

文章编号: 1001-3555(2022)05-0425-08

## 基于 DFT 密度泛函理论的聚酯热降解反应机理研究

张家龙<sup>1</sup>, 关震宇<sup>1</sup>, 朱有财<sup>2</sup>, 刘 振<sup>2\*</sup>

(1. 中国石油化工股份有限公司 上海石油化工研究院, 上海 201208; 2. 华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

**摘要:** 应用密度泛函理论(DFT), 研究了钛系催化剂催化二苯甲酸乙二醇酯(EDB)解聚反应的 Lewis 酸催化热降解反应机理(M1 机理)和烷氧基配位催化热降解反应机理(M2 机理)。结果表明, Lewis 酸催化热降解反应机理在钛系催化剂下的解聚反应能垒与无催化剂反应非常相似, 未表现出明显促进作用;  $\text{Ti}(\text{OEt})_3$  催化剂在 M2 机理中明显降低了解聚反应能垒, 可能是聚酯热降解反应的催化活性中心。经轨道相互作用分析发现, 阳离子催化剂和反应物 EDB 之间存在较为明显的轨道相互作用。

**关键词:** DFT; 热降解; 反应机理; 轨道相互作用

**中图分类号:** O643.32

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.16084/j.issn1001-3555.2022.05.002

聚酯(Polyester)是由多元酸与多元醇经酯化反应和缩聚反应生成的一类高分子聚合物的统称<sup>[1]</sup>。聚对苯二甲酸乙二醇酯(Polyethylene Terephthalate, 简称 PET)是最为常见的一类聚酯高分子材料。由于 PET 具有优良的物理、化学以及机械性能等特点, 被广泛应用于纤维、容器、薄膜、瓶用、胶片、塑料等领域, 目前已成为我国聚酯产品中产量最大、品种最多的一类合成材料<sup>[2]</sup>。

通过缩聚反应生成的 PET 长链, 在反应釜中会发生热降解副反应, 在后续的纺丝、挤压或成型过程中亦会发生热降解, 进而引起 PET 聚酯分子量降低及 PET 聚酯变色<sup>[3]</sup>。研究表明, PET 链的热降解

主要是由分子内酯键发生  $\beta$  链裂解反应导致, 该反应会生成具有乙烯基酯和端羧基的热降解产物, 其反应机理如图 1 所示<sup>[4]</sup>。Buxbaum 等<sup>[5]</sup>使用模型化合物详细研究了 PET 热降解反应机理, 结果表明 PET 通过  $\beta$  链裂解反应发生热降解, 并没有证据表明热降解过程中存在自由基。Tomita 等<sup>[6]</sup>将二苯甲酸乙二醇酯(EDB)作为 PET 的模型化合物, 研究发现 EDB 的热降解速率遵循一阶动力学, 其活化能  $E_a$  为 223.4 kJ/mol。Hergenrother 等<sup>[7]</sup>利用红外光谱法测得的 PET 热降解活化能  $E_a$  为 197.9 kJ/mol。

催化剂对 PET 热降解  $\beta$  消除反应存在一定的作用。PET 工业生产中最常用的缩聚催化剂是铋系

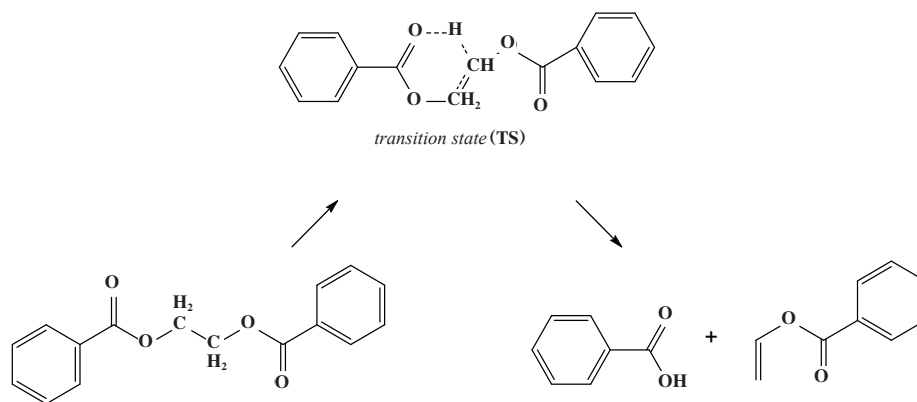


图1 PET链内酯键的 $\beta$ 消除反应机理示意图

Fig.1 Reaction scheme of  $\beta$ -elimination reaction at ester linkage of PET

收稿日期: 2022-07-15; 修回日期: 2022-08-20.

基金项目: 中国石化股份公司科研开发项目(20/GFS21-L3-006)(Sinopec Scientific Research and Development Project (20/GFS21-L3-006)).

作者简介: 张家龙(1989-), 男, 博士, 工程师, 从事环保型聚酯催化剂及特种聚酯材料开发研究(Zhang Jia-long (1989-), male, PhD, Engineer, research in the development of environmentally friendly catalysts for polyester materials).

