

doi: 10.3969/j.issn.1001-3539.2025.05.005

铝-钛复合氧化物催化剂的制备及其催化 PET 合成

王昊君^{1,2}, 王培贤^{1,2}, 马军², 魏忠¹, 王公应¹, 王自庆^{1,2}

(1. 石河子大学化学化工学院/绿色化工过程兵团重点实验室, 新疆石河子 832001; 2. 新疆蓝山屯河聚酯有限公司, 新疆昌吉 831100)

摘要: 针对聚酯合成工业中锑系催化剂毒性大对人体和环境造成潜在危害的行业难题, 开发高效绿色的非锑催化剂替代锑系催化剂成为聚酯行业的研究热点。为缓解钛系催化剂反应速率快导致产物黄化问题, 采用柠檬酸络合法制备了一种 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT) 复合氧化物, 作为催化剂用于催化对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)通过酯化缩聚合成聚对苯二甲酸乙二酯(PET), 采用 X 射线衍射仪、低温 N_2 物理吸附和扫描电子显微镜考察了 Al/Ti 物质的量比和焙烧温度对催化剂相结构、织构性能和表面形貌的影响, 并与催化性能相关联, 讨论了催化剂结构与性能间的构效关系。结果表明, Al_2O_3 的添加可以降低 TiO_2 的结晶度, 增加 AT 复合氧化物的比表面和孔结构, 提高了活性位数量。当 Al/Ti 物质的量比为 3.0, 焙烧温度为 600 °C 时, 获得催化剂 3AT-600 的综合催化性能最好, 在最优条件下合成 PET 的特性黏度为 0.692 dL/g, 端羧基值为 17.2 mol/t, b 值为 3.5。通过与锑系催化剂合成的 PET 相比, 3AT-600 催化体系合成的 PET 在特性黏度、羧基值和色度方面与锑系催化剂相当。

关键词: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ 复合氧化物; 非锑催化剂; 色相; 酯化缩聚; 聚对苯二甲酸乙二酯

中图分类号: TQ327.8 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2025)05-0036-06

Preparation of Al-Ti composite oxide catalyst and its catalytic synthesis for PET

WANG Haojun^{1,2}, WANG Peixian^{1,2}, MA Jun², WEI Zhong¹, WANG Gongying¹, WANG Ziqing^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shihezi University/Key Laboratory of Green Chemical Processes Corps, Shihezi 832001, China;

2. Xinjiang Tunhe Polyester Co., Ltd., Changji 831100, China)

Abstract : To address the industry challenge posed by the potential health and environmental hazards of highly toxic antimony-based catalysts in polyester synthesis, the development of efficient and environmentally friendly non-antimony catalysts as alternatives has emerged as a research hotspot in the polyester industry. To alleviate the yellowing problem derived from the fast reaction rate of Ti-based catalyst, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (AT) composite oxides were prepared via the citric acid complexation method and employed as catalysts for the esterification and polycondensation of terephthalic acid (PTA) and ethylene glycol (EG) to synthesize polyethylene terephthalate (PET). The effects of Al/Ti molar ratios and calcination temperatures on the phase structure, textural properties, and surface morphology of the catalysts were systematically investigated to discuss the structure-activity relationship of AT catalysts for PET synthesis using X-ray diffraction, low temperature nitrogen physical adsorption, and scanning electron microscope techniques. Characterization results reveal that Al_2O_3 incorporation effectively reduce TiO_2 crystallinity while enhancing the specific surface area and pore structure of AT composite oxides, increasing the number of activate sites for this reaction. The catalyst 3AT-600, prepared with an Al/Ti molar ratio of 3 and calcined at 600 °C, exhibit optimal comprehensive catalytic performance. Under optimized conditions, the synthesized PET demonstrate an intrinsic viscosity of 0.692 dL/g, carboxyl end group (CEG) content of 17.2 mol/t, and b value of 3.5. Comparative analysis with PET synthesized using antimony-based catalysts show that PET synthesized using the 3AT-600 catalytic system exhibit comparable performance in intrinsic viscosity, CEG content, and chromaticity.

