

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2026.01.006

离子交换蒙脱土催化合成聚对苯二甲酸丙二酯

梁成想^{1,2}, 孙武山^{1,3}, 张远康^{1,3}, 罗石^{1,3}, 王庆印^{1,3}

(1. 中国科学院成都有机化学研究所, 成都 610200; 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, 成都 610200)

摘要:为解决聚酯合成中锡锑金属基催化剂的有毒性以及钛基金属催化剂易导致聚酯黄变等难题,利用蒙脱土(MMT)的层间开放性以及易吸附性,开发了一种以钠基MMT(Na-MMT)为基体,通过离子交换引入 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 提高Na-MMT的催化活性,并以锌离子交换MMT(Zn-MMT)、铝离子交换MMT(Al-MMT)和Na-MMT为催化剂催化合成聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)的方法。通过X射线荧光光谱仪、X射线衍射仪、傅里叶变换红外光谱仪等对催化剂的结构进行了表征,发现Al-MMT和Na-MMT的孔道结构变化较小,而Zn-MMT的比表面积与孔容降低,孔径增大,有利于反应物分子与活性位点接触,因此Zn-MMT催化活性最高,最佳反应条件为Zn-MMT质量分数为0.08%、缩聚温度为260 °C、缩聚时间为2.5 h,制得的PTT特性黏度为0.919 dL/g,端羧基含量为17.416 mol/t。与钛酸丁酯相比,Zn-MMT合成的PTT特性黏度增大19.5%,端羧基含量降低49.79%,其原因是铝元素的存在弥补了锌元素聚合与解聚的活性差异。

关键词:蒙脱土;催化;聚对苯二甲酸丙二酯;特性黏度;缩聚

中图分类号:TQ323.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2026)01-0044-07

Catalytic synthesis of polypropylene terephthalate with ion-exchange montmorillonite

LIANG Chengxiang^{1,2}, SUN Wushan^{1,3}, ZHANG Yuankang^{1,3}, LUO Shi^{1,3}, WANG Qingyin^{1,3}

(1. Chengdu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610200, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China; 3. Chengdu Organic Chemistry Co., Ltd., Chinese Academy of Sciences, Chengdu 610200, China)

Abstract : To address the problems such as the toxicity of tin-antimony metal-based catalysts in polyester synthesis and the yellowing of polyester caused by titanium-based metal catalysts, taking advantage of the interlayer openness and easy adsorption of montmorillonite (MMT), a method was developed, in which sodium-based MMT (Na-MMT) was used as the matrix, Zn^{2+} and Al^{3+} were introduced through ion exchange to enhance the catalytic activity of Na-MMT and polypropylene terephthalate (PTT) was catalytically synthesized by using zinc ion-exchange montmorillonite (Zn-MMT), aluminum ion-exchange montmorillonite (Al-MMT) and Na-MMT as catalysts. The structure of the catalyst was characterized by X-ray fluorescence spectrometer, X-ray diffractometer, Fourier transform infrared spectrometer, and etc. It is found that the pore structure changes of Al-MMT and Na-MMT are relatively small, while the specific surface area and pore volume of Zn-MMT decrease and the pore diameter increases, which is conducive to the contact between reactant molecules and active sites. Therefore, Zn-MMT has the highest catalytic activity. The optimal reaction conditions are that the dosage of Zn-MMT is 0.08wt%, the polycondensation temperature is 260 °C, and the polycondensation time is 2.5 h. The characteristic viscosity of the prepared PTT is 0.919 dL/g, and the content of terminal carboxyl groups is 17.416 mol/t. Compared with butyl titanate, the intrinsic viscosity of PTT synthesized by Zn-MMT is increased by 19.5%, while the content of terminal carboxyl groups decreased by 49.79%. The reason is that the presence of aluminum element compensates for the difference in polymerization and depolymerization activity of zinc element.

Keywords : montmorillonite ; catalysis ; polypropylene terephthalate ; intrinsic viscosity ; condensation polymerization

通信作者:罗石,博士研究生,副研究员,硕士生导师,研究方向为功能高分子材料与绿色合成化学

收稿日期:2025-10-29

引用格式:梁成想,孙武山,张远康,等. 离子交换蒙脱土催化合成聚对苯二甲酸丙二酯[J].工程塑料应用,2026,54(1):44-50.

LIANG Chengxiang, SUN Wushan, ZHANG Yuankang, et al. Catalytic synthesis of polypropylene terephthalate with ion-exchange montmorillonite[J]. Engineering Plastics Application, 2026, 54(1): 44-50.