\* 通信联系人, E-mail: liuzhen@ecust.edu.cn.

催化剂. 铈系催化剂主要品种有氧化铈、醋酸铈和乙二醇铈. 虽然铈催化剂在催化活性、颜色和成本方面有很好的平衡, 但是铈系催化剂对人体有损害, 并且在后道工序中污染环境<sup>[8-11]</sup>. 钛金属是一种资源丰富, 无毒的环保型金属, 并且以乙二醇钛为代表的钛系聚酯催化剂具有较高的催化活性, 但其得到的聚酯产品色相不佳, 略带黄色<sup>[3]</sup>. 有研究报道认为钛系催化反应体系中会发生以聚酯热降解为主的副反应, 但关于钛系催化剂聚酯产品黄变的机制尚不明确<sup>[10-11]</sup>.

近年来, DFT方法被用来研究聚酯缩聚及热降解的反应机理<sup>[12-13]</sup>. 在现有基础上, 我们采用DFT方法对钛系催化剂在聚酯热降解反应中的作用进行理论研究, 通过解析参与反应的催化剂分子结构和反应能量, 旨在阐明催化剂作用机制及聚酯热降解的反应机理, 为工业生产中通过改进钛系催化剂体系来抑制聚酯热降解副反应的发生提供理论指导.

## 1 计算方法与模型

计算工作如结构优化、频率计算以及内禀反应坐标 IRC(Intrinsic Reaction Coordinate) 验证都在高斯(GAUSSIAN) 程序包中完成. 我们不设置任何对称性限制, 采用非局域泛函 B3LYP, 对所有原子使用 def2-SVP 基组进行结构优化. 所有的过渡态结构都经过内禀反应坐标 IRC 进行验证, 以确认过渡态连接相关反应物和产物. 在几何优化中, 溶剂化效应采用了 SMD 溶剂模型, 色散校正则采用 Grimme 等开发的 DFT-D3(zero-damping) 方法. 根据实验反应条件, 基于 B3LYP-GD3/def2-SVP(SMD) 理论水平下优化的结构, 在 0.1 MPa、250 °C 条件下进行热力学分析, 并得到相应的 Gibbs 自由能校正项. 最后, 在 B3LYP/def2-TZVP 理论水平下计算相应的高精度电子能. 因此, 文中报道的所有能量均是经过高精度电子能校正和 Gibbs 自由能校正后的能量. 在分子模型方面, 采用 EDB 作为 PET 的模型分子. 分子静电势(MESP)、最高占据分子轨道(HOMO) 和最低未占据分子轨道(LUMO) 均在 Multiwfn 软件包中计算, 并使用 VMD 程序绘图.

## 2 结果与讨论

### 2.1 催化剂分子模型

考察了钛乙氧基配合物  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  及其阳离子  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  两种催化剂对 EDB 热降解反应的影响, 其

何优化后的分子结构如图 2 所示. 钛乙氧基配合物  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  为四配位的八面体结构, 而具有阳离子中心的  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  催化剂则是三配位的四面体构型. 两种催化剂的 C—O 与 C—C 键长相近, 但 Ti—O 的键长分别为 0.183 和 0.177 nm.

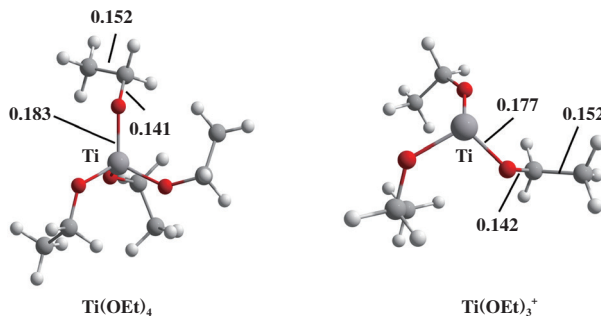


图 2 催化剂模型

Fig.2 Catalyst models

### 2.2 无催化剂下的聚酯热降解反应

在无催化剂条件下, EDB 发生  $\beta$  裂解的反应路径如图 1 所示. 其反应物、过渡态及产物的几何结构如图 3 所示.

在该反应中, 酯基的羰基氧原子作为亲核试剂攻击乙二醇单元的  $\beta$  氢原子, 从而形成六中心的环状过渡态. 随后  $\beta$  氢原子转移至酯基的羰基氧原子, 链内的 C—O 键断裂, 形成产物苯甲酸和苯甲酸乙烯酯. 过渡态 TS1 的 C2—O1 的键长由反应物的 0.144 延长至 0.207 nm, H1—C1 的键长由 0.110 延长至 0.130 nm. 在无催化剂作用下, EDB 分子内  $\beta$  消除反应能垒为 188.3 kJ/mol, 该数值与 Hergenrother 等测得的 PET 热降解活化能(197.9 kJ/mol) 相近<sup>[7]</sup>. 同时, 产物比反应物能量高 11.7 kJ/mol, 表明在无催化条件下生成苯甲酸和苯甲酸乙烯酯在热力学和动力学上均不利于热降解反应的自发进行.

