

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2023.08.012

响应面法优化苯甲酸钛高效降解废旧PET

温瑞阳, 沈国良, 孟令慧, 韩焱杰, 周超, 于洋, 霍悦, 徐世洁, 卫杰

(沈阳工业大学石油化工学院, 辽宁辽阳 111003)

摘要: 聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种基于石油基衍生的具有良好性能的聚酯塑料,应用极为广泛,但其良好的稳定性导致其废弃后在自然界中难以降解,而回收PET目前最有效的方式是化学回收。笔者以钛酸酯和苯甲酸为原料,采用一锅法制备了苯甲酸钛催化剂,并用于催化乙二醇降解聚废旧PET的反应中,以醇解反应得到的对苯二甲酸双羟基乙酯(BHET)的收率为指标,探究了溶剂用量、催化剂用量和反应温度对收率的影响,并选用 Box-Behnken 设计响应面分析法探究了单因素间的交互作用对BHET收率的影响,对制得的催化剂及其解聚产物BHET进行相关的表征。结果表明:催化剂颗粒尺寸均匀,在解聚反应中有良好的催化性能,通过傅里叶变换红外光谱仪和差示扫描量热仪分析确定产物为BHET。在废旧PET用量为5 g、乙二醇溶剂质量为25 g、催化剂用量为PET质量的2.9%、反应温度为220 ℃、反应时间3 h的条件下,得到的BHET收率为87.2%。根据实验结果分析了醇解PET的反应机理,为高分子废弃物的降解及其他酯交换反应提供一定的参考。

关键词: 一锅法; 对苯二甲酸双羟基乙酯; 废旧聚对苯二甲酸乙二酯; 响应面法; 乙二醇

中图分类号: TQ322.2 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2023)08-0072-06

Optimization of Titanium Benzoate for Efficient Degradation of Waste PET by Response Surface Methodology

Wen Ruiyang, Shen Guoliang, Meng Linghui, Han Yaojie, Zhou Chao, Yu Yang, Huo Yue, Xu Shijie, Wei Jie

(School of Petrochemical Engineering, Shenyang University of Technology, Liaoyang 111003, China)

Abstract : Polyethylene glycol terephthalate (PET) is a polyester plastic with good properties based on petroleum-based derivatives and is used in a wide range of applications. Its good stability makes it difficult to degrade in nature after disposal, and chemical recycling of PET is currently the most effective way to recover it. In this paper, titanium benzoate catalysts were prepared by a one-pot method using titanate and benzoic acid as raw materials and used in the reaction to catalyze the degradation of poly-waste PET by ethylene glycol. The effect of solvent dosage, catalyst dosage, and reaction temperature on the yield of bis-hydroxyethyl terephthalate (BHET) obtained from the alcoholysis reaction was investigated, and the Box-Behnken design response surface analysis was chosen to investigate the effect of single-factor interaction. The effect of interaction between single factors on the yield of BHET was investigated by Box-Behnken design response surface analysis. The prepared catalyst and its depolymerization product BHET were characterized. The results show that the catalyst particle size is uniform and has good catalytic performance in the depolymerization reaction. The product is determined to be BHET by Fourier Transform Infrared Spectrometer and Differential Scanning Calorimeter analysis. When the waste PET quality is 5 g, the amount of glycol solvent is 25 g, the amount of catalyst is 2.9% of PET mass, the reaction temperature is 220 ℃, and the reaction time is 3 h, the yield of BHET is 87.2%. The reaction mechanism of alcoholysis of PET was analyzed according to the experimental results, which can provide some reference for the degradation of polymer waste and other ester exchange reactions.

