http://pmse.scu.edu.cn

利用废弃聚对苯二甲酸乙二醇酯制备共聚酯PBCAT

王婧茹[1]，严 娟[2]，许铭育[1]，郭国民[1]，魏 锋[2]，王应民[2]，武建勋[1]
(1. 高分子材料工程国家重点实验室 四川大学 高分子研究所，四川 成都 610065；2. 安徽万朗磁塑股份有限公司，安徽 合肥 230601)

摘要：聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)凭借其优异的综合性能被广泛用于包装行业，但PET在自然条件下难以降解，极易造成环境污染。为缓解该问题，文中对废弃PET进行解聚回收并将产物转化为新型可生物降解共聚酯。首先确定了以丁二醇(1,4-BDO)为醇解剂的最佳醇解条件，PET的解聚率可达99%，醇解产物的实际产率可达理论产率的80%。借助红外光谱、核磁共振及液相-质谱联用仪(LC-MS)等，证明醇解产物主要是对苯二甲酸丁二醇酯及少量的二聚、三聚体(记为BHBT)。分别以醇解产物BHBT及对苯二甲酸(PTA)为原料制备了新型共聚酯——聚对苯二甲酸己二酸-丁二醇环己烷二甲醇酯(分别记为rPBCAT和PBCAT)；分析对比了rPBCAT和PBCAT的结构及性能，发现BHBT可以替代PTA参与共聚反应，rPBCAT具有与PBCAT相同的化学结构，rPBCAT具有同样优良的热性能和力学性能，其$T_{5\%}$为344.2 ℃，拉伸强度为9.98 MPa，断裂伸长率达726.7%。综上表明，废弃PET可成功回收并转化为高附加值的新型共聚酯，为解决非降解型聚酯的白色污染提供了新途径，具有显著的经济和社会价值。

关键字：聚对苯二甲酸乙二醇酯；二元醇解聚；可降解共聚酯；回收再利用
中图分类号：X705 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555(2024)09-0009-10

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是一种常见的包装材料[1]，由于有良好的透明性、力学性能、气体阻隔性能和耐溶剂性能，且无毒无味，被广泛用于饮料瓶、食品包装等领域。然而，大量的废弃PET塑料瓶在自然条件下难以降解，对环境造成了严重破坏，能缓解这一问题且经济可行的途径是对废弃PET进行回收再利用[2]。

目前，废弃PET的回收过程被分为4类[3]，即一次回收(再挤出回收)、二次回收(机械回收)[4]、三次回收(化学回收)、四次回收(能量回收)，其中三次回收(化学回收)是利用聚酯缩聚反应的可逆性[5]，使用醇解剂将聚酯的酯键断裂使PET解聚为低聚物或单体，可以不损失质量的重新合成高品质的PET或更高附加值的产品[6,7]。Zhou等[8]分别使用新戊二醇(NPG)和 二丙二醇(DPG)解聚废弃的PET瓶，然后将解聚产物合成新的水性聚氨酯分散液。结果表明，通过醇解和合成两步获得的聚氨酯结晶度降低、耐热性提高。Kárpáti等[9]在二醇醇解剂中添加己二酸，并调控其比例醇解PET得到低分子量的聚合物，将低聚物再合成得到不饱和聚酯和饱和聚酯，成功将解聚和缩合技术结合为一步。

本实验室首次通过一步熔融缩聚法成功合成了高分子量的聚对苯二甲酸己二酸-丁二醇环己烷二甲醇酯(PBCAT)[10]，PBCAT是一种可生物降解的聚酯，具有优异的柔韧性和较低的硬度，有望应用于弹性体领域，在合成单体中除了对苯二甲酸(PTA)是石油基单体外，其余单体均可以从生物基中获得，丁二醇(1,4-BDO)与己二酸(AA)可以从淀粉、纤维素和植物油等生物质中获取[11]，1,4-环己烷二甲醇(CHDM)可以从天然萜类化合物中获取[12]，因此为了减少石油资源的消耗以及塑料制品的污染，本文采用1,4-BDO作为废弃PET的醇解剂，探讨了不同投料比、醇

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2024.0175
收稿日期：2024-04-14
基金项目：安徽省科技重大专项(202203a05020020)
通讯联系人：武建勋，主要从事高分子材料及其改性研究，E-mail: wwx-ffd@vip.sina.com

解温度、醇解时间及催化剂用量等因素对醇解产物的影响，并确定了最佳醇解条件，使废弃PET中的PTA以产物对苯二甲酸二丁酯及其多聚体（记为BHBT）的形式成功回收，为降解产物应用于PBCAT类共聚酯提供了关键数据支撑。同时以BHBT为初始原料合成rPBCAT共聚酯，考察了rPBCAT与PBCAT共聚酯在化学结构、力学性能及热性能等方面的差异，进一步验证该方法的可行性。利用废弃PET制备新型可生物降解共聚酯的研究目前尚未见有文献报道。

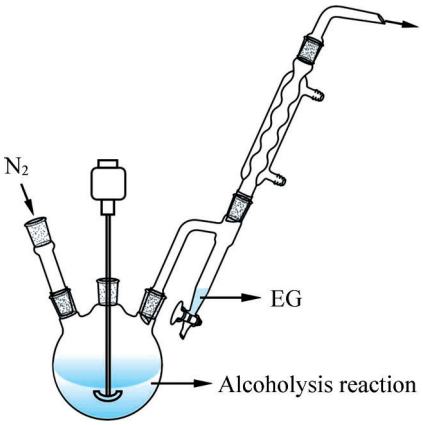


Fig. 1 Alcoholysis reaction device

1 实验部分

1.1 原料及试剂

聚对苯二甲酸乙二醇酯：商用，农夫山泉有限公司；丁二醇：分析纯，克拉玛依石化；对苯二甲酸：分析纯，恒力石化；己二酸：分析纯，巴陵石化；1,4-环己烷二甲醇、醋酸锌($Zn(Ac)_2$)：分析纯，上海泰坦科技股份有限公司；高效催化剂PT-621：烟台塑达新材有限公司。

