



# 碳纤维负载氧化锌催化剂的制备及其解聚 废弃聚酯性能的研究

占 斌<sup>1,2</sup>, 段章扬<sup>1</sup>, 刘 耀<sup>1</sup>, 姚玉元<sup>1,2</sup>

(1. 浙江理工大学纺织纤维材料与加工技术国家地方联合工程实验室, 杭州 310018;

2. 浙江省现代纺织技术创新中心, 浙江绍兴 312000)

**摘 要:** 针对乙二醇醇解废弃聚酯存在解聚效率低、催化剂回收难的问题, 以化学稳定性好的碳纤维为载体, 通过沉积聚多巴胺改性碳纤维, 并采用化学法将氧化锌负载到聚多巴胺改性的碳纤维上, 制备聚多巴胺改性碳纤维负载氧化锌催化剂 (ZnO@CFs-PDA); 采用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X 射线光电子能谱等对 ZnO@CFs-PDA 进行结构表征, 并评估 ZnO@CFs-PDA 解聚废弃聚酯的性能。结果表明: 碳纤维上成功负载了氧化锌颗粒; 在最佳醇解反应条件下, 聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate, PET) 转化率为 100%, 对苯二甲酸双羟乙酯 (Bis-2-hydroxyethyl terephthalate, BHET) 产率为 72.6%; ZnO@CFs-PDA 经过 5 次循环后, PET 转化率和 BHET 产率分别为 85.5% 和 52.1%。该研究制备的 ZnO@CFs-PDA 对废弃聚酯具有良好的解聚性能及重复使用性, 为废弃聚酯高效解聚及绿色催化剂的开发提供了新思路。

**关键词:** 废弃聚酯; 乙二醇醇解; 聚多巴胺改性碳纤维; 氧化锌; 对苯二甲酸双羟乙酯

**中图分类号:** TQ426; X705

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1673-3851 (2026) 07-0394-10

**引文格式:** 占斌, 段章扬, 刘耀, 等. 碳纤维负载氧化锌催化剂的制备及其解聚废弃聚酯性能的研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学), 2026, 55(4): 394-403.

**Reference Format:** ZHAN Bin, DUAN Zhangyang, LIU Yao, et al. A study on the preparation of carbon fiber-loaded zinc oxide catalysts and their performance in depolymerization of waste polyester[J]. Journal of Zhejiang Sci-Tech University, 2026, 55(4): 394-403.

## A study on the preparation of carbon fiber-loaded zinc oxide catalysts and their performance in depolymerization of waste polyester

ZHAN Bin<sup>1,2</sup>, DUAN Zhangyang<sup>1</sup>, LIU Yao<sup>1</sup>, YAO Yuyuan<sup>1,2</sup>

(1. National Engineering Lab for Textile Fiber Materials and Processing Technology, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China; 2. Zhejiang Provincial Innovation Center of Advanced Textile Technology, Shaoxing 312000, China)

**Abstract:** To address the challenges of low depolymerization efficiency and difficult catalyst recovery in the ethylene glycol glycolysis of waste polyester, the chemically stable carbon fibers (CFs) as a support were modified by depositing polydopamine (PDA), and zinc oxide (ZnO) was subsequently loaded onto the PDA-modified CFs via a chemical method, obtaining the catalyst of carbon fiber-loaded ZnO (ZnO@CFs-PDA). The structure of ZnO@CFs-PDA was characterized by scanning electron microscope (SEM), transmission electron microscope (TEM), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), etc., and the performance for depolymerizing waste polyester (PET) was evaluated. The results showed that zinc oxide particles were successfully loaded onto the carbon fibers. Under the optimal alcoholysis conditions, the polyethylene terephthalate (PET) conversion reached 100%, and the bis-2-hydroxyethyl terephthalate

收稿日期: 2025-07-21 网络出版日期: 2025-09-30

基金项目: 浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目(2022C01197, 2023C01203)

作者简介: 占 斌(2001—), 男, 湖南常德人, 硕士研究生, 主要从事再生聚酯方面的研究。

通信作者: 姚玉元, E-mail: yyy0571@126.com

(BHET) yield was 72.6%. After five reuse cycles, the PET conversion and BHET yield still maintained 85.5% and 52.1%, respectively. The ZnO@CFs-PDA catalyst demonstrated exceptional depolymerization efficiency and recyclability, offering a promising approach for efficient recycling of waste polyester and the development of eco-friendly catalysts.

**Key words:** waste polyester; ethylene glycol glycolysis; PDA-modified CFs; ZnO; bis-2-hydroxyethyl terephthalate

## 0 引言

聚对苯二甲酸乙二醇酯 (Polyethylene terephthalate, PET) 具有优异的力学强度、耐化学稳定性等特性,被广泛应用于塑料包装业、纺织业、建筑业和医疗卫生等领域<sup>[1-2]</sup>。2024年中国聚酯产量为7307万t, PET在产能高和应用广的同时也造成了大量废弃聚酯制品,且目前废弃聚酯综合回收利用率不足20%<sup>[3]</sup>。这些废弃聚酯化学惰性强,在自然环境中难以降解,进而造成严重环境污染和资源浪费<sup>[4]</sup>。因此,废弃聚酯的回收利用成为亟须解决的问题。废弃聚酯回收利用方法主要包括物理法和化学法。物理法具有回收工艺简单、加工成本低等优点,但回收后的聚酯存在机械性能容易下降的问题,同时该方法对共聚或者复合改性的PET产品回收存在困难<sup>[5]</sup>;化学法是将废弃聚酯经过解聚、缩聚之后制备成高品质的再生聚酯,还能将废弃聚酯制备成具有更高附加值的产品,从而实现废弃聚酯的升级回收<sup>[6]</sup>,因此化学法受到广泛的研究和应用<sup>[7]</sup>。化学法主要有甲醇醇解法、水解法、乙二醇醇解法和氨解法。其中,乙二醇醇解法因具有反应条件温和、溶剂沸点较高且不易挥发、产物易分离提纯等优点,受到研究人员的关注<sup>[8]</sup>。PET乙二醇醇解反应利用乙二醇攻击PET的酯键,使长链聚合物链断裂成低聚物,形成对苯二甲酸双羟乙酯 (Bis-2-hydroxyethyl terephthalate, BHET)<sup>[9]</sup>;BHET可以通过缩聚反应,重新得到高品质的PET材料,实现PET循环再利用<sup>[10-11]</sup>。因此,乙二醇醇解法是实现再生资源高效利用的理想途径。

解聚废弃PET的关键在于开发高效醇解催化剂。Sun等<sup>[12]</sup>通过共沉淀途径制备高度分散的四氧化三铁( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ )纳米粒子,并将其应用于PET的乙二醇醇解,在 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 与PET质量比为2%,反应温度为210℃,反应时间为30min的条件下,BHET产率高达90%以上。Wang等<sup>[13]</sup>发现咪唑基含铁离子液体在低温下对PET具有良好的醇解效果,在反应温度为150℃的条件下,BHET产率可达76.4%;然而,在催化解聚废弃聚酯过程中,铁