Keywords : one pot method ; bis-hydroxyethyl terephthalate ; waste polyethylene glycol terephthalate ; response surface method ; glycol

聚对苯二甲酸乙二酯(PET)是一种多功能高分子材料,成本低廉,无毒无味,具有优异的热性能、力学性能和化学稳定性,广泛用于生产衣服纤维、工程塑料和包装塑料等领域^[1-2]。PET无疑是中国

通信作者: 沈国良, 教授, 主要从事精细化工及绿色化工方面的研究工作

收稿日期: 2023-06-01

引用格式: 温瑞阳, 沈国良, 孟令慧, 等. 响应面法优化苯甲酸钛高效降解废旧PET[J]. 工程塑料应用, 2023, 51(8): 72-77.

Wen Ruiyang, Shen Guoliang, Meng Linghui, et al. Optimization of titanium benzoate for efficient degradation of waste PET by response surface methodology[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(8): 72-77.

乃至全球使用最广泛的塑料之一,其产量逐年增长,但其回收利用效率却不足十分之一^[3-5]。PET的良好稳定性导致其在自然环境中需要几百年才能完全降解,且PET的基本原料来源于石油,间接造成了石油资源的过度浪费。因此开发高效的废旧PET回收技术,对于缓解环境压力和资源循环具有重要意义^[6-7]。目前PET回收利用的方式主要有物理回收法和化学回收法,物理法回收后再生PET的性能指标严重下降,只能降级使用;利用化学回收法降解PET得到的产品可用来制造高附加值产品,是目前研究最多的方法,其中化学回收法采用的醇解法具有工艺流程短、产物附加值高等优点^[8-9]。在现有的文献报道中,乙二醇(EG)作为解聚剂降解PET是当下研究较多的解聚方式,此法得到的对苯二甲酸双羟基乙酯(BHET)回收率大多集中在50%~80%之间。因此开发高效的催化剂、提高BHET的收率成为了该领域的主要研究方向^[10-11]。

醇解法降解PET的原理是一类酯交换反应,常用的醇溶剂有甲醇、乙醇和二元醇等。醇溶剂在催化剂的作用下与PET单体中的EG分子进行交换^[12-13]。在此过程中,醇钛盐和钛酸酯类催化剂往往具有稳定性不高、易分解和效率低等缺点,相反羧酸钛盐作为醇解催化剂具有稳定性高、制备成本低和催化活性高等优点^[14-16]。

笔者以苯甲酸和钛酸酯为原料合成了苯甲酸钛催化剂,EG为溶剂,在常压下对废旧PET瓶降解得到BHET。同时采用Design Expert软件设计,通过响应面法优化了溶剂用量、催化剂用量和解聚温度等反应参数,以发挥催化剂的最佳活性且获得更高的BHET收率^[17-20]。

1 实验部分

1.1 主要原材料

废旧PET瓶片:食品级,农夫山泉有限公司(浙江);

苯甲酸、EG、苯、乙醇和钛酸异丙酯:分析纯,国药化学试剂(上海);

去离子水:实验室自制。

1.2 主要仪器与设备

傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪:Tensor II型,德国布鲁克公司;

扫描电子显微镜(SEM):TM-3000型,日本日立公司;

激光粒度仪:BT-800型,中国百特公司;

差热扫描量热(DSC)仪:DSC-822c型,瑞士梅特勒托利多公司。

1.3 实验方法

(1)苯甲酸钛催化剂的制备。

称取苯甲酸(0.01 mol)和钛酸异丙酯(0.025 mol)于反应瓶内,加入苯作为反应溶剂,持续升温至130℃反应12 h,采用蒸馏装置采出馏出液。待反应结束后,将反应底液抽滤得到的滤饼经无水乙醇洗涤3次后,在80℃下真空干燥12 h后得到白色粉末状产品,即为制备的苯甲酸钛催化剂,收藏备用。反应过程如图1所示。