1.2 实验过程

1.2.1 PET矿泉水瓶预处理：将收集到的废弃农夫山泉矿泉水瓶(材质是PET)去掉瓶盖、标签、瓶底和带有黏合剂的部分瓶身，经过清水简单清洗，放入60~70 ℃的鼓风干燥烘箱烘干3~4 h，将烘干的PET瓶身剪成5 cm×5 cm的片材，用液氮浸泡10 min，之后放入粉碎机中粉碎成PET粉末。

1.2.2 1,4-BDO醇解PET反应：反应装置如Fig.1所示，反应式如Fig.2所示，首先将事先准备好的PET粉末和一定比例的1,4-BDO加入到带搅拌器、分水器、通氮管、尾气导管(接冷凝管)的500 mL三口烧瓶中，最后加入一定量的基于PET质量比的催化剂$Zn(Ac)_2$，向瓶内通入氮气排尽空气，关闭分水器的活塞，开启搅拌，随后将温度升温至195~225 ℃，反应3~6 h，待反应结束后在N_2保护下冷却至室温。

1.2.3 产物后处理：首先，降解结束后待产物冷却至室温，向烧瓶内加少量冷水(22.5 g/100 mL)溶解1,4-BDO，洗涤2到3次后抽滤，回收滤饼；然后向滤饼中加入大量温水(70 ℃)，以溶解其中的小分子单体以及部分二聚体、三聚体，随后进行第2次抽滤，回收滤液；最后将滤液进行适当的旋蒸浓缩，置于冰箱(5 ℃)中24 h后，滤液中会形成针状晶体，将其过滤并真空干燥，得到醇解产物。

1.2.4 rPBCAT的合成：反应装置如Fig.3所示，经过反复实验后筛选出1组性能较好的共聚酯合成配方：添加8 g醇解产物、6 g己二酸(AA)、2.1 g 1,4-环己烷二甲醇(CHDM)、5.7 g 1,4-BDO和0.06 g高效催化剂，将以上单体混合成浆料后加入500 mL三口烧瓶中，经氮气置换空气3次，逐渐加热至210 ℃搅拌，至酯化反应产生的水接近理论值，然后升温至260 ℃，

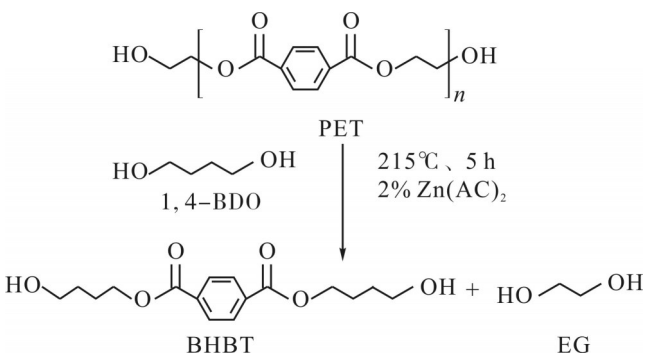


Fig. 2 Alcoholysis equation

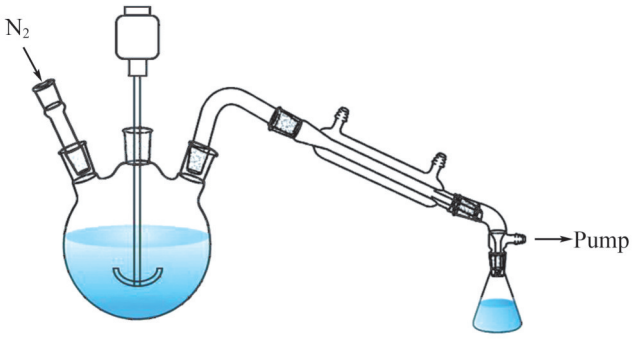


Fig. 3 Synthesis reaction device for polyester

在高真空中进行约4 h的缩聚反应,倒出产物。

1.3 测试与表征

1.3.1 PET解聚率的测定:收集二次抽滤的滤饼并在真空烘箱中干燥至恒量,这些固体是未被完全解聚的PET,PET解聚率(X)的计算公式为

$$X = \frac{m^0_{PET} - m_{PET}}{m^0_{PET}} \quad (1)$$

式中:m^0_{PET}——PET的初始投料质量,g;m_{PET}——未反应的PET质量,g。

1.3.2 BHBT产率的计算:BHBT产率(Y)计算公式为

$$Y = \frac{m_{BHBT} / M_{BHBT}}{m_{PET} / M_{PET}} \quad (2)$$

式中:m_{BHBT}与m_{PET}——分别为醇解反应生成的BHBT的质量和PET的初始投料质量,g; M_{BHBT}和M_{PET}——分别为BHBT的相对分子质量(310.37)和PET重复单元的相对分子质量(192)。

1.3.3 液相色谱-质谱联用:使用美国ThermoFisherscientific公司的TSQ Quantum Ultra仪器对样品进行液相色谱-质谱联用(LC-MS)分析,离子源为电喷雾电离源(ESI),相对分子质量范围为10～1500 amu,最大扫描速度为5000 amu/s,相对分子质量准确度为0.025/24 h。

1.3.4 傅里叶变换红外光谱分析:采用美国ThermoFisherscientific公司的Nicolet IS50 FT-IR型红外光谱仪表征样品的红外光谱。采用衰减全反射方法(ATR),扫描波数为400~4000 cm^{-1},分辨率为2 cm^{-1}。