Keywords : $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ composite oxide ; non antimony catalyst ; colour ; esterification condensation ; polyethylene terephthalate

基金项目: 新疆昌吉州科技计划项目 (2023112258), 新疆维吾尔自治区重点园区引才育才计划(2023ZCYC013)

通信作者: 王自庆, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向为煤基精细化学品与新材料

收稿日期: 2025-03-01

引用格式: 王昊君, 王培贤, 马军, 等. 铝-钛复合氧化物催化剂的制备及其催化 PET 合成[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(5):36-41.

WANG Haojun, WANG Peixian, MA Jun, et al. Preparation of Al-Ti composite oxide catalyst and its catalytic synthesis for PET [J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(5):36-41.

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)具有良好的力学性能和韧性,广泛应用于包装、纺织和工程塑料等领域^[1-2]。工业上,PET常以对苯二甲酸(PTA)和乙二醇(EG)为原料,在催化剂的作用下经酯化缩聚反应获得,传统的缩聚催化剂主要有铈系和锆系催化剂^[3-4]。目前,聚酯合成常用的商业催化剂主要以氧化铈、醋酸铈和乙二醇铈为主。尽管铈系催化剂表现出优异的催化活性,但是铈离子的残留会对人体造成不可逆转的损伤,已经被美国和日本等发达国家所禁止。

近年来,开发绿色高效的非铈系催化剂合成高品质PET成为聚酯合成领域的研究热点,研究较多的非铈系催化剂主要有钛系、锡系、铝系和有机非金属催化剂。钛系催化剂活性较高,但在反应过程中易发生水解反应,在聚合过程中易发生副反应,增加了PET产品颜色的深度。研究者常采用复合和有机配体络合等策略来调控Ti的电子环境,抑制副反应的进行,提高PET的色相,其中以SiO₂和TiO₂复合制备的C-94催化剂已经实现商业化^[5-7]。目前,常以配位络合和中心配位两种机理来解释PET合成过程中催化剂的作用机制,两种机理本质均是金属离子提供空轨道接受电子对端羟基氢形成取代,借助于配体与受体的配位作用生成活性中间体,进而加快反应的进行^[8-9]。Xiao等^[10-12]发现,常见的无机和有机铝化合物在酯化缩聚合成PET反应中均表现良好的催化活性,其中以乙二醇铝合成PET的特性黏度为0.86 dL/g。相对于钛系催化剂,铝系催化剂体系的聚合反应速率较慢,限制了铝系催化剂的工业化应用。

笔者以Al₂O₃和TiO₂复合制备了一种复合型催化剂(AT),用于催化PTA和EG酯化缩聚合成PET,系统考察了Al₂O₃的含量和焙烧温度对催化剂结构和催化性能的影响。并考察了反应时间对PET特性黏度的影响规律,获得了AT催化剂缩聚反应最佳工艺参数。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PTA:工业纯,新疆库尔勒中泰石化有限责任公司;

EG:工业纯,新疆天业汇合新材料有限公司;

铈系催化剂:活性组分为乙二醇铈,铈的质量分数 $W_{(sb)}$ =56%~58.8%,新疆蓝山屯河聚酯公司;

钛酸四丁酯[Ti(OBu)₄,分析纯]、硝酸铝[Al(NO₃)₃·9H₂O,分析纯]、一水柠檬酸:上海阿拉丁生化科技股份有限公司,使用时未经任何处理。

1.2 主要设备与仪器

N₂低温物理吸附仪:Quantachrome Autosorb iQ3,美国康塔仪器公司;

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet iS20,美国赛默飞世尔科技公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSM-6490LV,日本电子公司;

X射线衍射(XRD)仪:X'pert pro MPD,英国飞利浦公司;

色差仪:Agera,美国HunterLab公司;

气相色谱仪:GC-8A,日本岛津公司;

核磁共振波谱仪:AscendTM400,德国Bruker公司;