基催化剂容易溢出铁离子,对生态环境带来潜在风险。与铁相比,金属锌无毒、无色、廉价易得,且作为人体的微量元素之一,生物相容性好,相对绿色环保。Li等<sup>[14]</sup>研究了1,8-二氮杂双环[5.4.0]十一碳-7-烯(1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene, DBU)和2-乙基己酸锌(Ethylhexanoic acid zinc salt, ZnEH)在PET乙二醇醇解中的催化作用,提出了氢键和配位键的协同增强解聚机制,在DBU与ZnEH摩尔比为2:1,反应温度为180℃,反应时间为60min时,BHET的产率达到84.1%。刘志阳等<sup>[15]</sup>以醋酸锌为醇解催化剂,探究了PET的泡料、熔融料与熔融挤出料的解聚效果,当PET完全解聚时,泡料、熔融料和熔融挤出料的BHET收率分别达到69.7%、68.8%和65.2%。锌基催化剂虽然绿色环保,但面临催化活性低、催化剂回收困难的巨大挑战。因此,开发高效、可回收循环利用的锌基催化剂成为废弃聚酯解聚领域重要的发展方向。

本文选择化学稳定性好的碳纤维为载体,通过聚多巴胺对碳纤维进行氨基改性,并将氧化锌负载至聚多巴胺改性碳纤维上,以制备聚多巴胺改性碳纤维负载氧化锌催化剂(ZnO@CFs-PDA),利用扫描电子显微镜、透射电子显微镜、X射线光电子能谱等对该催化剂的结构进行表征,并考察ZnO@CFs-PDA解聚废弃聚酯的性能及影响因素,以期为废弃聚酯的高效解聚和循环利用提供新的思路。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:无水醋酸锌( $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}$ )、氢氧化钠(NaOH)、乙二醇(EG)、无水乙醇(EtOH)、四甲基硅烷(Tetramethylsilane)、盐酸多巴胺(Dopamine hydrochloride)、三羟甲基氨基甲烷(Trometamol)和硝酸( $\text{HNO}_3$ , 65%~68%),均为分析纯,购于阿拉丁(中国)化学公司;碳纤维(CFs)购于邹平三晶炭素有限责任公司;废弃PET瓶片来源于废旧娃哈哈矿泉水瓶片;蓝色废弃PET瓶片来源于废旧脉动饮料瓶片;废弃聚酯纺织品泡料来源于浙江佳人新材料有限公司。

仪器:电子分析天平(JA210,上海豪晟科学仪器有限公司);机械搅拌器(RW20,德国 IKA 公司);恒温油浴锅(DF-101S,上海予申仪器有限公司);电热恒温鼓风干燥箱(DHG-9140A,一恒科学仪器公司);高温试验箱(HDGW-010,上海衡鼎仪器设备厂);水浴恒温振荡器(DSHZ-300A,苏州培英实验设备有限公司);数控超声波清洗器(KQ-100DE,昆山超声仪器有限公司);循环水式多用真空泵(SHZ-DIII,杭州大卫科教仪器有限公司);X射线衍射仪(AXS D8,德国布鲁克 AXS 公司);X射线光电子能谱仪(ESCALAB Xi+,赛默飞世尔科技(中国)有限公司);扫描电子显微镜(Zeiss Sigma 300,德国蔡司公司);透射电子显微镜(JEOL JEM 2100,日本电子株式会社);傅里叶红外光谱仪(Nicolet iS50,美国 Nicolet 公司);核磁共振分析氢谱仪(ADVANCE-400MHZ,瑞士 BRUKER 公司);差示扫描量热仪(DSC1,瑞士梅特勒托利多公司);热失重分析仪(1/1100 SF,瑞士梅特勒托利多公司)。

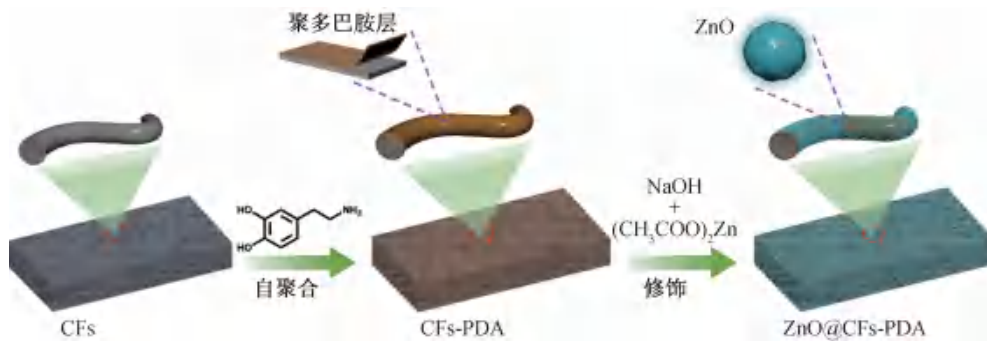


图1 催化剂 ZnO@CFs-PDA 的制备路线

### 1.3 再生 BHET 的制备

将废弃聚酯、ZnO@CFs-PDA、EG 按照实验比例依次加入连接有氮气、搅拌装置和冷凝回流装置的三颈烧瓶内,并将三颈烧瓶置于油浴锅中,开启氮气和冷凝回流装置后将油浴锅缓慢升温并搅拌,当温度稳定在设定温度后开始计时,到达设定反应时间后停止加热并取出三颈烧瓶,醇解实验结束。反应温度为 170~210 °C、反应时间为 30~110 min、催化剂与 PET 质量比为 1%~9%、EG 与 PET 质量比为 11~19。

醇解反应结束后待反应体系温度降温至 160 °C 时趁热过滤,分离出未解聚的 PET、催化剂和醇解液,PET 固体颗粒经乙二醇醇解后被解聚为单体 BHET 或低聚体的质量占比称为 PET 转化率,计算方法如式(1)所示:

$$C_{\text{PET}}/\% = \frac{W_1 - W_2}{W_1} \times 100 \quad (1)$$

### 1.2 催化剂 ZnO@CFs-PDA 的制备

催化剂 ZnO@CFs-PDA 的制备路线如图 1 所示。将 0.8 g 经硝酸处理后的碳纤维浸泡于无水乙醇中置换表面的空气层,随后浸入含有质量浓度 2 mg/L 的多巴胺 Tris 缓冲液(pH 值为 8.5),在室温条件下放置于水浴恒温振荡器中反应 12 h,用去离子水清洗反应后的样品,并置于 60 °C 真空烘箱中干燥至恒重,冷却至室温后得到聚多巴胺改性碳纤维(CFs-PDA)。

