



聚酯化学回收再利用及其工业化研究进展

宋昊龙^{1,2}, 胡晨阳¹, 孙志强¹, 庞烜^{1,2*}

1. 中国科学院长春应用化学研究所, 高分子科学与技术全国重点实验室, 长春 130022

2. 中国科学技术大学应用化学与工程学院, 合肥 230026

*通讯作者, E-mail: xpang@ciac.ac.cn

收稿日期: 2025-10-16; 接受日期: 2025-12-04; 网络版发表日期: 2026-02-27

吉林省自然科学基金国家重点实验室重大专项(编号: SKL202302035)和国家重点研发计划(编号: 2021YFA1501703)资助项目

摘要 塑料的使用极大地促进了人类社会的发展, 全世界每年都会产生数量惊人的废弃塑料. 聚酯塑料是其中一种重要的塑料, 被广泛应用于众多领域. 本文首先论述了聚酯的结构参数对降解过程的影响. 其次, 由于催化剂在聚酯塑料降解过程中往往起到重要作用, 本文以聚酯降解中的醇解、氨解、水解、光解使用的催化剂为例, 讨论了均相催化剂和非均相催化剂两大类催化剂的优缺点, 阐述了新型降解技术及其催化剂的优势和存在的问题. 随后, 本文简要介绍了聚酯和酯基类聚烯烃的无催化剂降解. 此外, 本文以聚乙醇酸(PGA)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚碳酸酯(PC)塑料为例展示了废弃聚酯塑料改造再利用并阐述了当前聚酯化学回收工业化的进展. 最后, 对该领域存在的挑战和未来发展的方向进行了评述.

关键词 聚酯塑料, 塑料回收, 循环经济

1 引言

塑料是一种由合成树脂作为主要成分, 并含有助剂的材料. 常见的塑料有聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)和聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)等, 被广泛应用于工程、食品包装、汽车电容器等众多领域^[1-3], 极大地促进了人类社会的发展. 2024年由Plastics Europe发布的《Plastics—the fast Facts 2024》指出, 2023年世界塑料产量已达到4.138亿吨. 然而, 常用的塑料是不可自然降解的, 而塑料本身会污染水源、空气等, 因此需要对废弃塑料进行回收处理. 目前世界上对大规模废弃塑料的处理主要采取填埋法和焚烧法两种方式^[4]. 填埋法会使塑料经过一系列化学过程, 最终被碎片化为

大塑料、微塑料和纳米塑料. 微塑料和纳米塑料容易通过土壤进入地下水中, 从而污染水源^[5]. 除此之外, 塑料颗粒会吸附有害污染物, 从而使土壤的化学成分改变, 进而影响土壤湿度, 致使土壤干燥^[5], 对环境造成极大伤害.

焚烧法会对空气造成不可逆的污染. 塑料燃烧会产生1,3,5-三苯基苯(TPB), 研究人员在孟加拉国进行塑料燃烧实验时发现, 塑料燃烧产生的TPB会加剧大气中的颗粒物的含量, 从而造成大气污染. 据科研人员估计, 印度德里的大气颗粒物有13.4%来源于塑料燃烧^[6]. 其次, 研究人员报道了焚烧以废弃塑料为主要成分的城市固体废物1 t会产生0.2~0.33 t的二氧化碳, 从而加剧温室效应^[7], 因此人们迫切需要新方式对塑

引用格式: Song H, Hu C, Sun Z, Pang X. Research progress on polyester chemical recycling and industrialization. *Sci Sin Chim*, 2026, 56: 732–754, doi: 10.1360/SSC-2025-0272

料进行回收.

中国是全世界最大的塑料生产国, 2022年中国的塑料生产总量占到了世界生产总量的32%^[8]. 与此同时, 中国还是一个塑料回收大国, 2025年由中国物资再生协会发布的《中国再生资源回收行业发展报告(2025)》指出, 2024年中国对废弃塑料的回收达到了1950万吨, 回收额达到了1030亿元. 为此, 对废弃塑料的回收的处理应当予以重视.

聚酯是一种含有 $-\text{COO}-$ 结构单元的高分子聚合物, 由多元醇和多元酸聚合而成, 主要用于食品包装、建筑以及纺织工程领域^[9,10], 是一种重要的工程塑料. 聚酯的化学回收是当前的一种热点回收方式. 然而, 对于不同的聚酯原料需要进行辨别其是否能够进行化学回收, 这需要在化学回收中进行聚酯原料选择. 并且不同的聚酯原料往往具有不同的特征参数, 这些特征参数会对聚酯的化学回收再利用产生影响.

聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)是当前广泛应用的一类聚酯, 然而传统的石油基PET结构稳定, 耐用性强, 从而导致其难以降解, 对环境和社会造成重大危害^[11]. 更严重的是, 目前生产的大部分聚酯塑料都是石油基PET^[12], 这进一步加剧了白色污染. 生物基可降解塑料一方面可以减少塑料对环境的污染, 另一方面可以通过降解得到小分子从而对塑料进行回收, 实现再次利用, 逐渐成为了新的行业热点. 这使得生物基可降解聚酯塑料的发展受到了科研人员的重视和追捧. 人们开始使用生物基可降解塑料来替代石油基PET的使用.

生物基PET、聚乳酸(PLA)、聚乙醇酸(PGA)、聚碳酸酯(PC)是具有代表性的四种生物基可降解聚酯塑料. 其中, 生物基PET是其中蓬勃发展的一种塑料, 它有利于减轻环境污染且减少温室气体的排放^[12], 被广泛用于汽车零部件、建筑等领域^[13]. 除此之外, PLA也受到了广泛的关注. PLA的原料乳酸来源于玉米等生物质资源^[14], 本身无毒无害. 制备PLA通常使用乳酸直接缩合聚合法和丙交酯开环聚合法, 其中丙交酯开环聚合法能够获得较高分子量的PLA, 是合成PLA的主流方法^[15]. 更进一步说, PLA具有良好的生物相容性, 在人体内的降解产物可以通过三羧酸循环并排出人体^[16], 可以被应用于生物医学和食品包装领域^[17,18].

值得一提的是, PGA近些年来由于其优异的机械

性能和可降解性能而受到人们的重视. PGA是当前降解速度最快的聚合物之一^[19], 由于其优异的生物相容性, PGA被广泛应用于生物医学领域^[20]. PC是一种热稳定性好、重量轻的高性能的工程塑料^[21], 被广泛用于电子产品、消防领域^[22,23], 同时也有一定的生物降解性能.

聚烯烃是日常生活中另一种数量庞大的塑料, 被广泛应用于各个领域. 然而, 对聚烯烃的回收难度大于对聚酯的回收难度, 使聚烯烃的回收成为了研究热点, 科研人员采取了一种断点策略来降解聚烯烃.

由于全球的聚酯塑料垃圾数量众多, 对聚酯塑料的工业化研究也迫在眉睫. 目前, 世界上许多化工企业都开展了对聚酯塑料的回收再利用研究, 并在一定程度上取得了进展.

本文首先论述了在化学回收中选择聚酯原料的标准和聚酯原料的特征参数对聚酯化学回收的影响. 其次, 围绕均相催化剂和传统非均相催化剂以及新型非均相催化剂的特点进行综述, 并比较不同催化剂的优势和劣势. 随后对聚酯原料和酯基类聚烯烃的无催化剂降解进行论述. 同时简单介绍了PGA、PET、PC的改造利用和聚酯的工业化进展. 最后对这些领域的现状进行讨论并进行总结与展望, 以期对废弃聚酯塑料回收提供一些思路.

2 聚酯原料对化学回收的影响

聚酯可以通过化学方式和机械方式实现回收和再利用. 不同的是, 机械回收通常只能用于污染小、容易处理的废弃聚酯塑料, 而化学回收能够对污染大、结构多样的混合聚酯塑料实现回收, 更具现实意义, 因此, 化学回收是未来的热点研究方向.

2.1 化学回收中的废弃聚酯原料选择

在原料选择上, 化学回收主要面向难以直接回收利用的废弃聚酯塑料, 如被严重污染的聚酯塑料以及含有其他聚合物杂质的聚酯塑料. 此外, 海洋中的废弃聚酯塑料由于长时间受到海水环境的侵蚀, 难以通过机械回收进行再利用, 如海洋中的废弃PET瓶. 因此, 化学回收成为了回收海洋中的废弃塑料的理想方式. 废弃聚酯纺织物主要由PET和其他纤维混合而成, 机械回收会使废弃聚酯纺织物的质量下降^[24], 进而限

制了聚酯纺织物的循环利用。而化学回收能够使废弃聚酯纺织物重新变成单体并重新生产出高质量的纤维, 进而实现聚酯纺织物的循环利用^[25]。尽管化学回收能够将复杂聚合物降解从而生成其对应的单体, 但它仍面临严峻的挑战。例如, 含有大量聚氯乙烯(PVC)的混合聚酯塑料的化学回收带来了严重的环境问题和工艺流程问题。这主要是因为PVC的降解温度通常低于PET等聚酯塑料的降解温度, 在PET降解过程中, PVC会迅速分解产生HCl气体, 从而污染环境。更严重的是, HCl气体会与金属催化剂进行反应, 从而使催化剂失活, 进而影响单体的回收率。

2.2 聚酯特征参数对化学转化的影响

化学回收中的各种特征参数会影响聚酯回收和再利用的效果, 如聚酯的纯度、分子量、取代基、凝聚态结构和产品形态。

2.2.1 纯度对化学转化的影响

在聚酯塑料回收过程中, 聚酯的纯度会对回收产品的性能产生影响。当聚酯含有杂质时, 可能会使反应过程中的催化剂中毒, 引发副反应, 提高后续分离纯化的难度。通常来说, 高纯度的聚酯塑料可以通过一系列反应重新实现高价值利用, 而低纯度聚酯塑料往往只能降级使用。然而, 在实际过程中, 聚酯塑料中的杂质也可以提升产品的性能。Ramadi等^[26]使用硫酸将不同含量的PET、PP、PE混合塑料通过氧化水热处理得到了亲水和疏水的碳量子点和对苯二甲酸(TPA), 并对碳点的光致发光(PL)强度进行测试(图1)。

通过测试发现当废弃塑料为纯PET时, PL强度最高。当PET含量逐渐下降时, PL强度逐渐下降。此外, 通过测试发现, PET中含有的有机污染物能够进一步加强碳点的PL强度(图1)。通常来说, PL强度越高, 产品的发光效率越高。这说明有机污染物在产品的PL性能上起到了正面作用。

2.2.2 分子量对化学转化的影响

聚酯分子量在化学回收时会直接影响聚酯的解聚速率, 这主要是因为当聚酯分子量较低时, 聚酯分子量的链端较多, 引起解聚起始位点较多, 从而加快解聚速率。Bikiaris等^[27]合成了不同分子量的聚琥珀酸乙二醇酯(PESu), 并对其热降解机理进行研究。通过热重(TG)测试发现, 低分子量和高分子量的PESu在质量损失达到80%前的活化能和反应速率较为相似, 不同的是, 在质量损失高于80%之后, 低分子量PESu的活化能为 242 KJ mol^{-1} , 而高分子量PESu的活化能为 290 KJ mol^{-1} , 因此在质量损失高于80%之后, 低分子量PESu的热降解速率更快。这说明分子量会对聚酯热降解过程中的动力学过程产生影响。提示科研人员可以在回收中将高分子量的聚酯塑料先通过热解或其他方式将高分子量聚酯塑料转变为低分子量聚酯塑料, 从而加快反应速率。

2.2.3 取代基对化学转化的影响

取代基也会对聚酯塑料的降解起到一定的影响。为了研究这种影响, Fahnhorst等^[28]从4-羧甲基戊内酯(CMVL)出发合成了一种聚合单取代戊内酯, 通过将

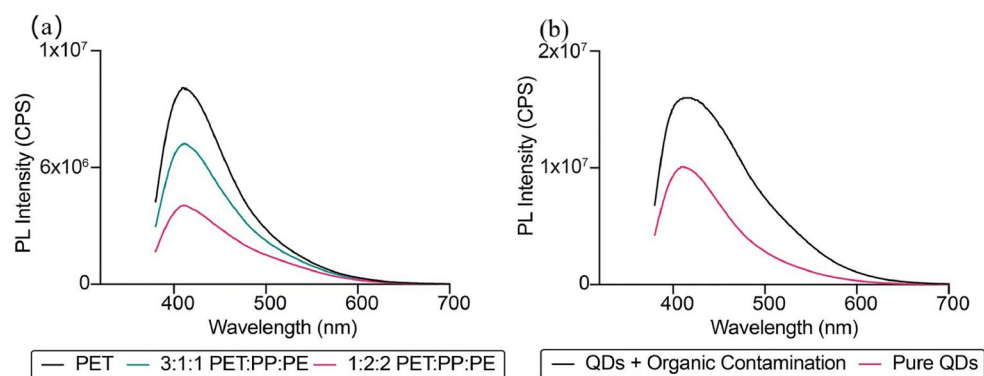


图1 (网络版彩图) (a) 纯PET与混合塑料的碳点PL强度测试; (b) 纯PET与有机污染的PET的碳点PL强度测试^[26]

Figure 1 (Color online) (a) Carbon dots PL intensity test of pure PET and mixed plastics; (b) carbon dots PL intensity test of pure PET and organically contaminated PET ^[26].

聚合单取代戊内酯进行解聚, 将聚合物与辛酸亚锡催化剂在150 °C、约0.05 torr (1 torr=133.322Pa)下进行反应, 得到了产率为87%的CMVL. 为了进一步探究取代基对戊内酯解聚的影响, 庞烜等^[29]通过丙烯酸甲酯与丙二酸酯和聚甲醛反应, 制备了一系列的 γ 位被偕二烷基取代的 δ -戊内酯, 后在磷酸二苯酯(DPP)的催化作用下得到了对应的聚合物, 随后研究了一系列聚合物的解聚, 发现只需要将对应的聚合物在含有DAA的氘代甲苯等惰性溶剂中在80 °C反应24 h后, 对应的聚合物就降解成对应的 γ 位被偕二烷基取代的 δ -戊内酯, 与Fahnhorst等^[28]的工作相比, 条件更加温和, 这说明取代基的增多有效加强了聚合物的可降解性. 同时, 取代基的不同位置也会影响聚合物的可降解性. Chen等^[30]将偕二甲基添加在 α 位上, 便可使偕二烷基在 α 位的聚戊内酯在二氯化锌催化下于150 °C反应1 h得到分离产率为99%的 α 位偕二甲基戊内酯.