乌式黏度计:1835,Ø=0.8mm,上海建强玻璃仪器有限公司。

1.3 催化剂制备

TiO₂-Al₂O₃催化剂的制备采用柠檬酸络合法,将一定计量比的Ti(OBu)₄和Al(NO₃)₃·9H₂O加入到乙酸和柠檬酸的水溶液中,其中金属离子(Ti+Al)与柠檬酸的物质的量比为1:2。调节溶液的pH值在5.0之下,快速搅拌得到混合溶液,而后在90℃水浴中蒸发至生成黄色凝胶。将获得的凝胶在120℃条件下干燥3.0h,而后升温至设定的温度,焙烧2.0h获得白色的固体即为Al₂O₃-TiO₂复合氧化物,缩写为XAT-Y(其中X为复合氧化物中Al与Ti的物质的量比,Y为焙烧温度)。

1.4 PET合成

将PTA(500g,3.01mol),EG(240g,3.87mol)和催化剂加入到1.0L的聚合反应釜,在150℃条件缓慢搅拌至0.5h。通入N₂置换出反应体系中的空气,而后将反应体系的温度升温至230~250℃,反应至出水量为理论值的95%时酯化反应结束。而后将反应温度升至270~280℃、压力保持40~50Pa进行缩聚反应。保持一段时间后,获得一定黏度的聚合物后停止反应,获得PET产物。

1.5 结构表征与性能测试

XRD测试:采用Cu靶($\lambda=0.154\ 056\ \text{nm}$),管电压40kV,管电流45mA,石墨单色滤光片,采用连续扫描方式,扫描范围10°~80°,扫描步长0.03°,扫

描速度 $0.1^\circ/\text{s}$ 。

核磁共振表征:采用核磁共振波谱仪表征聚合物结构,以氘代氯仿(CDCl_3)为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为基准。

FTIR 测试:采用 FTIR 仪,波长范围为 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,室温下采用 KBr 压片进行测试。

SEM 测试:采用 SEM 观察催化剂的形貌及大小。

色值测试:取 50 g 样品,在 100°C 烘干 2.0 h 后在 d65 光源, 10° 视角进行测试。

PET 的特性黏度、端羧基(CEG)值和二甘醇质量分数的测定按照 GB/T 14190-2008 进行。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1a 为 600°C 焙烧 2.0 h 后获得不同 Al/Ti 物质的量比的复合氧化物 XAT-600 的 XRD 谱图,由图 1a 可以发现,Al/Ti 物质的量比为 1 时,1AT-600 样品在 $2\theta=25.3^\circ, 37.8^\circ, 48.0^\circ, 53.9^\circ, 55.1^\circ, 62.7^\circ, 68.8^\circ, 70.3^\circ$ 和 75.1° 处表现出明显的衍射峰,表现为锐钛矿型 TiO_2 的典型特征衍射峰(JCPDS-21-1272)^[13]。随着 Al 含量的增加, TiO_2 衍射峰的强度变弱,说明 Al 的加入将降低 TiO_2 的结晶度,这和早期的研究结论一致^[14]。图 1b 为通过不同温度焙烧 2.0 h 获得 3AT-Y 催化剂的 XRD 谱图,由图 1b 可以发现,经过 800°C 焙烧 2.0 h 后获得 3AT-800 样品表现为明显的锐钛矿型 TiO_2 的特征衍射峰;随着焙烧温度的降低,AT 复合氧化物中 TiO_2 的特征衍射峰变弱,高温焙烧可以提高 TiO_2 的结晶度。

图 2 为不同温度焙烧条件下获得 3AT-Y 复合氧化物的 SEM 照片,由图 2 可以发现 3AT-500 呈现为蓬松的颗粒堆积状态,随着焙烧温度的升高复合氧化物的堆积颗粒开始变大;当焙烧温度达到 800°C 时,获得 3AT-800 呈现为块状形貌,这是焙烧温度的提高导致氧化物烧结所致。

