

• 研究论文 •

碱性深共晶溶剂催化醇解乙烯-醋酸乙烯共聚物研究

丁晓艳^{1,2}, 李晓佩¹, 张勇杰^{1*}, 胡雁鸣^{2*}

(1. 大连工业大学纺织与材料工程学院, 大连 116034; 2. 中国科学院大连化学物理研究所, 大连 116023)

摘要:截至目前,工业化生产乙烯-乙醇共聚物(EVOH)主要通过乙烯-醋酸乙烯共聚物(EVA)的醇解反应。然而,EVOH生产过程中伴随大量废水的产生,不可避免地会引起环境问题。本文合成了一系列的碱性深共晶溶剂,并将其用于催化醇解 EVA。系统研究了深共晶溶剂结构与催化性能的关系,以及醇解反应参数、EVA 结构组成和氮气流辅助对醇解效率的影响。研究表明,碱性越强的深共晶溶剂,EVA 的醇解效率越高。其中,1,8-二氮杂二环十一碳-7-烯/苯甲醇(DBU-BA)表现出了优异的催化活性,在极低的催化剂用量下,即可得到醇解度接近 100% 的 EVOH 产物。此外,DBU-BA 可以重复使用至少 5 次,催化活性没有明显降低,表现出优异的可重复使用性。基于核磁共振氢谱(¹H-NMR)和傅里叶红外光谱(FTIR)分析,本文揭示了深共晶溶剂在 EVA 醇解体系中可能的催化机理。

关键词: 乙烯-乙醇共聚物; 深共晶溶剂; 醇解; 催化; 可重复使用性

Study on Alcoholysis of Ethylene-vinyl Acetate Copolymer Catalyzed by Alkaline Deep Eutectic Solvents

DING Xiao-yan^{1,2}, LI Xiao-pei¹, ZHANG Yong-jie^{1*}, HU Yan-ming^{2*}

(1. School of Textile and Material Engineering, Dalian Polytechnic University, Dalian 116034, China;
2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: Industrial ethylene-vinyl alcohol copolymer (EVOH) is mainly prepared by alcoholysis of ethylene-vinyl acetate copolymer (EVA) up to now. However, a large amount of wastewater will be produced during the preparation of EVOH, which inevitably results in a series of environmental problems. Herein, a series of alkaline deep eutectic solvents (DESs) were synthesized and used as eco-friendly catalysts for alcoholysis of EVA copolymer. The structure and catalytic performance relationship of DESs and the effects of the reaction parameters, EVA composition, and nitrogen flow on the alcoholysis were systematically investigated. The DESs with higher basicity were more efficient for the methanolysis of EVA, and among them, 1,8-diazabicyclo[5.4.0]undec-7-ene/benzylalcohol (DBU-BA) exhibited excellent catalytic activity and afforded EVOH with nearly 100% of alcoholysis degree at very low catalyst loadings. Moreover, DBU-BA could be reused at least five times without the decrease of catalytic activity, showing excellent reusability. On the basis of proton nuclear magnetic resonance (¹H-NMR) and Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) analyses, the plausible mechanism of DESs catalyzed alcoholysis of EVA was proposed.

Keywords: Ethylene-vinyl alcohol copolymer; Deep eutectic solvents; Alcoholysis; Catalysis; Reusability

乙烯-乙醇共聚物(EVOH)是一类重要的阻隔材料,由于其优异的阻隔性、无毒性、良好的耐化学性、热稳定性和可加工性,被广泛应用于食品、化妆品和燃料箱的包装等诸多领域^[1~7]。近年

来,随着人类生活水平的提高,人们对绿色包装的需求显著增长,此外,EVOH 在电池隔膜^[8,9]、蛋白分离^[10,11]和药物释放^[12,13]等创新领域也显示出了巨大的应用潜力,引起了学术界和工业界的广