将 CFs-PDA 添加到三颈烧瓶中,并加入 30 mL 醋酸锌溶液(0.62 mmol/mL),在 80 °C 下加热搅拌 1 h;将质量分数为 5% 的 NaOH 溶液逐滴添加至溶液中直至 pH 值达到 10,在 80 °C 下加热搅拌 2 h,形成 Zn(OH)<sub>2</sub>@CFs-PDA 前驱体,将产物过滤并洗涤 5 次,并在 60 °C 真空烘箱中干燥 24 h;将样品在高温试验箱中于 160 °C 下处理 3 h,以确保前驱体中的 Zn(OH)<sub>2</sub> 转化为 ZnO 颗粒,最后得到负载氧化锌的聚多巴胺改性碳纤维材料(ZnO@CFs-PDA)。

其中: $C_{\text{PET}}$  为 PET 转化率,%; $W_1$  为所用 PET 的初始质量,g; $W_2$  为反应后未反应 PET 的质量,g。

将冷却至室温后的醇解液加入大量去离子水并加热至 95 °C,充分加热搅拌后趁热过滤,未结晶的 BHET 可溶于水,而低聚物难溶于水,通过趁热过滤可实现低聚物与 BHET、EG 及水混合溶液的分离,滤渣为 PET 的低聚物。将滤液冷却至室温后置于 3 °C 环境温度下冷却 24 h 即可析出 BHET 晶体,再次过滤即可实现 BHET 的分离,BHET 产率如式(2)所示:

$$Y_{\text{BHET}}/\% = \frac{W_{\text{BHET}}/M_{\text{BHET}}}{W_{\text{PET}}/M_{\text{PET}}} \times 100 \quad (2)$$

其中: $Y_{\text{BHET}}$  为 BHET 的产率,%; $W_{\text{BHET}}$  为重结晶后 BHET 产品的质量,g; $M_{\text{BHET}}$  为 BHET 的分子质量(254 g/mol); $W_{\text{PET}}$  为所用 PET 的初始质量,g; $M_{\text{PET}}$  为 PET 重复单元的分子质量(192 g/mol)。

## 1.4 测试与表征

### 1.4.1 催化剂表面形貌观察

采用扫描电子显微镜(SEM)观察 ZnO@CFs-PDA 的表面形貌,制样时将样品平铺在样品台上并用导电胶固定,尽可能地分散纤维以便于更好地观察表面形貌。

采用能量色散光谱仪(EDS)测试样品表面元素的组成,EDS 测试与 SEM 测试同步进行,测试电压为 20 kV。

采用透射电子显微镜(TEM)探究 ZnO@CFs-PDA 的微观形态,测试前先将粉末样品置于乙醇溶液中进行超声处理,并将分散后的待测物质滴在铜网上进行观察。

### 1.4.2 催化剂成分和结构的表征

采用 X 射线衍射仪(XRD)对 ZnO@CFs-PDA 样品的晶体结构进行分析,额定输出功率为 3 kW,扫描角度  $2\theta$  从  $10^\circ$  到  $80^\circ$ ,扫描速度为  $5^\circ/\text{min}$ 。

采用 X 射线光电子能谱仪(XPS)对 ZnO@CFs-PDA 样品的化学组成和元素结合能进行分析。测试条件:枪源类型为 Al K  $\alpha$  单色射线,扫描尺寸为  $400\ \mu\text{m}$ ,宽、窄扫描通能分别为 160 eV 和 50 eV。

### 1.4.3 醇解产物成分和结构的表征

采用傅里叶变换红外吸收光谱仪(FTIR)对醇解产物的成分和结构进行分析,分辨率设定为  $4\ \text{cm}^{-1}$ ,调整扫描次数为 32 次,红外光谱从  $500\ \text{cm}^{-1}$  扫描至  $4000\ \text{cm}^{-1}$ 。

采用核磁共振氢谱仪( $^1\text{H NMR}$ )对醇解产物的结构进行分析,称取 3~5 mg 醇解产物样品完全溶于 DMSO,设定测试频率为 600 Hz,选用四甲基硅烷作为标准物质。

### 1.4.4 醇解产物热性能测试

采用差示扫描量热仪(DSC)对醇解产物的热性能进行分析,以空坩埚为参比,氮气流速  $30\ \text{mL}/\text{min}$ ,升温速率  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$ ,将样品从  $25\ ^\circ\text{C}$  升到  $280\ ^\circ\text{C}$ 。

采用热重分析仪(TGA)对醇解产物的热性能进行分析,控制氮气流速为  $30\ \text{mL}/\text{min}$ ,在  $10\ ^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率下,从  $25\ ^\circ\text{C}$  升到  $700\ ^\circ\text{C}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 ZnO@CFs-PDA 表面形貌的分析

通过扫描电子显微镜和透射电子显微镜对 CFs、CFs-PDA、ZnO@CFs-PDA 的表面形貌和微观形态进行分析,结果如图 2 所示。原始 CFs 表面较为光滑(见图 2(a));在沉积聚多巴胺后,原本光滑的表面变得粗糙(见图 2(b));负载 ZnO 后,可以清晰地看到一些颗粒分布在 CFs-PDA 的表面(见图 2(c))。从 ZnO@CFs-PDA 的 TEM 图像(见图 2(d))可以观察到晶面间距为  $0.26\ \text{nm}$  的晶格条纹,对应 ZnO 的(002)晶面,初步证明了所负载的颗粒为 ZnO。EDS 元素分布(见图 2(e))显示 C、O、N、Zn 元素在 CFs 表面均匀分布,进一步证明了 ZnO 的存在。

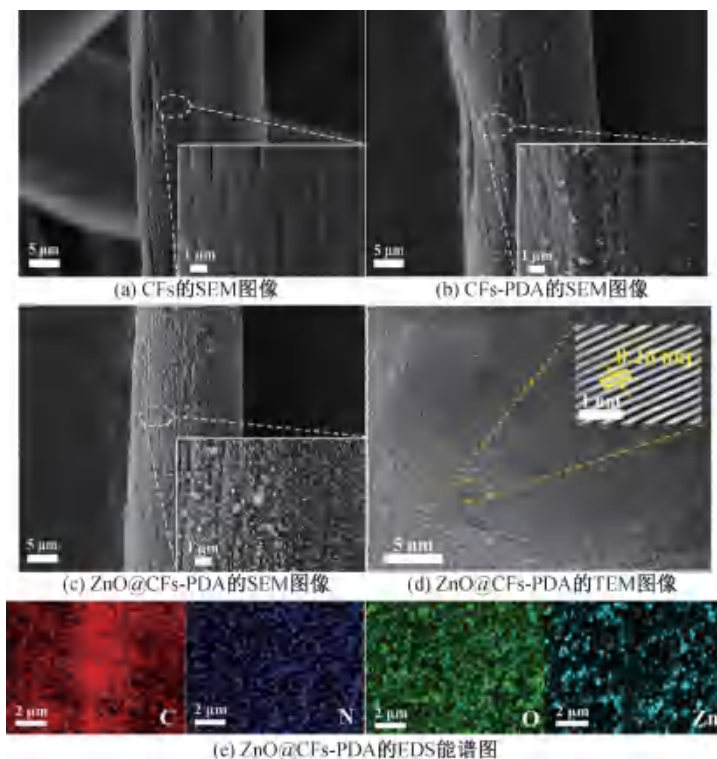


图 2 催化剂的 SEM、TEM 图像及对应的 EDS 能谱图

## 2.2 ZnO@CFs-PDA 成分和结构的分析

采用 XRD 和 XPS 对 ZnO@CFs-PDA 的物相组成和晶体结构进行分析,结果如图 3 所示。CFs 和 CFs-PDA 在  $2\theta = 25.2^\circ$  处存在无定型碳的衍射峰,负载 ZnO 后,在  $32.0^\circ$ 、 $34.7^\circ$ 、 $36.4^\circ$ 、 $56.7^\circ$  和  $63.1^\circ$  处出现新的衍射峰,分别对应 ZnO 的(100)、(002)、(101)、(110)、(103)晶面,证明在碳纤维上成