1.3.5 核磁共振波谱分析:使用Avance II-600 MHz仪器对样品进行核磁共振氢谱分析。扫描64次以上以消除/降低背景噪声的影响,测试所用核磁管内径为5 mm,样品质量为5~10 mg,溶解试剂为0.5 mL氘代氯仿。

1.3.6 相对分子质量及分布测定:使用Tosoh EcoSEC HLC-8320型凝胶渗透色谱测定样品的相对分子质量及分布,色谱柱为Super HM-H,单分散聚苯乙烯为标样,取样品5~7 mg,用色谱级四氢呋喃溶解后经0.45 μm滤膜过滤。

1.3.7 广角X射线衍射分析:使用Ultima IV仪器对样品进行X射线衍射光谱测试,测试条件使用的扫描范围为2°~90°,扫描速度为10(°)/min。

1.3.8 热失重分析:采用TG209F1热重分析仪(德国耐驰公司)进行分析,在氮气(N_2)氛围中,控制升温速率为10 ℃/min,温度测试范围为0~800 ℃。

1.3.9 拉伸力学性能测试:参照国标GB/T 1040-2006进行制样,通过Instron 5567万能材料试验机在室温进行测试,拉伸速率为50 mm/min,原始标距为25 mm,最终取5根样条测试结果的平均值。

2 结果与讨论

2.1 醇解PET最佳反应条件的确定

目前,$Zn(Ac)_2$是醇解废弃PET最常用的高效催化剂[13],因此选择$Zn(Ac)_2$作为本次醇解的催化剂。PET是一种高结晶的材料,结晶区会降低醇解剂和催化剂的醇解效果[14],因此,需要更高的温度、更长的反应时间和更多的催化剂来实现PET解聚。为了提高醇解的反应效率并节约能耗,需要将1,4-BDO醇解废弃PET的反应条件进行优化,为此,考察了醇解温度、醇解时间及催化剂用量对醇解实验

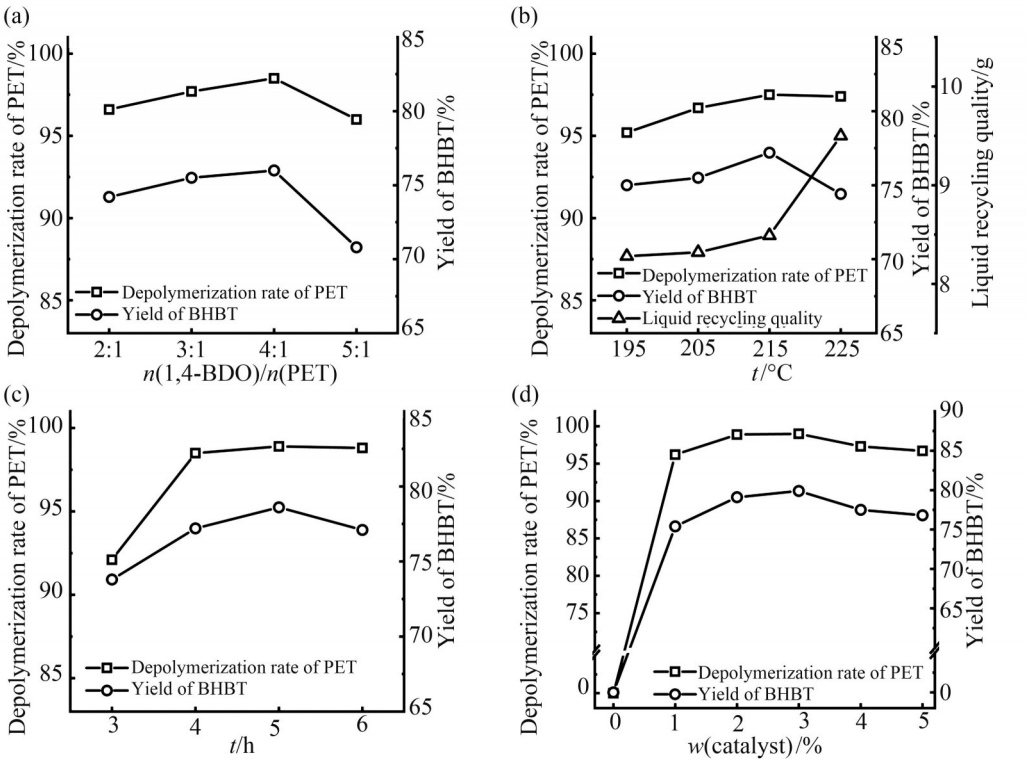


Fig. 4 Determination of optimal reaction conditions for alcoholysis PET: (a) feed ratio; (b) alcoholysis temperature; (c) alcoholysis time; (d) catalyst dosage

的影响，并通过PET解聚率和BHBT产率来体现其影响结果。

2.1.1 投料比：1,4-BDO与PET的投料比对醇解效果有重要影响，过少会使醇解PET反应不完全，过多可能会导致逆向聚合等副反应的发生，因此本次醇解实验加入适当过量的1,4-BDO，探究了在30 g PET，205 ℃，4 h，催化剂质量分数2%的反应条件下，不同*n*(1,4-BDO)/*n*(PET)对BHBT的产率的影响，结果如Fig.4(a)所示。由图可知，投料比分别为2:1，3:1和4:1时，PET解聚率和BHBT产率相差不大，但当投料比为5:1时，两者反而有所下降，这是因为1,4-BDO的加入量过多时，反应体系中发会生PET逆向聚合反应。为保证较高的PET解聚率和BHBT产率，选择*n*(1,4-BDO)/*n*(PET)=3:1作为醇解反应的投料比。