阳离子层状黏土是一类在包括催化在内的各个领域中具有广泛应用的材料^[1-4]。这与其独特的层状结构相关,可以通过各种方式相对容易地对其进行改性,以调整黏土矿物的物化性质从而满足特定的应用需要。黏土矿物种类繁多[蒙脱土(MMT)、叶蜡石、伊利石等],具有不同的层状结构,含有多种在催化方面有重要作用的化学元素。MMT是一种2:1型的层状矿物,由两层硅氧四面体夹一层铝氧八面体组成,理想的分子式为 $\text{Si}_8\text{Al}_4\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ^[5-6]。MMT层间具有一定的相对开放性,使得层间吸附的阳离子可以和周围环境中游离阳离子进行交换,通过层间离子交换可以简单高效地引入目标元素以提高MMT的相关性能。

聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)是一种商业化的芳香族聚酯,与聚对苯二甲酸乙二酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)结构相似,具有优异的使用性能,多用于服装、纺织、薄膜与包装工业等领域^[7-9]。在聚酯合成过程中,常用的聚酯催化剂主要为锑基、锡基和钛基三种催化剂,其中锑基和锡基催化剂由于含有有毒金属锑和锡,不符合当下绿色化学的发展趋势已经逐渐被淘汰^[10-11],而钛基催化剂具有无毒无污染高活性等优点,成为目前聚酯合成过程中最常用的催化剂^[12-14]。但是钛基催化剂的高活性会引发聚合过程中副反应的发生,导致所得到的PTT中端羧基含量增加,PTT黄变严重,影响其使用性能。铝基催化剂在PET、PBT的合成中表现出优异的催化活性,同时铝作为地壳中含量最多的金属元素,来源广泛且无毒无污染,但其在PTT的合成中却鲜有报道^[14-15]。因此,笔者开发了一种新型高效且无毒无污染的铝基催化剂,通过离子交换将锌元素引入提高了催化剂的催化活性,并对反应条件进行了系统性研究。

1 实验部分

1.1 主要原材料

对苯二甲酸(PTA):纯度99%,上海泰坦科技股份有限公司;

1,3-丙二醇(1,3-PDO):纯度>99.0%,生物技术级,上海麦克林生化科技股份有限公司;

钠基MMT(Na-MMT):K-10,上海麦克林生化科技股份有限公司;

无水氯化铝:纯度≥99.0%,上海泰坦科技股份有限公司;

氯化锌:纯度98%,上海麦克林生化科技股份有限公司;

钛酸丁酯(TBT):分析纯,成都市科隆化学品有限公司。

1.2 主要仪器及设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Nicolet MX-1E,美国NICOLET公司;

X射线衍射(XRD)仪:Rigaku Ultima IV,日本理学公司;

X射线荧光光谱(XRF)仪:Rigaku ZSX Primus III+,日本理学公司;

全自动比表面及孔隙度分析(BET)仪: Micromeritics ASAP 2460,美国麦克默瑞提克仪器有限公司;

热重(TG)分析仪: Mettler TGA/DSC1,瑞士梅特勒-托利多公司;

运动黏度测定仪:PXSYD-4A,上海平轩科学仪器有限公司;

乌式黏度计:1834,直径为0.88 mm,合肥申谊玻璃制品有限公司。

1.3 催化剂的制备

Zn^{2+} 、 Al^{3+} 交换MMT的制备通过层间阳离子交换,将1 g Na-MMT和1.36 g氯化锌(或者1.33 g无水氯化铝)加入到40 mL去离子水中,在室温下搅拌24 h,使用去离子水多次洗涤过滤,沉淀在100 °C下干燥12 h,得到锌离子交换MMT(Zn-MMT)和铝离子交换MMT(Al-MMT)^[16]。

1.4 PTT的合成

将PTA(1 640 g, 9.88 mol), 1,3-PDO(1 350 g, 17.8 mol)加入到5.0 L的聚合反应釜,使用 N_2 将聚合反应釜中的空气置换出,随后将聚合反应釜内温度升温至250 °C左右,当酯化反应出水达到理论值的95%时,酯化反应结束,得到酯化产物简称对苯二甲酸双羟丙酯(BHPT)。称取30 g BHPT和一定量的催化剂置于100 mL烧瓶中,将反应温度升至260 °C预缩聚1 h,并在1 h内将反应压力缓慢降低至100 Pa以下,随后聚合2.5 h后出料得到产物PTT。

1.5 结构表征与性能测试

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

XRD测试:采用XRD仪, Cu 靶($\lambda=0.154\ 056$

nm),管电压 40 kV,管电流 45 mA,扫描范围 $5^{\circ}\sim 90^{\circ}$,扫描步长 0.02° ,扫描速度 $5^{\circ}/\text{min}$ 。

XRF测试:使用常规压片法。

BET测试: N_2 吸附脱附在 BET 仪上进行,样品用量约为 0.15 g,吸附温度 77 K。样品预处理条件为脱气温度 120°C ,脱气时间为 12 h。样品比表面积由 BET 方程计算得到,介孔孔径由 BJH 方法计算得出。