功负载了 ZnO(见图 3(a))。由图 3(b)XPS 全谱可知,催化剂中含有 C、O、N 和 Zn 元素,这与 EDS 实验结果一致。在 Zn 2p 的高分辨 XPS 窄谱图中(见图 3(c)),观察到 1045.0 eV 处的 Zn  $2p_{1/2}$  峰和 1022.0 eV 处的 Zn  $2p_{3/2}$  峰,其来源于 Zn-O 键<sup>[16]</sup>。O 1s 高分辨 XPS 窄谱图中(见图 3(d)),531.8 eV 的峰值对应 Zn-O 键,进一步证实了在

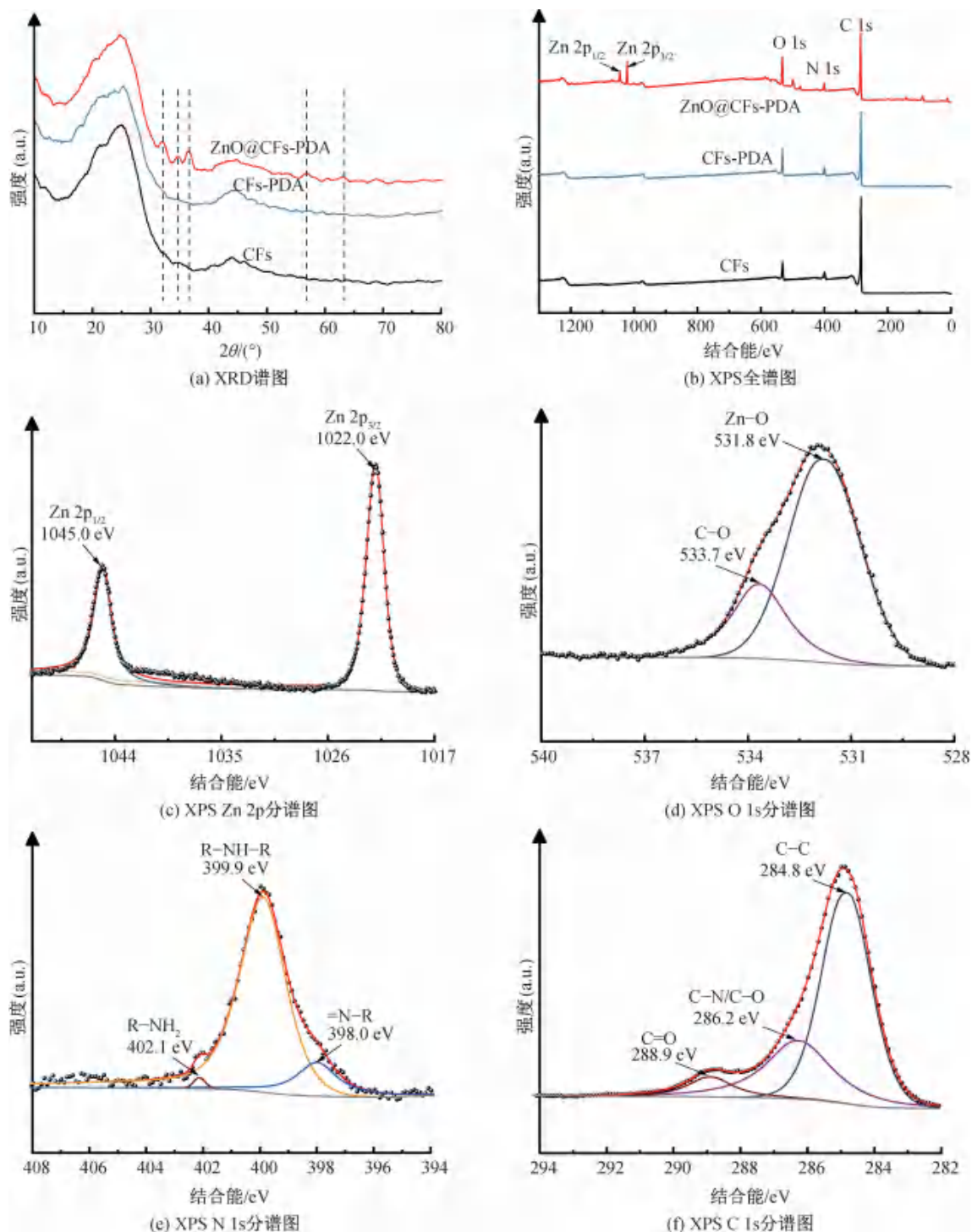


图 3 ZnO@CFs-PDA 的 XRD 和 XPS 谱图

碳纤维上成功负载了 ZnO。在 N 1s 的高分辨 XPS 窄谱图中(见图 3(e)),结合能在 402.1、399.9 eV 和 398.0 eV 附近存在明显的特征峰,分别对应于 ZnO@CFs-PDA 中的 R-NH<sub>2</sub>、R-NH-R、=N-R 结构。在 C 1s 的高分辨 XPS 窄谱图中(见图 3(f)),结合能在 288.9、286.2 eV 和 284.8 eV 附近存在明显的特征峰,分别对应于 ZnO@CFs-PDA 中的 C=O、C-N/C-O、C-C 结构。

### 2.3 ZnO@CFs-PDA 催化解聚性能的分析

为了探究 ZnO@CFs-PDA 的催化性能,在 EG 与 PET 质量比为 17、催化剂与 PET 质量比为 5%、反应温度为 200 °C、反应时间为 90 min 的条件下分别对比了无催化剂、CFs、CFs-PDA、ZnO@CFs、ZnO 和 ZnO@CFs-PDA 体系的解聚效果,结果如图 4 所示。图 4 表明:在无催化剂和 CFs 体系之中,PET 转化率分别为 5.2%、7.0%,BHET 产率分别为 2.2%、4.5%;在 CFs-PDA、ZnO@CFs 体系中,PET 转化率分别为 19.5%、90.1%,BHET 产率分别为 10.1%、60.0%,这说明氨基基团和 ZnO 对催化活性有促进作用;ZnO 和 ZnO@CFs-PDA 体系的 PET 转化率分别为 95.9%、100%,BHET 产率分别为 66.0%、72.6%,ZnO@CFs-PDA 的催化活性高于 ZnO,主要原因可能是聚多巴胺改性碳纤维载体提高 ZnO 颗粒的分散性以及聚多巴胺上的氨基与 ZnO 颗粒之间发挥协同催化作用。