2.2.4 凝聚态结构对化学转化的影响

结晶度是能够显著代表聚酯凝聚态结构对降解过程的影响因素之一, 特别是在聚酯塑料酶促降解过程中起到了重要的作用. 高结晶度的聚酯塑料分子链排列紧密规整, 使得化学试剂和酶难以进攻分子链上的酯键, 从而导致降解速率变慢且降解率下降. Beckham等^[31]研究了结晶度对PET生物降解过程的影响, 发现结晶率在7%~15%之间的PET降解率大约是结晶度在33%~35%的PET降解率的3倍, 这说明降解率随着聚酯原料结晶度的上升而下降. Meyer等^[32]也同样发现当PET结晶度大于20%时, 现有的PET生物降解酶的活性会受限甚至完全消失. 因此开发适用高结晶率的PET的生物降解酶或者降低聚酯原料的结晶度是当前的研究方向和热点.

2.2.5 产品形态对化学转化的影响

聚酯产品形态有塑料瓶、薄膜、纤维等众多形式, 不同的产品形态有不同的表面积和体积比. 一般情况下, 薄膜和纤维比表面积大, 更容易发生降解, 同时也更容易受到污染. 由于与反应物接触面积大, 使得解聚速率大. 而塑料瓶等形态接触面积小, 污染物主要集中在外部, 可以进行化学降解, 但是解聚速率往往较小. 除此之外, 不同产品形态由于不同的加工形式会拥有不同的性能, 聚酯纤维的强度和韧性往往较高,

而聚酯薄膜的透明程度和尺寸稳定性较强. 通常来说, 对于不同的废弃聚酯产品形态的相互化学转化需要复杂多步的化学反应, 这不利于化学转化产品形态方面长期稳定的发展. 尽管如此, 通过化学转化聚酯产品的形态也在一定程度上缓解了白色污染的问题. Wang等^[33]通过将PP加入进废弃聚酯织物纤维中, 通过一系列化学反应得到了PET/PP板材, 实现了废弃聚酯的化学循环, 但如何兼顾化学转化的效率和成本问题仍是一个难题.

3 聚酯转化为单体或小分子的催化剂研究

将聚合物解聚为单体或小分子是聚酯塑料回收中的一种重要方式, 在这一过程中, 主要是将聚合物通过化学方式解聚为单体从而进行回收, 其中解聚过程采用的催化剂会对回收效率起到重要作用^[34]. 因此, 对不同种类催化剂进行研究能够有效比较不同催化剂的优缺点, 从而选择与聚合物相匹配的催化剂进行回收. 目前常用的催化剂可分为均相催化剂和非均相催化剂两大类.

3.1 非均相催化剂

非均相催化剂又称多相催化剂, 是指在反应过程中与反应物不在同一相态的催化剂, 通常来说是固体催化剂和液体反应物的结合. 非均相催化剂具有易于分离、可循环利用的优势, 在聚酯塑料化学回收领域大放异彩, 并越来越受到研究人员的重视. 废弃聚酯塑料有多种降解方式, 在不同的降解方式中, 采用的催化剂是不完全相同的. 传统非均相催化剂包括金属氧化物、沸石分子筛以及CdS等催化剂, 这些催化剂的研究比较成熟, 目前研究方向主要是结构改性. 随着科学技术的发展, 新型电催化氧化技术中的纳米双功能催化剂和金属有机框架非均相催化剂也受到科研人员的认可, 逐渐成为了科研的热点方向. 不同的非均相催化剂有不同的优缺点(表1).

3.1.1 醇解过程非均相催化剂

聚酯的醇解过程是当前技术最成熟、最容易商业化的聚酯降解过程, 该过程通常采用ZnO等传统金属氧化物作为催化剂. 金属氧化物由于成本较低、热稳定性强的优势得到了广泛应用, 然而, 其活性位点少且

表 1 不同降解方式及对应非均相催化剂的优劣势

Table 1 Advantages and disadvantages of different degradation methods and heterogeneous catalysts

催化剂名称	催化剂对应的 聚酯降解方式	代表催化剂	是否为传 统催化剂	降解方式的 优势	降解方式的 劣势	催化剂优势	催化剂劣势
金属氧化物	醇解	糖醇解(ZnO/SiO ₂) 甲醇解(Fe/ZnO、 MgO/NaY、CO ₂)	是	研究成熟、容易 商业化	醇的纯度要求 高、成本高	成本低、 热稳定性强	容易积碳、反应 活性位点少、 容易积碳
金属氧化物	氨解	Ru/TiO ₂	是	可获得高价值 单体	对设备腐蚀大	较高催化活性	长期稳定性差、 机理研究少
沸石分子筛、 金属氧化物	水解	五号沸石分子筛 (ZSM-5)、Ni/ γ -Al ₂ O ₃	是	溶剂成本低廉、 可直接获得单体	条件苛刻、 反应速率小	活性位点分布均 匀、绿色环保	产物沉淀包裹催化 剂降低催化效率
含镉催化剂、 氮化碳负载的 Fe催化剂	光解	CdS、CdS/CdO、氮 化碳负载的Fe催化剂	是	条件温和、可 直接获得氢气 等小分子	塑料循环利 用价值低	可以直接利用 光能	镉为重金属元素， 毒性大
Co、Li、P纳米 双功能催化剂	电催化氧化	Co-Ni ₂ P/NF、CoNi _{0.25} P/NF	否	既获得氢气，又获 得单体小分子	无法对废弃聚酯 塑料改造利用	高效双功能催化 活性、导电性强	合成工艺复杂、 毒性大
金属有机框架 催化剂	醇解、氨解、 水解、光解	Zn-MOF74-NT、 UiO-66、MIL-140A	否	与醇解、氨解、 水解、光解相同	与醇解、氨解、 水解、光解相同	比表面积大、 可回收性强	成本高、难以 规模化生产

分布不均以及容易积碳的劣势限制了其进一步发展。

采用乙二醇(EG)作为溶剂的PET醇解过程又被称为糖醇解。Fu等^[35]通过将氧化锌纳米颗粒附着在固体二氧化硅表面，制备了氧化锌修饰的二氧化硅催化剂。将该催化剂用于PET糖醇解，PET的转化率达到100%，对苯二甲酸双(2-羟乙基)酯(BHET)的产率超过92.5%，表现出了优异的性能。他们认为氧化锌的加入会使二氧化硅表面形成数量众多、稳定性强的空位，这些空位活化了EG使其作为亲核试剂进攻PET的羰基碳，从而实现PET的糖醇解。

Srivastava等^[36]通过使用浸渍法、水热法、回流法三种方法合成了一系列ZnO-SiO₂的催化剂，通过PET糖醇解实验发现在回流条件下通过原位生长法合成的ZnO-SiO₂催化剂的解聚活性最高，在180 °C下反应1.5 h就可以使PET降解率达到99.5%，BHET产率可达94.6%。通过酸碱性质测试可知，这主要是回流法合成的催化剂表面酸性位点最多导致的。通过结构测试发现原位生长法使得二氧化硅表面掺入的ZnO纳米团簇的更分散且ZnO与SiO₂界面之间的协同作用增强，这些微观变化致使回流法合成的催化剂酸性最强，赋予了ZnO-SiO₂优异的催化性能。除此之外，采用原位生长法的催化剂循环使用5次后，PET降解率仍有95%，体现了原位生长法制备非均相催化剂的优异性。

醇解过程中使用甲醇作为溶剂对聚酯进行降解被称为甲醇解。Cao等^[34]设计了一种富氧空位的Fe/ZnO

纳米片催化剂对PET进行甲醇解回收，在160 °C下将PET与甲醇和催化剂反应1 h，得到了产率和纯度均超过99%的对苯二甲酸二甲酯(DMT)。除此之外，他们还提出了一种回收混合废弃聚酯(PET/PC颗粒)的解聚策略，即在120 °C下先将PC完全降解，降解完成后，再在160 °C下将PET降解，从而实现对混合废弃聚酯材料的选择性降解，扩大了应用面。在降解过程中，纳米催化剂上的氧空位有利于甲醇在催化剂表面的吸附以及促进氧气的解离和转移，从而降低反应所需的活化能，相比于块状ZnO催化剂，其拥有更强的催化活性。

除了ZnO催化剂，对于MgO催化剂的研究也不在少数。Lv等^[37]将MgO/NaY改性介孔催化剂用于PET甲醇解过程，在200 °C下反应0.5 h，在MgO负载量为21%的催化剂的催化作用下，有99%的PET转化并得到了91%的DMT。结构测试表明，随着MgO含量的增加，催化剂的比表面积和孔隙体积下降。尽管如此，所有不同含量的MgO催化剂的比表面积和孔隙体积相差不大，而MgO负载量为21%的催化剂孔径最大。此外，MgO负载量为21%的催化剂的碱性活性位点最多，碱性最强。正是这些原因，使其催化性能最好。更重要的是，使用这种催化剂的反应迅速，很大程度上增强了其应用能力。

对于聚酯塑料的非均相催化醇解，科研人员往往聚焦于固体催化剂，对于气体催化剂的研究非常少。然而，气体催化剂成本低、无需去除的优势使其在聚

酯非均相催化甲醇解中富含应用潜力。

CO_2 是一种成本低廉、无毒无害的常见气体。庞烜等^[38]设计了一种以 CO_2 为催化剂的聚酯和聚碳酸酯回收体系。通过将 1 MPa CO_2 加入 PLA 和甲醇的混合体系中, 再于 140 °C 下反应 8 h 后, PLA 完全降解为单一产物乳酸甲酯。随后通过理论计算, 提出了 CO_2 催化 PLA 甲醇解的合理机制(图2)。后续将该体系应用于 PET 颗粒和双酚 A 聚碳酸酯(BPA-PC)中, PET 颗粒与 CO_2 反应 6 h 后完全降解并得到了 DMT。在没有 CO_2 催化时, BPA-PC 在 140 °C 下反应 6 h 后转化率仅有 14%, 然而, 加入 CO_2 后, 相同条件下转化率提高到 89%。这些结果体现了 CO_2 作为催化剂的优越性, 一是能够提高转化率, 二是由于 CO_2 是气体, 反应结束后无需去除催化剂, 简化了实验操作。

3.1.2 氨解过程非均相催化剂

聚酯的氨解过程能够将聚酯塑料化学转化成酰胺类单体和乙二醇, PET 的氨解产物对苯二甲酰胺是一种合成医药、聚酰胺的重要中间体, 相比于醇解产物 BHET, 对苯二甲酰胺有更大的应用价值, 这体现了聚酯氨解的潜力。该过程通常采用 CaO 等传统碱性金属氧化物作为催化剂, 这些催化剂具有较高的催化活性的优势。尽管如此, 其在碱性环境中的长期稳定性差

和反应机理的研究少限制了其进一步发展。

负载型金属催化剂在聚酯降解过程中得到了广泛的研究。马丁等^[39]利用钨/二氧化钛催化剂进行 PLA 在氨水溶液中的降解, 首先得到了乳酰胺, 乳酰胺在溶液中转化成乳酸胺, 在钨的作用下脱氢转化成丙氨酸。在该过程中, 他们利用钨加快了乳酸脱氢的速率和丙氨酸的生成速率, 除此之外, 将乳酸脱出的氢气用来进行丙氨酸的转化, 最终将 PLA 转化为了丙氨酸, 收率达到 77%。后续催化剂经过八次循环使用, 性能没有变化, 仅在回收过程中质量有所下降, 最终丙氨酸的总选择性达到 94%, 纯度达到 95%。成功开发了一种 PLA 高值利用的途径, 并挖掘出钨催化剂的潜力。

此外, 目前对 PET 氨解过程研究得非常少, 主要集中在 PET 在催化剂作用下的氨解机理研究上, 这是因为氨解具有腐蚀性, 会腐蚀实验设备。Chen 等^[40]基于前人 PET 的氨解反应实验结果, 设计模拟了三种以钙离子作为催化剂的 PET 二聚体氨解过程反应路径(图3), 根据动力学分析结果, 他们得出了钙离子的加入降低了 PET 二聚体氨解的主要过程的反应能垒, 进而使反应更容易进行的结论。

3.1.3 水解过程非均相催化剂

聚酯的水解过程是最直接的解聚方法, 可以直接得到聚酯对应的单体。其优势在于可以溶剂成本低廉, 所得的产物 TPA 可以直接用于聚合反应, 无需转化。该过程通常采用传统沸石分子筛和金属氧化物等作为催化剂。然而, PET 塑料疏水, 导致水解反应速率慢。其次 TPA 不溶于水, 在反应过程中会沉淀并对催化剂进行包裹, 降低催化效率, 加大了催化剂回收难度, 这些因素都限制了水解过程非均相催化剂的发展。

ZSM-5 沸石催化剂是沸石分子筛中一种重要的催化剂。Cha 等^[41]将 ZSM-5 沸石作为微波辅助下的 PET 水解过程的催化剂, 通过改变 ZSM-5 沸石的硅铝比和反离子种类来控制路易斯酸位点浓度。通过实验发现, 采用硅铝比为 25、反离子为氢离子的 ZSM-5 催化剂具有最多的酸性位点数量。此外, 该催化剂的循环利用性能也非常优异。在连续循环重复使用 6 次后, 其基本骨架结构没有改变, 质量也未损失, TPA 产率保持在 90% 以上。这体现了 ZSM-5 沸石的可重复利用且易于回收的优越性。

Ni/ γ - Al_2O_3 催化剂是一种负载型金属催化剂, 在

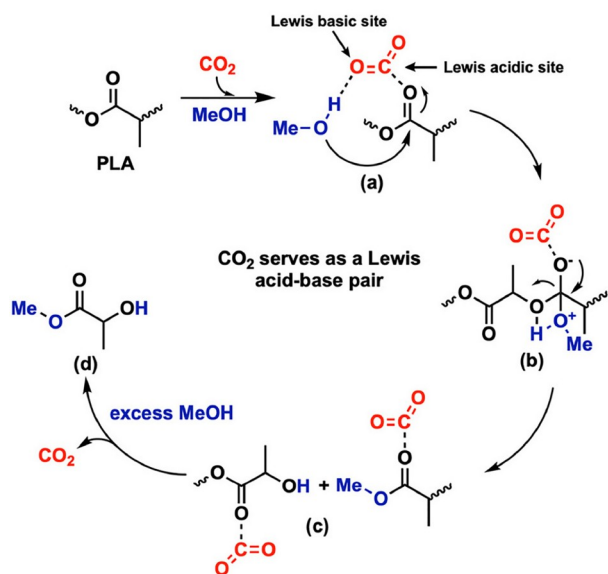


图2 (网络版彩图) CO_2 催化 PLA 甲醇解的可能机制^[38]

Figure 2 (Color online) A reasonable mechanism for CO_2 catalyzed methanolysis of PLA ^[38].

