http://pmse.scu.edu.cn

基于低共熔溶剂的聚酯类材料化学解聚研究进展

赵慧敏[1]，朱晓旭[1]，刘福胜[2]，宋修艳[1]

（1.青岛科技大学 化学与分子工程学院 生态化工教育部重点实验室，山东 青岛 266042；2. 青岛科技大学 化工学院，山东 青岛 266042）

摘要：聚酯类材料为现代生活带来了极大便利，同时也产生了大量的废弃塑料垃圾，依靠自然环境降解不仅周期长，废弃物堆放或填埋也会占用空间、污染环境。另外，降解主产物二氧化碳和水无法直接循环再利用，是巨大的资源浪费。因此，寻找价格低廉且绿色环保的催化剂对废聚酯类材料进行解聚，回收单体或化工产品具有重要意义。低共熔溶剂(DESs)作为一种新型的环境友好、符合原子经济性的反应介质，具有价格低廉、制备简单、可生物降解等优点，被广泛用于废聚酯材料解聚反应。文中综述了DESs用于聚酯类材料降解回收的国内外研究现状，包括聚碳酸酯(PC)、聚乳酸(PLA)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等，对DESs作为催化剂解聚聚酯类材料进行了展望。

关键词：低共熔溶剂；聚碳酸酯；聚乳酸；聚对苯二甲酸乙二醇酯；解聚

中图分类号：X705 **文献标识码：**A **文章编号：**1000-7555（2025）04-0174-07

塑料制品为现代生活带来极大便利的同时也带来大量废塑料垃圾[1]，大多数塑料垃圾在自然条件下基本不降解，只有14%的塑料包装在使用后被回收利用[2]。到2016年大约有5600万吨塑料包装材料进入了垃圾填埋场或自然环境[3]，预计到2050年，被填埋或留在自然环境中的塑料废物将达到1.2亿吨[4]。聚酯类材料占全球塑料市场的近10%[3]，其中聚碳酸酯(PC)、聚乳酸(PLA)和聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)等占比较多。

起初人们利用酸或碱催化聚酯类材料进行水解或醇解反应[5]，但是这种方法存在设备容易腐蚀和成本过高等缺点。离子液体(Ionic liquids, ILs)由于具有易分离、可重复性高、催化能力强等优点广泛地应用于高聚物的解聚反应[6]，但ILs存在黏度高、溶质溶解度有限、腐蚀性强、可降解性差、生产成本高等缺点[7]。近几年兴起的低共熔溶剂(DESs)既具有与ILs相似的化学性质，又有其独特的优点而被广泛应用。

低共熔溶剂(Deep eutectic solvents，DESs)是指具有氢键供体和氢键受体的2种及2种以上组分相互结合形成的在室温为液体的混合物，其熔点低于原组分的熔点[8]，具有成本较低、毒性较小、稳定性和生物降解性较好等优点。此外，通过调整氢键供体、受体的种类或摩尔比，可以改变DESs的黏度、极性、电导率、热稳定性、生物降解性等[9]。近年来，DESs逐渐替代ILs作为催化剂使用[10]，已被广泛应用于气体吸收、电化学、纳米材料合成、有机合成等方面。本文综述了国内外使用DESs为催化剂对聚酯类材料进行降解回收的研究进展。

1 聚碳酸酯的降解

聚碳酸酯是一种重要的工程聚合物[11]。作为一种热塑性材料，聚碳酸酯具有良好的力学性能、耐热老化性和绝缘性能等，在建筑、汽车、飞机、数据存储、电气和电信硬件中具有广泛的应用[12]。随着PC的不断生产与应用，其年产量超过500万吨[13]，废料也不断增加，会在环境和生物体内不断累积，严重污

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2025.0058
收稿日期：2024-03-20
基金项目：国家自然科学基金资助项目（22178191）
通讯联系人：宋修艳，主要从事有机合成及废聚合物再资源化的研究，E-mail: xiuyansong@126.com