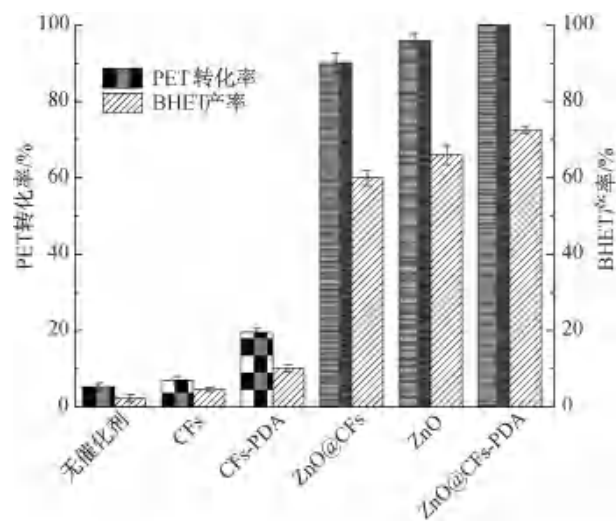


图 4 不同催化剂体系下的 PET 乙二醇醇解效果柱状图

在废弃聚酯的乙二醇醇解过程中,反应时间、反应温度、催化剂用量、乙二醇用量是评价催化剂性能的重要条件,也是优化解聚效果和降低回收成本的关键因素。本文通过控制单因素变量,探究了反应

时间、催化剂用量、反应温度以及乙二醇用量等 4 个条件对 PET 乙二醇醇解反应的影响,结果见图 5。从图 5(a)可以看出反应温度对 PET 乙二醇醇解反应的影响,当反应温度从 170 °C 到 200 °C 时,PET 转化率和 BHET 产率分别由 18.1% 和 1.8% 显著提高到 100% 和 72.6%,继续升高反应温度后,PET 转化率和 BHET 产率基本维持不变;因此 200 °C 为最佳反应温度。从图 5(b)可以看出反应时间对 PET 醇解反应的影响,在 30~90 min 内,PET 转化率和 BHET 产率均迅速提高,分别由 77.0% 和 10.0% 上升至 100% 和 72.6%;然而随着反应时间继续增加,解聚效果略有降低,原因是反应时间超过平衡点后,生成的 BHET 重新聚合成二聚体,然后变成低聚物,这表明该催化剂乙二醇醇解反应在 90 min 左右达到平衡点。从图 5(c)可以看出催化剂用量对 PET 醇解反应的影响,当催化剂与 PET 质量比由 1% 提高至 5% 时,PET 转化率和 BHET 产率分别由 78.2% 和 48.5% 提高至 100% 和 72.6%,而催化剂与 PET 质量比从 5% 提高到 9% 时,PET 转化率和 BHET 产率基本保持不变,因此 PET 醇解反应的最佳催化剂与 PET 质量比为 5%。从图 5(d)可以看出乙二醇用量对 PET 醇解的影响,当 EG 与 PET 质量比由 11 提高至 17 时,PET 转化率和 BHET 产率分别由 78.2% 和 47.4% 提高至 100% 和 72.6%,继续增加 EG 与 PET 质量比后,PET 转化率和 BHET 产率基本保持不变;因此 PET 醇解反应的最佳 EG 与 PET 质量比为 17。综上所述,ZnO@CFs-PDA 催化 PET 乙二醇醇解反应最佳的反应条件为反应温度 200 °C、反应时间 90 min、催化剂与 PET 质量比 5%、EG 与 PET 质量比 17,在此条件下 PET 转化率为 100%,BHET 产率为 72.6%。

为考察催化剂 ZnO@CFs-PDA 的循环使用性能,在最佳反应条件下对催化剂进行了 5 次循环试验,结果如图 6 所示。图 6 显示:首次使用催化剂时,PET 转化率和 BHET 产率分别为 100% 和 72.6%;经过 3 次循环后,催化剂表现出较好的稳定催化活性,PET 转化率和 BHET 产率分别为 94.6% 和 63.7%;在后续循环过程中,PET 转化率和 BHET 产率均有略微下降,这可能是因为 ZnO 颗粒的减少;经过 5 次循环,PET 转化率和 BHET 产率仍保持在 85.5% 和 52.1%,表明该催化剂具有良好的化学稳定性和重复使用性能。