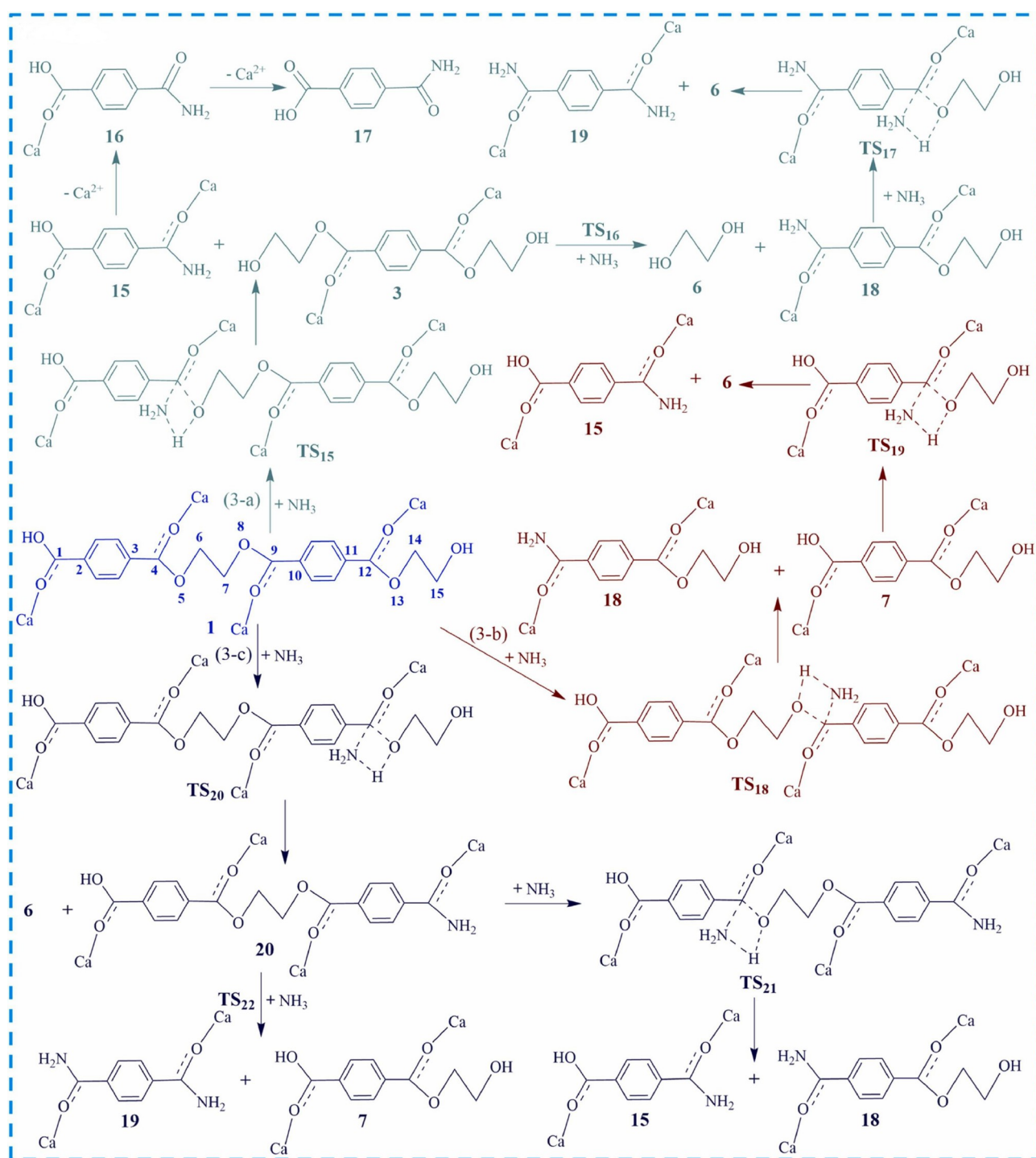


图3 (网络版彩图) PET二聚体氨解过程可能的反应路径^[40]

Figure 3 (Color online) Possible reaction pathways of PET dimer ammonolysis [40].

PET水解过程中可作为催化剂。Kanchanatip等^[42]利用Ni/ γ -Al₂O₃催化剂进行废弃PET水瓶的水解实验。通过

改变镍的负载量制备了一系列Ni/ γ -Al₂O₃催化剂, 并优化了实验条件。最终发现, 当镍负载的质量分数为

12.90%时, 在最优实验条件下TPA产率可达97.06%. 后续对12.90%镍负载的催化剂进行3次循环使用测试, 该催化剂表面出现沉碳且TPA产率下降, 他们选择将催化剂进行煅烧来去除表面的沉碳并将去除沉碳的催化剂再进行循环利用, 最终得到了90.23%的TPA.

3.1.4 光解过程非均相催化剂

当塑料受到在紫外线或者光的照射时, 聚合物分子可以吸收光子从而发生降解, 然而, 如果没有催化剂的作用, 这一时长将会达到数百年^[43]. 为此, 通过光催化剂降解塑料受到了科研人员的重视^[44-46], 光催化剂的使用加速了光解速度, 使直接利用光能成为可能, 绿色环保且前景广阔.

Du等^[47]设计了MoS₂作为尖端的CdS纳米棒光催化剂并将其运用在PLA和PET的降解上, 通过观察发现, PLA降解放出的最大H₂产量为6.68 mmol g⁻¹ h⁻¹, PET颗粒降解放出的平均H₂产量为3.90 mmol g⁻¹ h⁻¹, 为塑料光催化降解产生H₂提供了一种思路.

Uekert等^[48]设计了一种采用CdS/CdO光量子点作为催化剂将PLA进行光催化降解为小分子CO₂和H₂而PET、聚氨酯(PU)降解成了小分子CO₂、H₂和芳香族成分, 这两项工作没有使用贵金属而使用可见光, 降低了聚酯塑料降解成本. 尽管如此, 他们工作中的三种聚合物降解率均没有超过40%, 并且镉具有毒性.

为了解决这一问题, Lin等^[49]设计了一款多孔氮化碳负载的铁催化剂, 将这款催化剂用于PET降解, 让PET在160 °C下反应12 h后, PET降解率达到70%左右. 既提高了PET的降解率, 同时也没有使用镉等有毒金属元素, 体现了环保和绿色化学的理念.

3.1.5 新型电催化氧化技术非均相催化剂

电催化氧化技术是利用电化学技术使聚酯塑料进行降解或改造的新型热点技术. 由于其具有可控性强、绿色环保的优势, 受到了科研人员的广泛推崇. 电催化氧化既可以在阴极获得清洁能源氢气, 又可以在阳极氧化聚酯的单体从而获得目标产物, 备受科研人员的关注. 目前最常用的催化剂之一是含有Co、Ni、P三种元素的纳米双功能催化剂.

科研人员通过改变双功能催化剂中的钴元素含量来对催化剂性能进行优化. Li等^[50]使用钴与在镍泡沫上的氢氧化镍纳米片阵列反应, 随后对产物进行磷

化, 制备了一系列不同Co含量的纳米双功能催化剂(Co-Ni₂P/NF). 通过对Co含量为0.6的催化剂(Co_{0.6}-Ni₂P/NF)进行透射电子显微镜-能量色散X射线光谱(TEM-EDS)分析, 发现其Co、Ni、P均匀分散在纳米片中. 该催化剂在析氢反应中, 当其产生50 mA cm⁻²的电流密度, 仅需148 mV的较低电压. 此外, 通过计算该催化剂的双电层电容得知其在所有不同Co含量的催化剂中拥有最大的电化学活性表面积, 这主要是其粗糙表面和三维多孔纳米结构导致的. 因此 其拥有丰富的活性位点, 从而拥有优异的析氢反应的活性. 除此之外, 该催化剂在1.5 V电压下的析氧反应电流密度为46 mA cm⁻², 而PET水解物电氧化的电流密度达到183 mA cm⁻². 这一结果表明, 该催化剂在热力学上先发生EG电氧化反应. 更重要的是, 将该催化剂用于双电极电解槽中对废弃PET瓶进行电催化重整, 在1.43 V的较低电压下电流密度可达到10 mA cm⁻², 这极大地促进了废弃PET瓶的回收利用的进程.

同样地, 对双功能催化剂中的镍元素含量进行调整也可完成对催化性能优化的目标. Duan等^[51]开发了一种镍含量为0.25的改性磷化钴纳米催化剂(CoNi_{0.25}P/NF). 在EG氧化的反应中, 只需要1.8 V的电压就可达到500 mA cm⁻²的极高电流密度, 并且法拉第效率均大于80%, 甲酸盐的选择性大于90%. 将该体系运用于1 kg的真实PET废弃电催化降解中, 最终回收了70%的二甲酸钾. 上述结果体现了电催化氧化技术对聚酯塑料降解的优越性.

3.1.6 金属有机框架非均相催化剂

金属有机框架(MOF)催化剂是由金属离子和有机配体共同组成的多孔催化剂^[52]. 由于其含有有机配体, 相比于传统催化剂, 其比表面积通常更大, 有利于化学反应的进行. 此外, 其可设计调控活性位点的也不可忽略. 基于上述优点, MOF催化剂近些年来逐渐受到科研人员青睐, 成为了一类聚酯塑料降解的新型催化剂.

基于锌的金属有机框架催化剂得到了科研人员的广泛研究. Zhang等^[53]通过将非晶态的Zn-MOF74在水中溶解获得Zn-MOF74-NT, 后续将Zn-MOF74-NT进行热解得到了一种重建的金属有机框架催化剂(r-Zn-MOF74-NT), 将该催化剂运用于PET糖醇解, 在180 °C下反应1 h, 得到了产率高达92.4%的BHET. 值得注意的是, 该反应条件十分温和. 后续将该催化剂运用于

50 g的PET碎片中, 得到了91.5%的BHET. 他们认为, 该催化剂表面提供了丰富的缺陷位点使EG中的氢氧键活化, 从而进攻PET的酯键使PET降解. 除了在PET塑料中的优异表现, 该催化剂可以在160 °C下反应1 h后将PC糖醇解为产率超过98%的双酚A以及在160 °C下反应2 h后将PLA 甲醇解为产率超过95%的乳酸甲酯.

近年来, 由锆簇作为金属节点、对苯二甲酸作为配体的且具有面立方拓扑结构的基于锆的金属有机框架材料(UiO-66)因其极高的化学稳定性吸引了科研人员的眼光, 成为了聚酯降解中的热点材料. PET氢解是目前科研人员研究聚酯塑料降解的前沿方式之一. Farha等^[54]将UiO-66催化剂用于PET的热解和氢解的混合过程, 在260 °C下与1标准大气压的H₂反应了24 h, 得到了72%的TPA和26%的对苯二甲酸单甲酯(MMT). 通过使用扫描电子显微镜(SEM)技术对催化剂形态进行观测. 通过观测结果发现UiO-66在PET降解过程中发生相变转化成了另一种著名的无限一维链的锆金属有机框架催化剂(MIL-140A). 两种催化剂仅在结构上有所不同, 且MIL-140A也可以进行PET的热解. 后续对降解机理进行研究, 提出了一种合理的反应路径(图4), 并得出了在该催化剂的作用下, PET热解是主要过程, 氢解是次要过程的结论. 上述结果展示了锆金属有机框架催化剂在聚酯塑料降解中的巨大潜力.

3.2 均相催化剂

与非均相催化剂相反, 均相催化剂在反应过程中与反应物在同一相态. 一般情况下是液体催化剂和液体反应物. 均相催化剂具有活性高、机理研究透彻的优势, 在聚酯降解领域广为运用. 但是, 均相催化剂难

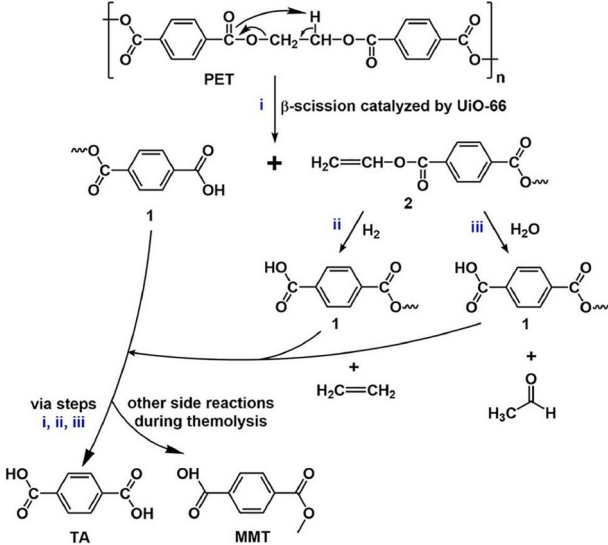


图 4 (网络版彩图) PET热解和氢解混合过程反应路径^[54]
Figure 4 (Color online) Reaction pathway of PET pyrolysis and hydrogenolysis mixed processes^[54].

以分离和回收是其最大的缺点, 均相催化剂可大致分为无机、有机和生物均相催化剂, 不同的均相催化剂往往拥有不同的优缺点(表2).

3.2.1 无机均相催化剂

研究人员对无机催化剂的种类和结构进行性能研究, 以期实现对聚酯降解过程中的工艺优化和改进. 无机均相催化剂通常可以直接购买, 无需复杂的催化剂合成和分离步骤, 同时部分无机均相催化剂能够高效地催化聚酯的降解, 从而在聚酯降解上大显身手^[55].