2.1.2 醇解温度：乙二醇沸点192 ℃，1,4-BDO沸点228 ℃，为确保1,4-BDO能够完全参与醇解反应以及解聚出的乙二醇能成功回收，反应温度宜设计在195~225 ℃范围内。在30 g PET，*n*(1,4-BDO)/*n*(PET)=3:1、催化剂质量分数2%、反应时间为4 h的条件下，研究了反应温度对PET解聚率和BHBT产率影响，同时对分水器中回收的液体进行称量(乙二醇理论回收量为9.70 g)，结果如Fig.4(b)所示。由Fig.4(b)可知，在195~215 ℃范围内，随着温度的升高，PET醇解速率、BHBT产率以及回收的液体质量都逐渐升高，这是因为醇解废弃PET是吸热反应，升高温度有利于反应的正向进行，还有利于催化剂活性的提高。但是反应温度在225 ℃时，温度过高会导致逆向聚合副反应以及1,4-BDO挥发(进入分水器)，致使PET解聚率和BHBT产率降低，因此选择215 ℃作为醇解温度。

2.1.3 醇解时间：在30 g PET，*n*(1,4-BDO)/*n*(PET)=3:1，催化剂质量分数2%、反应温度为215 ℃的条件下，考察了醇解时间对PET解聚速率和BHBT产率的影响，结果如Fig.4(c)所示。由图可知，醇解时间在5 h时，PET解聚率及BHBT产率达到最大，分别为98.9%和78.6%。因此，选择5 h作为醇解时间。

2.1.4 催化剂用量：在30 g PET，*n*(1,4-BDO)/*n*(PET)=

3:1,反应温度215 ℃,醇解时间5 h的条件下,考察了催化剂($Zn(Ac)_2$)用量(与PET的质量比)对PET解聚速率和BHBT产率的影响,结果如Fig.4(d)所示。由图可知,未加入催化剂时,PET基本不会被1,4-BDO醇解,仅会被其溶胀,因此催化剂在醇解反应中发挥着至关重要的作用,随着催化剂加入量的提高,PET解聚率及BHBT产率显著提高,当质量分数在2%~3%时,PET解聚率达到99%,BHBT产率高达80%,继续增加催化剂的用量,PET解聚率及BHBT产率转为降低,因此选择2%作为$Zn(Ac)_2$的质量分数。

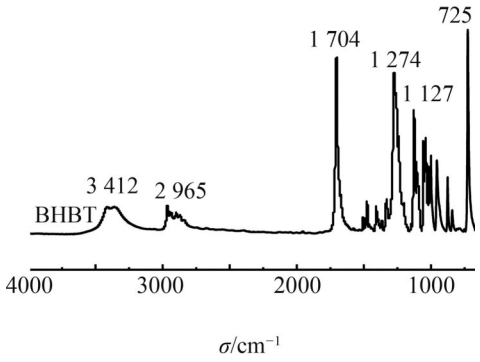


Fig. 5 FT-IR spectra of the alcoholysis product

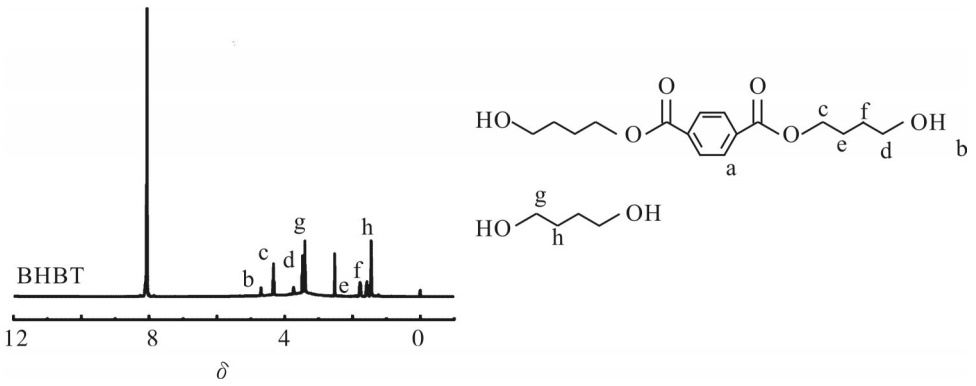


Fig. 6 ^{1}H-NMR spectrum of the alcoholysis product

2.2 醇解产物的定性与定量分析

利用红外光谱和^{1}H-NMR图谱对醇解产物进行结构表征;利用LC-MS对醇解产物进行定性和定量分析,测定醇解产物中各组分含量。

对醇解产物进行红外光谱测试,结果如Fig.5所示。其中在3412 cm^{-1}处宽而强的吸收峰是羟基(—OH)的伸缩振动峰;2965 cm^{-1}处是C—H键的对称和非对称振动峰;1704 cm^{-1}处的强且尖的吸收峰为羰基(C=O)的伸缩振动峰;1274 cm^{-1}和1107cm^{-1}处是C—O的吸收峰,说明产物中存在脂肪族结构和苯环结构,使C—O键呈现多个吸收峰;876 cm^{-1}处为苯环对位双取代C—H键的伸缩振动峰,表明对位苯环结构的存在。FT-IR结果表明,醇解物中存在羟基、酯基、苯基等结构,说明反应向预期的方向进行。

醇解产物的^{1}H-NMR图谱如Fig.6所示。其中δ8.06(a)处的信号是苯环上的4个芳香氢质子的特征吸收峰,δ4.70(b)处的信号是BHBT混合物分子链上的端羟基氢质子峰(—OH)的特征吸收峰,δ4.33(c)处的信号是与酯基相连的亚甲基氢质子峰(—COO—CH_2—)的特征吸收峰,δ3.48(d)处的信号是与羟基相连的亚甲基氢质子(—CH_2—)的特征吸收峰,δ1.80(e)和δ1.59(f)处的信号是碳链上亚甲基氢质子(—C—CH_2—C—)的特征吸收峰,综上可以初步推测,醇解产物是对苯二甲酸乙二醇酯单体及其多聚体。