TG测试:测定温度范围为 $30\sim 800^{\circ}\text{C}$,升温速率为 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

PTT 的特性黏度与端羧基含量的测定:采用运动黏度测定仪与乌式黏度计,按照 GB/T 14190-2017 的测定方法进行测试。

2 结果与讨论

2.1 催化剂的表征

图 1 为 Na-MMT 的元素分析结果,其中以硅铝元素作为 Na-MMT(K-10)的主体框架结构,并含有少量的镁钙等元素。这是由于在 MMT 形成的过程中,八面体中 Al^{3+} 常被 Mg^{2+} 或者 Fe^{2+} 同构取代,而四面体中的 Si^{4+} 常被 Al^{3+} 同构取代^[5,17]。由于高电荷金属被低电荷金属的同构取代,使得结构表现出明显负电,因此周围环境中的金属阳离子(Na^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+})会被吸附到 MMT 层间以维持结构的电中性。

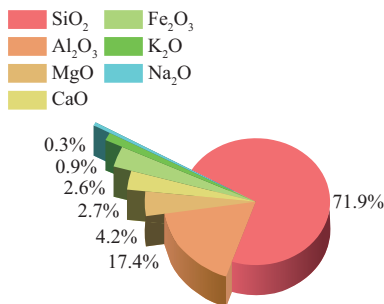


图1 Na-MMT(K-10)中各元素含量

Fig. 1 Content of each element in Na-MMT(K-10)

图 2 为改性前后 MMT 的 XRD 谱图,其中 5.7° 、 17.4° 、 19.8° 、 34.8° 为 MMT 的特征衍射峰, 20.7° 、 26.7° 、 50.2° 为 MMT 中二氧化硅的特征衍射峰,值得注意的是,MMT 离子交换后在约 5.7° (001) 晶面处反映层状结构的峰强度有所减弱,并略微向低角度偏移,说明 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 的引入改善了层间结构^[18]。

图 3 为改性前后 MMT 的 FTIR 谱图,通过对 Zn-MMT、Al-MMT、Na-MMT 的 FTIR 谱图分析发现: $3\,615\text{ cm}^{-1}$ 可归属于 MMT 八面体结构中羟基($\text{Al}-\text{O}-\text{H}$ 键)的伸缩振动峰; $3\,381\text{ cm}^{-1}$ 处可归于 MMT

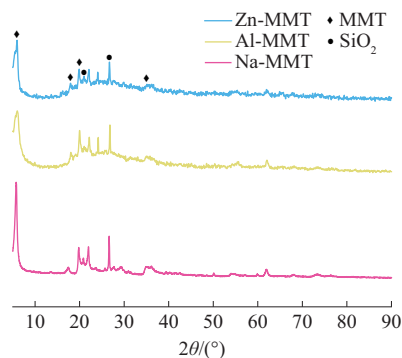


图2 MMT改性前后XRD谱图

Fig. 2 XRD spectra of MMT before and after modification

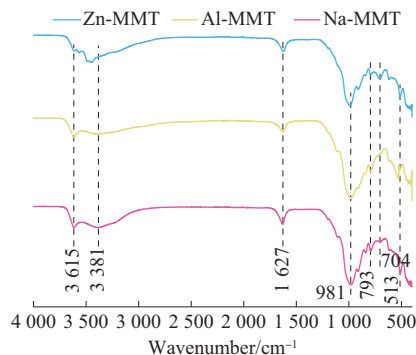


图3 MMT改性前后FTIR谱图

Fig. 3 FTIR spectra of MMT before and after modification

层间结晶水分子的 $\text{H}-\text{O}-\text{H}$ 伸缩振动峰; $1\,627\text{ cm}^{-1}$ 处归属于 MMT 表面吸附的水分子羟基($\text{H}-\text{O}-\text{H}$)的弯曲振动峰; 981 cm^{-1} 处为 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 键的伸缩振动峰; 793 cm^{-1} 可归属于 $\text{Al}-\text{O}$ 键伸缩振动峰; 704 cm^{-1} 为 $\text{Si}-\text{O}$ 键的对称弯曲振动峰,而锌离子交换后弯曲振动峰强度明显强于未改性之前,可能原因是 MMT 中二氧化硅参与了复合反应并转化为新的 $\text{Zn}-\text{Si}$ 结构; MMT 晶体中八面体结构引起的 $\text{Al}-\text{O}-\text{Si}$ 弯曲振动位于 513 cm^{-1} 处^[18];从图中观察到改性前后 MMT 的基本特征峰没有出现明显差异,表明 MMT 的原始框架没有被破坏,这与 XRD 的检测结果一致。