为了理解无催化剂条件下 EDB 难以发生  $\beta$  裂解的内在机制, 我们对 EDB 分子进行了静电势和前线轨道分析. EDB 分子模型的优化结构, 分子静电势和 HOMO、LUMO 以及 HOMO-LUMO 的能隙如图 4 所示.

优化后 EDB 分子结构中的 3 个关键键长参数 C1—C2、C1—H1 和 C2—O1 分别为 0.151、0.110 和 0.144 nm(图 4(a)). 通过对 EDB 分子结构静电势的分析, 可以直观判断 EDB 分子的反应位点(图 4(b)). 分子静电势(MESP) 的正值以蓝色表示, 负值区域以红

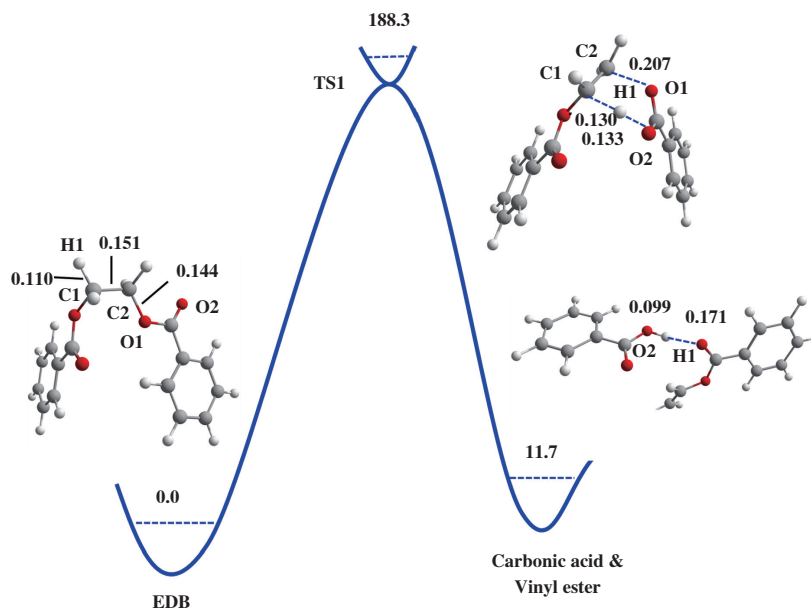


图3 无催化剂下EDB  $\beta$  消除反应路径中反应物、过渡态和产物的优化结构及相对能量(kJ/mol)  
键距以 nm 为单位

Fig.3 Gibbs free energies (kJ/mol) and optimized geometries of the reactants (left), TS(top) and product (right) complexes in the  $\beta$  elimination reaction of EDB without catalyst Bond distances are in nanometers

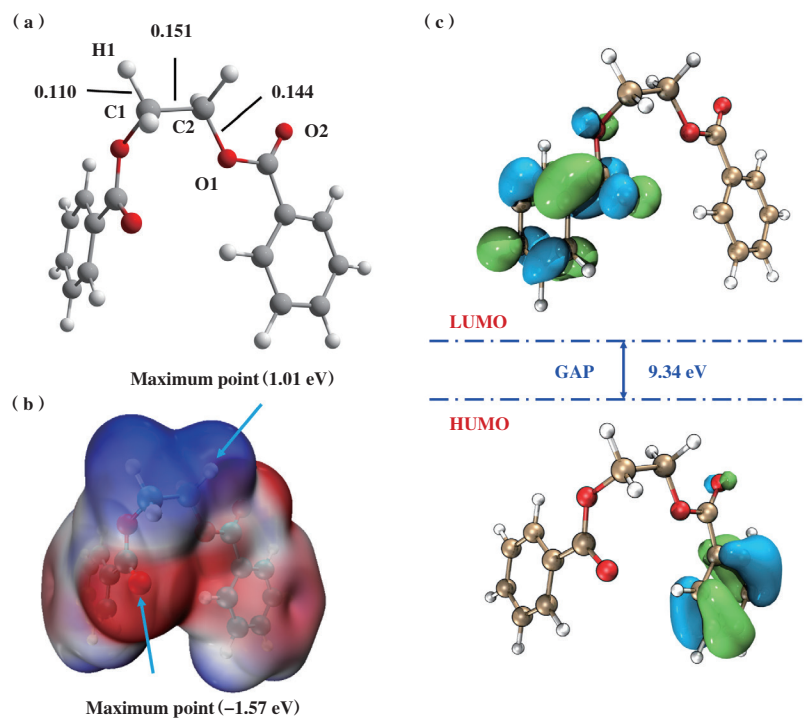


图4 EDB模型

(a) 结构优化; (b) 分子静电势; (c) HOMO、LUMO 以及 HOMO-LUMO 能隙

Fig.4 Model of EDB

(a) Optimized structure; (b) Electrostatic potential surface map; (c) HOMO, LUMO and HOMO-LUMO energy gap

色表示. 具有孤对电子的羰基氧为分子静电势的最小值(-1.57 eV), 而  $\beta$ -H 原子具有分子静电势的最大值(1.01 eV), 在降解反应中  $\beta$ -H 倾向于向羰基氧发生转移( $\beta$  裂解). 从图4(c)可以看出, 反应物EDB的HOMO、LUMO分别位于聚酯两侧的苯环, 并且HOMO-LUMO能隙高达9.34 eV, 因此, EDB在无催

化剂的条件下较难进行分子内的酯键断裂反应.