采用 N_2 物理吸附对获得 AT 复合氧化物催化剂的织构性能进行了测试,获得催化剂的表面积、孔体积和孔径尺寸列于表 1。由表 1 可以发现,Al/Ti 物质的量比为 1 时,获得 1AT-600 复合氧化物的比表面积和孔体积分别为 $43.2\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.21\text{ cm}^3/\text{g}$;当增加 Al/Ti 物质的量比为 4 时,获得 4AT-600 的比表面积和孔体积分别增加至 $132.6\text{ m}^2/\text{g}$ 和 $0.64\text{ cm}^3/\text{g}$,说

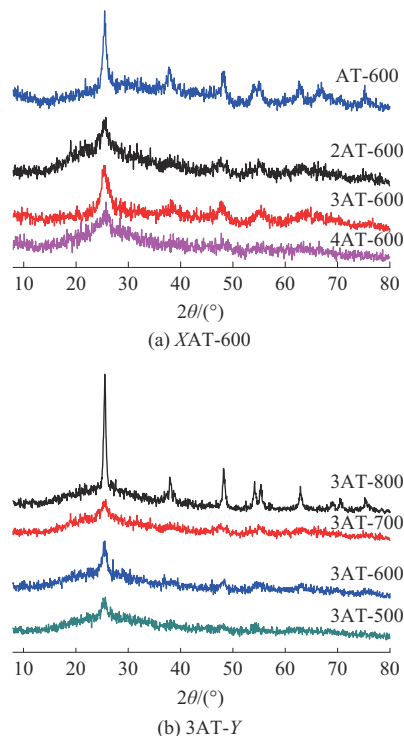


图 1 Al/Ti 物质的量比和焙烧温度对 AT 复合氧化物 XRD 谱图的影响
Fig. 1 Effects of Al/Ti molar ratio and calcination temperature on XRD patterns of AT composite oxides

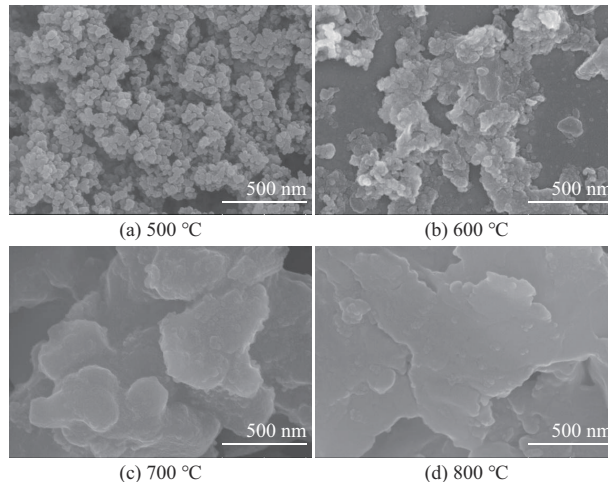


图 2 不同焙烧温度合成 3AT-Y 复合氧化物的 SEM 照片
Fig. 2 SEM photos of 3AT-Y composite oxides calcinated with different temperature

明 Al 的添加有利于 AT 复合材料比表面积和孔结构的提升,有利于 TiO_2 在 Al_2O_3 表面的分散。3AT-800 的比表面积仅为 3AT-500 比表面积的 30.4%,这主要是焙烧温度的提升导致复合氧化物孔结构塌陷所致。

由表 1 还可以发现,1AT-600 复合氧化物中锐钛矿型 TiO_2 的晶粒尺寸为 15.3 nm,明显大于其它 AT-

表1 AT复合氧化物的物理性能及合成PET的性能

Tab. 1 Physical properties of AT composite oxides and properties of synthesized PET