染自然环境且浪费空间资源。因此,对废旧PC材料的回收利用已成为亟需解决的重要问题之一[6]。

2020年,Song等[14]以氯化胆碱(ChCl)和尿素(Urea)为基本原料,制备了ChCl-2Urea并将其用于PC的甲醇解,回收产物为双酚A(BPA),实验发现,在m(ChCl-2Urea):m(PC)=0.1:1,n(CH_3OH):n(PC)=5:1,130 ℃反应2.5 h的条件下,PC转化率100%,BPA收率99%以上。ChCl-2Urea重复使用5次,PC转化率和BPA收率均未显著降低。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(^{1}H-NMR)、热重分析(TGA)和扫描电镜(SEM)等表征技术和密度泛函理论(DFT)计算对反应机理进行了探讨,提出甲醇可与ChCl-2Urea形成氢键,二者的协同作用提高了ChCl-2Urea的催化活性。动力学研究表明,PC醇解反应为准一级反应,活化能为141.47 kJ/mol。

2021年,Huang等[15]以N-甲基咪唑、2-氯乙醇和尿素(Urea)为原料,采用两步合成法制备了[EmimOH]Cl-2Urea,将其用于催化PC的甲醇解得到产物BPA,实验发现,当催化剂与PC的质量比为0.1:1,n(CH_3OH):n(PC)=5:1,120 ℃反应2 h,PC的转化率为100%,BPA收率达99%。[EmimOH]Cl-2Urea具有较好的热稳定性和催化性能,重复使用4次后,PC转化率和BPA产率未有明显降低。采用FT-IR,^{1}H-NMR和TGA等技术对催化剂和产物的结构和热稳定性进行了表征,揭示了甲醇与[EmimOH]Cl-2Urea之间的氢键作用提高了[EmimOH]Cl-2Urea的催化活性。动力学为准一级反应,活化能为133.59 kJ/mol。

尽管DESs制备工艺简单,降低了反应时间,同时也提高了PC的转化率和BPA的产率,但DESs为液体,导致催化剂分离困难,不易回收。

2　聚乳酸的降解

聚乳酸又称为聚丙交酯,是以乳酸为原料合成的聚酯材料,具有优良的生物可降解性、生物相容、可吸收性及物理加工性等,是一种最具发展潜力和应用前景的高分子材料,在构建可持续生物经济中将发挥关键作用[16],目前主要应用于生物医学、工业、农业及食品包装等领域。虽然PLA是一种可生物降解材料,但在自然环境中完全消失可能需要数年时间[16],而焚烧法会对环境产生严重的破坏。因此,对废旧PLA的回收利用也日益受到人们的关注[17]。

2023年,Zhu等[18]以ChCl和氯化锌为原料,一步法制备了ChCl-2$ZnCl_2$并将其用于PLA的甲醇解,回收产物为乳酸甲酯(ML),较佳反应条件为m(ChCl-2$ZnCl_2$):m(PLA)=0.1:1,n(CH_3OH):n(PLA)=6:1,120 ℃反应3 h,PLA转化率98.3%,ML收率93.8%。ChCl-2$ZnCl_2$可重复使用5次,且活性损失不明显。采用FT-IR、^{1}H-NMR、拉曼光谱(Raman)、TGA、凝胶渗透色谱(GPC)和SEM等表征技术,结合DFT计算对反应机理进行了探讨,提出甲醇与ChCl-2$ZnCl_2$形成了强的氢键,二者的协同作用提高了ChCl-2$ZnCl_2$的催化活性。动力学考察发现,该反应为准一级反应,活化能为58.2 kJ/mol。