### 2.3 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 催化聚酯热降解反应机理

在Lewis酸催化聚酯热降解反应机理(M1机理)中, 产物的形成分两步进行: (i) 反应物EDB的羰基氧配位至金属中心, 如图5所示, EDB与 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 催化的结合方式为弱配位,  $\text{Ti}-\text{O}$ 键长为0.365 nm. (ii)

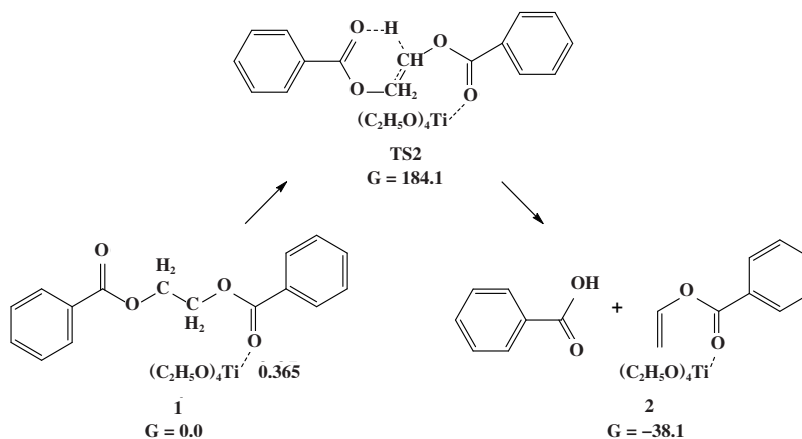


图5  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  催化EDB热降解的Lewis酸机理

Fig.5 Mechanism of Lewis acid-catalyzed EDB thermal degradation reaction for  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$

酯基的羰基氧原子作为亲核试剂进攻乙二醇单元的  $\beta$ -H 原子, 从而形成六中心的环状过渡态, 随后  $\beta$  氢原子转移到酯基的羰基氧原子, 链内的C-O键断裂, 形成产物苯甲酸和苯甲酸乙烯酯. 与无催化剂热降解过程不同的是, 该产物比反应物能量低38.1 kJ/mol, 表明在 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 催化剂存在条件下生成苯甲酸和苯甲酸乙烯酯在热力学上有利于反应正向进行. 但该过程需要克服的能垒为184.1 kJ/mol, 与无催化剂时的  $\beta$  消除反应能垒(188.3 kJ/mol)相近,

说明在Lewis酸催化聚酯热降解反应机理中 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 对热降解反应并未表现出显著的促进作用.

由于 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 的Lewis酸催化机理无法有效地降低聚酯发生热降解的反应能垒, 而实验报道钛系催化剂对PET的热降解反应具有较明显的促进作用<sup>[10]</sup>, 因此我们进一步考察了另一种  $\beta$  消除反应机制, 即 $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ 催化剂中的烷氧基端基氧直接夺取聚酯中乙二醇链段的  $\beta$ -H 原子(M2机理), 如图6所示.

在M2热降解机理中, 催化剂的烷氧基配体在反

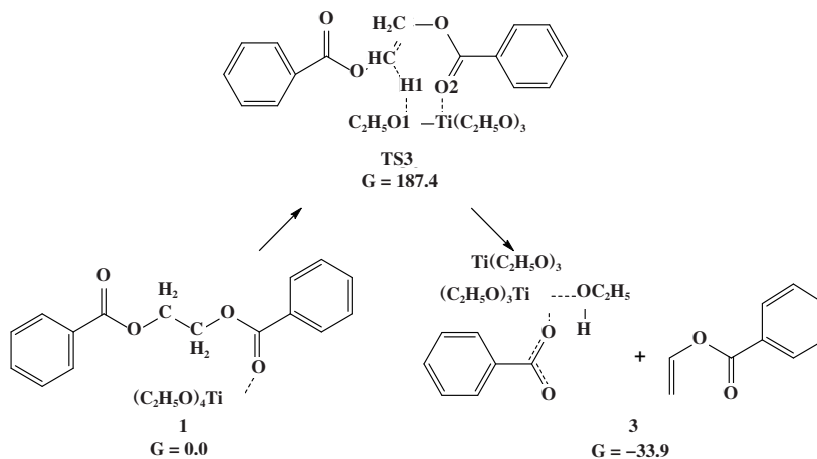


图6  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  催化EDB热降解烷氧基机理

Fig.6 Mechanism of alkoxy-catalyzed EDB thermal degradation reaction for  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$

应中起到亲核试剂的作用. 基于DFT计算结果, 该产物比反应物能量低 33.9 kJ/mol, 表明烷氧基催化聚酯热降解在热力学上有利于反应正向进行. 根据M2反应机理, 烷氧基催化聚酯热降解需要克服 187.4 kJ/mol 的高能垒, 与无催化剂时的  $\beta$  消除反应活化能(188.3 kJ/mol) 相近, 说明在 M2 机理中  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  对热降解反应同样未表现出显著的促进作用.