收稿:2023-03-23;修回:2023-04-16

* 通讯联系人:张勇杰,E-mail: yjzhang@dlpu.edu.cn; 胡雁鸣,E-mail: ymhu@dicp.ac.cn

doi:10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.12.009

泛关注。

截至目前,工业化生产 EVOH 的路线主要包括聚合和醇解两个步骤,首先,通过乙烯与醋酸乙烯酯自由基共聚得到 EVA,再由 EVA 与甲醇发生醇解反应制备得到 EVOH(图 1)。醇解具有重要的工业意义,EVOH 的醇解度越高,其对应的性能越优异。醇解反应实质上是一种酯交换的过程,通常使用大量的碱性催化剂,如氢氧化钠、氢

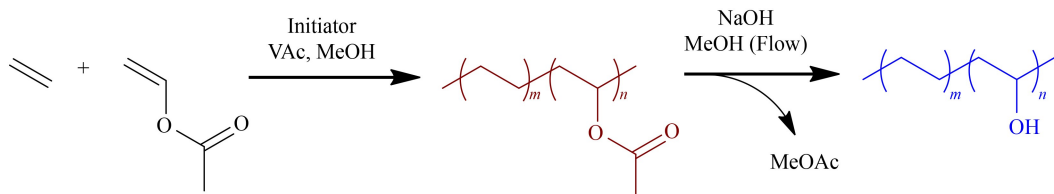


图 1 EVOH 的制备流程

Figure 1 Flow chart of EVOH preparation

深共晶溶剂(DESs)具有绿色高效、低毒环保、易制备、电导率高和可重复使用等优点,在催化反应、萃取分离、电化学、材料制备等诸多领域都表现出了巨大的应用潜力^[14~17]。深共晶溶剂的种类繁多,根据需求可以设计合成出具备特定功能的深共晶溶剂。研究表明,作为绿色高效的酯交换催化剂,深共晶溶剂可以用于催化聚酯材料的降解和生生物柴油^[18,19]。例如,Sert 等利用碳酸钾和乙二醇成功合成了深共晶溶剂,作为催化剂有效地催化聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)的糖醇解反应,产物对苯二甲酸二(2-羟乙基)酯的产率高达 88%^[20]。Liu 等采用对甲苯磺酸基深共晶溶剂作为催化剂,催化大豆油与甲醇的酯交换反应生生物柴油,产率高达(98.66±0.17)%^[21]。此外,Song 等报道了一种氯化胆碱基深共晶溶剂(ChCl-2Urea),其可以有效地催化聚碳酸酯(PC)的甲醇醇解,且 PC 转化率接近 100%,双酚 A 的产率高达 99%,并且在不损失催化活性的前提下,ChCl-2Urea 可以循环使用至少 5 次^[22]。深共晶溶剂作为一类新型绿色、高效催化剂,具有优异的催化活性、可设计和可循环利用等优点,尽管其在催化方面取得了一定进展,但据我们所知,采用深共晶溶剂催化 EVA 醇解制备 EVOH 的研究还有待探索。

因此,本文合成了一系列碱性深共晶溶剂,作为代替传统催化剂氢氧化钠的新型催化剂,催化 EVA 醇解制备 EVOH。探究了不同深共晶溶剂在醇解体系中的催化活性及碱性大小对其催化效

氧化钾等强碱,来实现 EVA 的高效醇解。然而,此类金属催化剂在参与醇解的过程中,不可避免地带来一些问题。一方面,产生的大量废水会对环境造成污染;另一方面,产品中残留的金属催化剂无法彻底去除,这就增加了 EVOH 产品中的灰分,势必会影响产品的纯度。随着人们环保意识的提升,开发一种高效且环境友好的 EVOH 制备工艺具有重要意义。

率的影响规律,并系统研究了深共晶溶剂结构、氮气流辅助、EVA 结构组成及反应参数对醇解反应的影响规律,实现了催化剂的重复再利用。另外,本文重点探究了深共晶溶剂在醇解体系中的催化机理。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