Chen与朱剑波^[56]使用具有立体选择性的有机钪催化剂通过一对外消旋单体合成了一种对应的等规立

表 2 不同均相催化剂的优劣势及适用范围

Table 2 Advantages and disadvantages of different homogeneous catalysts and their scope of application

催化剂种类	催化体系的结构	适用的聚合物	降解率	催化剂优点	催化剂缺点
无机催化剂	ZnCl ₂	聚δ-戊内酯	99%	容易制备、易得、催化活性高	难以回收、容易对环境造成污染
有机催化剂	金属催化剂	PET	99%	易于改性、可回收再利用	易被氧化、价格昂贵、容易有金属残留
	非金属亲电催化剂、非金属亲核催化剂	PET、聚醚-酯、PLA、PBT	99%、100%、100%、96%	易于改性、无金属残留	催化活性低、对介质要求高
酶催化剂	PET水解酶	PET	100%	环境极其友好、操作简便	对温度和酸碱度要求高、酶改性不够成熟

体嵌段聚酯, 通过使用二氯化锌催化剂进行降解, 等规立体嵌段聚酯成功完全降解, 得到了一对外消旋单体, 从而实现了外消旋单体和对应的聚酯循环利用, 为具有手性的聚酯塑料的降解提供了一种思路(图5)。Chen 与徐铁齐等^[30]通过将偕二正丙基引入 δ -戊内酯(δ -VL)的 α 位上, 通过聚合得到了偕二正丙基取代的聚戊内酯, 将该聚合物与2 mol%的 ZnCl_2 的催化剂混合, 在150 °C下反应1 h, 得到了分离产率超过99%的 α, α -二

取代的戊内酯, 实现了单体-聚合物-单体的化学闭环, 随后以此为例将两个相同的其他烷基引入到 δ -戊内酯的 α 位上获得了一系列两个相同烷基的 α, α -二取代的 δ -戊内酯单体(VL^{R_2}), 并研究了单体聚合和对应的聚合物的降解过程, 为戊内酯的回收利用提供了思路(图6)。

3.2.2 有机均相催化剂

有机催化剂是聚酯降解中最主要的均相催化剂,

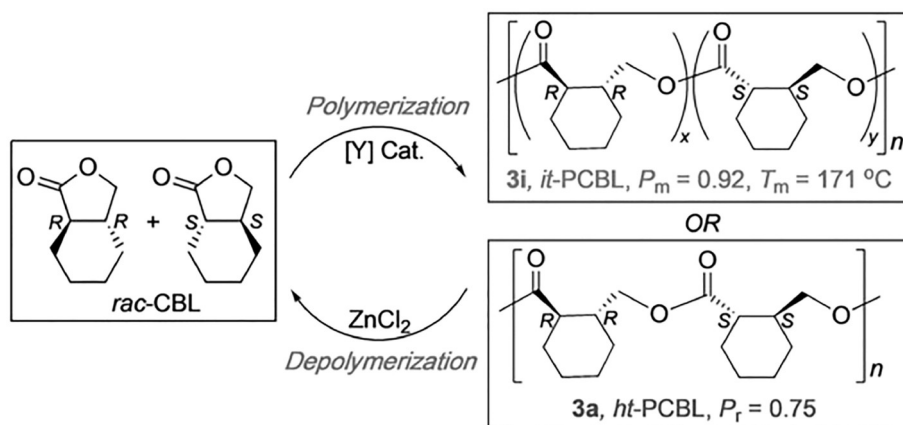


图5 一对外消旋单体与其对应聚合物的聚合和解聚过程^[56]

Figure 5 The polymerization and depolymerization processes of racemic monomers and their corresponding polymers [56].

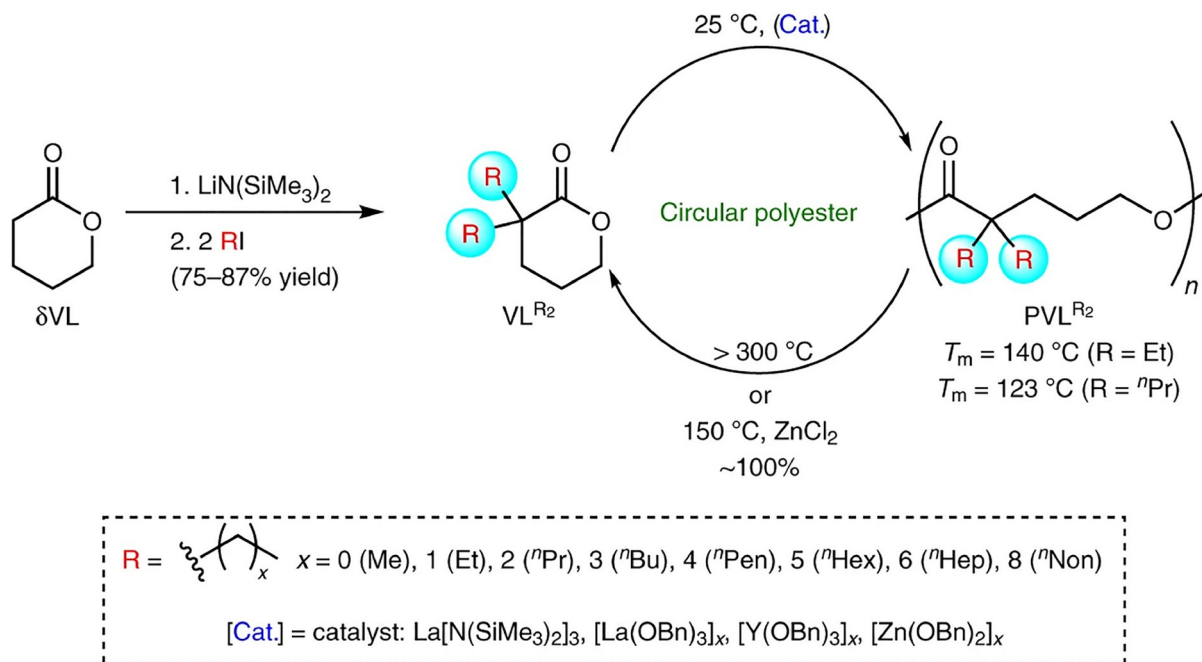


图6 (网络版彩图) 两个相同烷基的 α, α -二取代的 δ -戊内酯单体与对应的聚合物之间的化学循环^[30]

Figure 6 (Color online) The chemical cycles between gem- α, α -dialkyl-substituted δ -VL monomer and its corresponding polymer [30].

由于有机均相催化剂往往需要进行合成, 因此可以对有机均相催化剂进行结构设计, 从而得到不同性能的目标催化剂。有机均相催化剂可以根据是否含有金属分为金属和非金属有机均相催化剂。金属有机均相催化剂是聚酯塑料降解中的一种重要的有机催化剂。Zhang等^[57]从一种有机磷降解酶的结构出发, 通过构建相似活性位点, 设计了一种金属双核锌催化剂, 并将其用于催化PET降解, 得到了纯度为99%的TPA。将使用过的金属双核锌催化剂进行回收, 在循环使用15次后, 催化剂仅损失了8%, 并且该催化剂的结构未遭到破坏, 表现出优异的可回收再利用性能。

尽管金属有机均相催化剂具有用途广泛、历史悠久的特点^[58], 但部分金属有机均相催化剂容易被氧化且成本较高^[59], 对环境要求严格限制了其进一步发展。

采用非金属的有机均相催化剂的研究是目前的一大热点。Curley等^[60]设计了一种利用二甲基乙胺(DMEA)通过胺催化甲醇解来降解PET, 得到了DMT,

后续通过蒸馏结晶进一步提高产率, 最终得到了72.7%的DMT, 此外, Curley等^[60]还提出了一种胺催化甲醇解循环利用的工艺(图7), 该工艺可以用于回收混合聚酯, 研究人员将混合聚酯塑料的质量提高到1 kg, 其中琥珀酸二甲酯(DMS)的产率仍有79%, 体现出了该工艺的可行性。

庞烜等^[61]使用环氧化物和乙交酯合成了三种聚醚-酯, 通过使用辛酸亚锡和1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一烷-7-烯(DBU)作为催化剂分别对三种聚醚-酯进行降解, 结果发现辛酸亚锡的降解产率达到99%, 体现了优异的降解效果, 这说明聚醚-酯拥有良好的化学回收性能。

氟元素作为电负性最大的元素, 其拥有一些特殊的性质, 这使得有机氟催化剂也可以运用于聚酯塑料降解^[58]。庞烜等^[62]进一步利用四正丁基氟化铵(TBAF)和四正丁基二氟三苯硅酸铵(TBAT)两种催化剂成功实现了邻苯二甲酸酐(PA)和环氧环己烷(CHO)制备聚

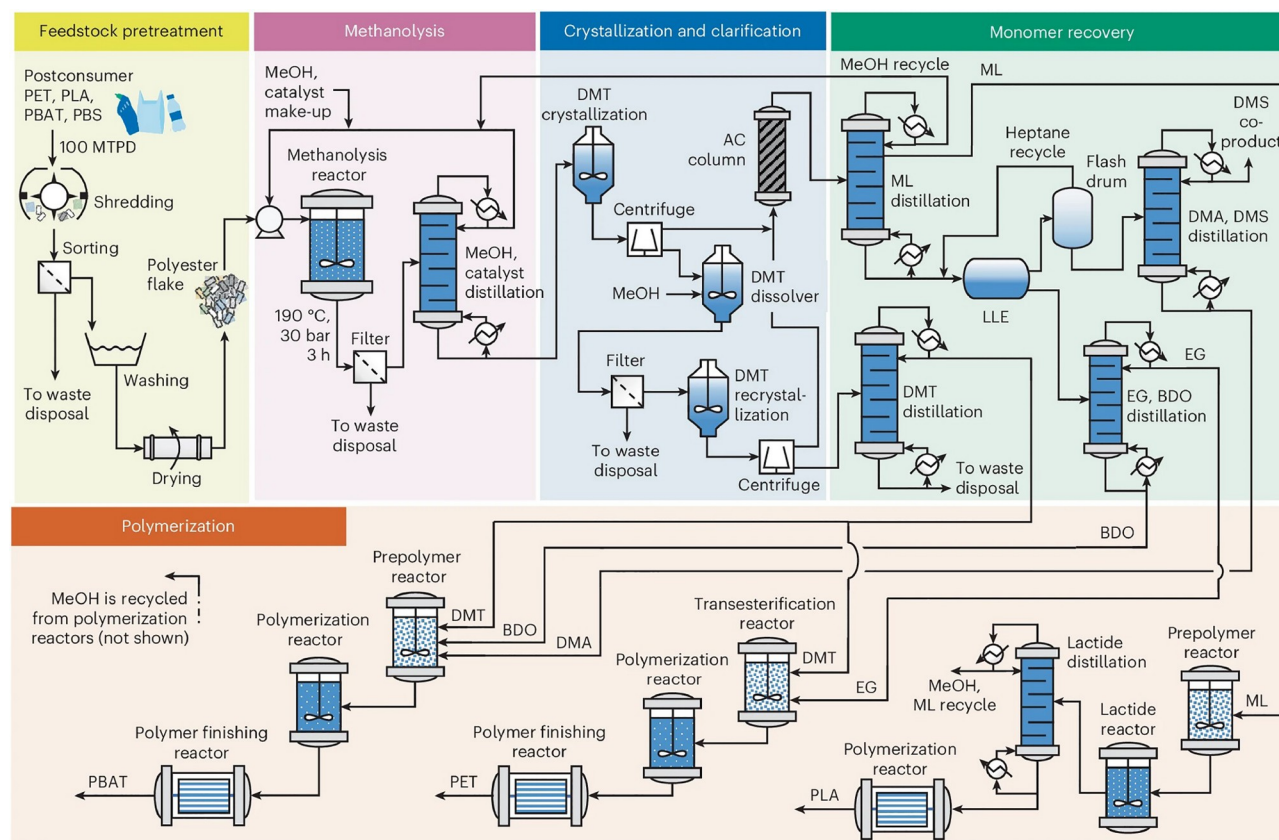


图7 (网络版彩图) 有机胺催化聚酯甲醇解工艺流程^[60]

Figure 7 (Color online) Organic amine-catalyzed polyester methanolysis process^[60].

酯的过程, 同时实现了双酚A (BPA)、CHO及左旋丙交酯(L-LA)的三重聚合, 得到了聚合顺序被严格控制的多嵌段共聚物. 此外, 将TBAF用于PLA解聚过程中, 能够使市售的PLA材料在5 h内完全降解为L-乳酸甲酯, 庞烜等^[62]提出了TBAF催化PLA甲醇解的合理机制(图8). 随后将TBAF运用于PLA和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)酯基摩尔比为1:1的混合物中, 反应3 h后PLA完全降解, 而PBS仍是聚合物, 后续再反应48 h后, PBS降解为DMS和1,4-丁二醇.

利用亲电试剂对聚合物进行降解是一种有效避开金属均相催化剂缺点的方式, 路易斯酸是有机化学和高分子化学中一类重要的无金属催化剂, 其本身具有亲电性. 庞烜等^[63]引入三种碳正离子路易斯酸 $[C_7H_7]^+$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[Ph_3C]^+$ 、 $[BF_4]^-$ 、 $[Ph_3C]^+$ 、 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 作为催化剂用于PLA醇解的过程中, 其中 $[Ph_3C]^+$ 、 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 能够将市售的PLA材料在120 °C下完全降解且催化剂用量可以降低至0.1 mol%, 后续将该催化剂推广到PET、BPA-PC、聚己内酯(PCL)和聚戊内酯(PVL)四种聚合物上, 这些聚合物均能够进行降解. 更为重要的是, $[Ph_3C]^+$ 、 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 催化剂可以用来进行PLA-PBS秸秆的分层回收. 首先在80 °C下反应2 h将PBS降解, 后续再在120 °C下反应1 h将PLA降解, 相比于TBAT催化剂, $[Ph_3C]^+$ 、 $[B(C_6F_5)_4]^-$ 大大缩短了PBS的降解时间, 体现出优异的催化性能.

除此之外, 通过阴离子亲核反应从而破坏聚酯塑料的聚合物链也是一种可行的聚酯回收方式. 刘志敏等^[64]创造了含有羟基羧酸的离子液体作为溶剂, 通过羟基羧酸阴离子催化, 使得聚酯中的C—O键断裂, 得到了基于羟基羧酸阴离子的中间体, 这一中间体可以和水、甲醇、有机胺良好反应, 可以将聚酯水解、醇解和氨解. 对PGA、PLA、聚β-羟基丁酸酯(PHB)进行氨解, 可以产生一系列高产率的N-杂环酰胺.