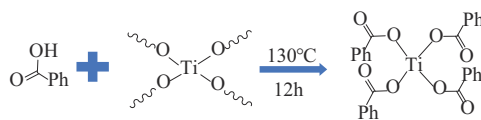


图1 合成苯甲酸钛示意图

(2) PET催化降解反应。

将PET、EG和苯甲酸钛装入三口烧瓶,机械搅拌并加热。在反应时间3 h,PET质量5 g、溶剂用量为15~25 g、反应温度180~220℃、催化剂用量为PET质量的1%~3%的条件下进行反应。在每次降解实验结束后,加入一定量的去离子水洗涤并过滤,滤饼为未解聚的PET、低聚物和催化剂,将未解聚的PET烘干后并称重记录;滤液为EG、去离子水和BHET的混合液,置于冰箱冷藏静置24 h后,最后将产品过滤,在100℃下真空干燥并称重。PET的解聚转化率(T)计算式为:

$$T = \frac{W_0 - W_1}{W_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: W_0 为起始的PET质量; W_1 为未解聚的PET质量。

BHET回收率(Y)计算式为:

$$Y = m_c / m_a \times 100\% \quad (2)$$

$$m_a = M_a \times m_b / M_b \quad (3)$$

式中: m_a 为BHET的理论质量; m_b 为参加反应的PET质量; m_c 为BHET的实际质量; M_a 为BHET的相对分子质量, M_b 为PET重复单元的相对分子质量。

(3)响应面优化实验。

借助Design Expert 13.0软件,采用Box-Behnken中心组合实验设计,选取EG质量(A)、催化剂用量(B)和反应温度(C)为自变量,以降解PET产物BHET的回收率为响应值,设计响应面分析,因素

和水平的编码值见表1。

表1 响应面因素和水平编码值

因素	编码水平		
	-1	0	1
A/g	15	20	25
b/%	1	2	3
C/°C	180	200	220

1.4 催化剂及BHET表征

采用SEM表征催化剂的表面形貌;利用激光粒度仪测得催化剂的粒径尺寸;通过FTIR仪对催化剂及BHET产品的功能基团进行检测,测试条件为:采用溴化钾压片法,波数测试范围 $400\sim 4\,000\text{ cm}^{-1}$,通过DSC仪对降解产物BHET进行测试,测试条件为: N_2 氛围,以 $15\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 升温至 $200\text{ }^\circ\text{C}$,得到样品升温曲线。

2 结果与讨论

2.1 苯甲酸钛催化剂的表征与分析

(1) 苯甲酸钛的形貌分析。

苯甲酸钛催化剂的形貌结构与粒径大小如图2所示。从图2a中可以看出,苯甲酸钛是形状规则的晶粒,晶粒尺寸在 $30\sim 40\text{ }\mu\text{m}$ 之间,晶粒大小均匀。为了得到颗粒整体的粒径分布情况,激光粒度仪测得的苯甲酸钛粒径分布情况如图2b所示,粒径分布均匀,尺寸在 $0.1\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 之间,其中粒径在 $10\text{ }\mu\text{m}$ 分布最广。SEM图结合粒径分布图可以得出,苯甲酸钛材料整体有序、大小均匀。