图 4 为 MMT 改性前后氮气吸脱附等温线及其孔径分布,图中 dV/dD 是孔径分布函数。从图中可以发现,改性前后 MMT 样品均表现出相似的等温线,符合 IUPAC 分类标准的 III 型等温线,且具有典型的 H3 吸附滞后环。在较低的相对压力 ($P/P_0 \leq 0.4$) 下, N_2 通过单分子层模型吸附到孔隙中,吸附-脱附等温线在该区域重叠,表明样品中存在微孔。当相对压力 $P/P_0 > 0.4$ 时,由于 N_2 在介孔和大孔上的毛细凝聚或多层吸附, N_2 吸附-脱附等温线急剧增加,表明改性前后 MMT 样品存在大量的介孔或大孔,这

些介孔或大孔是由材料层状结构堆积形成的狭缝孔^[18-19]。观察孔径分布图可以发现,改性前后MMT样品在3~4 nm范围内存在1个中心峰,证实了介孔存在,而Al-MMT和Na-MMT样品中出现的强峰和较大的孔体积分数说明催化剂中的介孔分布并不均匀^[18-19]。

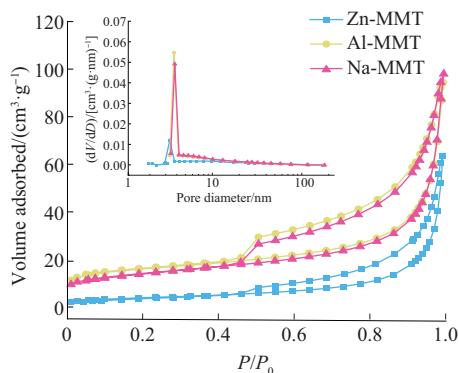


图4 MMT改性前后氮气吸脱附等温线及其孔径分布图

Fig. 4 Nitrogen adsorption-desorption isotherms and pore size distribution diagrams of MMT before and after modification

表1为改性前后MMT的孔结构。从表1中可以看出,铝离子交换前后MMT的比表面积、孔容以及平均孔径变化较小,而锌离子交换前后MMT的比表面积和孔容有所降低,但其平均孔径有所提高,其原因可能为 ZnCl_2 在离子交换过程中水解产生HCl破坏了MMT的孔道结构,所以导致其比表面积和孔容降低,孔径增大。

表1 改性前后MMT的孔结构

Tab. 1 Pore structure of MMT before and after modification

Sample	BET surface area/($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore volume/($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Average pore diameter/nm
Zn-MMT	13.164	0.053	15.266
Al-MMT	54.565	0.103	9.881
Na-MMT	47.372	0.100	10.727

对改性前后的MMT进行了TG分析,如图5所示,结果发现:改性前后MMT的热失重总体趋势基本一致,三者都在30~200 °C的质量损失约13%,引起质量损失的主要原因是孔隙中水的去除以及随后硅酸盐结构的脱羟基导致的^[18-19];在200 °C至800 °C范围内,Al-MMT和Na-MMT的质量损失明显少于Zn-MMT,引起该现象的主要原因可能为离子交换过程中 ZnCl_2 水解产生的HCl破坏了MMT的层状结构导致孔道增大更有利于 ZnCl_2 进入孔道,使得MMT吸附了部分的 ZnCl_2 。因此在该温度区间下,Zn-MMT除了层状结构的坍塌所引起的质量损失外,还包括了所吸附的 ZnCl_2 向ZnO热转变

所引起质量损失。

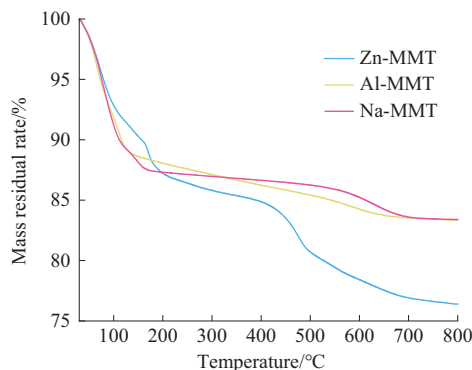


图5 MMT改性前后TG分析

Fig. 5 TG analysis of MMT before and after modification

2.2 催化反应活性

对Zn-MMT、Al-MMT和Na-MMT分别在相同反应条件进行了催化活性对比,如图6所示,图中 $[\eta]$ 为特性黏度, M_η 为黏均分子量。其中Zn-MMT的活性最高,制备的PTT的 $[\eta]$ 达到了0.919 dL/g;而Al-MMT和Na-MMT活性相当,制备的PTT的 $[\eta]$ 分别为0.293 dL/g和0.262 dL/g。从表1中也可以看出,与Zn-MMT相比,Al-MMT和Na-MMT的平均孔径较小,这不利于反应物分子进入孔道与路易斯酸位点接触^[17],从而导致Al-MMT和Na-MMT活性较低。因此,后续PTT的特性黏度研究选择以Zn-MMT作为研究对象,进一步系统性考察反应条件对其催化活性影响。