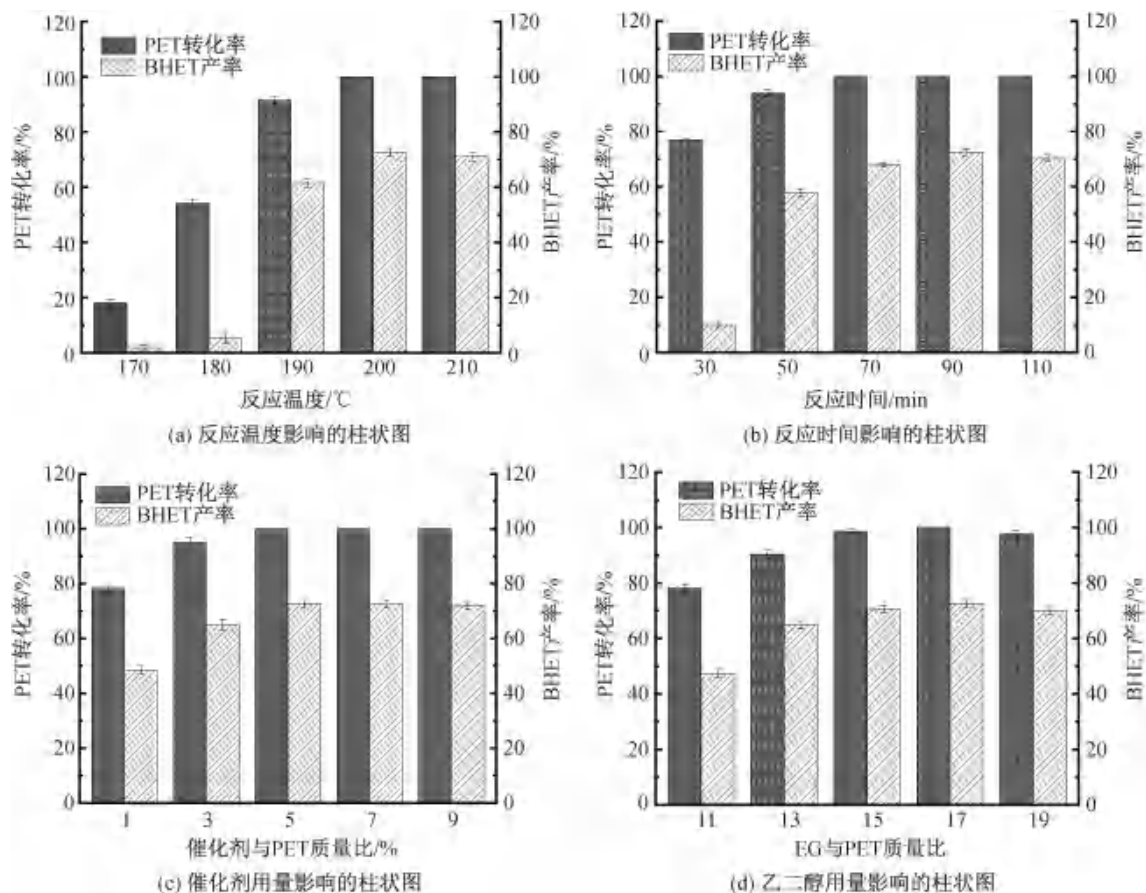


图5 反应条件对PET乙二醇醇解效果影响的柱状图

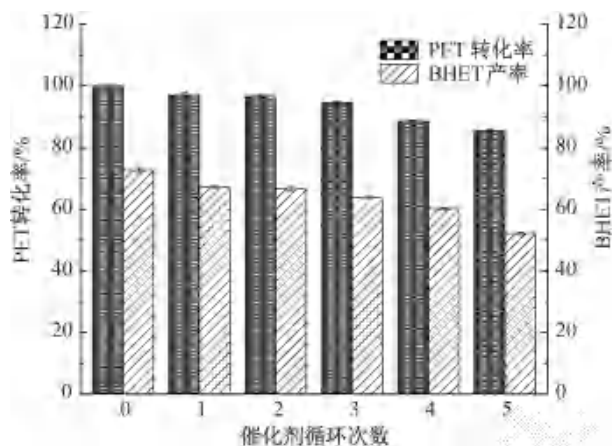


图6 催化剂的循环利用性能的柱状图

## 2.4 不同形态废弃PET的乙二醇醇解效果分析

为验证催化剂的普适性,选择纯净PET瓶片和粉末、蓝色PET瓶片和粉末、PET泡料和粉末,在最佳反应条件下进行醇解反应实验,醇解前后的实物图和解聚效果图分别如图7和图8所示。从图7和图8可以看出:纯净瓶片粉末、蓝色瓶片粉末、泡料粉末的PET转化率分别为100%、98.2%、97.1%,BHET产率分别为72.6%、69.9%、67.8%,纯净的PET的解聚效果优于含杂质的PET;纯净瓶片、蓝色

瓶片、泡料的PET转化率分别为99.1%、97.3%、95.3%,BHET产率分别为71.0%、68.6%、66.2%,其解聚效果相对于粉末状态PET有一定程度的降低,这是因为粉末的体态蓬松、比表面积大,这些性质有助于解聚;ZnO@CFs-PDA解聚不同形态的PET均可达到95.0%以上的PET转化率和65.0%以上的BHET产率,表明催化剂对于PET解聚具有普适性。

## 2.5 醇解产物性质的分析

为确定醇解产物的主要官能团,通过FTIR对其进行分析,结果如图9(a)所示;从图9(a)可以看出:醇解产物与商用BHET具有相似的红外特征峰,其中,728  $\text{cm}^{-1}$ 处吸收峰归因于苯环的面内弯曲振动,1132  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要归因于C—O—C的伸缩振动,1413、2874和2967  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要与C—H的伸缩振动和弯曲振动有关,1715  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰主要与C=O的伸缩振动有关,3348  $\text{cm}^{-1}$ 处的吸收峰归因于O—H的伸缩振动,结果表明醇解产物主要为BHET。采用核磁共振 $^1\text{H}$ 谱分析醇解产物的结构,结果见图9(b);从图9(b)可以看出:醇解产物和商用BHET均在 $\delta =$

3.7、4.4、5.0、8.1 出现了 4 组信号峰,其中  $\delta=3.7$  对应于羟基相连亚甲基上的氢质子峰, $\delta=4.4$  对应于酯基连接的亚甲基上的氢质子峰, $\delta=5.0$  对应于羟基上的氢质子峰, $\delta=8.1$  对应苯环上的氢质子,结果表明醇解产物主要为 BHET。为确定醇解产物的热性能,通过 DSC 和 TGA 分别对醇解的热性能进行

分析;DSC 曲线见图 9(c),曲线显示醇解产物在 113  $^{\circ}\text{C}$  出现熔融吸热峰,这与报道的 BHET 熔点(110  $^{\circ}\text{C}$ )基本符合<sup>[17]</sup>;TGA 曲线见图 9(d),曲线显示醇解产物在 215  $^{\circ}\text{C}$  和 385  $^{\circ}\text{C}$  附近分别经历 2 次显著的质量损失阶段,这之前报道的纯 BHET 具有相同的热性能<sup>[17]</sup>,结果进一步表明醇解产物主要是 BHET。