(2) FTIR分析。

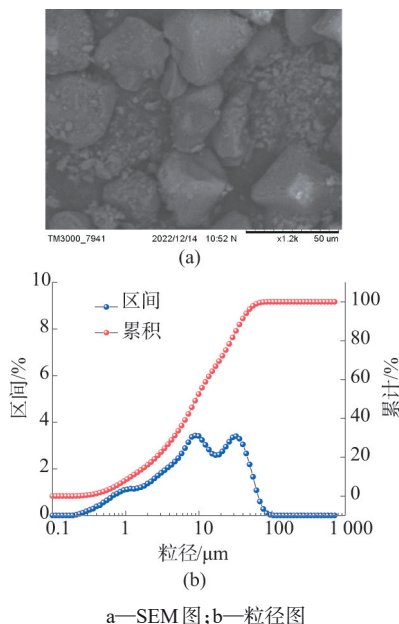


图2 苯甲酸钛的形貌结构与粒径大小

苯甲酸钛催化剂的FTIR分析如图3所示。图中位于 $3\,055.1\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰是苯环上不饱和的C—H的伸缩振动, $1\,598.5\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,532.2\text{ cm}^{-1}$ 处的振动峰归因于是苯环上的C=C环呼吸振动, $400\sim 800\text{ cm}^{-1}$ 处是Ti—O键的振动峰,在 $3\,300\sim 2\,500\text{ cm}^{-1}$ 处未见羧基振动峰,证明苯甲酸的羧基已经完全和金属中心Ti原子形成配位,从结构上证明了成功制备了苯甲酸钛。

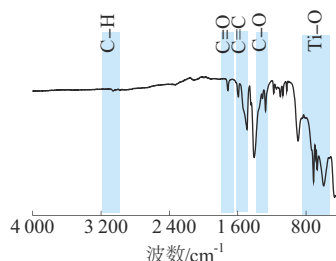


图3 苯甲酸钛催化剂的FTIR图

2.2 PET降解产物的表征与分析

(1) DSC分析。

图4是废旧PET降解产物析出的白色针状晶体的DSC升温曲线。BHET单体的熔点为 $110\text{ }^\circ\text{C}$,从图4中可以看出DSC曲线在 $112\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现一个明显的熔融峰,与BHET的理论数值相符,因此证明降解产物即为BHET。在该测试条件下,BHET的热焓值为 130.62 J/g 。

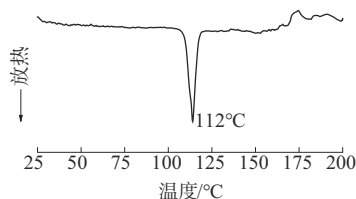


图4 BHET的DSC升温曲线

(2) FTIR分析。

图5是BHET标样和废旧PET降解产物析出的白色针状晶体的FTIR图。通过对比两种物质的FTIR图可知,废旧PET降解产物谱图与BHET标样的一致,可以得出废旧PET降解产物即为BHET,证

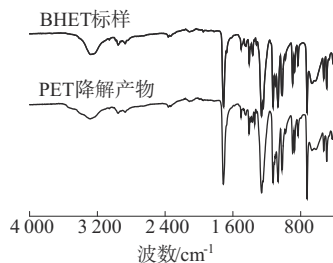


图5 PET降解产物与BHET标样红外光谱对比图

明了废旧PET成功降解为BHET单体。

2.3 响应面实验设计及结果

根据Box-Behnken模型和表1各因素水平的编码值,设计17组实验。采用Design-Expert 13.0软件分析,建立响应面模型,响应面曲线的设计和实验结果见表2。

表2 响应面实验及BHET回收率的响应值

实验序号	A	B	C	BHET回收率(R)/%		残差/%
				实际	预测	
1	0	-1	-1	57.7	60.488	-2.788
2	1	0	1	79.2	82.300	-3.100
3	0	0	0	71.6	71.600	0.000
4	1	1	0	82.3	81.988	0.312
5	0	1	-1	75.8	73.138	2.662
6	-1	1	0	67.5	73.263	-5.763
7	1	-1	0	76.5	70.738	5.762
8	-1	-1	0	59.8	60.113	-0.313
9	0	1	1	85.6	82.812	2.788
10	-1	0	-1	65.6	62.500	3.100
11	0	0	0	71.6	71.600	0.000
12	-1	0	1	78.4	75.425	2.975
13	1	0	-1	72.0	74.975	-2.975
14	0	0	0	71.6	71.600	0.000
15	0	0	0	71.6	71.600	0.000
16	0	0	0	71.6	71.600	0.000
17	0	-1	1	68.4	71.063	-2.663

2.4 模型方差分析

对表2中的BHET回收率及3个因素A,B,C的数值利用Design-Expert 13.0软件进行回归分析,得到回归模型方差分析表(表3)和回归方程式(4)。回归方差中各变量对BHET回收率(响应值)影响的显著性通过表3中的F值检验来判定,F值表示整个拟