Catalyst	Properties of catalyst				Properties of PET		
	$S_{\text{BET}}/(\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	Pore volume/ $(\text{mL} \cdot \text{g}^{-1})$	Pore size/nm	Particle size/nm	$[\eta]/(\text{dL} \cdot \text{g}^{-1})$	CEG value/ $(\text{mol} \cdot \text{t}^{-1})$	b value
1AT-600	43.2	0.21	9.2	15.3	0.392	13.2	7.43
2AT-600	61.4	0.32	8.4	7.2	0.427	15.6	4.22
3AT-600	105.3	0.43	7.6	7.5	0.438	19.7	3.28
4AT-600	132.6	0.64	5.4	6.8	0.346	22.6	3.56
3AT-500	152.5	0.71	4.5	7.2	0.464	24.5	6.34
3AT-700	76.3	0.23	14.6	7.6	0.392	16.2	3.58
3AT-800	46.4	0.11	17.2	21.2	0.387	17.4	3.62

Notes: PET synthesis reaction conditions is mass fraction of 3AT-600 to PTA 0.1%, polymerization at 270 °C for 60 min; S_{BET} is specific surface area determined.

600复合氧化物中TiO₂的晶粒尺寸,说明Al的添加可以有限抑制TiO₂晶粒尺寸的烧结变大。分析不同焙烧温度获得3AT-Y复合氧化物中TiO₂的晶粒尺寸可以发现,TiO₂的晶粒尺寸随着焙烧温度的提高而增大,3AT-800样品中TiO₂的晶粒尺寸可以达到21.2 nm。

2.2 催化反应活性

表1中还列出了不同AT复合氧化物催化体系中合成PET的特性黏度($[\eta]$)和CEG值。由表1可知,当Al/Ti物质的量比由1.0增加到3.0时,1AT-600催化体系中合成PET的 $[\eta]$ 由0.392 dL/g缓缓增加至0.438 dL/g;继续增加Al/Ti物质的量比至4.0,合成PET的 $[\eta]$ 降低至0.346 dL/g。分析 b 值变化可以发现, b 值随着Al含量的增加而降低,说明Al的加入会抑制黄化反应,显著改善聚合物的色相。这是因为Al含量的增加可提高催化剂的比表面积,有利于聚合活性位点暴露,提高了催化剂活性。当Al/Ti物质的量比超过4.0以后,继续增加Al的含量会增加催化剂酸性位强度和数量,会促进PET解聚反应进行,降低了PET的 $[\eta]$ ^[15]。分析CEG值与Al/Ti的物质的量比相关性可发现,PET的CEG值会随着Al含量的增加而增大,主要是由于酸性位数量的增加加剧了副反应的进行,提高了CEG值^[9]。因此,综合考虑获得聚合物的 $[\eta]$ 和色度,选择3AT-600为目标催化剂,继续考察焙烧温度对合成PET性能的影响。分析焙烧温度对PET黏度的影响可以发现,当3AT-Y的焙烧温度由500 °C提升到600 °C时,获得PET的 $[\eta]$ 由0.464 dL/g降低到0.438 dL/g,但是对应 b 值由6.34降低至3.28,这说明焙烧温度的提升可增强Al₂O₃和TiO₂之间相互作用,Al₂O₃与TiO₂之间强相互作用会降低催化剂活性,但可以改善聚合物色泽。焙烧温度800 °C时合成PET的 $[\eta]$ 降低至0.387 dL/g,焙烧

温度过高会降低活性位暴露的数量。另外,TiO₂结晶程度的提升会降低Ti⁴⁺对反应物料的活化性能,也会对催化活性提升产生不利影响,导致3AT-800催化性能降低^[16]。综上分析,Al/Ti物质的量比为3,焙烧温度为600 °C时获得3AT-600催化剂综合催化性能最优。

以3AT-600为目标催化剂,系统考察了反应工艺条件对合成PET的 $[\eta]$ 和CEG值的影响,见图3所示。图3a为3AT-600催化剂含量对PET的 $[\eta]$ 的影响,由图3a可以发现,当3AT-600的用量由占PTA质量的0.02%增加到0.1%时,3AT-600体系合成PET的 $[\eta]$ 由0.241 dL/g增加到0.438 dL/g;继续增加3AT-600用量,PET的 $[\eta]$ 增长变得缓慢。对应的端羧基值一直降低,3AT-600用量为PTA质量的0.2%时,PET的端羧基值最低。在低浓度时,催化剂表面活性位数量是影响反应速率主要因素;催化剂含量过高时,高浓度催化剂会促进PET的降解,减缓PET的 $[\eta]$ 增长,同时降低端羧基值。所以,选择0.1%(占PTA质量)作为催化剂用量的最佳质量分数。