## 2.4 $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$ 催化聚酯热降解反应机理

计算结果表明, 在以  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  为模型催化剂情况下, Lewis 酸催化(M1 机理) 和烷氧基催化(M2 机

理) 均无法有效促进聚酯的热降解反应. 通过针对  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  的分子结构分析可知, 由于钛中心和 4 个乙氧基配体形成了稳定的八面体结构, 导致反应物 EDB 不能与钛中心发生有效的相互作用. 由于聚酯热降解的体系中存在一定的酸性物质,  $\text{H}^+$  可以进攻与金属中心配位的一个乙氧基, 从而形成三配位的钛阳离子中心(图 4). 为了理解  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  阳离子中心对聚酯热降解反应的催化性能, 我们同样考察了 Lewis 酸催化(M1 机理) 和烷氧基催化(M2 机理) 两种反应路径. 如图 7 所示, 反应物 4 中 Ti—O 键的键长

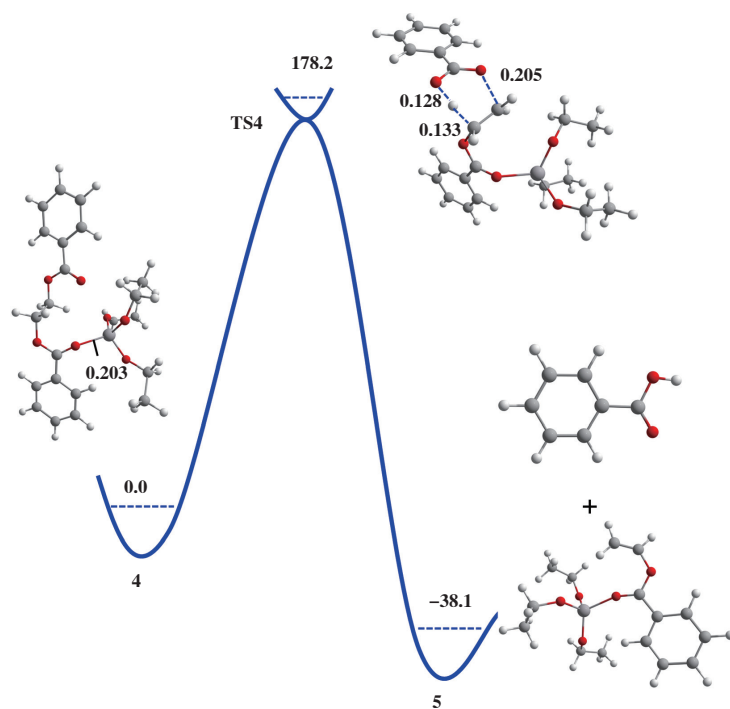


图7  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  催化EDB热降解的Lewis酸机理

Fig.7 Mechanism of Lewis acid-catalyzed EDB thermal degradation reaction for  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$

为 0.203 nm. 根据 M1 机理进行 DFT 计算的结果表明, 产物比反应物能量低 38.1 kJ/mol, 且反应需要克服 178.2 kJ/mol 的能垒完成酯键的断裂. 与无催化剂时的  $\beta$  消除反应能垒(188.3 kJ/mol) 相比略有降低, 说明在 M1 机理中  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  阳离子中心对聚酯的热降解反应存在一定的促进作用.

如图 8 所示, 根据 M2 热降解机理计算  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  催化 EDB 发生分子内  $\beta$  消除反应的能垒为 156.1 kJ/mol. 与无催化剂时发生  $\beta$  消除反应的能垒(188.3 kJ/mol) 相比有明显下降, 说明在 M2 机理中  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  阳离子中心对聚酯的热降解反应具有明显的促进作用. 在反应物中, H1—O1 的键长为 0.233 nm, C1—

H1 的键长为 0.109 nm. 随着反应的进行, 反应物中的 C1—H1 键发生断裂, H1 原子逐步转移至 O1 原子, H1—O1 键长为 0.147 nm 时体系能量达到最高点, 即过渡态结构(图 8(b)). 随后, C1—H1 键完全断裂, 体系能量逐渐降低并形成相应产物.