表3 回归方程的方差分析

方差来源	平方和	自由度	均方	F	P	显著水平
模型	713.131 3	9	79.236 8	4.162 6	0.036 7	差异显著
A	187.211 3	1	187.211 3	9.834 9	0.016 5	差异显著
B	297.68	1	297.680 0	15.638 3	0.005 5	差异极显著
C	205.031 3	1	205.031 3	10.771 1	0.013 5	差异显著
AB	0.902 5	1	0.902 5	0.047 4	0.833 8	
AC	7.84	1	7.840 0	0.411 9	0.541 5	
BC	0.202 5	1	0.202 5	0.010 6	0.920 7	
A ²	3.602 632	1	3.602 6	0.189 3	0.676 6	
B ²	4.210 526	1	4.210 5	0.221 2	0.652 4	
C ²	6.844 737	1	6.844 7	0.359 6	0.567 6	
残差	133.247 5	7	19.035 4			
失拟项	133.247 5	3	44.415 8			
纯误差	0	4	0.000 0			
总误差	846.378 8	16				

注:0.01<P<0.05,差异显著;P<0.01,差异极显著

合方程的显著程度,F越大,表示方程越显著,拟合程度也就越好;通过概率P值的大小来判断对应变量的显著程度,P值越小,对应变量的显著水平越高。从表中可以看出,B的P<0.01,说明差异极显著,模型A和C的P值均<0.05,说明差异显著。根据BHET收率(R)可知,3个影响因素对催化剂活性影响的主次顺序为:B>C>A。

回归方程式如式(4):

$$R=71.60+4.8375A+6.1B+5.0625C-0.475AB-1.44C-0.225BC+0.925A^2-B^2+1.275C^2 \quad (4)$$

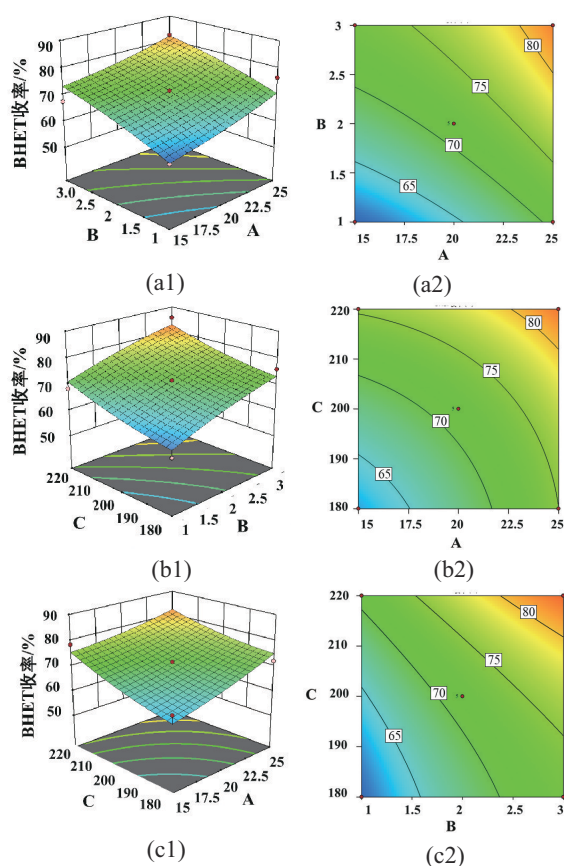
模型F=4.1626意味模型良好,在此F值下模型的标准偏差为4.36,表明实验数据与预测模型具有良好的相关性;结合较低的变异系数为6.05,表明在进行实验时具有较高的精密度和重现性;响应面的相关系数R²=0.8426,说明此模型与实验拟合性好;信噪比为6.7837>4表面模型信号充足。综上,模型拟合性良好,可以用该回归方程代替真实实验点对实验结果进行分析。