通过LC-MS对醇解产物的组成进行了进一步的鉴定,结果如Fig.7所示。质谱图中m/e=340,261和239的强烈峰值与对苯二甲酸丁二醇酯有关[15],证明废弃PET醇解得到的主要产物为对苯二甲酸丁二醇酯单体,随着分子链长度增长,分子链的极性下降,流出时间延长,因此,产物中还有一定量对苯二甲酸丁二醇酯的二聚体、三聚体,见Fig.7(c)和Fig.7(d),通过液相色谱(LC)对3种产物进行了组成分析(结果见Fig.7和Tab.1),保留时间12.07 min时,1号特征峰为对苯二甲酸二丁酯单体(BHBT),占产物总量的72.04%;保留时间15.11 min时,2号特征峰为BHBT二聚体,占产物总量的25.97%;保留时间16.97 min时,3号特征峰对应产物为BHBT三聚体,占产物总量的1.99%,将醇解产物对苯二甲酸丁二醇

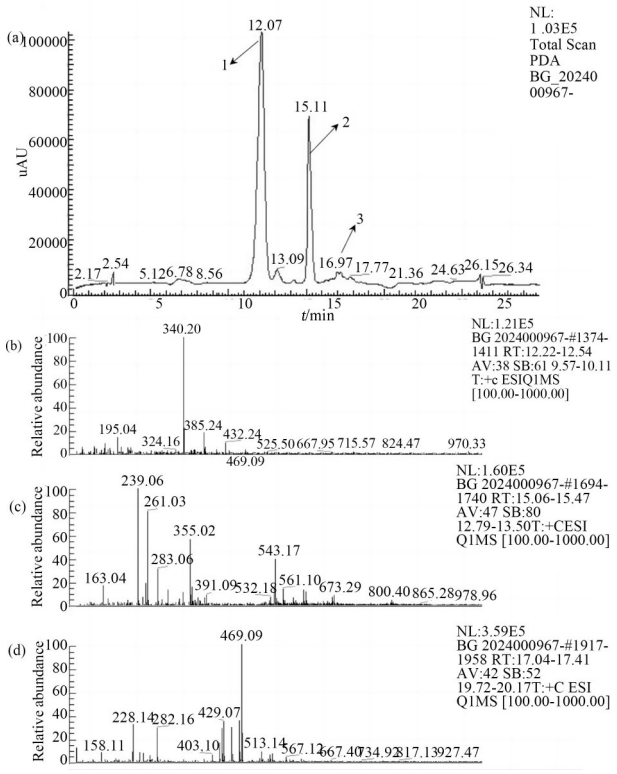


Fig. 7 Alcoholysis product: (a) ion flow diagram; (b~d) mass spectra

Tab. 1 Quantitative analytical data of alcoholysis products

Peak number	Retention time/min	Acreage	Acreage/%	Height/%
1	12.07	3706215.873	72.04	59.47
2	15.11	1336227.044	25.97	37.28
3	16.97	102561.886	1.99	3.25

酯及其二聚体和三聚体记为BHBT。

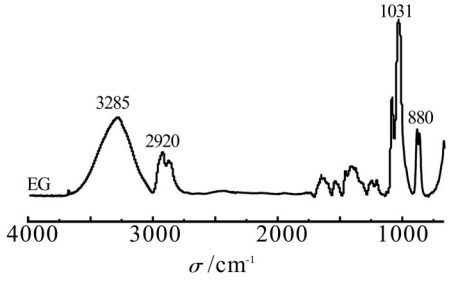


Fig. 8 FT-IR spectrum of the alcoholysis product

由于醇解反应温度为210 ℃，高于乙二醇的沸点，因此在醇解过程中，废弃PET醇解产物之一乙二醇(EG)蒸发，经球形冷凝管冷凝回流并收集到分水器中，对回收到的液体产物进行红外光谱测试，结果如Fig.8所示。3285 cm^{-1}处宽而强的吸收峰是羟基(—OH)的伸缩振动峰，说明液体产物中的羟基含量非常高；2920 cm^{-1}和2872 cm^{-1}处是C—H键的对称和非对称振动峰；1031 cm^{-1}处是C—O键的伸缩振动峰。^{1}H-NMR分析结果如Fig.9所示，δ3.73(a)处的信号是亚甲基上的氢质子的特征吸收峰，δ1.69(b)处的信号是端羟基上氢质子的特征吸收峰，这表明，PET醇解产物EG与BHBT被成功分离并回收。