2020年,Delamarche等[19]以ChCl和甘油(Gly)为原料,制备了ChCl-2Gly并将其用于聚丁二酸丁二烯(PBS)/PLA共混物的降解。采用尺寸排除色谱(SEC)、^{1}H-NMR、差示扫描量热法(DSC)和TEM等技术研究了ChCl-2Gly对PBS/PLA共混物的影响。研究表明,3个月后,添加了ChCl-2Gly的混合物表现出比PBS/PLA共混物更高的生物降解能力,其在常规条件下具有更高的失重率和更快的破碎率。在生物降解实验中,添加了ChCl-2Gly的混合物在58 ℃时降解更快,此时共混物中PLA是主要的降解成分[20],即DESs对PLA降解具有明显的催化效果。

2023年,Krainara等[21]将制备的ChCl-2Gly用于PLA生物降解的预处理,实验分别在有ChCl-2Gly涂层和无ChCl-2Gly涂层的PLA杯和PLA膜中进行,通过质量损失评估其生物降解程度。采用FT-IR,SEM,非色散红外传感(NDIR)等方法对PLA材料进行了表征测试。研究表明,生物降解42 d后,有ChCl-2Gly涂层的PLA杯和PLA膜质量损失分别为13%和36%,无ChCl-2Gly涂层的质量损失分别为1%和2%,证明ChCl-2Gly的添加有助于PLA的降解。

利用DESs对PLA降解,DESs所需原料成本低廉,制备简便,且可将DESs和生物降解相结合而获得更好的降解效果。但依然存在催化剂为液

体，分离回收比较困难的问题，和生物降解结合时，降解周期较长。

3 聚对苯二甲酸乙二醇酯的降解

聚对苯二甲酸乙二醇酯广泛应用于塑料薄膜和纤维行业[22]、电子电器、纺织和汽车工业、医学领域及食品包装工业等方面。由于人口增长和城市化，PET的需求相应增长，PET的废弃排放造成了严重的资源浪费，对PET废弃物进行有效回收利用已成为全球性问题。在PET的降解中，利用DESs为催化剂可以有效避免其他降解方式中成本高、能耗大和反应速度慢等缺点[23]，具有较大的应用前景。

2015年，Wang等[23]首次使用Urea和$ZnCl_2$为原料，制备了4Urea-$ZnCl_2$，将其用于PET的乙二醇解得到产物对苯二甲酸二乙二醇酯(BHET)，获得较佳实验条件：催化剂与PET质量比为0.05:1，m(EG):m(PET)=4:1，170 ℃反应0.5 h，PET转化率100%，BHET收率83%。采用FT-IR、NMR和气相色谱-质谱(GC-MS)等技术和DFT计算对反应机理进行了推测，提出其高催化活性是由于4Urea-$ZnCl_2$与EG之间形成的氢键和配位键的协同催化作用。

2016年，王国振等[24]合成了一系列基于ChCl的DESs，制备了ChCl/Urea、ChCl/$ZnCl_2$和ChCl/醋酸锌($ZnAc_2$)，以其为催化剂对PET进行乙二醇解，并对所得粗产品进行了IR分析和熔点测定。筛选出较优催化剂为ChCl-2$ZnAc_2$，当催化剂与PET质量比为0.01:1，乙二醇与PET质量比为5:1，180 ℃反应2.5 h时，PET的转化率可达100%，产物BHET的选择性达86.8%。与4Urea-$ZnCl_2$相比，虽然降低了催化剂的使用量，但反应温度升高了10 ℃，反应时间延长了2 h。

2019年，Liu等[25]以1,3-二甲基脲(1,3-DMU)和$Zn(OAc)_2$为原料制备了1,3-DMU/$Zn(OAc)_2$，用于PET的乙二醇解得到产物BHET。获得较佳反应条件：1,3-DMU/$Zn(OAc)_2$和PET的质量比为0.05:1，m(EG):m(PET)=4:1，190 ℃反应20 min，PET转化率可达100%，BHET收率为82%。1,3-DMU/$Zn(OAc)_2$可有效循环5次。采用^{1}H-NMR、电喷雾质谱法(ESI-MS)、TGA和DSC等技术对反应机理进行了研究。结果表明，1,3-DMU/$Zn(OAc)_2$优异的催化活性归因于$Zn(OAc)_2$与1,3-DMU之间的酸碱协同作用。动力学研究表明，该反应符合收缩核模型，表观活化能为148.89 kJ/mol。