之后, 刘志敏等^[65]使用离子液体对聚酯塑料进一步降解, 其利用了1-丁基-2,3-二甲基咪唑溴化物离子液体中的溴离子来破坏PGA的主链上的C—O键, 后续使用钨碳催化剂给氧负离子加氢, 得到了乙酸, 乙酸产率可达到95%. 研究人员又让该液体对聚对苯二甲酸丁二酯(PBT)降解, 通过通入氮气, 得到了TPA和反式1,3-丁二烯, TPA产率可以达到96%. 此外, 利用该离子液体对PGA、PHB、PBS的混合聚酯进行降解, 获得了92%的乙酸、91%的丁酸以及83%的丁二酸. 不

难看出, 氮气容易获得且价格低廉, 能够大大减少成本.

与此同时, 路易斯酸碱对也起到催化聚酯的降解的作用. 双三氟甲烷磺酰二胺锂(LiTFSI)常作为一种锂盐被用于锂离子电池电解液, 其中锂离子可被视为路易斯酸, TFSI⁻可以被认为是路易斯碱. 王献红和刘顺杰等^[66]通过LiTFSI催化剂构建了一个化学闭环从而实现碳酸三甲酯(TMC)的可控聚合和解聚(图9). 令人惊奇的是, 无需加入其他催化剂, 仅仅通过LiTFSI就可以使聚合物发生降解, 并且能够重新回收LiTFSI, 回收率可以达到98%以上. 此外, TMC回收率可以达到90%, 而LiTFSI可以重新作为催化剂继续进行反应, TMC也可以作为原料继续聚合. 为TMC循环利用贡献了一种可行的方式. 以上结果表明, 利用亲核试剂或者亲电试剂对聚合物进行降解, 能够有效避免金属催化剂带来的毒性问题和难以分离的问题.

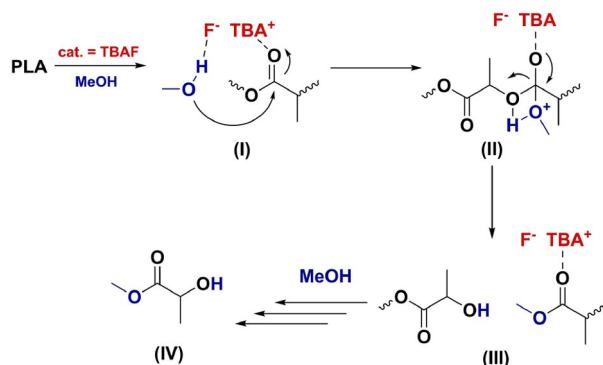


图 8 (网络版彩图) TBAF催化PLA甲醇解机制^[62]

Figure 8 (Color online) A mechanism for TBAF catalyzed methanolysis of PLA [62].

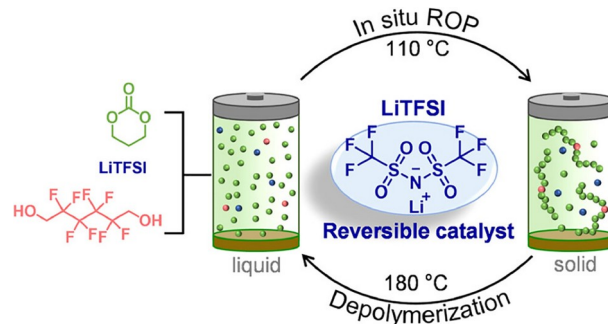


图 9 (网络版彩图) LiTFSI催化实现TMC聚合和解聚^[66]

Figure 9 (Color online) LiTFSI catalyzed TMC polymerization and depolymerization [66].

3.2.3 生物均相催化剂

生物均相催化剂主要指生物酶, 酶也可以催化降解聚酯塑料, 主要用于PET塑料. 酶具有选择性强、对环境的影响小及高催化能力的优势^[67], 然而酶对温度要求高, 高温下会失活的缺陷^[68]使其难以进一步发展. 此外, 酶在工程领域工作寿命短, 难以回收^[69], 也更进一步限制了酶促降解聚酯塑料的发展进程. Yoshida等^[70]分离出了一种能够降解PET的新型细菌革兰氏阴性细菌-大阪堺菌, 通过对该细菌进行研究, 发现当它附着在PET上时, 会产生两种蛋白酶(ISF6-4831、ISF6-0226), ISF6-4831能够将PET降解为TPA和对苯二甲酸单(2-羟乙酯) (MHET), 此后ISF6-0226可以将MHET降解为TPA和EG.

尽管发现了这一类酶, 但它们的水解机制仍不够清楚. 为了了解该酶的水解机制, Han等^[11]将PET水解酶(PETase)从革兰氏阴性细菌中分离出来, 并将该酶与两种配体结合成了apo型PETase, 提出了一种催化机制(图10), 这补充了PET生物降解的原理.

Gao等^[71]受到生物酶催化PET降解的原理启发, 以丙氨酸作为催化剂, 使PET与碳酸二甲酯在180 °C下反应3 h, 回收了98%的DMT和80%的碳酸乙烯酯(EC). 为了进一步实现无额外催化剂的想法, Gao等^[71]进一步将N-甲基-2-吡啶烷酮(NMP)作为单一溶剂, 与前置反应条件相同. 在没有添加催化剂的情况下使PET降解, 最终回收了99%的DMT和89%的EC, 成功开发了一种溶剂催化PET降解体系.

4 聚酯解聚为单体的无催化剂研究

尽管催化剂的加入能够改变反应路径, 降低活化能, 使反应速率加快, 但催化剂反应后的分离回收限制了催化剂降解废弃塑料的研究. 此外, 部分催化剂的加入会降低聚合物解聚的程度, 阻碍了塑料降解进一步发展. Darensbourg等^[72]报道了在降解PC时加入(Salen)CrCl₃催化剂会使PC的降解程度降低. 为了避免加入催化剂带来的不良后果, 研究人员开始在降解塑料时避免使用催化剂进行研究.

Kaminsky等^[73]报道了一种实验室回收PMMA工艺, 通过将PMMA在流化床中进行热解, 使PMMA变成MMA, 从而回收了PMMA的单体. 通过反应条件的

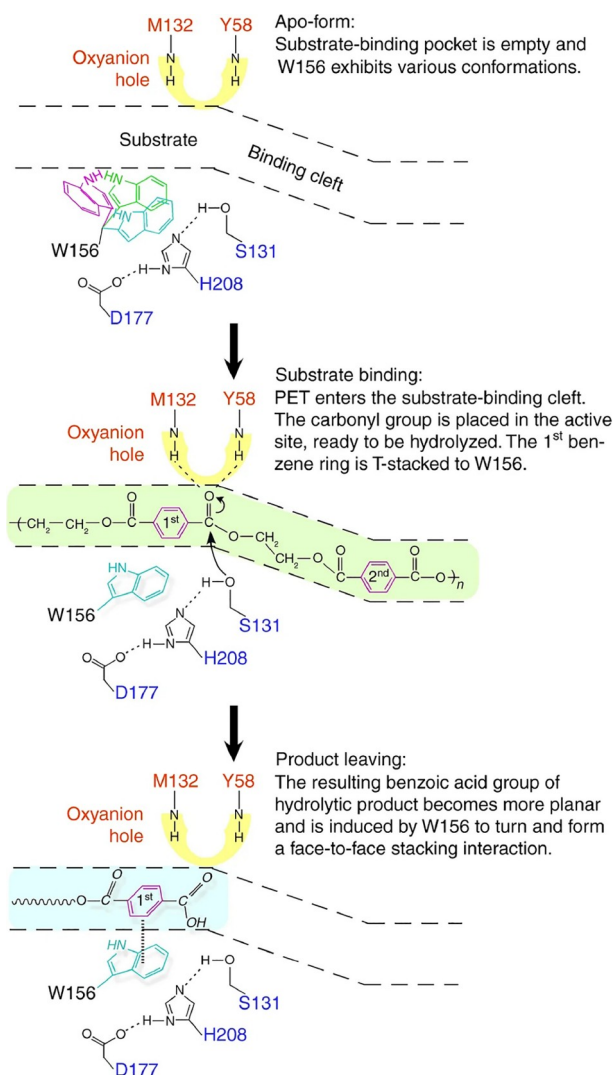


图10 (网络版彩图) PET水解酶催化PET降解的机制^[11]

Figure 10 (Color online) A mechanism for PETase catalyzed degradation of PET [11].

优化, MMA回收率可达到98.4%. 随后将此工艺用于工业规模装置中, MMA回收率可达到97%, 为PMMA的工业化回收做了前期的准备.

庞烜等^[74]通过加入极性试剂二甲基甲酰胺(DMF)和N,N-二甲基乙酰胺(DMAc)来促进PLA的醇解, 降解率达到了96%和93%, 同时, 通过蒸馏在DMF为溶剂的降解过程中回收了91%的乳酸甲酯. 将该方法用于PET和BPA-PC中, PET在200 °C下6 h内全部解聚并最终回收了88%的DMT, BPA-PC在140 °C下6 h内全部降解成BPA. 然而, 当不加入DMF时, BPA-PC不会发生降解. 这表明了DMF的醇解促进作用, 成功避免了

加入催化剂的不良后果.

5 酯基类聚烯烃塑料的无催化剂降解

聚烯烃是一种降解难度高于聚酯的一类聚合物塑料^[75], 其热解温度可达到550 °C^[76], 这加大了聚烯烃降解的难度. 近年来, 研究人员通过烯烃单体与其他官能团共聚获得类聚烯烃, 官能团对类聚烯烃材料的性能影响不大, 却可以大幅降低聚烯烃的降解难度.

向聚烯烃中插入酯基官能团使聚烯烃更容易降解是科研人员的热门研究方向. Mecking等^[77]将碳酸二乙酯和十八烷二酸二甲酯分别与1,18-十八烷二醇进行聚合, 得到了含有碳酸二乙酯结构的类聚烯烃(PC-18)和含有十八烷二酸二甲酯结构的类聚烯烃(PE-18)两种类聚烯烃材料. 对20 g的PC-18进行醇解, 得到了98%产率、纯度大于99%的1,18-十八烷二醇. 将回收的1,18-十八烷二醇再次与碳酸二乙酯进行反应, 得到了分子量为240000 g mol⁻¹的高分子量PC-18产品(19.25 g), 它实现了96.25%的类聚烯烃材料的闭环回

收, 可行性极高. 后续他们又对PE-18进行甲醇解, 尽管PE-18完全降解且所得混合物可以重新进行聚合变成PE-18, 但其降解产物难以分离导致无法进一步获得高价值单体. 因此, 这种方法最适合PC-18的降解. 尽管如此, 他们创新性地采用酯基提出了一种降解聚烯烃的方法, 并构建了一条高价值的闭环利用路径.

为了解决上述类聚烯烃降解产物难以分离的问题, 唐勇等^[78]将乙烯与1-辛烯共聚生成共聚物, 通过其开发的一种催化工艺, 将共聚物切成了分子量不同、1-辛烯结构含量不同的大单体. 随后让这些大单体在催化剂作用下与丁二酸单乙酯酰氯反应并对产物进行水解以去除催化剂, 获得了两端分别为羟基和乙氧羰基基团的大单体(t-PO). 将这些大单体进行缩合反应便获得了一系列可分为两种的类聚烯烃(图11), 分别是随机共聚类聚烯烃(r-PO)和嵌段共聚类聚烯烃(r-OBC), r-PO和r-OBC具有不同的结构(图12).

通过对其中的1-辛烯摩尔含量为9.6的r-PO (r-PO_{9.6})进行甲醇解, 所得产物t-PO_{9.6}的产率大于98%. 对获得的产物重新聚合成r-PO_{9.6}, 新的r-PO_{9.6}的分子量和熔融

This work: Circular olefin copolymers

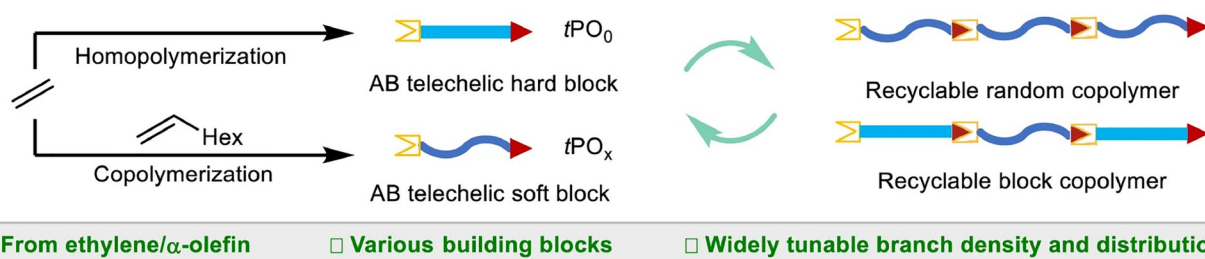


图 11 (网络版彩图) 乙烯与1-辛烯共聚生成的大单体与其对应的聚合物的化学循环^[78]

Figure 11 (Color online) The chemical cycle of the large monomer produced by the copolymerization of ethylene and 1-octene and its corresponding polymer [78].

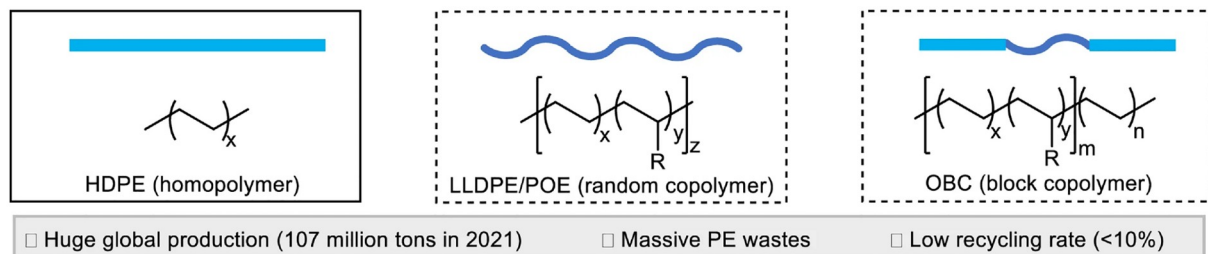


图 12 (网络版彩图) 乙烯与1-辛烯共聚生成的大单体对应的r-PO与r-OBC的结构^[78]

Figure 12 (Color online) The structure of r-PO and r-OBC corresponding to the large monomer formed by ethylene copolymerization with 1-octene [78].