2.3 不同共聚酯的结构与性能

在其它条件相同下，分别使用BHBT(由1,4-BDO醇解PET得到)和市售PTA(石油基)与其他

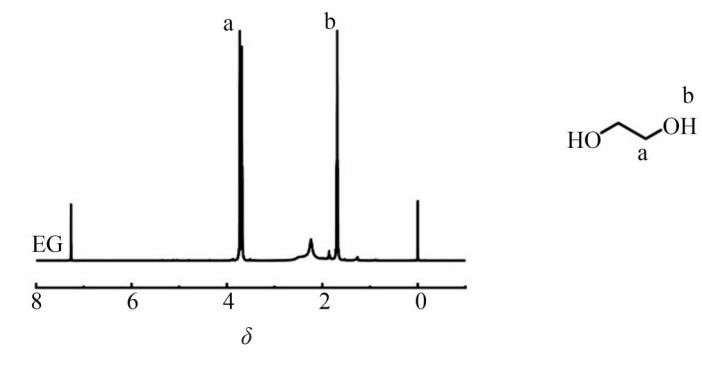


Fig. 9 ^{1}H-NMR pattern of the recovered liquid

单体共聚合成了rPBCAT及PBCAT共聚酯，分析对比了二者的结构与性能，以考察用BHBT替代PTA的可行性。

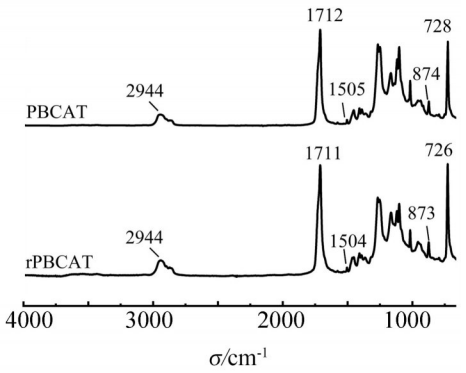


Fig. 10 FT-IR spectra of PBCAT and rPBCAT

2.3.1 化学结构对比：Fig.10为rPBCAT共聚酯及PBCAT共聚酯的红外光谱图。由图可见，两者的红外光谱图基本一致，在1504 cm^{-1}附近可以看到苯环碳碳骨架振动吸收峰，在873 cm^{-1}附近可以看到苯环碳对位双取代C—H伸缩振动峰，表明rPBCAT共聚酯中对位苯环结构的存在，说明已经将BHBT成功引入到共聚酯中。

进一步对rPBCAT共聚酯的化学结构进行^{1}H-NMR分析，并与PBCAT的^{1}H-NMR谱图进行比较，结果如Fig.11所示。可以看到，两者的^{1}H-NMR谱图基本一致，二元醇与二元酸在熔融缩聚过程中会形成大量的酯键，与酯键直接相连的亚甲基上的氢质

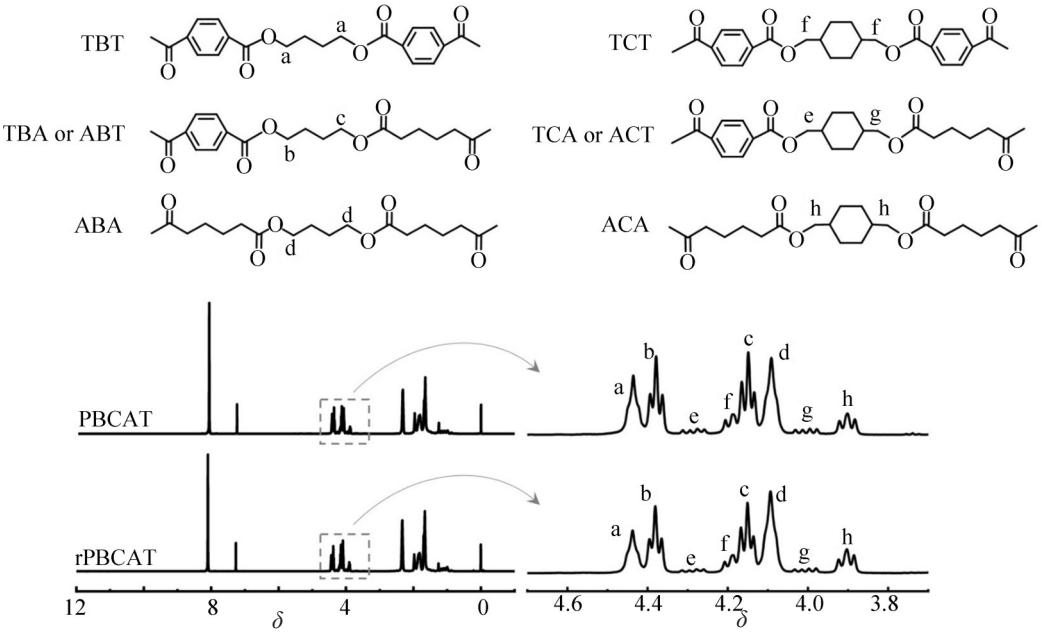


Fig. 11 ^{1}H-NMR spectra of PBCAT and rPBCAT

子会因相邻的二酸和二醇极性的不同而形成不同化学位移的裂分峰，因此对δ3.80~4.55范围内各峰进行分析可推断其分子结构。δ4.44，4.38，4.15和4.09处各峰分别对应了TBT，TBA，ABT和ABA链段结构；δ4.19处为CHDM与PTA形成TCT结构单元上f号亚甲基氢质子峰；δ4.25~4.32处为CHDM单侧与PTA形成TCA，ACT结构单元上e号亚甲基氢质子峰，δ3.96~4.05处为CHDM单侧与AA形成ACT，TCA结构单元上g号亚甲基氢质子峰；δ3.90处为CHDM与AA形成ACA结构单元上h号亚甲基氢质子峰。综合以上分析结果证明，通过1,4-BDO醇解PET得到的BHBT具有反应活性，能够替代PTA与其他单体反应合成rPBCAT共聚酯，并且不会改变共聚酯的化学结构。