## 2.5 反应机理路径对比分析

如表 1 所示, 在 M1 机理和 M2 机理下,  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  催化剂对聚酯热降解反应未表现出明显的促进作用. 这是由于 Ti 金属中心配位饱和, 导致反应物 EDB 不能有效地与 Ti 中心发生相互作用. 而  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  催化剂在 M2 机理下可以有效促进聚酯进行热降解反应, 反应能垒从无催化剂条件下的 188.3 下降至

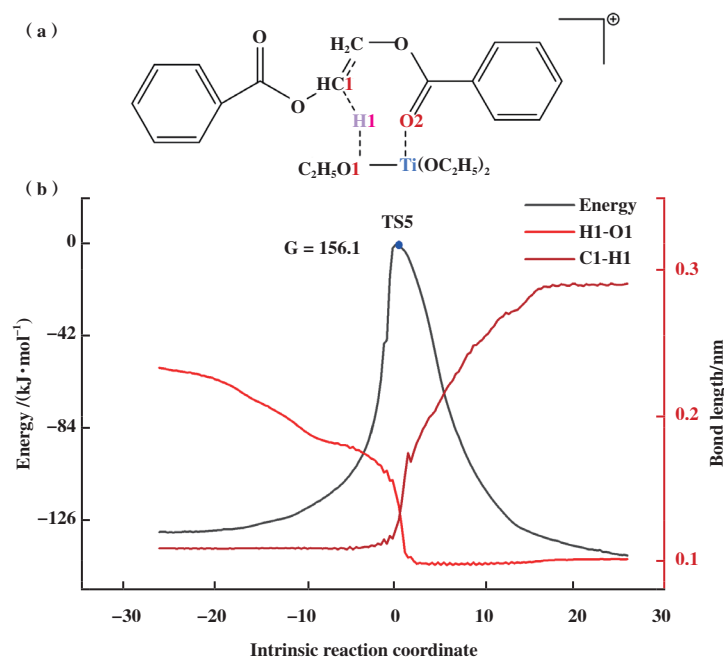


图 8 (a)  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  催化 EDB 热降解烷氧基机理反应过渡态; (b) 键长沿内禀反应坐标的变化

Fig.8 (a) Transition state of alkoxy-catalyzed EDB thermal degradation reaction for  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$ ; (b) Bond lengths of key atoms along the intrinsic reaction coordinate

表 1 不同钛系催化剂下  $\beta$  消除反应及其对应的吉布斯自由能

Table 1  $\beta$ -Elimination reactions of different titanium catalysts and corresponding Gibbs free energies (kJ/mol)

|                        | $\text{Ti}(\text{OEt})_4$ |                      | $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$ |              |
|------------------------|---------------------------|----------------------|-----------------------------|--------------|
|                        | M1 mechanism              | M2 mechanism         | M1 mechanism                | M2 mechanism |
| Reactant               | 0.0                       | 0.0                  | 0.0                         | 0.0          |
| Transition state       | 184.1                     | 187.4                | 178.2                       | 156.1        |
| Product                | -38.1                     | -33.9                | -38.1                       | -47.3        |
| TOF/(h <sup>-1</sup> ) | $1.6 \times 10^{-2}$      | $7.6 \times 10^{-3}$ | $6.3 \times 10^{-2}$        | 10.0         |

156.1 kJ/mol.

催化反应的转化频率(TOF)是催化剂效率的直观表达. Sebastian 等<sup>[14]</sup>提出, 一个催化反应路径的 TOF 值通常可由该反应路径的自由能变化进行计算, 表达式如下:

$$\text{TOF} = \frac{k_b T}{h} \cdot \frac{e^{\Delta G_r^0 / RT} - 1}{\sum_{a,b=l} e^{(T_a - I_b - \delta \Delta G'_{a,b}) / RT}}$$

$$\delta \Delta G'_{a,b} = \begin{cases} \Delta G_r^0 & \text{if } a \geq b \\ 0 & \text{if } a \leq b \end{cases}$$

式中,  $T_a$  和  $I_b$  分别对应反应路径中过渡态和中间体的 Gibbs 自由能;  $\Delta G_r^0$  是反应路径的自由能变, 取决于反应物和产物的能量差.

我们根据计算得到的各反应路径能量计算了相应的 TOF 值, 结果列入表 1. 显然,  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  在 M2 机理下具有最高的 TOF 值, 为 10.0 h<sup>-1</sup>. 该结果说明  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  催化剂可能是聚酯热降解反应的催化活性中心, 并且热降解反应遵从 M2 机理.

为了理解 M2 机理路径中,  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  催化剂和阳离子  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  催化剂反应特性的差异, 我们对过渡态 TS3 和 TS5 进行了主相互作用轨道(PIO)分析<sup>[15]</sup>, 结果如图 9 所示. PIO 分析将两个片段之间的总相互作用分解为成对的轨道相互作用, 并通过 PIO 的键指数 PBI 来量化每个轨道相互作用的大小.  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  催化剂与反应物 EDB 有 4 对主相互作用轨道, 其中第 2 对与第 3 对为金属中心的 d 轨道作为电子供体向 EDB 进行电荷输送, 但第 4 对的相互作用较弱.