2021年，Wang等[26]以ZIF-8为载体，乙酰胺和$ZnCl_2$为原料制备了固体催化剂乙酰胺-$ZnCl_2$@ZIF-8复合材料，并首次将其应用于PET的乙二醇解。实验发现，PET和EG质量比为1:5，乙酰胺-$ZnCl_2$@ZIF-8和PET质量比为1:250，195 ℃反应25 min，PET转化率100%，BHET收率83.2%。乙酰胺-$ZnCl_2$@ZIF-8循环使用6次，其催化活性损失可忽略不计。采用XRD，FT-IR，SEM和TGA等技术对催化剂进行表征，结果表明，Zn^{2+}和乙酰胺的—NH_2之间的协同作用有助于PET的降解。

2021年，陈希胜等[27]利用双咪唑离子液体可提供双倍氢键供体，且具有高热稳定性的特点，以N-甲基咪唑、乙腈和$Zn(OAc)_2$为原料，制备了低共熔溶剂$[C_2(Mim)_2][OAc]_2$-2$Zn(OAc)_2$，并将其用于PET的乙二醇解，得到较优反应条件：催化剂与PET质量比为0.05:1，n(EG):n(PET)=4:1,190 ℃反应70 min，PET转化率100%，BHET产率可达85.2%。采用FT-IR、NMR、TGA、SEM和原位红外检测等对PET的降解过程进行推测，提出催化剂中的氢键和OAc^-与EG之间的氢键的多位点协同作用提升了低共熔溶剂的催化活性。

2022年，Zhu等[28]设计了一种以改性的氮杂环有机碱为配体的新型DESs，以1,5,7-三氮杂环[4.4.0]十二-5-烯(TBD)、乙酸(HOAc)和醋酸锌为原料制备了HTBD-OAc-$Zn(OAc)_2$，将其用于PET的乙二醇解回收产物BHET。实验发现，在190 ℃反应40 min，PET转化率达到100%，BHET收率达到88.5%。采用FT-IR，NMR，TGA，GPC，DSC等表征技术和DFT计算对反应机理进行探讨，发现HTBD配体在PET的乙二醇解反应中起着至关重要的作用。动力学研究表明，该反应符合一级动力学模型，活化能为131.31 kJ/mol。

2019年，Zhou等[29]使用异辛醇(2-EH)为溶剂醇解PET，以ChCl和$ZnAc_2$为原料，制备了ChCl-$ZnAc_2$用于PET的异辛醇解得到产物对苯

二甲酸二辛酯(DOTP)。在 n(2-EH):n(PET)=5:1，m(ChCl-$ZnAc_2$):m(PET)=1:20，180 ℃反应1 h，PET转化率为100%，DOTP收率达84.7%。采用FT-IR，^{1}H-NMR，TGA，SEM和DSC等表征技术和DFT计算对反应机理进行研究，推测2-EH与ChCl-$ZnAc_2$之间形成的氢键在PET降解过程中发挥了关键作用，其协同效应可以极大地提高DESs的催化活性。动力学研究表明，PET异辛醇解反应为一级反应，活化能为95.05 kJ/mol。