图3b为聚合反应温度对3AT-600体系中合成PET的 $[\eta]$ 和CEG值的影响。由图3b可以发现,PET的 $[\eta]$ 随着缩聚反应温度的升高而增大,当聚合反应温度由250 °C升温至280 °C时,PET的 $[\eta]$ 由0.224 dL/g快速增加到0.632 dL/g,这主要是缩聚反应温度的升高可以降低反应体系的黏度,有利于缩聚过程的传质传热,可以促进缩聚反应过程的进行^[9-10]。继续升高反应温度,PET的 $[\eta]$ 开始下降,这是因为当反应温度超过290 °C后,PET的热分解速率大于聚合反应速率,导致PET分子量的降低。分析聚合反应温度与端羧基浓度之间关系可以发现,低温时端羧基含量随着聚合反应温度的提升略有减低,这是因为PET分子链的增长降低了端羧基的浓度;当

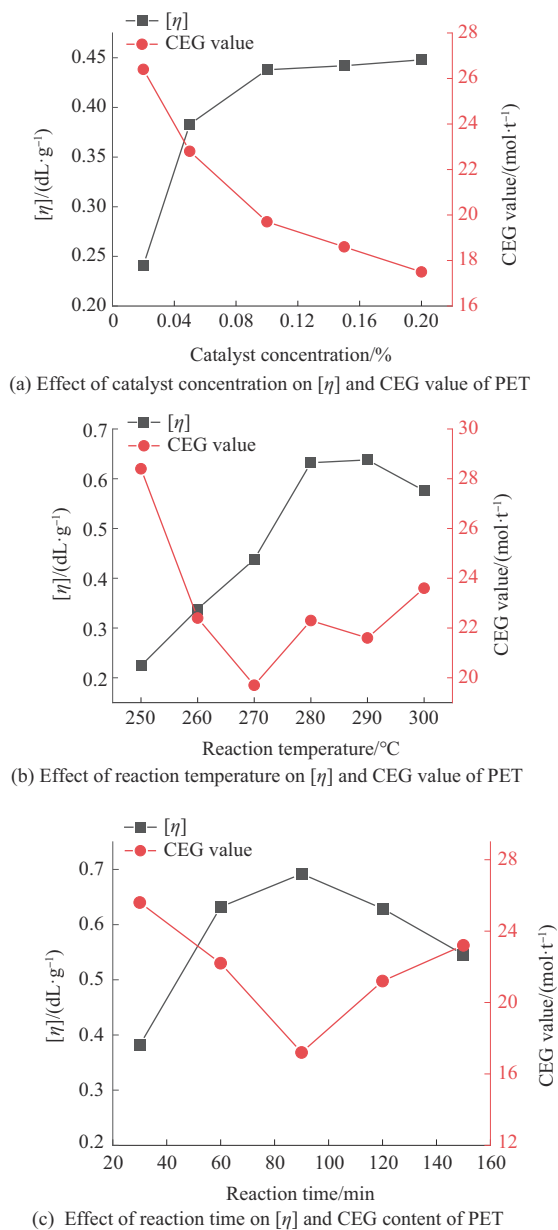


图3 催化剂浓度、聚合温度和聚合时间对PET聚合物特性黏度和CEG值的影响

Fig. 3 Effect of catalyst concentration, reaction temperature and reaction time on $[\eta]$ and CEG value of PET polymers

温度超过290 °C后, PET易于发生热降解和热氧化降解、乙二醇自聚等副反应, 增加了端羧基暴漏的数量^[9], 280 °C可以作为3AT-600的最佳反应温度。