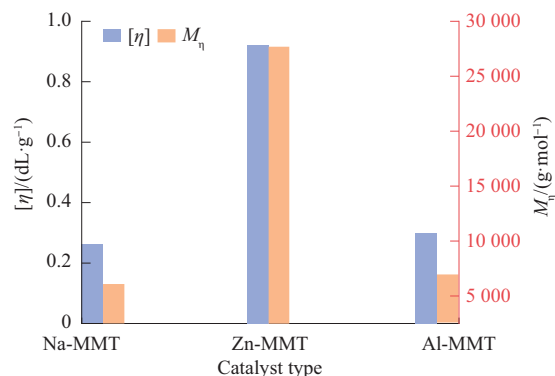


图6 MMT改性前后催化活性对比

Fig. 6 Comparison of catalytic activity of MMT before and after modification

分析Zn-MMT用量对PTT特性黏度的影响,如图7所示。由图7可以发现,当催化剂质量分数从0.02%增大至0.1%时,PTT的 $[\eta]$ 先增大再降低,当催化剂Zn-MMT质量分数为0.08%时PTT的 $[\eta]$ 达到最大,为0.739 dL/g,继续增大催化剂用量,PTT的 $[\eta]$ 反而降低。其原因可能为Na-MMT中以硅铝元

素为主,其中铝作为活性中心具有一定的催化活性,通过提供空轨道与BHPT中的羰基氧配位从而活化羰基碳,促进亲核进攻的发生,但是单纯的Na-MMT中铝含量有限并且其孔道较小,通过离子交换后引入的锌元素能够有效提高MMT的路易斯酸性,并在一定程度上增大了MMT的孔径大小,使得BHPT能够充分与路易斯酸位点接触^[17]。因此,PTT的 $[\eta]$ 随着Zn-MMT用量的增加不断增大,但是相关研究表明锌元素在催化聚酯解聚的能力高于铝元素,因此过量的锌元素会导致聚酯发生严重的解聚反应,使得PTT的 $[\eta]$ 降低,色泽泛黄^[20]。所以,Zn-MMT用量为0.08%时最佳。

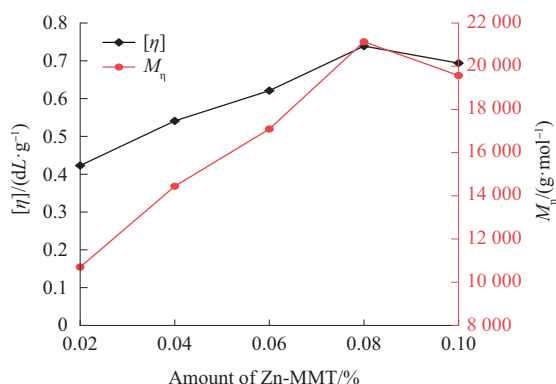


图7 Zn-MMT用量对PTT特性黏度的影响

Fig. 7 Influence of Zn-MMT amount on intrinsic viscosity of PTT

图8为缩聚反应温度对Zn-MMT催化合成PTT的 $[\eta]$ 的影响,可以发现随着缩聚反应温度的升高,制备得到的PTT的 $[\eta]$ 也随之增大,当缩聚温度为260℃时PTT的 $[\eta]$ 最大,为0.739 dL/g,继续升高聚合温度至280℃,合成得到的PTT的 $[\eta]$ 迅速降低至0.667 dL/g。其原因可能为缩聚反应温度的升高能够降低聚合体系的黏度,有利于缩聚反应过程中的传质传

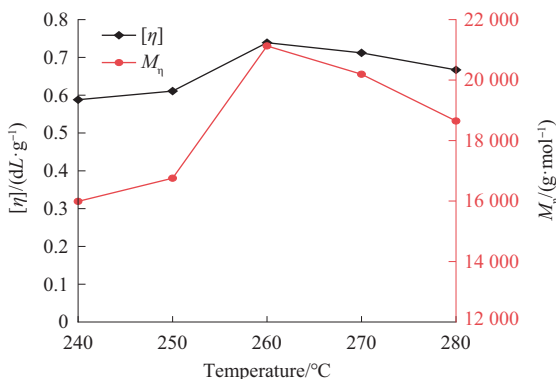


图8 缩聚温度对PTT特性黏度的影响

Fig. 8 Influence of polycondensation temperature on intrinsic viscosity of PTT

热,促进缩聚反应过程的进行^[14],然而进一步升高缩聚反应温度,PTT的热分解速率大于聚合速率,导致PTT的 $[\eta]$ 降低。除此之外,PTT分子链中的酯键易发McClafferty重排生成丙烯醛等副产物,导致PTT分子量有所降低,并且,生成的副产物会导致PTT黄变^[21-22]。因此,选择260℃作为Zn-MMT催化合成PTT的最佳反应温度。