醋酸乙烯酯,分析纯,购于天津市大茂化学试剂厂;无水甲醇、苯甲醇(BA),分析纯,购于广东光华科技股份有限公司;1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯(DBU),纯度 99%,购于北京伊诺凯科技有限公司;纯度为 99%的四甲基胍(TMG)和纯度为 98%的 1,5-二氮杂双环[4.3.0]-5-壬烯(DBN)都采购于上海麦克林生化科技有限公司。

使用 PE28 型的 pH 计测试对比深共晶溶剂的碱性大小。并采用瑞士布鲁克拜厄斯宾有限公司生产的 AVANCE III 400 MHz 核磁共振仪进行¹H-NMR 测试,对深共晶溶剂及其与甲醇混合物的羟基峰位置进行确定。利用 Nicolet iS50 型的衰减全反射傅里叶变换红外光谱(ATR-FTIR)对醇解产物进行测试,并进行醇解度的计算^[23]。

1.2 深共晶溶剂的制备

深共晶溶剂是由氢键供体与氢键受体,按照一定化学计量比,通过氢键作用结合而成的。所有原料在使用前均需进行纯化处理,具体合成步骤如下:取一定量的 1,8-二氮杂二环[5,4,0]十一碳-7-烯与苯甲醇(DBU 与 BA 的摩尔比为 1:1),

加入容量为 100 mL 的圆底烧瓶中,在 80 °C 的条件下,氮气保护搅拌反应 2 h,直到观察生成透明、澄清的液体,即可制备得到深共晶溶剂 DBU-BA。按照此方法,合成制备了 DBU-BA、DBU-TEOA、DBN-BA、DBN-TEOA、TMG-BA、TMG-TEOA (图 2)。

1.3 乙烯-醋酸乙烯聚合物(EVA)的制备

将精制过的醋酸乙烯酯与无水甲醇提前进行氮气鼓泡处理,取 125 mL 的醋酸乙烯酯、25 mL 的无水甲醇和 25 mg 的偶氮二异庚腈加入反应釜后合釜,进行三次氮气吹扫,再进行三次乙烯气体吹扫后,通入乙烯气体加压至 4.4 MPa,于 60 °C 条件下反应 7 h,经干燥处理可得乙烯-醋酸乙烯聚合物。

1.4 深共晶溶剂催化 EVA 醇解制备 EVOH

以 DBU-BA 为例,具体实验过程如下:将 1 g EVA 和 15.3 g 甲醇(30 equiv.)加入容量为 100 mL 圆底烧瓶中,加热将 EVA 溶解后,向反应器中加

入 4.0 mol% 的 DBU-BA,在 70 °C 下反应 8 h,通过分水装置不断去除甲醇和生成的乙酸甲酯的混合物,并在反应器中加入甲醇以保持聚合物浓度恒定。待反应完全后,将反应混合物用去离子水洗涤三次,通过沉淀得到 EVOH。将深共晶溶剂从水相中回收,通过旋转蒸发和真空干燥至恒重,回收的深共晶溶剂可以重复再使用。

2 结果与讨论

2.1 EVA 醇解反应中深共晶溶剂的筛选

醇解 EVA 制备 EVOH 实质上是一个酯交换的过程,考虑到深共晶溶剂具备优异的催化活性,因此本文考察了一系列碱性深共晶溶剂,取代氢氧化钠,应用到 EVA 的甲醇醇解反应中。

将合成的深共晶溶剂用于 EVA 的醇解反应,在其他条件相同的情况下,碱性越强的深共晶溶剂催化 EVA 醇解制备的产物醇解度越高。从催化效率上看,氢键受体 DBU > TMG > DBN,而氢