2.3.2 热稳定性：PBCAT与rPBCAT共聚酯的热重和差热重曲线如Fig.12(a)和Fig.12 (b)所示，部分特

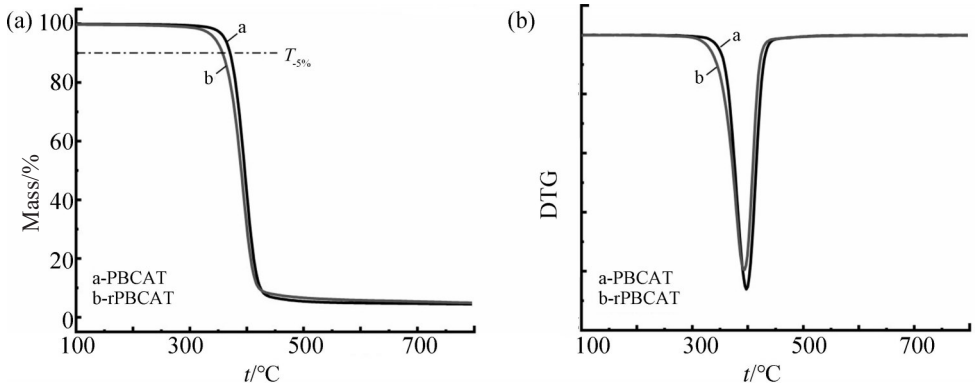


Fig. 12 rPBCAT and PBCAT co-polyesters: (a) TG curves; (b) DTG curves

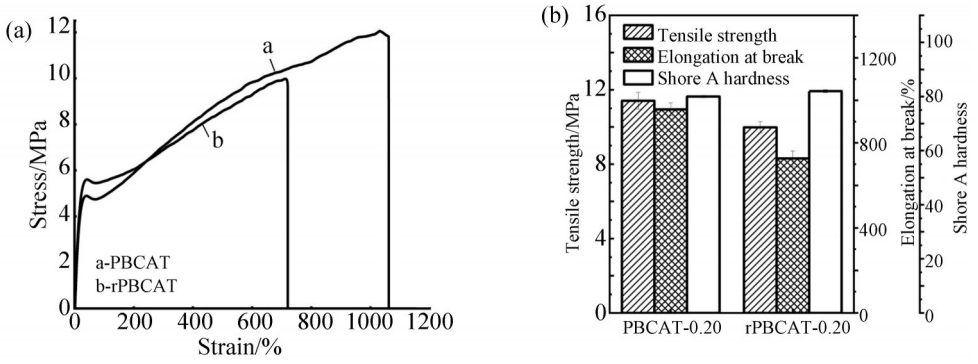


Fig. 13 Mechanical properties of PBCAT and rPBCAT copolyesters: (a) stress-strain curves; (b) mechanical properties

Tab. 2 Thermal decomposition temperature of rPBCAT and PBCAT

Sample	$T_{5\%}$ /℃	$T_{10\%}$ /℃	T_{max} /℃	Residue at 800 ℃ /%
PBCAT	359.8	369.8	397.5	4.45%
rPBCAT	344.2	356.7	394.2	4.90%

Tab. 3 Mechanical data for PBCAT and rPBCAT

Sample	σ_b /MPa	E/MPa	ε_b /%	Shore A	M_n	M_w	χ_c/%
PBCAT	11.41	15.34	957.4	80	25970	55914	26.8
rPBCAT	9.98	20.82	726.7	82	21310	46833	27.4

征分解温度列于Tab.2中。与PBCAT共聚酯一样，rPBCAT共聚酯的TGA曲线仅有一个失重平台，为平滑的反S曲线，DTG曲线为单峰，说明实验所得为均一的rPBACT共聚酯，其热失重过程为无规断裂一步降解。rPBCAT的$T_{-5\%}$，$T_{-10\%}$和T_{max}略低于PBCAT，这表明，用BHBT替代PTA参与合成反应不会损失共聚酯的热稳定性。

2.3.3 力学性能：PBCAT与rPBCAT共聚酯的应力-应变曲线如Fig.13(a)所示。由图可见，2个样品均表现出热塑性材料的典型拉伸行为。材料在拉伸过程中先呈现了比较明显的屈服点和应变软化现象，之后应力急剧上升，出现了取向硬化现象，直到发生断裂。Fig.13(b)和Tab.3为2种共聚酯的拉伸强度(σ_b)、弹性模量(E)、断裂伸长率(ε_b)和邵氏A型硬度。结果显示，与PBCAT相比，rPBCAT由于相对分子质量略低，其拉伸强度也略低；二者的结晶度(χ_c)相差不大，因此其硬度差异较小；rPBCAT的断裂伸长率虽然明显不及PBCAT，但依然在700%以上，柔韧性优异。这表明，利用废弃PET制备的新型共聚酯的力学性能虽然相比石油基PTA得到的共聚酯有所下降，但通过优化合成工艺可进一步缩小差异，因此该方法不仅具有实用价值，更具有社会价值。

3　结论

(1)1,4-BDO醇解PET的最佳反应条件为30 g PET，投料比为3:1，反应温度为215 ℃，醇解时间为5 h，催化剂质量分数为2%。在该条件下，PET的解聚率可以达到99%，醇解产物的产率可以达到理论值的80%。

(2) 通过FT-IR及^{1}H-NMR表征判定醇解产物主要是BHBT单体及其二聚体；借助液LC-MS分析并确定了醇解产物由72.04%的BHBT单体、25.97%的BHBT二聚体及1.99%的三聚体组成，表明通过该醇解方法可以得到目标产物。

(3) rPBCAT与PBCAT共聚酯在红外光谱图和核磁氢谱图上的出峰位置基本一致，化学结构基本相同，说明可以用BHBT替代PTA合成新型共聚酯。

(4) rPBCAT具有良好的热稳定性及力学性能，其$T_{-5\%}$为344.2 ℃，拉伸强度为9.98 MPa，断裂伸长率达726.7%。以废弃PET解聚得到的BHBT替代石油基的PTA来合成新型的可生物降解共聚酯的方法可行，具有实用价值和社会价值。

参考文献：

[1] 于洋, 张鑫, 陈颖, 等. 废弃聚酯循环利用技术及市场现状浅析[J]. 聚酯工业, 2023, 36(3): 8-12.
Yu Y, Zhang X, Chen Y, *et al*. Analysis on recycling technology and market status of waste polyester[J]. Polyester Industry, 2023, 36(3): 8-12.

