthesis of poly (propylene glycol terephthalate) by ternary composite catalyst; CN 107383345 [P]. 2017.)
- [33] 魏高富. 锑钛复合催化剂应用研究 [J]. 化学反应工程与工艺, 2005, **21** (6) : 31 – 36.
(WEI F G. Application of antimony-titanium composite catalyst [J]. Chemical Reaction Engineering and Technology, 2005, **21** (6) : 31 – 36.)
- [34] 孟跃中, 刘坚, 肖敏, 等. 一种用于合成聚对苯二甲酸丙二醇酯的复合催化剂及其制备方法; CN 101186692 [P]. 2007.
(MENG Y Z, LIU J, XIAO M, *et al.* A method of preparation composite catalyst for the synthesis of poly (propylene glycol terephthalate); CN 101186692 [P]. 2007.)
- [35] 樊贝贝, 朱志庆, 方云进. 钛系催化剂合成聚对苯二甲酸 1, 3-丙二醇酯 [J]. 石油化工, 2015, **44** (08) : 989 – 995.
(FAN B B, ZHU Z Q, FANG Y J. Synthesis of poly (trimethylene terephthalate) catalyzed by titanium catalyst [J]. Petrochemical Technology, 2015, **44** (08) : 989 – 995.)
- [36] 高庆龙, 朱志庆, 沈卫华, 等. Ti-Mg 复合催化剂合成聚对苯二甲酸 1, 3-丙二醇酯 [J]. 应用化工, 2019, **48** (11) : 2538 – 2541.
(GAO Q L, ZHU Z Q, SHEN W H, *et al.* Synthesis of poly (tri-methylene terephthalate) catalyzed by Ti-Mg composite catalyst [J]. Applied Chemical Industry, 2019, **48** (11) : 2538 – 2541.)
- [37] 竺朝山, 贾立丽. 聚对苯二甲酸丙二醇酯的合成与表征 [C]. 北京: 中国工程塑料工业协会, 2001.
(ZHU C S, JIA L L. The synthesis and characterization of polytrimethylene terephthalate [C]. Beijing: China Engineering Plastics Industry Association, 2001.)
- [38] TRAUB H L, HIRT P, HERLINGER H, *et al.* Synthesis and properties of fiber-grade poly (trimethylene terephthalate) [J]. Angewandte Makromolekulare Chemie, 1995, **230** (1) : 179 – 187.
- [39] 王萍萍. 聚对苯二甲酸丙二醇酯的合成与研究 [D]. 上海: 华东理工大学, 2011.
(WANG P P. Synthesis and research of poly (trimethylene terephthalate) [D]. Shanghai: East China University of Science And Technology, 2011.)
- [40] DOEER M L, HAMMER J J, DEES J R. Poly (1, 3-propylene terephthalate); US 5340909 [P]. 1994.
- [41] 刘泽华, 张锡玮, 夏禾, 等. 聚对苯二甲酸丙二酯聚合工艺的研究 I : 树脂合成和性能表征 [J]. 合成纤维工业, 2000, **23** (5) : 5 – 8.
(LIU Z H, ZHANG X W, XIA H, *et al.* Study on polymerization process of PTT I : The synthesis and characteristics of PTT resin [J]. China Synthetic Fiber Industry, 2000, **23** (5) : 5 – 8.)
- [42] 李现顺, 甘胜华, 汪少朋. 国产生物法 1, 3-PDO 合成 PTT 研究 [J]. 聚酯工业, 2014, **27** (03) : 16 – 19.
(LI X S, GAN S H, WANG S P. Research on PTT synthesized by domestic biological 1, 3-PDO [J]. Polyester Industry, 2014, **27** (03) : 16 – 19.)
- [43] 余晓兰, 汤建凯. 生物基聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 纤维研究进展 [J]. 精细与专用化学品, 2018, **26** (02) : 13 – 17.
(YU X L, TANG J K. Research progress of bio-based PTT fiber [J]. Fine and Specialty Chemicals, 2018, **26** (02) : 13 – 17.)
- [44] HU C. Catalyzing synthesis of poly (trimethylene terephthalate) involves esterifying in inert gas atmosphere with terephthalic acid, and 1, 3-propanediol, and removing product water from distillation column during reaction; CN 109400856-A [P]. 2018.
- [45] ZHOU W, SONG G, XIONG J, *et al.* Producing low cyclic dimer content polytrimethylene terephthalate involves adding compounds, starting from aromatic

- diacid, terephthalic acid, 1,3-propanediol as raw material, and adding catalyst to esterification reaction; CN 107955149-A [P]. 2016.
- [46] 陈国康, 扬佳庆, 顾利霞. 聚对苯二甲酸丙二醇酯的合成及表征[J]. 塑料工业, 1999, **27**(05): 1-3. (CHEN G K, YANG J Q, GU L X. Synthesis and characterization of polytrimethylene terephthalate [J]. China Plastic Industry, 1999, **27**(05): 1-3.)
- [47] 倪军. 酯化法合成 PTT 钛系催化体系的研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012. (NI J. Study on synthesis of poly (trimethylene terephthalate) with titanium catalyst [D]. Shanghai: East China University Of Science And Technology, 2012.)
- [48] 张晓静, 王维, 何进章. 直接酯化法合成 PTT 的工艺探讨[J]. 聚酯工业, 2003, **16**(6): 17-19. (ZHANG X J, WANG W, HE J Z. Study on synthesing PTT with direct esterification [J]. Polyester Industry, 2003, **16**(6): 17-19.)
- [49] KUO T Y, HUANG J, LIAO C S, *et al.* Polytrimethylene terephthalate preparation; US 5872204 [P]. 1999.
- [50] KURIAN J V, LIANG Y F, PUTZIG D E. Poly (trimethylene terephthalate) polymer composition; US 6426398 [P]. 2002.
- [51] 陈克权. 聚对苯二甲酸丙二醇酯的合成研究进展[J]. 合成纤维, 2001, **30**(6): 12-16. (CHEN K Q. Synthetic study progress of poly (trimethylene terephthalate) [J]. Synthetic Fiber in China, 2001, **30**(6): 12-16.)
- [52] 陈国康, 黄象安, 顾利霞. 聚对苯二甲酸丙二醇酯树脂的合成[J]. 合成纤维工业, 1998, **21**(05): 26-30. (CHEN G K, HUANG X A, GU L X. The Synthesis and properties of polytrimethylene terephthalate [J]. China Synthetic Fiber Industry, 1998, **21**(05): 26-30.)
- [53] KURIAN J V, LIANG Y F. Preparation of poly (trimethylene terephthalate); US 6281325 [P]. 2001.
- [54] 汪多仁. 聚对苯二甲酸丙二醇酯纤维的开发与应用进展[J]. 山西纺织化纤, 2004, (3): 19-29. (WANG D R. Progress on development and application of polytrimethylene terephthalate fibers [J]. Shanxi Textile Chemical Fiber, 2004, (3): 19-29.)
- [55] 孟迎, 韩艳辉, 焦蓬, 等. 我国 PTT 的产业化现状与发展建议[J]. 合成纤维, 2019, **48**(10): 1-3. (MENG Y, HAN Y H, JIAO P, *et al.* Current situation of PTT industrialization in China and suggestions for its development [J]. Synthetic Fiber in China, 2019, **48**(10): 1-3.)