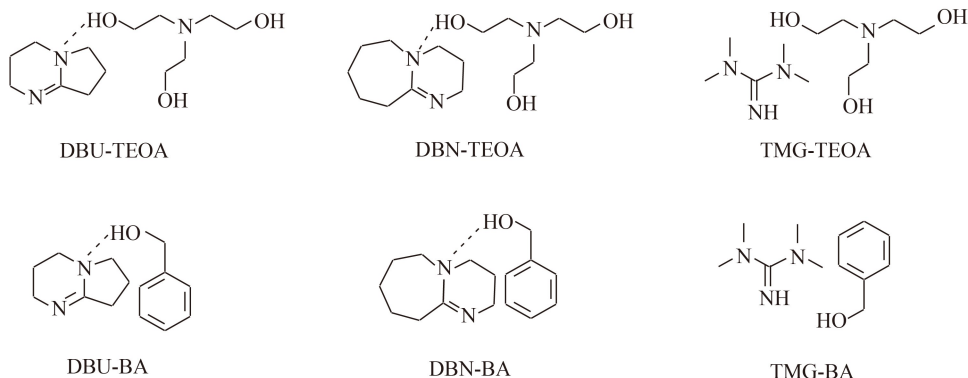


图 2 深共晶溶剂的结构

Figure 2 Structures of deep eutectic solvents

表 1 碱性深共晶溶剂催化 EVA 的甲醇醇解

Table 1 Methanolysis of EVA catalyzed by basic DESs

Entry	Catalyst	Des loading/mol%	Time/h	Alcoholysis degree/%	pH in CH ₃ OH
1	DBN-TEOA			69.7	12.31
2	DBN-BA			71.9	12.33
3	TMG-TEOA			73.1	12.46
4	TMG-BA	1	2	76.9	12.45
5	DBU-TEOA			83.5	12.51
6	DBU-BA			85.8	12.50
7	DBU-BA	1	8	92.1	12.50
8	DBU-BA	4	8	99.6	12.50

Reaction conditions: EVA (1.0 g, 15.9 mmol of vinyl acetate units), $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{Ac})=30/1$, 70 °C。

键供体对碱性深共晶溶剂的催化活性影响微乎其微, 研究表明, 深共晶溶剂的碱性主要受氢键受体的碱性强弱影响。如表 1 所示, 从深共晶溶剂的成本及催化活性考虑, 优选 DBU-BA 进行之后的研究。进一步研究发现, 当 DBU-BA 的用量为 4.0 mol% 时, 在 70 °C 下反应 8 h 后, 得到的 EVOH 产物醇解度高达 99.6%。由此推断, 深共晶溶剂的碱性越强, 与甲醇或 EVA 形成氢键相互作用的能力就越强, 有助于甲醇脱去氢质子, 使其更易对 EVA 进行亲核攻击, 有利于促进 EVA 醇解反应的进行^[22]。

2.2 EVA 醇解反应参数优化

本文考察了反应参数对 EVA 醇解反应的影响。EVA 的醇解过程中会生成醋酸甲酯, 体系中副产物的存在会阻碍反应平衡正向移动, 考虑到甲醇与醋酸甲酯的共沸点为 64.7 °C, 因此本实验的反应温度设定为 70 °C。

以优选的碱性深共晶溶剂 DBU-BA 作为醇解催化剂, 在 $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{Ac})=30$ 的条件下, 将催化剂用量从 1.0 mol% 增加到 4.0 mol%, 我们发现得到的产物醇解度从 94.8% 增加到 99.6% (图 3a), 进一步增加催化剂用量后, 产物醇解度基本保持不变, 考虑到反应的经济性, 优选 4.0 mol% 的催化剂用量进行下一步反应。

此外, 在反应温度为 70 °C, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{Ac})=30$, 且催化剂用量为 4.0 mol% 的条件下, 考察了反应时间对 EVA 醇解反应的影响, 结果如图 3(b) 所示。在反应时间 10 h 以内, 随着时间的延长, 产物醇解度逐渐增大。当反应时间为 8 h 时, 得到醇解度为 99.6% 的 EVOH 产物, 再延长反应时间时, 产物醇解度基本保持不变, 说明 EVA 的醇解已经达到了平衡, 故最适宜的反应时间为 8 h。