温度与原 $r\text{-PO}_{9,6}$ 相似。随后对1-辛烯摩尔含量为14.8的 $r\text{-OBC}$ ($r\text{-OBC}_{14.8}$)进行降解, 获得了产率为96%的 $t\text{-PO}_{14.8}$ 。他们将普通小分子单体转变为大单体来回收, 这有效解决了单体难以分离的问题, 体现了类聚烯烃材料优异的可循环性能, 同时也构建了一条以大单体和聚合物之间的闭合循环。

受到Mecking的酯基作为断点的类聚烯烃闭环思路的启发, 陈昶乐和Guifu Si^[79]利用碳酸二烯丙酯和1,4-丁二醇二丙烯酸酯分别与环辛烯(COE)进行共聚, 得到了两种类聚烯烃材料。将这两种类聚烯烃材料进行甲醇解, 反应前后碳酸二烯丙酯与COE共聚物的分子量分别为172400和27800 Da, 而反应前后熔融温度分别为128.1和108.9 °C。反应前后1,4-丁二醇二丙烯酸酯与COE共聚物的分子量分别为152200和29300 Da, 而熔融温度反应前后分别为128.4和112.0 °C。这说明两种共聚物均发生了降解, 得到了对应的单体。后续回收的单体可以通过重新反应再次获得对应的共聚

物, 这实现了类聚烯烃的闭环回收(图13), 为类聚烯烃的甲醇解提供了一种闭环回收的思路。

除了在甲醇解上实现类聚烯烃的无催化剂回收, 这种方法还可以用于类聚烯烃的光催化的无催化剂回收。陈昶乐等^[80]设计了三种含有邻硝基苄基($o\text{-NB}$)和酯基单元的二烯共聚单体, 将三种单体与二环戊二烯和COE分别共聚, 得到了两种可被光降解的类聚烯烃塑料(图14)。其中一种是热固性的聚二环戊二烯(pDCPD)塑料, 另一种是热塑性的类聚乙烯塑料(pCOE)。通过光降解测试后的核磁共振分析发现, $o\text{-NB}$ 的谱图信号完全消失且其机械性能发生明显下降, 说明pDCD塑料发生了降解反应。对反应前后M1单体与COE的共聚物进行分子量和熔点的测试, 发现分子量从120000降到60000 Da, 熔融温度也从127.5到119.1 °C, 其他两种pCOE的分子量和熔点均有相似幅度的下降, 说明pCOE也产生了一定程度的降解。以上结果说明, $o\text{-NB}$ 可赋予塑料光降解性能, 使光解过程

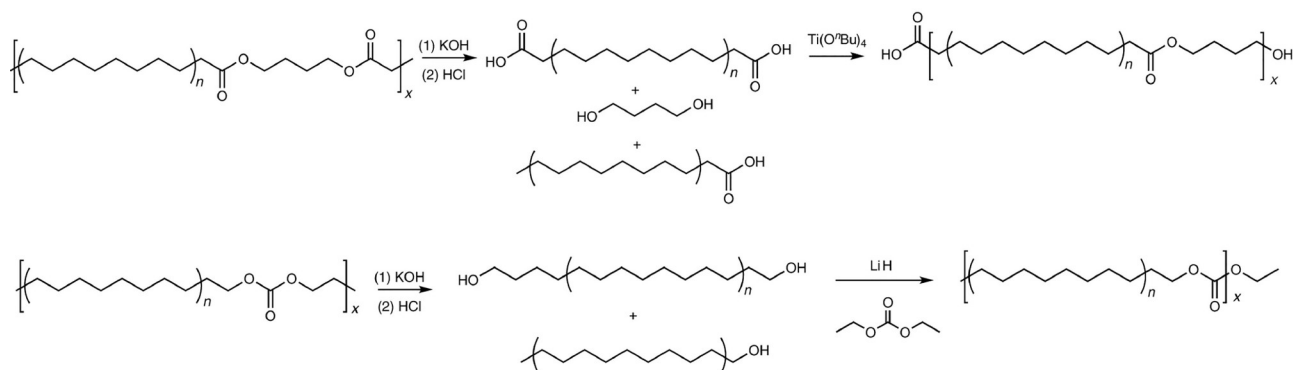


图13 由碳酸二烯丙酯和1,4-丁二醇二丙烯酸酯为原料合成的聚合物的化学循环^[79]

Figure 13 Chemical cycling of polymers synthesized from diallyl carbonate and 1,4-butanediol diacrylate as raw materials [79].

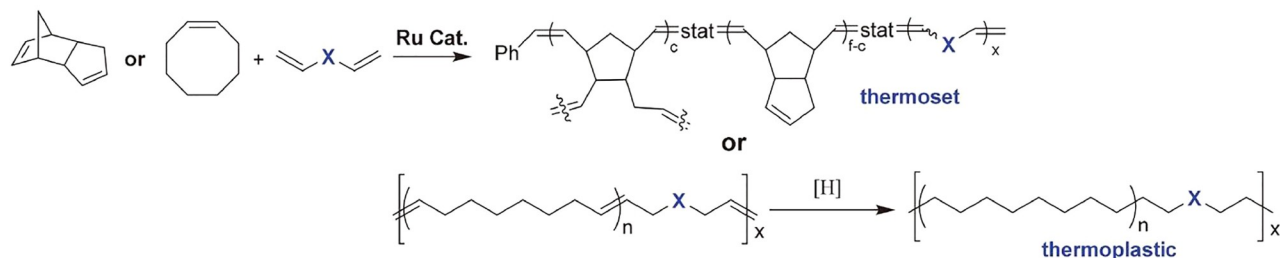


图14 (网络版彩图) 含有光降解基团的二烯共聚单体与二环戊二烯进行共聚获得热固性塑料, 与环辛烯共聚获得热塑性塑料^[80]

Figure 14 (Color online) Diene comonomers containing photodegradable groups were copolymerized with dicyclopentadiene to yield thermoset plastics, and with cyclooctene to yield thermoplastics [80].

无需加入催化剂便可进行, 为聚酯塑料的无催化剂光解提供了一种方法.

6 废弃聚酯塑料改造利用

对聚酯塑料进行改造利用是使废弃聚酯塑料再次产生价值的一种可行方式. 相比于将聚酯转变为单体或小分子从而实现回收, 这种方式能够避免聚酯中有价值的有机物产生浪费. 其主要是从废弃聚酯出发最终获得与其他聚合物产生的共聚物, 从而得到新产品, 以实现废弃聚酯的可再生利用.

6.1 PGA改造利用

当前对PGA独立改造利用的研究还比较少, PGA往往通过与其他聚合物产生共聚来实现PGA的再利用, 改造后的产品可以应用于生物医学、医疗诊断等领域.

Springer等^[81]通过使用聚乳酸-乙醇酸共聚物微球(PLGA)作为标记物来研究小鼠误吸. 在研究误吸前, 研究人员证明了PLGA微球在强酸性环境下可以存在21天, 这有利于研究人员研究胃食管反流引起的误吸. 相比于聚苯乙烯微球, PLGA中的乳酸和乙醇酸均可通过人体内循环降解, 不会对人体产生伤害. 他们展示了一种新型的废弃PGA的改造方法, 即将废弃PGA进行单体回收, 后续使用乙醇酸(GA)和LA进行共聚得到PLGA, 从而用于检测小鼠误吸.

此外, 庞烜等^[82]发现了一个简单的PGA利用方式:

通过使用环氧内酯与PGA粉末在三价铬席夫碱(Salen Cr(III))和氯化亚氨(PPNCl)的催化作用下在80 °C下反应了3天, 得到了71%的融合内酯. 随后将该融合内酯与 ϵ -己内酯(ϵ -CL)进行共聚, 得到了融合内酯与聚己内酯的共聚物, 并在之后对该共聚酯的降解进行了研究(图15). 其中6-甲基-1,4-二氧六环-2-酮(6-MDO)的融合单体体现出了较强的研究潜力. 当6-MDO的添加量小于10 mol%时, 得到的共聚酯的拉伸强度和延展性均显著提高. 最后对研究产生的共聚物进行降解研究, 在230 °C下降解5 h, 融合单体回收率可达到98%及以上, ϵ -CL回收率可达到87%及以上. 通过设计一种由PGA为原料, 最终得到共聚酯的反应路径, 为废弃PGA塑料的回收利用提供了一种方式.

6.2 PET改造利用

PET是用途最广泛, 使用量最巨大的聚酯塑料^[83,84], 对PET的再利用具有极大的现实意义. 目前, 对PET的回收再利用主流回收方式是机械回收^[85], 机械回收的单体通常会发生质量损失, 无法在食品包装等领域再次使用^[86]. 这一现状使通过化学方法对PET进行改造利用成为了科研人员当下研究的热点.

Rorrer等^[87]通过将废弃的一次性塑料瓶进行酸化分解并获得了其中的低聚PET组分, 随后将该低聚PET组分与生物基酯或丙烯酸反应制备玻璃纤维增强塑料, 通过测试发现制备的玻璃纤维增强塑料拥有良好的机械性能, 这为PET升级再造提供了一种思路.

Han等^[88]通过层状介孔催化剂钯铜(LM-PdCu)将

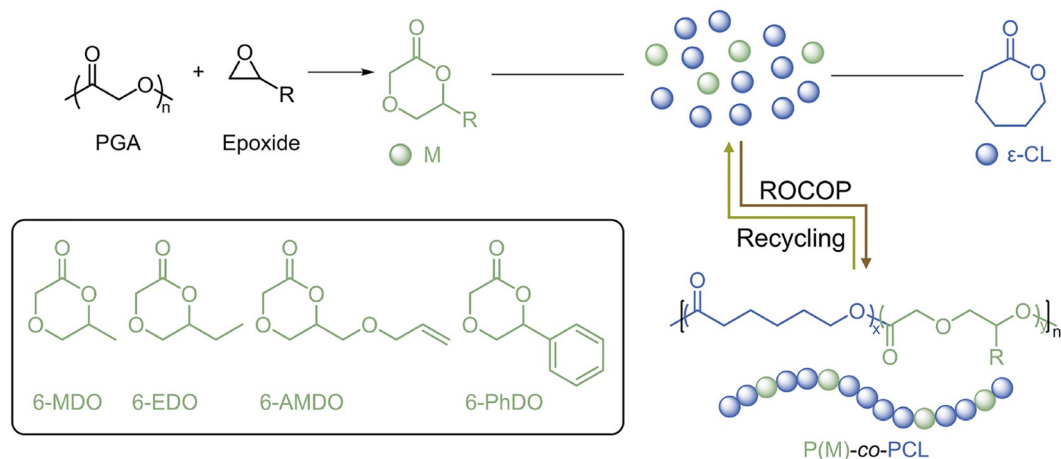


图 15 (网络版彩图) 单体合成及单体与 ϵ -CL共聚^[82]

Figure 15 (Color online) Synthesis of monomers and monomers copolymerize with ϵ -CL ^[82].

PET选择性转化为GA, 具体说来, 首先将PET在碱性条件下水解成对应的水解物(PETH), 由于PETH中含有EG和TPA, 在后续过程中将PETH通过三电极体系使其中的EG在阳极氧化成GA, 最终得到了64%的GA. 然而, 这并没有能够完全地将一种废弃聚合物重新变成另一种可用的聚合物.

为了解决这个问题, Wang等^[89]同样通过将废弃的PET塑料水解、电合成、酸化成为了GA, 后续将GA聚合成PGA, PGA的产率可以达到87%. 值得注意的是, 他们在EG电合成GA的过程中使用了铈-亚铬酸钴催化剂, 这使该反应的电流密度得到了提高, 解决了传统工业应用中EG转化为GA过程中的电流密度低的问题, 从而可以进一步扩大工业生产的规模.

除了将废弃PET塑料用于生产其他聚合物之外, 废弃的PET塑料还可用于生产塑料油. 液态塑料油的主要成分是脂肪族化合物和芳烃组成, 并且塑料油的热值接近汽油和柴油^[90], 除此之外, 塑料油的温室气体排放量远小于化石燃料^[91], 这一系列事实使得塑料油成为科研人员研究的热点. Xue等^[92]研究了PET在催化作用下热解产生的产物, 发现其中芳烃的含量较多. 通过进一步研究, 他们发现当H₂作为载气时, PET的芳烃含量升高, 并且芳烃中的苯和蒽含量也大幅上升, 这有利于塑料油的进一步制备.

King等^[93]通过使用金催化剂来降解PET, 将废弃汽水瓶中的PET使用甲基丙炔酸酯进行结构改性, 从而增强PET改性的机械性能以及生成可增值材料的可能性. 随后, 将改性后的PET溶解在六氟-2-(对甲苯基)异丙醇和二氯乙烷的混合溶剂中, 使用金和六氟锑酸银的混合溶剂中来催化, 最终实现了3.1%的功能化. 这个工作展示了废弃PET改造再用于塑料油的强大潜力.

6.3 PC改造利用

PC是一种性能优异的工程塑料, 然而, 较高的成本和不可靠的长期稳定性使PC难以更进一步的应用于实际生产^[94]. BPA-PC在工业上最为常用, 对BPA-PC的科学研究非常深入^[95]. 为了解决这些问题, 科研人员对BPA-PC进行了改造利用, 以期能够改善加工性能, 拓宽使用范围, 从而增大BPA-PC的使用率.

Wu等^[96]首先使用正六亚甲基二胺(HDA)和二氨基硅氧烷分别对BPA-PC进行氨解得到BPA和二羟基

DP-氨基甲酸酯的反应物中间体, 再将该反应中间体与二异氰酸酯(DPI)进行共聚, 得到了含有BPA片段和二异氰酸酯片段种类的PU薄膜. 随后对这些薄膜进行测试, 发现这些薄膜具有优异的疏水性并且在400~800nm内的透射率可达到90%. 由于在PC氨解和DPI反应的两步过程中, 没有生成任何小分子, 因此原子利用率达到了100%, 这为PC改造成新型聚合物提供了一种方法. 后续可以通过在PC氨解后添加自己所需要的基团, 从而得到不同性能的产品.