4　其他聚酯类材料的降解

聚氨酯(PU)可应用于床垫、汽车座椅、运动鞋、田径跑道、电子产品和船舶等，在过去的几十年里，越来越多的PU废物被填埋处理[30]。因此，对PU废弃物的有效回收已成为环境保护和资源节约亟需解决的问题[31]。2020年，Zhang等[31]以ChCl和Urea为原料，制备了ChCl-2Urea并将其应用于PU的可控降解得到产物聚碳酸酯二醇(PCDL)，当m(ChCl-2Urea):m(PU)=10:1，170 ℃反应8 h，PU转化率100%，PCDL收率达到57.4%，ChCl-2Urea循环8次后，PU降解率和PCDL产率基本保持不变。将FT-IR、NMR和基质辅助激光分析电离时间飞行质谱仪(MALDI-TOF-MS)等方法结合对PU的可控降解进行研究，发现通过调节反应条件，可以实现体系中氨基甲酸酯和尿素键的选择性裂解，且对碳酸盐键的破坏很小，推测ChCl和Urea的协同作用在很大程度上激活了氨基甲酸酯键，导致氨基甲酸酯键断裂的活化能降低，从而控制了PU的降解。

聚己二酸丁二酸丁二醇酯-对苯二甲酸二甲酸酯(PBAT)由己二酸、1,4-丁二醇和对苯二甲酸二甲酯共聚而成[32]，可100%生物降解，广泛应用于包装材料、卫生用品、生物医学、工业堆肥等多个领域[33]，在2022年全球市场生产的113万吨生物可降解塑料中，PBAT约占9%，是继PLA之后产量第二大的生物可降解塑料[34]。2023年，Meng等[35]设计了PBAT/淀粉共混体系，将制备的低共熔溶剂ChCl-2Gly用于PBAT的降解。分别将PBAT、PBAT/淀粉膜和PBAT/淀粉/ChCl-2Gly膜在食物残渣混合物中埋藏90 d后，实验发现，与另外2组对照，添加ChCl-2Gly的共混体系中PBTA重均分子量(M_w)降解速度快约50%，样品也更加透明，PBAT与淀粉的相容性也得到改善，使得添加ChCl-2Gly的共混薄膜的规模化生产和利用成为可能。

聚2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(PEF)作为一种生物基聚合物，与PET相比，具有良好的力学性能、热稳定性及阻隔性能[36]。目前PEF被公认为是替代PET的最佳可再生候选材料，已成功应用于包装容器、薄膜或纤维等材料，预计PEF产品即将出现在日常生活中[37]。2022年，Agostinho等[38]受PET乙二醇解的启示，制备了4Urea-$ZnAc_2$用于PEF的乙二醇解得到单体2,5-呋喃二甲酸乙二醇酯(BHEFDC)，又以BHEFDC和乙二醇为原料，聚合得到高纯度的聚合物rPEF，收率高达91%。此实验在4Urea-$ZnAc_2$作用下首次实现了PEF的开环-聚合的闭合循环，该反应条件温和，醇解-聚合过程中无需移除4Urea-$ZnAc_2$及分离回收单体，节约了能源和成本，有望扩展到其他聚酯。

除将DESs应用于聚酯类材料的降解外，也可将其用于聚合反应。2021年，Wang等[39]通过调节氢键供体的碱度，以[EminOH]Cl-2EG为催化剂，将异山梨酯(ISO)和碳酸二苯酯(DPC)聚合得到高分子量的聚(异山梨醇)碳酸酯(PIC)，而采用接近中性的[EminOH]Cl-2EG制备的PIC的相对分子质量最高，可达1.02×10^5。并制备[EminOH]Cl-2TEOA用于PIC的酚解，PIC的降解率达到100%。采用FT-IR、^{1}H-NMR、TGA、高效液相色谱(HPLC)、GPC、紫外检测(UV)等表征技术和DFT对PIC合成和降解机理进行探讨，提出催化剂对DPC具有活化作用以及DPC与[EminOH]Cl-2EG之间存在静电相互作用。在PIC的酚解过程中，随着DESs的pH增加，PIC的降解转化率逐渐增加。

5　结语

高分子聚酯类材料具有优异的性能和巨大的市场份额[40]，因此，回收利用废聚酯类材料对于环保和资源利用具有重大意义。目前仍以物理回收为主，但此法回收利用程度有限，而化学回收可有效提高资源利用率。低共熔溶剂作为一种新型的绿色反应介质，在聚酯材料尤其是PC，PLA和