缩聚反应属于逐步聚合,延长反应时间有利于体系中的低聚体之间官能团反应的发生,促进分子量的提高。图9为缩聚时间对PTT的 $[\eta]$ 的影响。从图9可以发现,当缩聚时间从1 h延长至2.5 h时,PTT的 $[\eta]$ 也随之从0.739 dL/g增大至0.919 dL/g,达到纤维级PTT的特性黏度标准(0.9 dL/g)。而反应时间的继续延长,PTT的 $[\eta]$ 并未继续增大,反而迅速降低至0.825 dL/g。这是由于PTT的 $[\eta]$ 达到最大时,体系中熔体黏度同样也达到最大值,不利于体系中物料的扩散,抑制了PTT分子量的进一步增大。此外,在高温环境下较长的反应时间会导致副反应发生,使得PTT的 $[\eta]$ 降低,产品黄变。综上所述,Zn-MMT催化合成PTT的最佳反应条件为:催化质量分数为0.08%、缩聚反应温度为260℃、缩聚反应时间为2.5 h,该条件下所合成的PTT的 $[\eta]$ 可以达到0.919 dL/g。

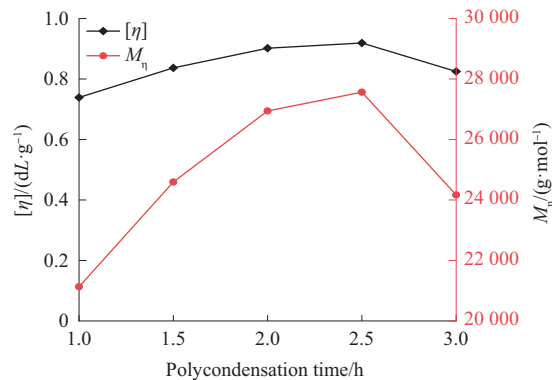


图9 缩聚时间对PTT特性黏度的影响

Fig. 9 Influence of polycondensation time on intrinsic viscosity of PTT

2.3 PTT的性能

以商用的TBT作为催化剂性能对比样品,在相同的反应条件下分别以TBT和Zn-MMT为催化剂合成了PTT,相关性能见表2。其中TBT合成得到的PTT的 $[\eta]$ 仅为0.769 dL/g,端羧基含量为34.684 mol/t;Zn-MMT合成得到的PTT的 $[\eta]$ 为0.919 dL/g,端羧基含量为17.416 mol/t,相较之下 $[\eta]$ 增大19.5%,端羧基含量降低49.79%。其原因可能为:钛

锌铝三种金属元素均具有催化聚合和解聚的能力,其催化聚合与解聚活性大小顺序均为 $Ti>Zn>Al$ ^[23],而聚酯合成中聚合反应与解聚反应同时存在,钛的高活性在加快聚合速率的同时也促进了解聚反应与热氧降解反应的发生,导致体系中端羧基含量增加, $[\eta]$ 下降,PTT颜色泛黄^[24-25];铝元素催化聚合的活性虽然较低,但是锌元素的引入成功弥补了聚合活性的差距,同时也抑制了锌元素催化降解反应的活性^[23],使得PTT的端羧基含量有所降低。

表2 Zn-MMT和TBT合成PTT性能对比

Tab. 2 Performance comparison of PTT synthesized by Zn-MMT and TBT

Catalyst	$[\eta]/(dL \cdot g^{-1})$	$M_n/(g \cdot mol^{-1})$	CEG value/ ($mol \cdot t^{-1}$)
TBT	0.769	22 181	34.684
Zn-MMT	0.919	27 565	17.416

Notes: $[\eta]$ is intrinsic viscosity, contribution of polymer molecules to viscosity of a solution in a specific solvent; M_n is an average molecular weight value calculated based on measurement results of intrinsic viscosity through Mark-Howink equation; CEG value is content of carboxyl functional groups present at the end of the polyester polymer chain.

3 结论

(1)通过 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 交换改性Na-MMT,改性前后MMT的层状结构依然保留,同时 Zn^{2+} 和 Al^{3+} 的引入改善了MMT的层状结构。 $ZnCl_2$ 在离子交换过程中会水解产生HCl腐蚀MMT的孔道结构,导致 Zn^{2+} 交换改性得到的Zn-MMT的比表面积较Al-MMT和Na-MMT有所降低,孔径增大,有利于反应物分子进入孔道。因此,Zn-MMT的催化活性远优于Al-MMT和Na-MMT。

(2) Zn-MMT 催化剂质量分数为 0.08%, 在 260 °C 条件下缩聚 2.5 h, 制备得到的 PTT 的特性黏度最佳, 可以达到 0.919 dL/g。相较于 TBT 合成的 PTT, Zn-MMT 制备得到的 PTT 特性黏度增大 19.5%, 端羧基含量降低 49.79%, 其原因是铝元素的存在弥补了锌元素聚合和解聚的活性差异。

参考文献

[1] JIANG M, WANG K, LI G, et al. Stabilization of arsenic, antimony, and lead in contaminated soil with montmorillonite modified by ferrihydrite: Efficiency and mechanism[J]. Chemical Engineering Journal, 2023, 457. DOI:10.1016/j.cej.2022.141182.