图3c为聚合反应温度与 $[\eta]$ 之间的关系, 由图可以发现当聚合反应时间由30 min延长到90 min时, PET的 $[\eta]$ 由0.382 dL/g快速增加到0.692 dL/g, 这是随着反应时间延长, PET分子链增长所致。继续延长聚合反应时间, 合成PET的 $[\eta]$ 出现降低, 但是CEG值开始快速增加, 这是因为PET的分子量达到

最大值后, 反应体系黏度达到最大值限制了物料的扩散, 限制了分子链的进一步增长^[17]。继续延长反应时间, 热分解反应占主导, 导致CEG值的增加。综上结果, 当催化剂质量分数为0.1%, 在280 °C条件下反应90 min, 3AT-600催化体系中合成PET的 $[\eta]$ 可以达到0.692 dL/g, 对应的CEG值为17.2 mol/t。

2.3 PET聚合物结构表征

图4a为3AT-600催化剂在最优反应条件下合成PET聚合物的FTIR谱图。FTIR谱图中, 在1 615, 1 505, 1 450 cm⁻¹处的信号为苯环芳香骨架的伸缩振动吸收峰, 1 175 cm⁻¹和1 040 cm⁻¹处则为苯环上1,4位取代的振动吸收峰, 730 cm⁻¹处则是苯环上两个羧基的特征振动吸收峰^[18]。1 719 cm⁻¹处为酯基中C=O键的伸缩振动吸收峰, 同时在1 263 cm⁻¹和1 120 cm⁻¹处, 还发现了C(O)—O酯基的伸缩振动吸收峰, 972 cm⁻¹处还伴随有乙二醇中O—CH₂的伸缩振动吸收峰, 这与PET的标准FTIR谱图可以很好吻合^[19]。图4b为合成聚合物的¹H-NMR图, 图中化学位移 δ 为8.07对应PET结构中苯环质子峰, 4.78对应—C(O)

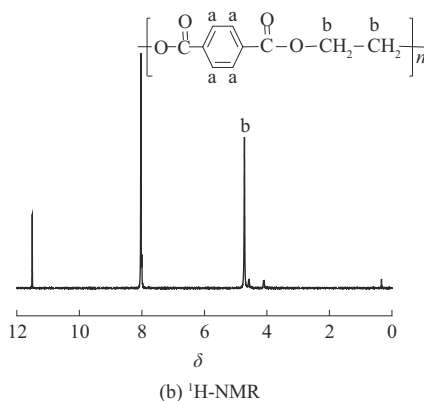
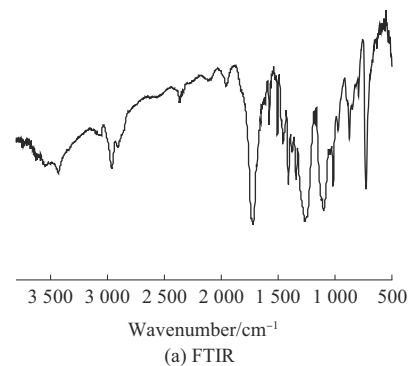


图4 3AT-600催化体系合成PET的FTIR和¹H-NMR谱图
Fig. 4 FTIR and ¹H-NMR spectra of PET synthesized under 3AT-600 catalyst system

OCH₂CH₂O—结构中CH₂的质子峰^[18,20]。两个质子峰面积比为1:1,与理论比一致。FTIR和¹H-NMR结构显示,3AT-600催化PTA和EG经过酯化缩聚工艺合成的聚合物即为PET。

2.4 PET聚合物的性能

以商业乙二醇锑系催化剂作为对比,在相同反应条件下分别以3AT-600和锑系催化剂合成PET的性能对比见表2。由表2可以发现,3AT-600催化体系中合成PET的 $[\eta]$ 为0.692 dL/g,对应的CEG值为17.2 mol/t,二甘醇的质量分数为2.15%,色相的**b**值