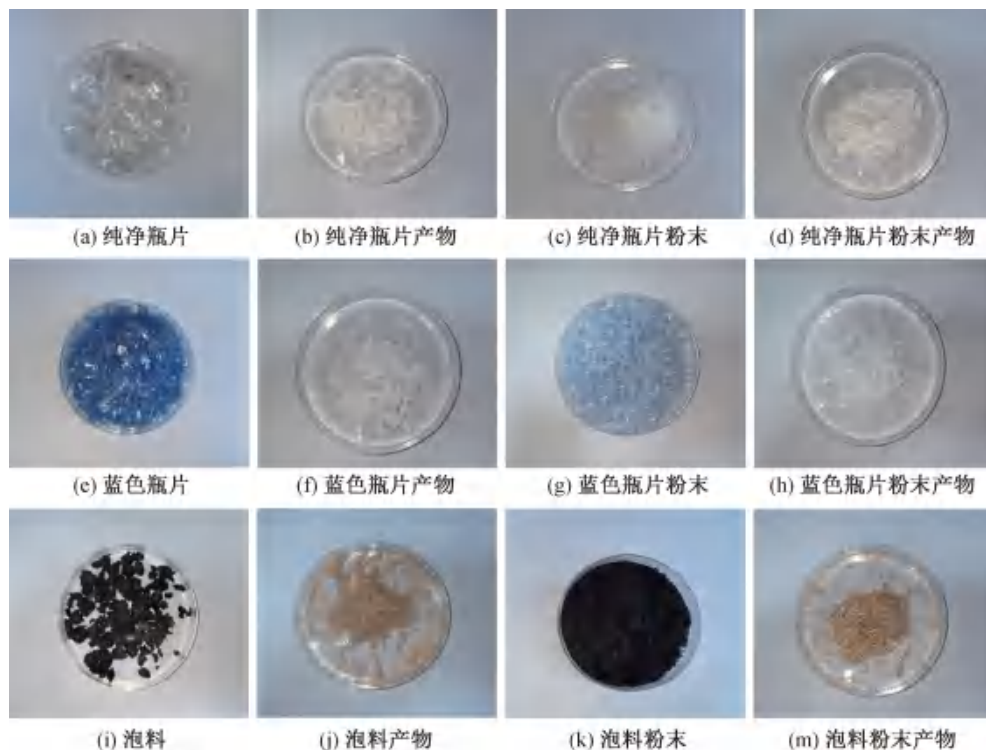


图 7 不同形态 PET 的实物图及解聚后的产物照片

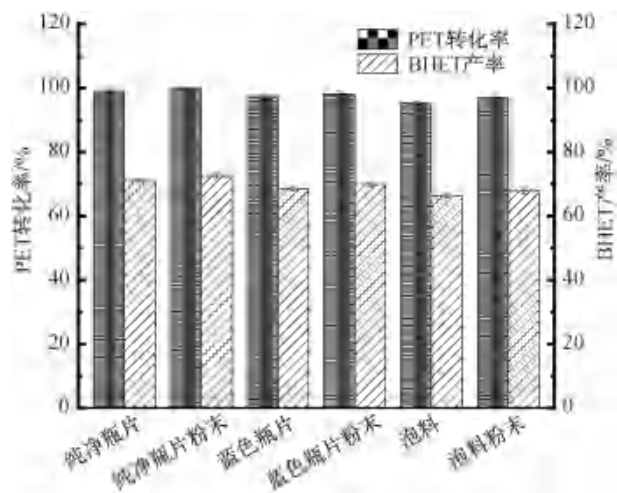


图 8 不同形态 PET 的乙二醇醇解效果柱状图

## 2.6 反应机理的分析

ZnO@CFs-PDA 催化废弃 PET 乙二醇醇解反应的反应机理如图 10 所示。金属离子在乙二醇醇解反应体系中发挥主要作用<sup>[18]</sup>, $\text{Zn}^{2+}$  进攻 PET 酯键上的羰基氧,使其更容易受到乙二醇的亲核攻击;

聚多巴胺上的氨基基团在乙二醇醇解反应体系中也起到重要作用, $-\text{NH}_2$  可通过氢键与 EG 的羟基氢发生相互作用,削弱 EG 分子内 O-H 键的强度,从而促进质子的离去。 $\text{ZnO}$  与  $-\text{NH}_2$  在 PET 乙二醇醇解反应中发挥协同催化作用,EG 中的羟基键和 PET 分子主链上的酯基键被打破,连接形成新的碳氧键。醇解体系在重复上述过程后,可以将 PET 转化为低聚体并最终形成 BHET。

## 3 结论

本文通过沉积聚多巴胺改性碳纤维,再经化学法负载氧化锌,制得非均相催化剂 ZnO@CFs-PDA,采用乙二醇醇解法对废弃聚酯进行化学法回收,优化了反应条件,实现了废弃聚酯的高效醇解,弥补了传统醇解工艺中催化剂不易回收的缺点,为废弃聚酯的高效绿色再生提供了可行的方案,主要结论如下:

a) 碳纤维在沉积聚多巴胺后成功负载了氧化

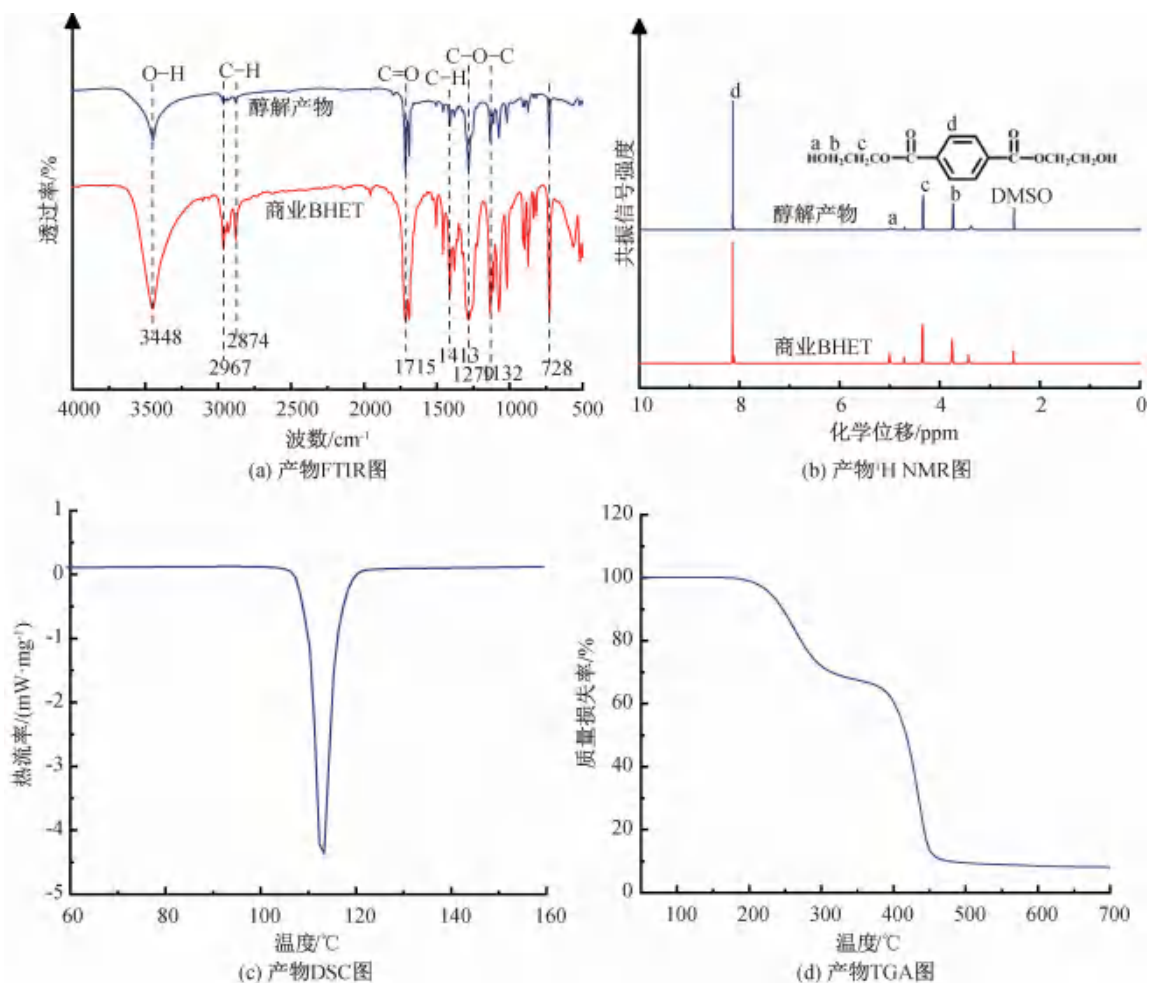


图9 PET乙二醇醇解产物的性质

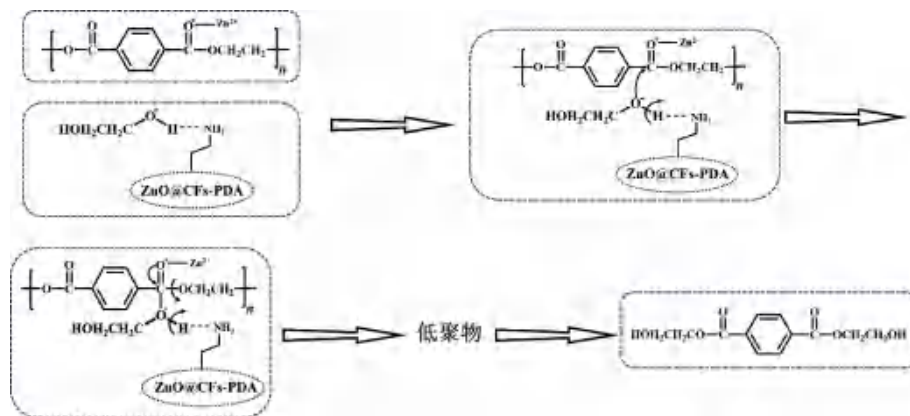


图10 ZnO@CFs-PDA催化机理图

锌颗粒,氨基和氧化锌之间会发挥协同作用,提升对废弃聚酯的醇解效率,因此 ZnO@CFs-PDA 的催化活性优于 CFs-PDA、ZnO@CFs 和 ZnO。

b) ZnO@CFs-PDA 催化剂的最佳反应条件为反应温度 200 °C、反应时间 90 min、催化剂与 PET 质量比 5%、EG 与 PET 质量比 17,在该条件下 PET 转化率为 100%,产率为 72.6%。

c) ZnO@CFs-PDA 催化剂经过 5 次循环使用

后,PET 转化率和 BHET 产率仍保持在 85.5%和 52.1%,具有良好的循环使用性能。

#### 参考文献:

- [1] Singh S, Sharma S, Umar A, et al. Recycling of waste poly (ethylene terephthalate) bottles by alkaline hydrolysis and recovery of pure nanospindle-shaped terephthalic acid [J]. Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 2018, 18 (8):

5804-5809.

- [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.
- [3] 王翠芳, 黎焕敏, 随献伟, 等. 废弃塑料的回收及高值化再利用[J]. 高分子材料科学与工程, 2021, 37(1): 335-342.
- [4] 朱子旭, 陈斌杰, 官军, 等. 基于醇解-酯交换法再生 PET 的固相缩聚[J]. 现代纺织技术, 2024, 32(9): 38-47.
- [5] Ghasemi M H, Neekzad N, Ajdari F B, et al. Mechanistic aspects of poly (ethylene terephthalate) recycling-toward enabling high quality sustainability decisions in waste management [J]. Environmental Science and Pollution Research, 2021, 28(32): 43074-43101.
- [6] Siddiqui M N, Redhwi H H, Al-Arfaj A A, et al. Chemical recycling of PET in the presence of the bio-based polymers, PLA, PHB and PEF: a review[J]. Sustainability, 2021, 13 (19): 10528.
- [7] 康菡子, 袁璐璇, 王彦博, 等. 废旧 PET 聚酯回收利用进展[J]. 塑料, 2021, 50(5): 61-66.
- [8] 钱蔚然, 徐平华, 王来力. 聚酯纤维回收再利用及环境影响评价进展综述[J]. 现代纺织技术, 2021, 29(1): 22-26.
- [9] George N, Kurian T. Recent developments in the chemical recycling of postconsumer poly(ethylene terephthalate) waste [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2014, 53 (37): 14185-14198.
- [10] Jehanno C, Flores I, Dove A P, et al. Organocatalysed depolymerisation of PET in a fully sustainable cycle using thermally stable protic ionic salt[J]. Green Chemistry, 2018, 20(6): 1205-1212.
- [11] Zhu M L, Li Z X, Wang Q, et al. Characterization of solid acid catalysts and their reactivity in the glycolysis of poly (ethylene terephthalate) [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012, 51(36): 11659-11666.
- [12] Sun Q, Zheng Y Y, Yun L X, et al. Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanodispersions as efficient and recoverable magnetic nanocatalysts for sustainable PET glycolysis [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2023, 11(19): 7586-7595.
- [13] Wang H, Yan R Y, Li Z X, et al. Fe-containing magnetic ionic liquid as an effective catalyst for the glycolysis of poly(ethylene terephthalate)[J]. Catalysis Communications, 2010, 11 (8): 763-767.
- [14] Li L, Xu S, Jin L, et al. Efficient synergistic enhancing degradation of waste poly (ethylene terephthalate) by combination of DBU with zinc 2-ethylhexanoate[J]. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2025, 13(3): 116308.
- [15] 刘志阳, 官军, 顾日强, 等. 密实化方式对废弃聚酯纺织品的醇解及酯交换产物的影响[J]. 现代纺织技术, 2023, 31(1): 123-129.
- [16] Xu Z C, Zheng L, Wen S P, et al. Graphene oxide-supported zinc oxide nanoparticles for chloroprene rubber with improved crosslinking network and mechanical properties [J]. Composites Part A: Applied Science and Manufacturing, 2019, 124: 105492.
- [17] Wang Q, Geng Y, Lu X, et al. First-row transition metal-containing ionic liquids as highly active catalysts for the glycolysis of poly (ethylene terephthalate) (PET) [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(2): 340-348.
- [18] Li M X, Chen W X, Chen S C. Depolymerization of waste poly (ethylene terephthalate) into bis(2-hydroxyethyl) terephthalate: Catalytic glycolysis mechanism and kinetics [J]. Chemical Engineering Journal, 2024, 502: 157778.

## 团队介绍

姚玉元教授团队专注于催化功能性纤维及废弃聚酯循环回收研究,旨在实现催化功能性纤维对废水的净化作用和废弃聚酯的高效循环利用。团队在国家自然科学基金、浙江省“尖兵”“领雁”研发攻关计划项目及浙江省自然科学基金等项目的资助下,制备了一系列高活性催化功能性纤维,实现了废水中酚类化合物、抗生素等有毒污染物的高效降解;针对废弃瓶和废弃纺织品,研发了废弃聚酯高效预处理及调质调黏等关键技术,攻克了废弃纺织品高效醇解和再生对苯二甲酸二甲酯(DMT)精制技术,合成了高品质再生聚酯切片,实现了“纤维到纤维”和“瓶片到纤维”的高效循环利用。团队发表学术论文 100 余篇,获授权国家发明专利 20 余件,获浙江省科学技术一等奖 1 项、中国纺织工业协会科学技术一等奖 1 项。

(责任编辑:张会巍)