[2] CHEN H L, KANG C Z, SHANG E H, et al. Montmorillonite-based separator enables a long-life alkaline zinc-iron flow battery[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2023, 62(1): 676-684.

[3] BOAHEN C, WIAFE S, OWUSU F, et al. Adsorption of heavy metals from mine wastewater using amino-acid modified Montmorillonite[J]. Sustainable Environment, 2023, 9(1). DOI: 10.1080/27658511.2022.2152590.

[4] JI J Z, YUAN J Y, WEI Y. *In situ* observation of heterogeneous catalytic organic reactions via aggregation-induced emission luminogens[J]. Chemical Communications, 2022, 58(10): 1 601-1 604.

[5] 张木栋, 化林, 李岩. 蒙脱土和高岭土对重金属的吸附机理初探[J]. 能源与环境, 2024(4):116-118.

ZHANG Mudong, HUA Lin, LI Yan. Preliminary study on adsorption mechanism of heavy metals by montmorillonite and Kaolin[J]. Energy and Environment, 2024(4):116-118.

[6] 李璟睿, 尹陈霜, 马海燕, 等. 蒙脱土改性及应用的研究进展[J]. 化工技术与开发, 2021, 50(1):25-29.

LI Jingrui, YIN Chenshuang, MA Haiyan, et al. Research progress on modification and application of montmorillonite[J]. Technology & Development of Chemical Industry, 2021, 50(1):25-29.

[7] 李现顺, 甘胜华, 汪少朋. 一种新型聚酯材料——PTT的合成及应用[J]. 聚酯工业, 2014, 27(2):7-12.

LI Xianshun, GAN Shenghua, WANG Shaopeng. A new polyester material-synthesis and applications of PTT[J]. Polyester Industry, 2014, 27(2):7-12.

[8] 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 Ying, HAN Yanhui, JIAO Peng, et al. Current situation of PTT industrialization in China and suggestions for its development[J]. Synthetic Fiber in China, 2019, 48(10):1-3.

[9] 余晓兰, 汤建凯. 生物基聚对苯二甲酸丙二酯(PTT)纤维研究进展[J]. 精细与专用化学品, 2018, 26(2):13-17.

YU Xiaolan, TANG Jiankai. Research progress of bio-based PTT fiber[J]. Fine and Specialty Chemicals, 2018, 26(2):13-17.

[10] 郑晓旭, 梁建荣, 汪子翔, 等. 环保型PET用钛系催化剂的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2020, 43(6):59-63.

ZHENG Xiaoxu, LIANG Jianrong, WANG Zixiang, et al. Research progress of environmental friendly titanium catalyst for PET[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2020, 43(6):59-63.

[11] 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):2 181-2 195.

[12] 李梦蝶, 贾冰莹, 李晨, 等. Ti功能化磷酸锆催化合成聚对苯二甲酸丙二酯[J]. 石油化工, 2020, 49(5):426-433.

LI Mengdie, JIA Bingying, LI Chen, et al. Synthesis of poly(trimethylene terephthalate)catalyzed by titanium-functionalized zirconium phosphates[J]. Petrochemical Technology, 2020, 49(5): 426-433.

[13] WANG J, WANG Q Y, WANG G Y. MIL-53(Al) catalytic synthesis of poly(ethylene terephthalate)[J]. Turkish Journal of Chemistry, 2022, 46(4):1 281-1 290.

