



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103772682 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201310725056. 9

(22) 申请日 2013. 12. 25

(71) 申请人 济南开发区星火科学技术研究院

地址 250000 山东省济南市历城区七里河路北段 2 号 11 号楼

(72) 发明人 车春玲

(74) 专利代理机构 济南舜源专利事务有限公司 37205

代理人 徐槐

(51) Int. Cl.

C08G 63/82(2006. 01)

C08G 63/183(2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及高分子材料领域,更具体的讲是一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其包括以下步骤:(1)纳米钛酸四丁酯/纳米二氧化硅负载型催化剂的制备;(2)聚对苯二甲酸丙二醇酯的合成,本发明制备的纳米钛酸四丁酯/纳米二氧化硅负载型催化剂活性高,既可催化酯化反应又可催化缩聚反应,利用该催化剂制备的PPT具有高的特性粘数,端羧基含量低,从而钛酸酯直接用作催化剂稳定性高、色泽较好。

1. 一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,包括以下步骤:

(1) 纳米钛酸四丁酯 / 纳米二氧化硅负载型催化剂的制备

将 1 份亲水性纳米二氧化硅加入烧瓶中,然后加入 14~16 份油酸和 400~500 份甲苯,高速搅拌并 90Hz 超声分散成均匀透明溶液,再加入 3~5 份偶联剂 90℃水浴处理 1~2h;然后蒸出甲苯,再用乙醚洗涤除去油酸;干燥研磨后与 0.5~1 份钛酸四丁酯置于 300~400 份无水甲苯中 90Hz 超声震荡 0.5~1h,室温下浸渍 1d,过滤洗涤后干燥得乳黄色纳米钛酸四丁酯 / 纳米二氧化硅负载型催化剂;

(2) 聚对苯二甲酸丙二醇酯的合成

以对苯二甲酸和 1,3-丙二醇为原料,加入催化剂后在氮气保护下升温至 225℃,待反应体系到均一透明后升温至 270℃,在 20min 内慢慢抽真空进行预缩聚,2h 后缩聚结束,得到白色 PPT,真空干燥。

2. 如权利要求 1 所述的一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于:步骤(1)中所述偶联剂为钛酸酯类偶联剂。

3. 如权利要求 2 所述的一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于:所述钛酸酯类偶联剂为单烷氧基焦磷酸酯型钛酸酯偶联剂。

4. 如权利要求 1 所述的一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于:步骤(2)中对苯二甲酸和 1,3-丙二醇的摩尔比为 1:1.2~1:1.5。

5. 如权利要求 1 所述的一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,其特征在于,步骤(2)中催化剂用量为对苯二甲酸摩尔量的 $3 \sim 10 \times 10^{-4}$ 。

一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料领域,更具体的讲是一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法。

背景技术

[0002] 聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 是 20 世纪 90 年代中期开发成功的一种极具发展前途的新型热塑性聚酯。与聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET) 和聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT) 相比, PTT 由于其独特的螺旋状结构而具有优异的性能,兼具尼龙的柔软性、腈纶的蓬松性和涤纶的抗污性,加上本身固有的弹性、适中的玻璃化转变温度和良好的加工性能,把各种纤维的优良性能集于一体。而且 PTT 易与尼龙或聚酯纤维共聚、与纤维素丝共混、与弹性纤维(如聚氨基甲酸乙酯、聚醚基纤维等)复合,具有不褪色、不变黄等优点,已成为当前国际上最热门的高分子新材料之一,不仅应用于合成纤维领域,也向工程塑料等领域迅速发展,更适于用作地毯、纺织纤维、单丝、薄膜和工程塑料等。

[0003] PTT 的合成方法有酯化法和酯交换法。酯化法以对苯二甲酸 (PTA) 和 1,3-丙二醇 (1,3-PDO) 为原料,而酯交换法以对苯二甲酸二甲酯 (DMT) 和 1,3-PDO 为原料。随着 PTA 生产技术的发展,高纯度 PTA 已能满足市场需求,价格也显著下降,这使得酯交换法因有甲醇生成而不再被广泛采用。PTT 合成过程中使用的催化剂不仅影响酯化(或酯交换)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色相、热稳定性及特性黏数等重要指标,因此影响产品的最终应用。

[0004] 钛系催化剂不含重金属、无毒、催化活性高,一直是研究的重点,传统的钛系催化剂为钛的无机盐和钛酸酯。CN 101186692A 公开了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,该复合催化剂由氧化铝、二氧化钛和三氧化钼组成,催化剂体系不存在水解,活性很高,但是端羧基和丙烯醛的含量都很高,因此钛酸酯直接用作催化剂存在易水解、稳定性差和产品泛黄的缺点。

发明内容

[0005] 本发明旨在克服现有技术的种种不足之处,采用纳米二氧化硅负载技术制备纳米钛酸四丁酯/纳米二氧化硅负载型催化剂,用于制备聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT)。