为3.5,与工业锑系催化剂合成PET性能相当。分析两种催化体系中合成PET的熔融温度(T_m)和结晶度可以发现,两种催化体系中合成的PET在基本热性能方面无明显差别。3AT-600催化体系中合成PET的结晶度略高于锑系催化剂合成的PET,这可能是因为3AT-600在PET中的高度分散起到异相成核作用,增加了PET的结晶度。3AT-600催化体系中合成PET不含有任何有毒重金属离子残留,可以达到瓶片级性能要求,明显具有更好的环境友好性。

表2 3AT-600合成PET与锑系PET的性能对比

Tab. 2 Performance comparison of PET derived from 3AT-600 and Sb-based PET

Catalyst	$[\eta]/(\text{dL}\cdot\text{g}^{-1})$	CEG value/(mol·t ⁻¹)	Mass fraction of diethylene glycol/%	Hue		$T_m/^\circ\text{C}$	Crystallinity/%
				<i>L</i>	<i>b</i>		
3AT-600	0.692	17.2	2.15	86.2	3.5	249	31.5
Sb-based catalyst	0.678	12.6	1.21	87.3	2.1	250	29.6

3 结论

(1)采用柠檬酸络合法合成的AT催化剂表现为锐钛矿型TiO₂的典型特征衍射峰,Al的加入会增加催化剂的比表面,降低TiO₂的结晶度,有利于TiO₂分散;焙烧温度升高会降低催化剂的比表面,TiO₂结晶度和晶粒尺寸变大。Al/Ti物质的量比为3,焙烧温度为600 °C时获得3AT-600催化剂的综合催化性能最好。

(2)催化剂质量分数为0.1%,在280 °C条件下聚合反应90 min,3AT-600催化体系中合成PET的 $[\eta]$ 可以达到0.692 dL/g,对应的CEG值为17.2 mol/t,二甘醇质量分数为2.15%,*b*值为3.5,与商业锑系催化剂合成PET性能相当,满足瓶片级优品级性能要求。

参考文献

- VETTERLI O, PAPPAS G A, TOWN J, et al. Fibre reinforced PET composite manufacturing via solid state polymerisation[J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2024, 182. DOI:10.1016/j.compositesa.2024.108202.
- 张尚先,涂志刚,谢波. PET片材爽滑抗粘连母料的开发与应用[J]. 工程塑料应用, 2025, 53(1):9-14. ZHANG Shangxian, TU Zhigang, XIE Bo. Development and application of slipping and anti-blocking masterbatch for PET sheets[J]. Engineering Plastics Application, 2025, 53(1):9-14.
- MOHAMMADI S, ENAYATI M. Dual catalytic activity of antimony (III) oxide: The polymerization catalyst for synthesis of polyethylene terephthalate also catalyze depolymerization[J]. Polymer Degradation and Stability, 2022, 206. DOI:10.1016/j.polymdegradstab.2022.110180.
- 王翼嵩,王松林,姜冰雪,等. 聚酯合成催化技术的研究进展[J]. 高校化学工程学报, 2024, 38(1):1-13. WANG Yisong, WANG Songlin, JIANG Bingxue, et al. Progress in catalytic technologies for polyester synthesis[J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2024, 38(1):1-13.
- 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.
- 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):1-7. 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):1-7.
- 殷明,冯润财,李春成,等. 基于TiO₂/SiO₂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. YIN Ming, FENG Runcai, LI Chuncheng, et al. Synthesis of novel catalyst based on TiO₂/SiO₂ for poly(ethylene terephthalate) [J]. Chemical Journal of Chinese Universities, 2010, 31(2):418-420.
- 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):3 297-3 305.
- CAI Q Q, BAI T W, ZHANG H J, et al. Catalyst-free synthesis of polyesters via conventional melt polycondensation[J]. Materials Today, 2021, 51:155-164.
- XIAO B, WANG L P, MEI R H, et al. PET synthesis in the presence of new aluminum catalysts[J]. Journal of Polymer Research, 2011, 18(6):2 221-2 227.

(下转第49页)