- [14] 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, 49.
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, 49.
- [15] XIE S D, QIAN S T, ZHU K Y, et al. Comparison of eco-friendly Ti-M bimetallic coordination catalysts and commercial monometallic Sb- or Ti-based catalysts for the synthesis of poly(ethylene-co-isosorbide terephthalate)[J]. ACS Omega, 2023, 8(22):19 237–19 248.
- [16] REDDY C R, IYENGAR P, NAGENDRAPPA G, et al. Esterification of dicarboxylic acids to diesters over Mn⁺-montmorillonite clay catalysts[J]. Catalysis Letters, 2005, 101(1):87–91.
- [17] 冯效迁,赵艺霖,赵永华,等. 改性蒙脱土基催化剂研究进展[J]. 无机盐工业, 2023, 55(5):24–30.
FENG Xiaoqian, ZHAO Yilin, ZHAO Yonghua, et al. Recent progress of modified montmorillonite-based catalysts[J]. Inorganic Chemicals Industry, 2023, 55(5):24–30.
- [18] CHEN L, HE L J, ZHENG B H, et al. Bifunctional acid-activated montmorillonite catalyzed biodiesel production from non-food oil: Characterization, optimization, kinetic and thermodynamic studies [J]. Fuel Processing Technology, 2023, 250. DOI: 10.1016/j.fuproc.2023.107903.
- [19] YANG J, LI L, WANG J, et al. Synthesis and absorption property of hybridized zinc silicate adsorbent based on natural Illite/Smectite clay[J]. Optical Materials, 2024, 150. DOI: 10.1016/j.optmat.2024.115269.
- [20] TOMITA K. Studies on the formation of poly(ethylene terephthalate):6. Catalytic activity of metal compounds in polycondensation of bis(2-hydroxyethyl) terephthalate[J]. Polymer, 1976, 17(3): 221–224.
- [21] SHIGEMOTO I, KAWAKAMI T, TAIKO H, et al. A quantum chemical study on the thermal degradation reaction of polyesters [J]. Polymer Degradation and Stability, 2012, 97(6):941–947.
- [22] 张家龙,关震宇,朱有财,等. 基于DFT密度泛函理论的聚酯热降解反应机理研究[J]. 分子催化, 2022, 36(5):425–432.
ZHANG Jialong, GUAN Zhenyu, ZHU Youcai, et al. DFT study on the mechanism of thermal degradation of polyester[J]. Journal of Molecular Catalysis (China), 2022, 36(5):425–432.
- [23] KATHULA N, MULLA A M, MOHD S, et al. One-pot synthesis of PBAT from PET waste using metal-DES catalytic systems for sustainable packaging applications[J]. ACS Omega, 2025, 10(39): 45 250–45 263.
- [24] 张大省. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的合成基本原理I. 对苯二甲酸乙二醇酯的合成[J]. 合成纤维工业, 2023, 46(1):43–48.
ZHANG Dasheng. Basic principles of synthesis of polyethylene terephthalateI. Synthesis of ethylene glycol terephthalate[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2023, 46(1):43–48.
- [25] 张大省. 聚对苯二甲酸乙二醇酯合成基本原理II. 聚对苯二甲酸乙二醇酯的合成[J]. 合成纤维工业, 2023, 46(2):43–49.
ZHANG Dasheng. Basic principles of polyethylene terephthalate synthesis II. Synthesis of polyethylene terephthalate[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2023, 46(2):43–49.

(上接第28页)

- [11] LUCHERINI A, MALUK C. Intumescent coatings used for the fire-safe design of steel structures: A review[J]. Journal of Constructional Steel Research, 2019, 162. DOI: 10.1016/j.jcsr.2019.105712.
- [12] YE T P, LIAO S F, ZHANG Y, et al. Cu(0) and Cu(II) decorated graphene hybrid on improving fireproof efficiency of intumescent flame-retardant epoxy resins[J]. Composites Part B: Engineering, 2019, 175. DOI:10.1016/j.compositesb.2019.107189.
- [13] TAN Y, SHAO Z B, YU L X, et al. Piperazine-modified ammonium polyphosphate as monocomponent flame-retardant hardener for epoxy resin: Flame retardance, curing behavior and mechanical property[J]. Polymer Chemistry, 2016, 7(17):3 003–3 012.
- [14] 刘文庆,朱罗毅,宋立明. 新能源汽车电池包防火涂料的现状与进展[J]. 涂料工业, 2024, 54(3):66–71, 85.
LIU Wenqing, ZHU Luoyi, SONG Liming. Current status and progress of battery pack fire retardant coatings[J]. Paint & Coatings Industry, 2024, 54(3):66–71, 85.
- [15] XU M J, XIA S Y, LIU C, et al. Preparation of Poly(phosphoric acid piperazine) and Its Application as an Effective Flame Retardant for Epoxy Resin[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2018, 36(5):655–664.
- [16] DING Z, WANG S, GE J Y, et al. Flame-retardant epoxy resin: Synergistic effect between aluminum diethylphosphinate and piperazine pyrophosphate[J]. Iranian Polymer Journal, 2024, 33 (2):119–129.
- [17] ZHU M, JIA P F, YANG G S, et al. Synergistic effects of core-shell structured piperazine pyrophosphate microcapsules on fire safety and mechanical property in styrenic thermoplastic elastomer [J]. Journal of Colloid and Interface Science, 2024, 653:1 112–1 122.
- [18] LEE H, DELLATORE S M, MILLER W M, et al. Mussel-inspired surface chemistry for multifunctional coatings[J]. Science, 2007, 318(5849):426–430.