PET等的化学降解中表现出优异的性能。与传统催化剂相比，低共熔溶剂在缓和反应条件、提高原料转化率、减少副反应和循环回用等方面效果显著，解决了传统催化剂不能解决的问题。但DESs作为催化剂用于废聚酯类材料的解聚仍存在分离困难，不易回收的问题。另外，所报道的文献中DESs氢键受体原料多为氯化胆碱，易在强碱和高温条件下发生霍夫曼消除生成副产物，而醋酸锌则会在高温条件下发生分解，导致产物收率较低。未来，可以通过调整氢键供体、受体的种类，制备具有高稳定性、高活性、成本低廉、与产物易分离且可重复利用的新型功能化低共熔溶剂，从而实现废旧高聚物材料资源的回收利用。

参考文献：

[1] 梁建豪. 典型聚酯化合物高值化降解利用研究[D]. 东莞: 东莞理工学院, 2023.
Liang J H. Value- added degradation of typical polyesters[D]. Dongguan: Dongguan University of Technology, 2023.

[2] Macarthur E. Beyond plastic waste[J]. Science, 2017, 358: 843-843.

[3] Kim H J, Hillmyer M A, Ellison C J. Enhanced polyester degradation through transesterification with salicylates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2021, 143: 15784-15790.

[4] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made[J]. Science Advances, 2017, 3: e1700782.

[5] Jung J H, Ree M, Kim H. Acid- and base-catalyzed hydrolyses of aliphatic polycarbonates and polyesters[J]. Catalysis Today, 2006, 115: 283-287.

[6] 胡为阅. 聚碳酸酯材料在低共熔溶剂中化学解聚反应研究[D]. 青岛:青岛科技大学, 2019.
Hu W Y. Study on chemical depolymerization of polycarbonate materials in deep eutectic solvents[D]. Qingdao: Qingdao University of Science and Technology, 2019.

[7] Prabhune A, Dey R. Green and sustainable solvents of the future: deep eutectic solvents[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 379:121676.

[8] Jablonský M, Škulcová A, Šima J. Use of deep eutectic solvents in polymer chemistry-a review[J]. Molecules, 2019, 24: 3978.

[9] Wei L P, Zhang W L, Yang J L, *et al*. The application of deep eutectic solvents systems based on choline chloride in the preparation of biodegradable food packaging films[J]. Trends in Food Science & Technology, 2023, 139: 104124.

[10] Chen X R, Cheng L L, Gu J, *et al*. Chemical recycling of plastic wastes via homogeneous catalysis: a review[J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 479: 147853.

[11] Antonakou E V, Achilias D S. Recent advances in polycarbonate recycling: a review of degradation methods and their mechanisms [J]. Waste and Biomass Valorization, 2013, 4: 9-21.

[12] Kausar A. A review of filled and pristine polycarbonate blends and their applications[J]. Journal of Plastic Film & Sheeting, 2018, 34: 60-97.

[13] Kim J G. Chemical recycling of poly(bisphenol A carbonate)[J]. Polymer Chemistry, 2020, 11: 4830-4849.

[14] Song X Y, Hu W Y, Huang W W, *et al*. Methanolysis of polycarbonate into valuable product bisphenol A using choline chloride-based deep eutectic solvents as highly active catalysts[J]. Chemical Engineering Journal, 2020, 388: 124324.

[15] Huang W W, Wang H, Hu W Y, *et al*. Degradation of polycarbonate to produce bisphenol A catalyzed by imidazolium- based DESs under metal-and solvent-free conditions[J]. RSC Advances, 2021, 11: 1595-1604.

[16] Qi X, Ren Y W, Wang X Z. New advances in the biodegradation of poly(lactic) acid[J]. International Biodeterioration & Biodegradation, 2017, 117: 215-223.