除此之外, Saito等^[97]利用EG和过量的EC使BPA-PC在较低温度下进行解聚, 得到了BPA, 随后将BPA与先前一步的EC和EG在高温下进行开环聚合, 生成了BPA-聚(醚-碳酸酯). 由于该产物两端是羟基, 后续用该产物与4,4'-二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)进行缩聚, 得到了含有BPA-聚(醚-碳酸酯)结构的PU. 通过这种方法得到的PU具有优异的力学性能, 实现了废弃PC的回收再利用, 更重要的是, 由于EC在两步中均存在且一二两步的催化剂相同, 仅存在温度的差别, 所以可以用一锅法进行两步反应, 无需进行分离和纯化, 这大大减少了反应步骤, 为PC的回收提供了一种可行方案.

通过改造废弃的PC, 还可以得到航空燃料这一高值产品. Luo等^[98]通过三氟甲磺酸镧(La(OTf)₃)和钨碳催化剂作为催化体系, 在140 °C乙酸溶剂中通入氢气, 从而将BPA-PC降解为2,2-二环己基丙烷, 产率可达到95%. 随后将该体系运用于真实的数字化视频光环碎片(DVD)中, 回收了98%的2,2-二环己基丙烷. 由于烷烃不溶于水, 这使得产物非常容易分离. 同时也表示催化体系可以反复利用, 降低了成本. 此外, 该反应的温度低, 能耗低, 进一步降低了成本. 2,2-二环己基丙烷是一种多环烷烃, 多环烷烃被广泛运用于航空燃料中^[99]. 因此, 这项作为废弃PC改造成高热值的航空燃料提供了一种思路.

对废弃塑料PC的改造利用通常情况下与其他单体进行共聚从而合成新型聚合物, 然而Wu等^[100]通过使用多孔氧化镁负载的铁催化剂将PC作为碳前体在900 °C下通过化学气相沉积法成功制备了单臂碳纳米管, 并通过拉曼光谱仪对制得的单臂碳纳米管进行测试表征, 结果表明制得了性能优异的单臂碳纳米管. 以往对PC的回收大多将注意力放在制备新聚合物上, 很少聚焦于将PC回收成碳纳米管, 这项作为废弃PC改造提供了一种新颖的思路.

7 聚酯回收工业化进展

聚酯回收工业的发展可以追溯到20世纪70年代,在当时,爆发了石油危机. 聚酯塑料大部分依赖于石油且出现了大量PET塑料瓶,从而在聚酯塑料回收的工业化研究领域引发了一股研究热潮. 如今,聚酯塑料回收技术取得了一定的进展.

美国伊士曼公司(Eastman)是一个以回收聚酯塑料而知名的化工企业,他们通过两种不同的分子回收技术,即聚酯更新技术(PRT)和碳再生技术(CRT)来实现废弃塑料的回收. PRT是通过甲醇醇解废弃聚酯塑料,将其转化为对应单体,后续再制造新材料. 目前,PRT技术可将PET转化为EG和DMT,收率可达85%,并且性能可以达到食品级. CRT技术可以将回收范围拓展到除了PVC塑料以外的所有废弃塑料. 根据《LCA carbon footprint summary report for Eastman carbon renewal technology》可知,伊士曼公司将难以机械回收的废弃塑料通过重整成CO和H₂混合物的合成气作为中间体用来生产其他产品,其中具有代表性的产品是将混合废弃塑料回收并生成纤维素产品. 值得一提的是,最终的产品与使用原始成分的产品质量相同,而与使用传统化石燃料工艺相比,碳排放减少了20%~50%.

除此之外,伊士曼公司将家庭和企业废弃的聚酯地毯通过CRT技术重整生成其他的产品,而每年约有30亿磅的废弃聚酯地毯被送往垃圾填埋场,伊士曼此举有利于大大提升聚酯地毯的可重复利用程度,体现了绿色化学的理念.

来自瑞士的德保利公司(Depoly)是欧洲最具规模的知名聚酯塑料回收企业之一. 他们通过使用循环清洁技术对PET进行回收,得到了精对苯二甲酸(PTA)和单乙二醇(MEG),其中PTA和MEG均为一级优质产品,后续将PTA和MEG重新聚合成为PET瓶子和包装. 与Eastman公司不同的是,这一过程是在常温且无额外压力的外部条件下进行的,这提高了废弃塑料回收过程的效率. 由于他们的工艺是将回收产品再生为原始产品,因此可以将再生的PET产品直接投入进供应链中,实现资源的高效利用. 除此之外,他们还回收废弃的聚酯纤维,从而生产环保聚酯纤维纺织品产品. 与Eastman公司不同的是,他们的工艺在环境保护方面更具优势,减少了66%的二氧化碳排放量.

浙江精工集团旗下的佳人新材料公司是全球最大的化学法循环回收涤纶纤维生产研发企业. 他们主要是对涤纶纤维进行化学法回收,最终可以制备纯度高达99.9%的DMT新材料. 与Eastman公司运用醇解法进行聚酯纤维降解不同的是,佳人新材料公司采用糖醇解-醇解法对废弃聚酯纤维进行降解. 这一方法操作条件温和、染料脱色和残留物问题处理容易,有利于加强反应的效率和安全性. 佳人新材料公司通过将回收的DMT进行化学转化制备了热塑性聚酯弹性体(TPEE)、对苯二甲酸二异辛酯(DOTP)、聚对苯二甲酸-己二酸丁二醇酯(PBAT)三种极具应用潜力的新型聚酯材料,TPEE是运用于汽车部件的理想材料,DOTP可被用于PVC增塑剂,PBAT具有PBT和PET的双重性能,是当下生物降解塑料市场应用最好的塑料之一,可被用于一次性塑料制品领域.

当前聚酯工业化的PET产品回收已经较为成熟,PET是全球产量最大的聚酯塑料,这有利于加速解决白色污染问题的脚步.

8 总结与展望

塑料是世界上领域最宽广,范围最宽阔,用途最广泛的材料之一,对废弃的塑料回收受到了研究人员的充分重视. 聚烯烃塑料和聚酯塑料是其中两种重要的塑料,聚烯烃塑料自身难以降解,科研人员通过将酯基插入进聚烯烃塑料中作为断点来实现聚烯烃塑料的解聚,这一思路实现了类聚烯烃塑料的无催化剂回收.

聚酯原料的特征参数会对化学回收过程产生影响,这体现在纯度、分子量、取代基、凝聚态结构、产品形态上.

(1) 聚酯中含有杂质会导致聚酯的机械性能下降,然而,部分聚酯中的有机污染物也可以加强聚酯的光致发光性能.

(2) 聚酯的分子量越小,化学回收的难度越小,因此可以通过将高分子量的聚酯转化成数量多的低分子量聚酯来便于化学回收.

(3) 聚酯的取代基数量也会影响聚酯的降解,这主要体现在 δ -戊内酯上,基于这种思路,在回收时可以在聚酯的不同位置连上一些数量不同取代基从而使聚酯在更温和条件下降解.

(4) 聚酯的凝聚态结构也会产生影响,主要表现在

结晶度上. 当结晶度过高的时候, 聚酯塑料难以降解且催化剂容易失活. 如何发展高结晶度聚酯降解的高活性酶以及如何降低聚酯的结晶度是当前仍需关注的问题.

(5) 聚酯的产品形态也会对回收过程产生影响, 聚酯纤维往往比表面积大, 降解速率快, 但是污染物的去除较为麻烦. 而塑料瓶的污染物易于处理, 但是比表面积小使其回收的速率较慢. 不同产品形态的聚酯性能各有特点, 兼顾不同产品形态的聚酯之间相互转化的效率和成本仍是一个棘手的问题.

目前对聚酯塑料回收的思路为两种, 一种是将聚酯塑料解聚为单体回收, 其中催化剂起到了非常大的作用. 不同催化剂种类都可以将聚酯降解为对应的单体, 区别在于不同催化剂的优缺点不同. 此外, 光催化剂还可以将聚合物降解为小分子, 获得 H_2 , 可用于新能源的研究. 除了对废弃聚酯降解进行研究, 还可以将废弃聚酯转化为诸如玻璃纤维增强塑料、塑料油、航空燃料等高附加值化学品, 从而实现废弃聚酯的循环利用.

尽管对传统的废弃聚酯降解方式的回收改造的研究已经足够深入, 但传统废弃聚酯回收改造领域仍存在一些需要解决的问题.

(1) 对废弃聚酯塑料的回收仍集中在其中几种类型, 对其他聚酯塑料的研究还不够深入, 这不利于聚酯塑料的全面发展. 正因如此, 对其他聚酯塑料的深入研究仍是科研人员重视的方向.

(2) 除了化学回收方式回收利用聚酯所得的单体产率较高, 光催化回收目前的所得单体的产率仍具有较大的发展空间, 并且光催化降解为小分子会释放二氧化碳, 这加剧了温室效应. 所以对光催化回收利用聚酯仍是当前的热点研究方向.

(3) 生物化学回收方式所带来的环境效益最高, 然而, 酶对温度和环境酸碱度非常敏感, 对酶的化学改性及生物修饰仍是科研人员亟待解决的问题. 最后, 虽然将废弃聚酯塑料进行改造再利用方法目前在实验室阶段较为成熟, 但是这并不足够应用于工业界. 将科研成果产业化仍是一个令人棘手的难题.

值得一提的是, 随着科技的发展, 越来越多的新型技术和新型催化剂涌现, 电催化氧化技术多相催化剂和金属有机框架多相催化剂因其优异的催化活性和可精确设计的特点成为了新型催化剂其中两颗耀眼的

明星.

放眼未来, 尽管这两种催化剂及其对应的先进技术也取得了一定程度上的进展, 但仍不能进行大规模应用. 对于电催化氧化降解技术来说, 首先应当更加注重电极材料改性和电解效率提高的深入研究, 以迎接未来的挑战. 其次, 新型电催化氧化技术大多只能将聚酯塑料进行电解回收, 还无法直接将聚酯塑料进行改造再利用, 如何将聚酯塑料通过电催化升级成为其他共聚物塑料也应当是未来的研究方向.

金属有机框架催化剂虽可以大幅提高聚酯塑料解聚的活性, 从而提升塑料回收的效率, 但金属有机框架催化剂的成本巨大, 难以大规模工业化, 如何使其制备过程高效且绿色环保仍是未来需要解决的问题之一. 另外, 当前研究人员对金属有机框架催化剂的机理研究还不够深入, 对催化剂性能研究多停留在极个别金属有机框架催化剂上, 这不利于其长足发展. 未来也应更深入地研究多种金属有机框架催化剂的机理与性能.

在工业应用中, 催化体系应当满足反应条件温和、催化剂选择性高、催化剂稳定程度高、能够大规模生产的特点. 反应条件温和能够降低反应的能耗, 降低设备维护成本和危险程度. 催化剂选择性高有利于提高目标产物的产量, 减少对原料的消耗以及对环境的污染. 除此之外, 之所以需要催化剂稳定程度高, 是因为要防止催化剂失活从而降低生产效率以及要保证不同生产批次催化剂性能一致. 最重要的是, 催化剂应当易于分离纯化, 从而实现循环利用, 降低工业成本. 由于实际生产中的反应投料巨大, 催化剂也需要大规模生产, 因此催化剂应当满足能够大规模生产的特点. 如何达到并同时具备这些特点正是日后催化剂的发展方向.

目前聚酯回收工业化发展虽已取得了一定进展, 但它仍面临着严峻的挑战.

(1) 当前的聚酯产品回收工业主要聚焦于PET的回收, PET主要被用于瓶子及其包装以及纺织物等少数领域, 而全球的PU和PLA等废弃塑料的产量同样巨大, 这些成分的废弃塑料的工业化基础还很薄弱, 使得聚酯产品回收工业的发展受到了限制.

(2) 聚酯产品回收工业化过程中的反应条件较为苛刻, Eastman公司使用的甲醇醇解法需要在高温高压下进行, 这无疑加剧了能源的消耗并且降低了反应的

安全性.

(3) 聚酯回收过程中需要进行分拣过程, 通过人力分拣的效率过于低下, 而自动分拣设备价格过于昂贵, 这进一步限制了聚酯回收工业化的发展.

现实中, 塑料往往是不同聚合物的混合. 基于这一事实, 应当进一步对混合成分的塑料的降解和改造再利用和其中种类多样的催化剂进行不断研究, 让科研成果能够进一步贴近产业化, 从而造福人类社会.