[0006] 本发明是通过以下技术方案实现的:

一种聚对苯二甲酸丙二醇酯的制备方法,包括以下步骤:

(1) 纳米钛酸四丁酯/纳米二氧化硅负载型催化剂的制备

将 1 份亲水性纳米二氧化硅加入烧瓶中,然后加入 14~16 份油酸和 400~500 份甲苯,高速搅拌并 90Hz 超声分散成均匀透明溶液,再加入 3~5 份偶联剂 90℃ 水浴处理 1~2h;然后蒸出甲苯,再用乙醚洗涤除去油酸;干燥研磨后与 0.5~1 份钛酸四丁酯置于 300~400 份无水甲苯中 90Hz 超声震荡 0.5~1h,室温下浸渍 1d,过滤洗涤后干燥得乳黄色纳米钛酸四丁酯/纳米二氧化硅负载型催化剂。

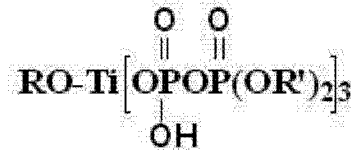
[0007] (2) 聚对苯二甲酸丙二醇酯的合成

以对苯二甲酸和 1,3-丙二醇为原料,加入催化剂后在氮气保护下升温至 225℃,待反应体系到均一透明后升温至 270℃,在 20min 内慢慢抽真空进行预缩聚,2h 后缩聚结束,得到白色 PPT,真空干燥。

[0008] 上述步骤(1)中所述偶联剂为钛酸酯类偶联剂。

[0009] 优选的,上述钛酸酯类偶联剂为单烷氧基焦磷酸酯型钛酸酯偶联剂。

[0010] 单烷氧基焦磷酸酯型钛酸酯偶联剂的结构式:



其中 R 指主链 C 为 1-4 个的短链烷基, R' 指主链 C8-18 个长链烷基。

[0011] 上述步骤(2)中对苯二甲酸和 1,3-丙二醇的摩尔比为 1:1.2~1:1.5。

[0012] 上步骤(2)中催化剂用量为对苯二甲酸摩尔量的 $3 \sim 10 \times 10^{-4}$ 。

[0013] 本发明制备的纳米钛酸四丁酯/纳米二氧化硅负载型催化剂活性高,既可催化酯化反应又可催化缩聚反应,利用该催化剂制备的 PPT 具有高的特性粘数,端羧基含量低,从而钛酸酯直接用作催化剂稳定性高、色泽较好。

具体实施方式

[0014] 下面结合具体实施例进一步阐述本发明的思想,但不限于此。

[0015] 实施例中端羧基含量和特性粘度均采用国标 GB/T-14190-2008 中的方法进行测定。

[0016] 实施例 1

1、纳米钛酸四丁酯/纳米二氧化硅负载型催化剂的制备

取 0.6g 亲水性纳米二氧化硅置于烧瓶中,加入 10mL 油酸和 300mL 甲苯后搅拌均匀并超声分散,然后再加入 0.2g 异丙基三(二辛基焦磷酸酰氧基)钛酸酯在 90℃ 水浴下处理 2h;然后旋蒸除去甲苯,用乙醚超声洗涤三次后干燥研磨;将研磨的改性纳米二氧化硅与 0.3g 钛酸四丁酯置于 250ml 无水甲苯中 90Hz 超声震荡 30min 分散均匀,室温下浸渍 1d;离心分离后洗涤烘干。

[0017] 2、聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT) 的合成

按对苯二甲酸和 1,3-丙二醇摩尔比 1:1.5 称取原料置于反应釜中,按对苯二甲酸摩尔量的 5×10^{-4} 加入催化剂后在氮气保护下升温至 225℃,待反应体系到均一透明后升温至 270℃,在 20min 内慢慢抽真空进行预缩聚,2h 后缩聚结束,得到白色 PPT,真空干燥。

[0018] 经测定端羧基含量为 19.364mol/t,特性粘度为 1.02dL/g⁻¹。

[0019] 实施例 2

同实施例 1,所不同的是:

步骤(2)中催化剂用量为对苯二甲酸摩尔量的 7×10^{-4} 。

[0020] 经测定端羧基含量为 18.237mol/t,特性粘度为 1.05 dL/g⁻¹,得白色 PPT 树脂。

[0021] 对比实施例 1

按实施例 1 中步骤(2)中制备聚对苯二甲酸丙二醇酯 (PTT), 所不同的是的是催化剂为钛酸四丁酯, 添加量同样为对苯二甲酸摩尔量的 5×10^{-4} 。

[0022] 经测定端羧基含量为 26.483mol/t, 特性粘度为 0.95 dL/g⁻¹, 产品泛黄。