[17] 朱晓旭, 刘福胜, 宋修艳. 聚乳酸材料的化学解聚研究进展[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(9): 176-181.
Zhu X X, Liu F S, Song X Y. Progress in chemical depolymerization of polylactic acid materials[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(9): 176-181.

[18] Zhu X X, Wang H, Liu B P, *et al*. Chemical recycling of polylactic acid to methyl lactate catalyzed by choline chloride/$ZnCl_2$ deep eutectic solvents[J]. Polymer Degradation and Stability, 2024, 219: 110625.

[19] Delamarche E, Mattlet A, Livi S, *et al*. Tailoring biodegradability of poly(butylene succinate)/poly(lactic acid) blends with a deep eutectic solvent[J]. Frontiers in Materials, 2020, 7. DOI:10.3389/fmats.2020.00007.

[20] Yagi H, Ninomiya F, Funabashi M, *et al*. Anaerobic biodegradation tests of poly(lactic acid) under mesophilic and thermophilic conditions using a new evaluation system for methane fermentation in anaerobic sludge[J]. International Journal of Molecular

Sciences, 2009, 10: 3824-3835.

[21] Krainara S, Mistry A N, Malee C, *et al*. Development of a plastic waste treatment process by combining deep eutectic solvent (DES) pretreatment and bioaugmentation with a plastic-degrading bacterial consortium[J]. Journal of Hazardous Materials, 2023, 460: 132507.

[22] Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, *et al*. A bacterium that degrades and assimilates poly(ethylene terephthalate) [J]. Science, 2016, 351: 1196-1199.

[23] Wang Q, Yao X Q, Geng Y R, *et al*. Deep eutectic solvents as highly active catalysts for the fast and mild glycolysis of poly (ethylene terephthalate) (PET) [J]. Green Chemistry, 2015, 17: 2473-2479.

[24] 王国振, 赵秀峰, 张立忠. 胆碱类低共熔溶剂催化剂对PET的降解研究[J]. 广东化工, 2016, 43(9): 67-68.
Wang G Z, Zhao X F, Zhang L Z. The research of choline-based deep eutectic solvents on glycolysis of polyethylene terephthalate (PET)[J]. Guangdong Chemical Industry, 2016, 43(9): 67-68.

[25] Liu B, Fu W, Lu X, *et al*. Lewis acid-base synergistic catalysis for polyethylene terephthalate degradation by 1,3-dimethylurea/$Zn(OAc)_2$ deep eutectic solvent[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2019, 7: 3292-3300.

[26] Wang R, Wang T L, Yu G R. A new class of catalysts for the glycolysis of PET: deep eutectic solvent@ZIF-8 composite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2021, 183: 109463.

[27] 陈希胜, 徐俊丽, 吕兴梅, 等. 双咪唑阳离子乙酸锌低共熔溶剂催化醇解PET[J]. 中国科学:化学, 2022, 52(5): 768-778.
Chen X S, Xu J L, Lü X M, *et al*. Alcoholysis of PET catalyzed by bimidazolium cationic zinc acetate deep eutectic solvent[J]. Scientia Sinica: Chimica, 2022, 52(5): 768-778.

[28] Zhu C, Fan C, Hao Z, *et al*. Molecular mechanism of waste polyethylene terephthalate recycling by the 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0] decium acetate/ zinc acetate deep eutectic solvent: the crucial role of 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0]decium cation[J]. Applied Catalysis A: General, 2022, 641: 118681.

[29] Zhou L, Lu X M, Ju Z Y, *et al*. Alcoholysis of polyethylene terephthalate to produce dioctyl terephthalate using choline chloride-based deep eutectic solvents as efficient catalysts[J]. Green Chemistry, 2019, 21: 897-906.

[30] Simón D, Borreguero A M, Lucas A D, *et al*. Recycling of polyurethanes from laboratory to industry, a journey towards the sustainability[J]. Waste Management, 2018, 76: 147-171.