2.5 响应面法分析

为了更直观反映各因素间的相互作用对收率的影响,分别取自变量溶剂质量、催化剂用量和反应温度两两为自变量做出了响应面图以及等高线图,如图6所示。结合图6a1和图6a2可以看出,在溶剂用量和催化剂用量较少的时候,BHET的收率很低,但是随着溶剂用量和催化剂用量的增加,BHET的收率持续增加;结合图6b1和图6b2可以看出,随着催化剂用量和反应温度的增加,BHET的收率持续增加;结合图6c1和图6c2可以看出,随着溶剂用量和反应温度的增加,BHET的收率持续增加,3个因素对BHET收率的影响呈正相关。

2.6 Box-Behnken模型的充分性检查

图7是实验结果与模型预测BHET收率的对比图,可以看出在选定的自变量范围内,实验值具有良好的拟合性。结合响应面分析与回归方程的预测,苯甲酸钛催化乙二醇解聚废旧PET的最佳工艺条件为:溶剂用量为25g,催化剂用量为PET质量的2.9%,反应温度为220℃,反应时间3h,此条件下模型预测BHET收率为86.675%。对以上模型得出的最佳反应条件进行验证,实验得到的BHET收率为87.2%,与模型预测数值接近,说明此模型可靠。



a1, a2—溶剂用量和催化剂用量影响的3D和2D图;
b1, b2—溶剂用量和反应温度影响的3D和2D图;
c1, c2—催化剂用量和反应温度影响的3D和2D图

图6 响应面优化BHET收率的立体响应面图和等高线图

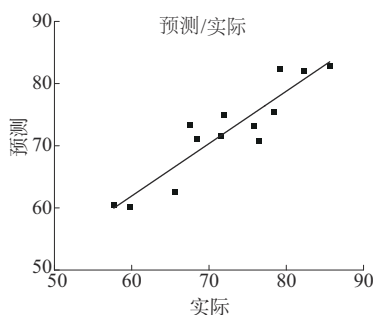


图7 实验结果与模型预测BHET收率的对比图

2.7 苯甲酸钛醇解机理分析

苯甲酸钛催化EG解聚废旧PET的实验机理如下,解聚过程分为2步进行,如图8所示。首先是催化剂的活化过程,苯甲酸钛中的Ti原子与乙二醇的羟基形成配位结构,此过程为可逆反应;其次是PET的醇解过程,经过活化后的催化剂可以攻击PET分子链中的酯基发生亲核取代反应,钛原子和氧原子的共同作用下使羰基的双键断裂为单键,从而实现大分子聚酯PET主链断裂成低分子量的PET聚酯,

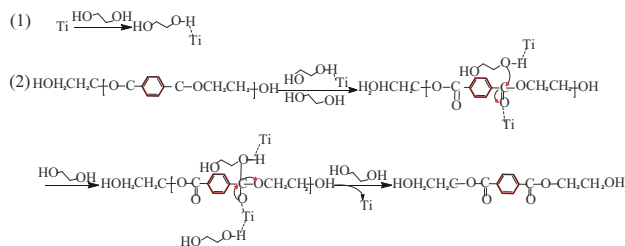


图8 苯甲酸钛催化PET醇解反应机理

PET低聚物重复上述断裂过程可以得到BHET单体。

3 结论

(1)采用苯甲酸和钛酸酯为原料,苯为溶剂,通过一锅法制备了苯甲酸钛催化剂,制备条件为:反应温度 130 °C,反应时间 12 h。制备的苯甲酸钛具有有序的形貌结构,尺寸均匀,尺寸分布在 0.1~100 μm 之间。