[2] 刘志阳, 官军, 吕维扬, 等. 废弃聚酯的化学解聚技术及其高值化产品的研究进展[J]. 合成纤维工业, 2023, 46(1): 55-62.
Liu Z Y, Guan J, Lü W Y, *et al*. Research progress in chemical depolymerization technology of waste polyester and its hig-value added products[J]. China Synthetic Fiber Industry, 2023, 46(1): 55-62.

[3] Abedsoltan H. A focused review on recycling and hydrolysis techniques of polyethylene terephthalate[J]. Polymer Engineering and Science, 2023, 63: 2651-2674.

[4] Rohart V, Combeaud C. Stretchability above glass transition of mechanically recycled poly(ethylene terephtalate), PET[J]. Polymer, 2022, 257: 125218.

[5] Huang J, Yan D, Zhu Q, *et al*. Depolymerization of polyethylene terephthalate with glycol under comparatively mild conditions[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 208: 110245.

[6] 庞明科, 王淑花, 史晟, 等. 废旧聚对苯二甲酸乙二醇酯纤维醇解制备阻燃水性聚氨酯及其应用[J]. 纺织学报, 2023, 44(2): 214-221.
Pang M K, Wang J H, Shi S, *et al*. Preparation and application of flame retardant waterborne polyurethane by alcoholysis of waste polyethylene terephthalate fiber[J]. Journal of Textile Research, 2023, 44(2): 214-221.

[7] 舒筱彤. 废弃PET再生制备聚酯弹性体及其性能研究[D]. 北京：北京化工大学，2023.
Shu S T, Preparation of Polyester elastomer from waste PET and its properties[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.

[8] Zhou X, Fang C, Yu Q, *et al*. Synthesis and characterization of waterborne polyurethane dispersion from glycolyzed products of waste polyethylene terephthalate used as soft and hard segment [J]. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2017, 74: 49-56.

[9] Karpati L, Fogarassy F, Kovacsik D, *et al*. One- pot depolymerization and polycondensation of PET based random oligo- and polyesters[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2019, 27: 2167-2181.

[10] Wang J, Xu M, Yan J, *et al*. Biodegradable poly(butylene adipate-

co- terephthalate) (PBAT) modified by 1,4 cyclohexanedimethanol[J]. Polymer, 2024, 308: 127348.

[11] Zhang Q, Song M, Xu Y, *et al*. Bio- based polyesters: recent progress and future prospects[J]. Progress in Polymer Science, 2021, 120: 101430

[12] Wang J, Liu X, Zhang Y, *et al*. Modification of poly(ethylene 2,5-furandicarboxylate) with 1,4- cyclohexanedimethylene: Influence of composition on mechanical and barrier properties[J]. Polymer, 2016, 103: 1-8.

[13] 雷丹丹, 曹长林, 孙晓丽, 等. 不同形态聚对苯二甲酸乙二醇酯对醇解效率的影响[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(6): 96-102.

Lei D D, Cao C L, Sun X L, *et al*. Morphological distribution and regulation of supramolecular self-assembly under processing external field conditions[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(6): 96-102.

[14] Zhang S, Xu W, Du R, *et al*. Cosolvent-promoted selective non-aqueous hydrolysis of PET wastes and facile product separation [J]. Green Chemistry, 2022, 24: 3284-3292.

[15] Dhahak A, Grimmer C, Neumann A, *et al*. Real time monitoring of slow pyrolysis of polyethylene terephthalate (PET) by different mass spectrometric techniques[J]. Waste Management, 2020, 106: 226-239.

Preparation of Co-Polyester PBCAT from Waste Polyethylene Terephthalate

Jingru Wang[1], Juan Yan[2], Mingyu Xu[1], Guomin Guo[1], Feng Wei[2], Yingmin Wang[2], Jianxun Wu[1]

(*1. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Anhui Higasket Plastics Co., Ltd.，Hefei 230601, China*)

ABSTRACT: Polyethylene terephthalate (PET) is widely used in packaging industry due to its excellent comprehensive performance. But PET is difficult to degrade under natural conditions and is highly susceptible to environmental pollution. To alleviate the problems, waste PET was depolymerized and recycled, and the product was transformed into a new biodegradable copolyester. Firstly, the optimal alcoholysis conditions were determined with butanediol (1,4-BDO) as alcoholysis agent, and the depolymerization rate of PET could reach 99%, and the actual yield of the alcoholysis product could reach 80% of the theoretical yield. Through FT-IR, ^{1}H-NMR and liquid chromatography-mass spectrometry (LC-MS), it is proved that the alcoholysis products are mainly butylene terephthalate and a small amount of dimer and trimer (denoted as BHBT). Novel copolyesters, poly(terephthalic acid adipate-butylene glycol cyclohexane dimethanol ester), were prepared from the alcoholysis product BHBT as well as terephthalic acid (PTA), respectively (denoted as rPBCAT and PBCAT, respectively). The structures and properties of rPBCAT and PBCAT were analyzed and compared, and it is found that BHBT could replace PTA to participate in copolymerization reaction. rPBCAT has the same chemical structure as PBCAT, and rPBCAT has the same excellent thermal and mechanical properties, with a $T_{-5\%}$ of 344.2 ℃, a tensile strength of 9.98 MPa, and an elongation at break of 726.7%. In conclusion, it is shown that the waste PET can be successfully recycled and converted into a new type of co-polyester with high added value, which provides a new way to solve the white pollution of non-degradable polyester and has obvious economic and social value.

Keywords: polyethylene terephthalate; diol depolymerization; degradable copolyesters; recycling