[31] Zhang H, Cui X J, Wang H L, *et al*. Degradation of polycarbonate-based polyurethane via selective cleavage of carbamate and urea bonds[J]. Polymer Degradation and Stability, 2020, 181: 109342.

[32] Larrañaga A, Lizundia E. A review on the thermomechanical properties and biodegradation behaviour of polyesters[J]. European Polymer Journal, 2019, 121: 109296.

[33] Ferreira F V, Cividanes L S, Gouveia R F, *et al*. An overview on properties and applications of poly(butylene adipate-co-terephthalate)-PBAT based composites[J]. Polymer Engineering and Science, 2019, 59: E7-E15.

[34] Poulsen J S, Trueba-Santiso A, Lema J M, *et al*. Assessing labelled carbon assimilation from poly butylene adipate-co-terephthalate (PBAT) monomers during thermophilic anaerobic digestion[J]. Bioresource Technology, 2023, 385: 129430.

[35] Meng D, Zhu G, Sun J, *et al*. Study on the biodegradation of polybutylene adipate-co-terephthalate/starch film containing deep eutectic solvent[J]. Journal of Environmental Management, 2023, 332: 117419.

[36] Araujo C F, Nolasco M M, Ribeiro-Claro P J A, *et al*. Inside PEF: chain conformation and dynamics in crystalline and amorphous domains[J]. Macromolecules, 2018, 51: 3515-3526.

[37] Sousa A F, Patrício R, Terzopoulou Z, *et al*. Recommendations for replacing PET on packaging, fiber, and film materials with biobased counterparts[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 8795-8820.

[38] Agostinho B, Silvestre A J D, Sousa A F. From PEF to rPEF: disclosing the potential of deep eutectic solvents in continuous de-/re-polymerization recycling of biobased polyesters[J]. Green Chemistry, 2022, 24: 3115-3119.

[39] Wang W W, Yang Z F, Zhang Y Q, *et al*. A paradigm for the efficient synthesis of bio-based polycarbonate with deep eutectic solvents as catalysts by inhibiting the degradation of molecular chains[J]. Green Chemistry, 2021, 23: 4134-4143.

[40] Weng Y J, Hong C B, Zhang Y L, *et al*. Catalytic depolymerization of polyester plastics toward closed-loop recycling and upcycling [J]. Green Chemistry, 2023, 26: 571-592.

Progress in Research of Chemical Depolymerization of Polyester Materials Based on Deep Eutectic Solvents

Huimin Zhao[1], Xiaoxu Zhu[1], Fusheng Liu[2], Xiuyan Song[1]

(*1.State Key Laboratory Base of Eco-Chemical Engineering, College of Chemistry and Molecular Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China; 2. College of Chemical Engineering, Qingdao University of Science and Technology, Qingdao 266042, China*)

ABSTRACT: Polyester materials have brought great convenience to modern life, while also generated a large amount of waste plastic waste. The degradation cycle in the natural environment is not only long, but also the stacking or landfill of waste occupies space and pollutes the environment. Moreover, the degradation products of carbon dioxide and water cannot be directly recycled, which is also a huge waste of resources. Therefore, it is of great significance to search for low-cost, green and environmentally friendly catalysts for the degradation of waste polyester materials and recovery of corresponding monomers or chemical products. Deep eutectic solvents (DESs), as a new type of environmentally friendly and atomic economical reaction medium, are widely used in the depolymerization reaction of waste polyester materials due to their advantages such as low cost, simple preparation and biodegradability. In this paper, the research status was reviewed about the degradation and recovery of polyester materials using DESs at home and abroad, including polycarbonate (PC), polylactic acid (PLA) and polyethylene terephthalate (PET), and the development of depolymerization of polyester materials using DESs as catalyst was also prospected in the future.

Keywords: deep eutectic solvent; polycarbonate; polylactic acid; polyethylene terephthalate; depolymerization