(2)采用自制的苯甲酸钛催化剂催化EG醇解PET,采用响应面法优化PET解聚条件,得到最佳工艺条件为:PET质量 5 g,溶剂用量 25 g,催化剂用量为PET质量的 2.9%,反应温度为 220 °C,反应时间 3 h,此条件下模型预测BHET收率为 86.675%。对以上模型得出的最佳反应条件进行验证,实验得到的BHET收率为 87.2%,与模型预测数值接近。实验所制备的苯甲酸钛催化剂在EG醇解PET反应中具有良好的催化效果,高效醇解PET归因于钛离子和去质子化EG的协同效应,极大地提高了苯甲酸钛的催化活性,为攻击聚酯羰基提供了条件,进而实现PET的降解。本研究可为高分子废弃物的降解及其他酯交换反应提供一定的参考。

参考文献

- [1] 王家伟,陈延明,李良,等.废旧聚酯化学回收研究进展[J].塑料科技,2022,50(8):108-113.
Wang Jiawei, Chen Yanming, Li Liang, et al. Research progress on chemical recovery of waste polyester[J]. Plastics Science and Technology, 2022, 50(8):108-113.
- [2] 孙琮皓,陈湘萍,卓强,等.醇碱水解作用下废旧聚酯瓶的解聚回收利用[J]. Journal of Central South University, 2018, 25(3): 543-549.
Sun Conghao, Chen Xiangping, Zhou Qiang, et al. Recycling and depolymerization of waste polyethylene terephthalate bottles by alcohol alkali hydrolysis[J]. Journal of Central South University, 2018, 25(3):543-549.
- [3] 胡园超,张宙,石教学,等.乙二醇解聚废旧聚酯及其产物分析[J].合成纤维,2018,47(10):1-5.
Hu Yuanchao, Zhang Zhou, Shi Jiaoxue, et al. Depolymerization of waste polyester by ethylene glycol and the analysis of obtained