参考文献

- Morello G, Camposeo A, Moffa M, Pisignano D. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 5213–5218
- Wang L, Gao J, Wu WM, Luo J, Bank MS, Koelmans AA, Boland JJ, Hou D. *Environ Sci Technol*, 2024, 58: 20147–20159
- Zhang J, Yan J, Zhao Y, Zhou Q, Ma Y, Zi Y, Zhou A, Lin S, Liao L, Hu X, Bai H. *Nat Commun*, 2023, 14: 64
- Geyer R, Jambeck JR, Law KL. *Sci Adv*, 2017, 3: e1700782
- Liwerska-Bizukoje E. *Sci Total Environ*, 2021, 795: 148889
- Islam MR, Welker J, Salam A, Stone EA. *ACS Environ Au*, 2022, 2: 409–417
- Zhang J, Du H, Wang T, Xiao P, Lu S, Zhao G, Zhao J, Li G. *Sci Rep*, 2024, 14: 1471
- Houssini K, Li J, Tan Q. *Commun Earth Environ*, 2025, 6: 257
- Law KL, Narayan R. *Nat Rev Mater*, 2022, 7: 104–116
- Kushwaha A, Goswami L, Singhvi M, Kim BS. *Chem Eng J*, 2023, 457: 141230
- Han X, Liu W, Huang JW, Ma J, Zheng Y, Ko TP, Xu L, Cheng YS, Chen CC, Guo RT. *Nat Commun*, 2017, 8: 2106
- Benavides PT, Dunn JB, Han J, Biddy M, Markham J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 9725–9733
- Shojaei B, Abtahi M, Najafi M. *Polym Adv Techs*, 2020, 31: 2912–2938
- Russo S, Ferrentino N, Santulli F, Paul G, Lamberti M, Mazzeo M, Venditto V, Marchese L, Pappalardo D. *ACS Sustain Chem Eng*, 2025, 13: 15331–15341
- Pang X, Zhuang X, Tang Z, Chen X. *Biotechnol J*, 2010, 5: 1125–1136
- Rasal RM, Janorkar AV, Hirt DE. *Prog Polym Sci*, 2010, 35: 338–356
- Zhang W, Liu P, Yang G, Lei H. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2021, 13: 27983–27990
- Naser AZ, Deiab I, Darras BM. *RSC Adv*, 2021, 11: 17151–17196
- Zhang Z, Peng Q, Shi X, Niu H, Guo P, Li Z, Lyu M, Lei M. *J Appl Polym Sci*, 2024, 141: e55947
- Lee S, Hongo C, Nishino T. *Macromolecules*, 2017, 50: 5074–5079
- Wang Z, Kim B, Seo JH. *ACS Appl Polym Mater*, 2024, 6: 6758–6765
- Yu E, Jan K, Chen WT. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 12759–12770
- Chen ZX, Zhao ZY, Lu P, Xiao XX, He S, Deng C, Wang YZ. *ACS Appl Polym Mater*, 2023, 5: 4889–4900
- Muangmeesri S, Baddigam KR, Navare K, Apostolopoulou-Kalkavoura V, Witthayolankowit K, Håkansson H, Mathew AP, Acker KV, Samec JSM. *ACS Sustain Chem Eng*, 2024, 12: 4114–4120
- Saif M, Blay-Roger R, Zeeshan M, Bobadilla LF, Reina TR, Nawaz MA, Odriozola JA. *ACS Sustain Resour Manage*, 2024, 1: 2338–2349
- Brian K, Elbeh M, Abdelhameed M, Khlaifat B, Alrebh F, Ali L, Abedrabbo B, Thomas B, Ramadi KB. *Green Chem*, 2025, 27: 8660–8673
- Chrissafis K, Paraskevopoulos KM, Bikiaris DN. *Thermochim Acta*, 2006, 440: 166–175
- Fahnhorst GW, Hoye TR. *ACS Macro Lett*, 2018, 7: 143–147
- Fan H, Hu C, Niu M, Zhang Q, Li B, Pang X, Chen X. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 9836–9843
- Li XL, Clarke RW, Jiang JY, Xu TQ, Chen EYX. *Nat Chem*, 2023, 15: 278–285
- Brizendine RK, Erickson E, Haugen SJ, Ramirez KJ, Miscall J, Salvachúa D, Pickford AR, Sobkowicz MJ, McGeehan JE, Beckham GT. *ACS Sustain Chem Eng*, 2022, 10: 9131–9140
- Thomsen TB, Almdal K, Meyer AS. *New Biotechnol*, 2023, 78: 162–172
- Miao X, Shi Z, Dan R, Chen Q, Xu D, Biswas TK, Fang K, Wang K. *ACS Sustain Resour Manage*, 2024, 1: 890–897
- Cao J, Liang H, Yang J, Zhu Z, Deng J, Li X, Elimelech M, Lu X. *Nat Commun*, 2024, 15: 6266
- Cao J, Liang H, Chen W, Dong J, Li Z, Fu S. *Adv Sci*, 2026, 13: e14922

- 36 Manal AK, Gupta A, Srivastava R. *Adv Sustain Syst*, 2025, n/a: e00918
- 37 Tang S, Li F, Liu J, Guo B, Tian Z, Lv J. *J Environ Chem Eng*, 2022, 10: 107927
- 38 Zhang Q, Wang N, Hu C, Li PY, Bai FQ, Pang X, Chen X, Wang X. *Green Chem*, 2024, 26: 11976–11983
- 39 Tian S, Jiao Y, Gao Z, Xu Y, Fu L, Fu H, Zhou W, Hu C, Liu G, Wang M, Ma D. *J Am Chem Soc*, 2021, 143: 16358–16363
- 40 Luo X, Li Q, Chen X. *Process Saf Environ Prot*, 2025, 194: 1584–1596
- 41 Kang MJ, Yu HJ, Jegal J, Kim HS, Cha HG. *Chem Eng J*, 2020, 398: 125655
- 42 Yan M, Yang Y, Chen F, Hantoko D, Pariatamby A, Kanchanatip E. *Environ Sci Pollut Res*, 2023, 30: 102560–102573
- 43 Li W, Zhao W, Zhu H, Li ZJ, Wang W. *J Mater Chem A*, 2023, 11: 2503–2527
- 44 Zhang S, Wang J, Su D, Xiao X. *Nat Commun*, 2025, 16: 4188
- 45 Huang Z, Shanmugam M, Liu Z, Brookfield A, Bennett EL, Guan R, Vega Herrera DE, Lopez-Sanchez JA, Slater AG, McInnes EJJ, Qi X, Xiao J. *J Am Chem Soc*, 2022, 144: 6532–6542
- 46 Su X, Yang H, Yu F, Han G, Chen Z. *ACS Appl Energy Mater*, 2025, 8: 7655–7662
- 47 Du M, Zhang Y, Kang S, Guo X, Ma Y, Xing M, Zhu Y, Chai Y, Qiu B. *ACS Catal*, 2022, 12: 12823–12832
- 48 Uekert T, Kuehnle MF, Wakerley DW, Reisner E. *Energy Environ Sci*, 2018, 11: 2853–2857
- 49 Lin J, Hu K, Wang Y, Tian W, Hall T, Duan X, Sun H, Zhang H, Cortés E, Wang S. *Nat Commun*, 2024, 15: 8769
- 50 Li Y, Lee LQ, Yu ZG, Zhao H, Zhang YW, Gao P, Li H. *Sustain Energy Fuels*, 2022, 6: 4916–4924
- 51 Zhou H, Ren Y, Li Z, Xu M, Wang Y, Ge R, Kong X, Zheng L, Duan H. *Nat Commun*, 2021, 12: 4679
- 52 Nguyen BNT, Tan TTY, Otake Ki, Kitagawa S, Lim JYC. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202504017
- 53 Cao J, Chen W, Jiang W, Li X, Sun P, Fu S, Zhang Q. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202504743
- 54 Wu Y, Wang X, Kirlikovali KO, Gong X, Atilgan A, Ma K, Schweitzer NM, Gianneschi NC, Li Z, Zhang X, Farha OK. *Angew Chem Int Ed*, 2022, 61: e202117528
- 55 Zhao W, Guo Z, He J, Zhang Y. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202420688
- 56 Zhu JB, Chen EYX. *Angew Chem Int Ed*, 2019, 58: 1178–1182
- 57 Zhang S, Hu Q, Zhang YX, Guo H, Wu Y, Sun M, Zhu X, Zhang J, Gong S, Liu P, Niu Z. *Nat Sustain*, 2023, 6: 965–973
- 58 Pagenkopf BL, Carreira EM. *Chem Eur J*, 1999, 5: 3437–3442
- 59 Papa V, Cao Y, Spannenberg A, Junge K, Beller M. *Nat Catal*, 2020, 3: 135–142
- 60 Curley JB, Liang Y, DesVeaux JS, Choi H, Clarke RW, Maurya AK, Michener WE, Stanley LM, Wu Y, Hesse SA, Baer AL, Neyer HA, Tassone CJ, Jacobsen AJ, Mante OD, Beckham GT, Knauer KM. *Nat Chem Eng*, 2025, 2: 568–580
- 61 Ren F, Liang ZZ, Niu MX, Hu CY, Pang X. *Chin J Polym Sci*, 2024, 42: 168–175
- 62 Zhang Q, Hu C, Pang X, Chen X. *ChemSusChem*, 2024, 17: e202300907
- 63 Wang N, Zhang Q, Sun Z, Zhang H, Hu C, Sun H, Pang X, Chen X. *ACS Macro Lett*, 2025, 14: 377–384
- 64 Zhao Y, Zhang H, Wu F, Li R, Tang M, Wang Y, Zeng W, Han B, Liu Z. *Chem Sci*, 2024, 15: 10892–10899
- 65 Zeng W, Zhao Y, Zhang F, Li R, Tang M, Chang X, Wang Y, Wu F, Han B, Liu Z. *Nat Commun*, 2024, 15: 160
- 66 Chen P, Liu S, Zhou H, Yan S, Zhang D, Pang X, Chen X, Wang X. *J Am Chem Soc*, 2025, 147: 7624–7633
- 67 Tournier V, Duquesne S, Guillaumot F, Cramail H, Taton D, Marty A, André I. *Chem Rev*, 2023, 123: 5612–5701
- 68 Liang W, Wied P, Carraro F, Sumbly CJ, Nidetzky B, Tsung CK, Falcato P, Doonan CJ. *Chem Rev*, 2021, 121: 1077–1129
- 69 Zhu B, Ye Q, Seo Y, Wei N. *Environ Sci Technol Lett*, 2022, 9: 650–657
- 70 Yoshida S, Hiraga K, Takehana T, Taniguchi I, Yamaji H, Maeda Y, Toyohara K, Miyamoto K, Kimura Y, Oda K. *Science*, 2016, 351: 1196–1199
- 71 Gao X, Wang Z, Zhang M, Yu Y, Zhang S, Mei Q. *Angew Chem Int Ed*, 2025, 64: e202513723
- 72 Darensbourg DJ, Wei SH. *Macromolecules*, 2012, 45: 5916–5922
- 73 Kaminsky W, Eger C. *J Anal Appl Pyrolysis*, 2001, 58–59: 781–787
- 74 Zhang Q, Hu C, Li PY, Bai FQ, Pang X, Chen X. *ACS Macro Lett*, 2024, 13: 151–157
- 75 Kong D, Wang L, Yuan Y, Xia W, Liu Z, Shi M, Wu J. *Bioresour Technol*, 2024, 414: 131557
- 76 Yuan H, Li C, Shan R, Zhang J, Wu Y, Chen Y. *Fuel Process Tech*, 2022, 238: 107531
- 77 Häubler M, Eck M, Rothauer D, Mecking S. *Nature*, 2021, 590: 423–427

- 78 Han XW, Zhang X, Zhou Y, Maimaitiming A, Sun XL, Gao Y, Li P, Zhu B, Chen EYX, Kuang X, Tang Y. *Nat Commun*, 2024, 15: 1462
- 79 Si G, Chen C. *Nat Synth*, 2022, 1: 956–966
- 80 Li W, Liao D, Li Y, Si G, Chen C. *Sci China Chem*, 2024, 67: 1311–1315
- 81 Springer C, Benita S, Sherman Y, Gursoy N, Gilhar D, Avital A. *Pediatr Res*, 2005, 58: 537–541
- 82 Ren F, Liang Z, Jia Y, Li B, Sun Z, Hu C, Pang X, Chen X. *Chem Sci*, 2025, 16: 17876–17884
- 83 Ng KWJ, Yu E, Hu CP, Liang YN, Periasamy K, Chen H, Hu X. *ACS Sustain Chem Eng*, 2025, 13: 4170–4181
- 84 King C, Van Roijen E, Choudhary H, Miller SA. *ACS Sustain Chem Eng*, 2025, 13: 11733–11744
- 85 Majumdar A, Shukla S, Singh AA, Arora S. *Resour Conserv Recycl*, 2020, 161: 104915
- 86 Xin J, Zhang Q, Huang J, Huang R, Jaffery QZ, Yan D, Zhou Q, Xu J, Lu X. *J Environ Manage*, 2021, 296: 113267
- 87 Rorrer NA, Nicholson S, Carpenter A, Biddy MJ, Grundl NJ, Beckham GT. *Joule*, 2019, 3: 1006–1027
- 88 Han S, Sun L, Fan D, Liu B. *Nat Commun*, 2025, 16: 3426
- 89 Wang Y, Liu F, Chen J, Tse ECM, Shi R, Chen Y. *Nat Commun*, 2025, 16: 4440
- 90 Papari S, Bamdad H, Berruti F. *Materials*, 2021, 14: 2586
- 91 Terry LM, Li C, Chew JJ, Aqsha A, How BS, Loy ACM, Chin BLF, Khaerudini DS, Hameed N, Guan G, Sunarso J. *Carbon Resour Convers*, 2021, 4: 239–250
- 92 Xue Y, Johnston P, Bai X. *Energy Convers Manage*, 2017, 142: 441–451
- 93 King ER, Hunt SB, Hamernik LJ, Gonce LE, Wiggins JS, Azoulay JD. *JACS Au*, 2021, 1: 1342–1347
- 94 Hotaka T, Kondo F, Niimi R, Togashi F, Morita Y. *Polym J*, 2019, 51: 1249–1263
- 95 Cywar RM, Rorrer NA, Hoyt CB, Beckham GT, Chen EYX. *Nat Rev Mater*, 2022, 7: 83–103
- 96 Wu CH, Chen LY, Jeng RJ, Dai SA. *ACS Sustain Chem Eng*, 2018, 6: 8964–8975
- 97 Saito K, Schara P, Eisenreich F, Tomović Ž. *ACS Sustain Chem Eng*, 2025, 13: 3766–3773
- 98 Luo JH, Deng J. *ACS Sustain Chem Eng*, 2023, 11: 17120–17129
- 99 Woodroffe JD, Lupton DV, Garrison MD, Nagel EM, Siirila MJ, Harvey BG. *Fuel Process Tech*, 2021, 222: 106952
- 100 Wu Q, Lv X, Xu N, Xin L, Lin G, Chen K, He M. *Carbon*, 2023, 215: 118492

Research progress on polyester chemical recycling and industrialization

Haolong Song^{1,2}, Chenyang Hu¹, Zhiqiang Sun¹, Xuan Pang^{1,2*}

¹ State Key Laboratory of Polymer Science and Technology, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China

² School of Applied Chemistry and Engineering, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

*Corresponding author (email: xpang@ciac.ac.cn)

Abstract: The use of plastics has greatly promoted the development of human society, and an astonishing amount of waste plastics are produced around the world every year. Polyester plastic is one of the important plastics and is widely used in many fields. This article first discusses the impact of the structural parameters of polyester on the degradation process. Secondly, since catalysts often play an important role in the degradation process of polyester plastics, this article takes the catalysts used in alcoholysis, ammonolysis, hydrolysis, and photolysis in polyester degradation as examples to discuss the advantages and disadvantages of two types of catalysts, homogeneous catalysts and heterogeneous catalysts. The advantages and existing problems of new degradation technologies and their catalysts are also expounded. Subsequently, this article briefly introduces the catalyst-free degradation of polyester and ester-based polyolefins. In addition, this article uses PGA, PET, and PC plastics as examples to demonstrate the transformation and reuse of waste polyester plastics, and explains the current progress in the industrialization of polyester chemical recycling. Finally, the challenges and future development directions in this field are reviewed.

Keywords: polyester plastics, plastic recycling, circular economy

doi: [10.1360/SSC-2025-0272](https://doi.org/10.1360/SSC-2025-0272)