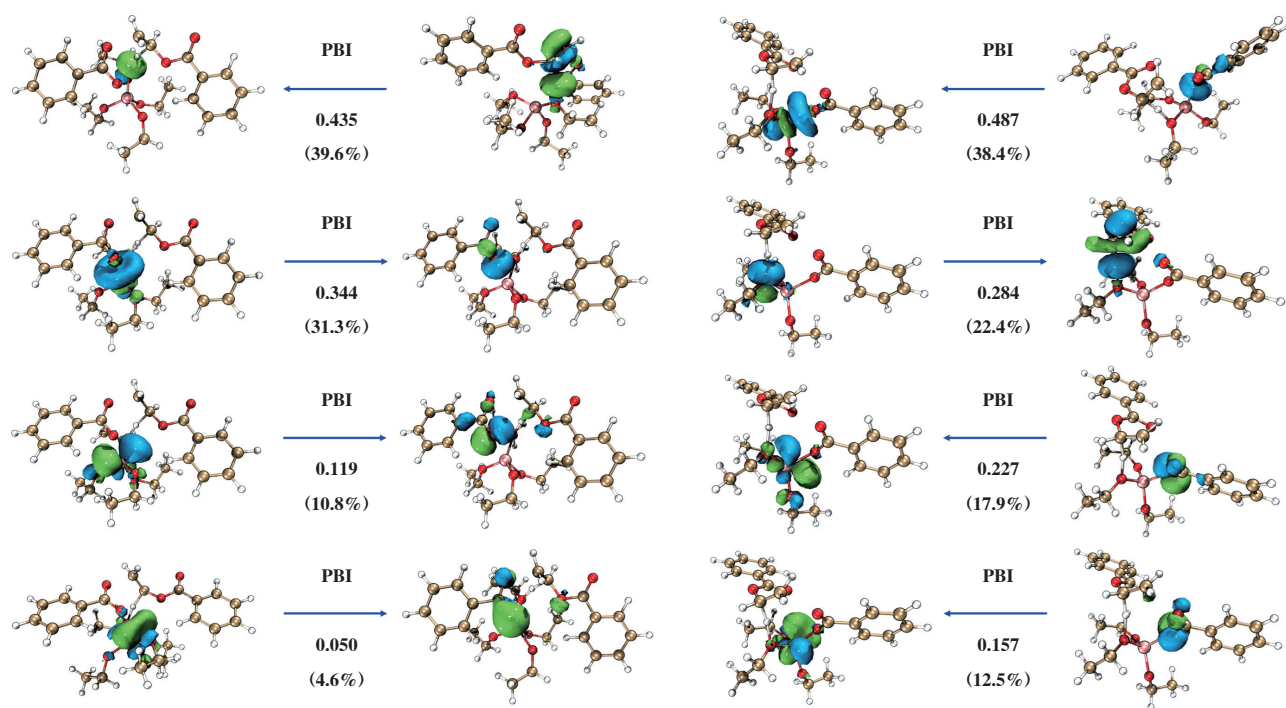


图9 过渡态 TS3 和 TS5 的主相互作用轨道分析

Fig.9 Principal interacting orbital (PIO) analysis of TS3 and TS5

在该过渡态 TS3 中,  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  催化剂和 EDB 之间的总 PBI 值为 1.10. 阳离子  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  与反应物 EDB 同样具有 4 对主相互作用轨道, 其中 3 对金属中心的 d 轨道皆为强作用相互轨道. 由于具备更强的轨道相互作用, 催化剂和 EDB 之间的总 PBI 值为 1.27, 高于过渡态 TS3. 因此, 过渡态 TS5 的化学稳定性更高, 说明在 M2 热降解机理下, 阳离子  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  催化剂能更有效地催化 EDB 发生分子内  $\beta$  消除反应.

### 3 结论

我们主要考察了两种钛系催化剂催化聚酯热降解的反应机理, 其主要结论如下: (1) Lewis 酸催化热降解反应机理在钛系催化剂下的解聚反应能垒与无催化剂反应相近, 未表现出明显促进作用; (2) 阳离子  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  催化剂可能是聚酯热降解反应的催化活性中心, 并且热降解反应遵从 M2 机理; (3)  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  和反应物 EDB 之间具有更高的 PBI 值, 过渡态 TS5 的稳定性更高, 有利于 EDB 发生分子内  $\beta$  消除反应.

钛系聚酯催化剂在工业生产中通常需要加入含磷化合物作为稳定剂, 用来改善钛系催化剂聚酯产品的品质. 根据我们的研究结果, 含磷稳定剂可能起到稳定  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  阳离子中心的作用, 抑制了钛系

催化剂催化聚酯过程中催化热降解副反应的发生. 我们的研究结果对开发新型钛系催化剂具有一定的理论指导意义.