- products[J]. *Synthetic Fiber in China*, 2018, 47(10):1–5.
- [4] 张红明,赵君宇,高凤翔,等. PET的解聚-共缩聚“一锅法”合成生物降解高分子的研究[J]. *高分子学报*, 2022, 53(9):1 142–1 149.
- Zhang Hongming, Zhao Junyu, Gao Fengxiang, et al. Synthesis of biodegradable polymers by “one pot” depolymerization and polycondensation of PET[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 53(9): 1 142–1 149.
- [5] 徐惠,熊峰,彭振军,等. 响应面法优化废旧PET催化醇解工艺[J]. *精细化工*, 2018, 35(12):1 999–2 005.
- Xu Hui, Xiong Feng, Peng Zhenjun, et al. Optimization of catalytic alcoholysis process of waste PET(Polyethylene Terephthalate) by response surface methodology[J]. *Fine Chemicals*, 2018, 35(12): 1 999–2 005.
- [6] Huang X, Mo L, Huang G. How did the response surface methodology optimized reaction conditions influence and enhance the catalytic performance of nanoporous chitosan immobilized cobalt porphyrinate[J]. *Ieee Access*, 2019, 7:111 429–111 438.
- [7] 康菡子,袁璐璇,王彦博,等. 响应面法优化废旧PET一锅法解聚工艺的研究[J]. *现代化工*, 2021, 41(8):177–181.
- Kang Hanzi, Yuan Luxuan, Wang Yanbo, et al. Optimization on one-pot depolymerization process for waste PET by using response surface methodology[J]. *Modern Chemical Industry*, 2021, 41(8): 177–181.
- [8] Jiang W, Yu X, Hui Y. Catalytic alcoholysis of saponins in *D. zingiberensis* CH Wright (*Curcuma longa* L) with magnetic solid acid to prepare diosgenin by response surface methodology[J]. *Industrial Crops & Products*, 2021, 161. DOI: 10.1016/J.INDCROP.2020.113197.
- [9] 曹静静,范楚梦,张蕾,等. 乙酰丙酮锌高效催化废弃PET醇解机理[J]. *中国科学:化学*, 2021, 51(12):1 637–1 645.
- Cao Jingjing, Fan Chumeng, Zhang Lei, et al. Glycolysis mechanism of efficient catalyzing waste polyethylene terephthalate by zinc acetylacetonate[J]. *Scientia Sinica(Chimica)*, 2021, 51(12): 1 637–1 645.
- [10] 曾正,胡红梅,郝克倩,等. 乙二醇添加量对聚酯降解产物的影响[J]. *东华大学学报(自然科学版)*, 2020, 46(1):53–59.
- Zeng Zheng, Hu Hongmei, Hao Keqian, et al. Effect of ethylene glycol addition on polyester degradation products[J]. *Journal of Donghua University (Natural Science)*, 2020, 46(1):53–59.
- [11] Guo Z, Lindqvist K. An efficient recycling process of glycolysis of PET in the presence of a sustainable nanocatalyst[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2018, 135(21). DOI:10.1002/app.46285.
- [12] 陈飞飞,王光辉,李伟,等. 镁铝水滑石制备复合金属氧化物及其催化处理废弃聚酯材料[J]. *化工环保*, 2012, 32(3):277–281.
- Chen Feifei, Wang Guanghui, Li Wei, et al. Preparation of mixed metal oxides from Mg-Al hydrotalcite and catalytic treatment of waste polyester material[J]. *Environmental Protection of Chemical Industry*, 2012, 32(3):277–281.
- [13] 李永贵,李准准,佘友兵,等. 聚酯纤维乙二醇醇解法(I):醇解工艺[J]. *纺织学报*, 2007(11):21–24.
- Li Yonggui, Li Zhunzhun, Er Youbing, et al. Glycolysis of recycled polyester fibers using ethylene glycol(I): glycolysis technique[J]. *Journal of Textile Research*, 2007(11):21–24.
- [14] Chen J, Lv J, Ji Y. Alcoholysis of PET to produce dioctyl terephthalate by isobutyl alcohol with ionic liquid as cosolvent[J]. *Polymer Degradation and Stability*, 2014, 107:178–183.
- [15] 黄继明,刘润清,韦恩光,等. CaO/MgO复合固体碱催化剂催化降解PET[J]. *工程塑料应用*, 2018, 46(7):46–50.
- Huang Jiming, Liu Runqing, Wei Enguang, et al. Degradation behaviors of PET catalyzed by CaO/MgO composite as solid base catalyst[J]. *Engineering Plastics Application*, 2018, 46(7):46–50.
- [16] 胡立红,薄采颖,周静,等. 响应面法优化木质素氧化降解工艺及反应活性研究[J]. *工程塑料应用*, 2015, 43(11):95–98.
- Hu Lihong, Bo Caiying, Zhou Jing, et al. Optimization of lignin oxidation degradation technology by response surface methodology and its reactive activity[J]. *Engineering Plastics Application*, 2015, 43(11):95–98.
- [17] Shahedi M, Habibi Z, Yousefi M. Improvement of biodiesel production from palm oil by co-immobilization of *Thermomyces lanuginosa* lipase and *candida antarctica* lipase B: Optimization using response surface methodology[J]. *International Journal of Biological Macromolecules*, 2021, 170:490–502.
- [18] 李秀华,王自瑛. PET降解研究进展[J]. *塑料科技*, 2011, 39(4): 110–114.
- Li Xiuhua, Wang Ziyang. Research progress on degradation of PET [J]. *Plastics Science and Technology*, 2011, 39(4):110–114.
- [19] Zhang H, Zhao J, Gao F. Synthesis of biodegradable polymers by “one pot” depolymerization and polycondensation of PET[J]. *Acta Polymerica Sinica*, 2022, 52(9):1 142–1 149.
- [20] Li L, Huang R, Zhang L. A new mechanism in the formation of PET extended-chain crystal[J]. *Polymer*, 2001, 42(5):2 085–2 089.