### 参考文献:

- [1] Zhao Hai-peng(赵海鹏), Zhang Ye(张 烨). Classification and research progress of polyester polyol(聚酯多元醇的分类及研究进展) [J]. *Shanghai Plast*(上海塑料), 2017, **2017**(4): 15-21.
- [2] Dong Li(董 莉). The research, modification and application of PET(PET 的研究、改性及应用进展) [J]. *Shandong Chem Ind*(山东化工), 2021, **50**(8): 71-72.
- [3] Zheng Xiao-xu(郑晓旭), Liang Jian-rong(梁建荣), Wang Zi-xiang(汪子翔), *et al.* Research progress of environmental friendly titanium catalyst for PET(环保型 PET 用钛系催化剂的研究进展) [J]. *Chin Synth Fiber Ind*(合成纤维工业), 2020, **43**(6): 59-63.
- [4] Shigemoto I, Kawakami T, Taiko H, *et al.* A quantum chemical study on the thermal degradation reaction of polyesters [J]. *Polym Degrad Stab*, 2012, **97**(6): 941-947.
- [5] Buxbaum L H. Degradation of poly(ethylene terephthalate) [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 1968, **7**(3): 182-90.

- [ 6 ] Tomita K. Studies on the formation of poly(ethylene terephthalate). 9. Thermal decomposition of ethylene dibenzoate as a model compound of poly(ethylene terephthalate) [ J ]. *Polymer*, 1977, **18**(3): 295–297.
- [ 7 ] Hergenrother W L. Influence of copolymeric poly (diethylene glycol) terephthalate on the thermal stability of poly(ethylene terephthalate) [ J ]. *J Polym Sci, Polym Chem Ed*, 1974, **12**(4): 875–883.
- [ 8 ] Ren Li-ping(任丽萍), Zhou Wen-le(周文乐), Xie Zai-ku(谢在库). Research progress in titanium-containing catalyst for PET(钛系聚酯催化剂研究技术进展) [ J ]. *Chin Synth Fiber Ind*(合成纤维工业), 2005, **28**(6): 48–51.
- [ 9 ] Yuan Na-juan(苑娜娟). The industrial development of titanium system catalyst for polyester(钛系聚酯催化剂的工业应用进展) [ J ]. *Guangzhou Chem Ind*(广州化工), 2015, **43**(13): 30–31.
- [ 10 ] Li Ding-song(李顶松), Cao Rui(曹睿), Zhao Ling(赵玲). Research of the catalysts of polyester reaction(聚酯反应催化剂的研究) [ J ]. *Polyester Ind*(聚酯工业), 2020, **33**(2): 32–34.
- [ 11 ] Zhuang Ying(庄颖), Du Wei-chen(杜玮辰), Wang Wen(王文), *et al.* Progress of study on titanium catalyst for polyester synthesis(钛系聚酯催化剂的研究进展) [ J ]. *Chem React Eng Technol*(化学反应工程与工艺), 2021, **37**(5): 467–473.
- [ 12 ] Huang J, Meng H, Luo X, *et al.* Insights into the thermal degradation mechanisms of polyethylene terephthalate dimer using DFT method [ J ]. *Chemosphere*, 2022, **291**: 133112.
- [ 13 ] Shen J, Gao X, Liu Z, *et al.* Reaction mechanism study on transesterification in synthesis of thermotropic liquid crystalline polymer catalyzed by zinc(II) carboxylate: A combination of DFT and kinetics analyses [ J ]. *Chem Eng J*, 2022, **446**: 136848.
- [ 14 ] Sebastian K. Steady state kinetics of any catalytic network: Graph theory, the energy span model, the analogy between catalysis and electrical circuits, and the meaning of “mechanism” [ J ]. *ACS Catal*, 2015, **5**(9): 5242–5255.
- [ 15 ] Zhang J X, Sheong F K, Lin Z. Principal interacting orbital: A chemically intuitive method for deciphering bonding interaction [ J ]. *Wiley Interdiscip Rev: Comput Mol Sci*, 2020, **10**(6): e1469.

## DFT Study on the Mechanism of Thermal Degradation of Polyester

ZHANG Jia-long<sup>1</sup>, GUAN Zhen-yu<sup>1</sup>, ZHU You-cai<sup>2</sup>, LIU Zhen<sup>2\*</sup>

( 1. SINOPEC Shanghai Research Institute of Petrochemical Technology, Shanghai 201208, China;

2. School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China )

**Abstract:** The mechanism of thermal degradation of polyester by Ti-based catalyst was investigated by density functional theory (DFT) calculations. The Lewis acid catalyzed thermal degradation mechanism (M1 mechanism) and the alkoxy ligand assisted thermal degradation mechanism (M2 mechanism) were investigated for the depolymerization of ethylene dibenzoate (EDB) catalyzed by  $\text{Ti}(\text{OEt})_4$  and the cationic  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$ , respectively. The calculations showed that the activation energy barriers for the Lewis acid catalyzed thermal degradation by both catalysts is similar to the barrier in the absence of the catalyst. The cationic  $\text{Ti}(\text{OEt})_3^+$  significantly reduced the activation barrier for thermal degradation of EDB (M2 mechanism), which is believed to be the active center for the depolymerization of EDB. The principal interacting orbital (PIO) analysis revealed more orbital interactions between the cationic catalyst and the EDB polyester.

**Key words:** DFT; thermal degradation; reaction mechanism; orbital interaction