2.3 EVA 结构对醇解效率的影响

以乙烯含量为 25.5 mol% 和 40.5 mol% 的 EVA 共聚物为原料, 本文考察了 EVA 结构组成对其醇解效率的影响规律, 结果如图 4 所示。可以观察到, 乙烯含量为 25.5 mol% 的 EVA 的醇解速率明显快于乙烯含量为 40.5 mol% 的 EVA。随着反应时间的延长, 醇解度的差异也逐渐变小。这说明了 EVA 中乙烯含量的增加会导致醇解速率的降低。近期也有相关报道称, 在甲醇钠或氢氧化钠催化 EVA 醇解的情况下也观察到类似结果^[23]。上述现象可以解释为, 乙烯含量较少的

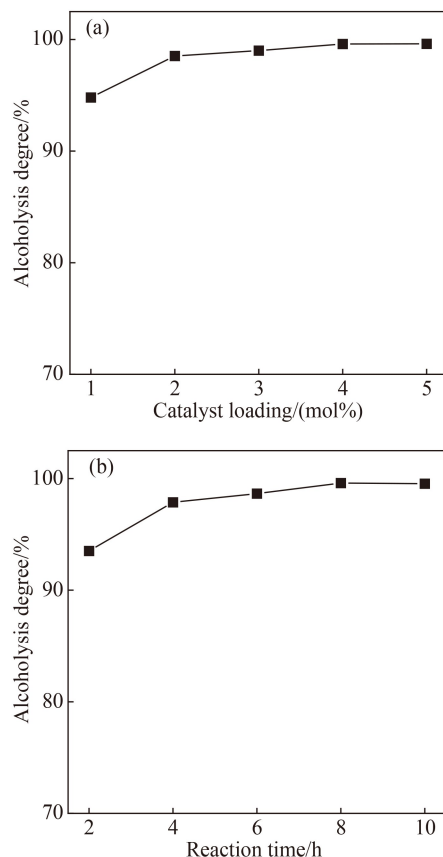


图 3 反应参数对 EVA 醇解的影响:(a) 催化剂用量;(b) 反应时间

Figure 3 Effects of reaction parameters on EVA methanolysis: (a) catalyst loading and (b) reaction time

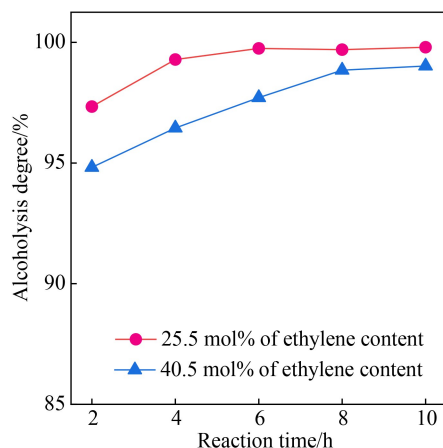


图 4 EVA 中乙烯含量对 DBU-BA 催化 EVA 醇解效率的影响

Figure 4 Effect of ethylene content of EVA on methanolysis catalyzed by DBU-BA

EVA 中存在较多的乙烯基-酯酸乙烯基-酯酸乙烯基三联体 (EVB), 而 EVB 三联体中乙酸酯基团比乙烯基-酯酸乙烯基-乙烯基三联体 (EVE) 中的乙酸酯基团醇解速率要快。

2.4 氮气流辅助对醇解效率的影响

EVA 醇解过程伴随醋酸甲酯的生成,随着反应体系中副产物的增加,会阻碍醇解反应的进行。考虑到氮气流可以加速副产物的脱除,提高醇解反应速率,本文进一步考察了氮气流辅助对醇解效率的影响,结果如图 5 所示。从图中可以看出,醇解速率明显加快,且氮气流辅助醇解定量转化乙酸基团的反应时间由原来的 8 h 缩短至 4 h。更值得注意的是,尽管反应时间略长,但在实现 EVA 完全醇解的情况下,深共晶溶剂添加量(4.0 mol%, 反应时间 4 h),低于 Wu 等报道的 NaOCH₃ 催化剂添加量(5.0 mol%, 反应时间 3 h)^[23],以一种更绿色环保的方式,制备得到 EVOH。

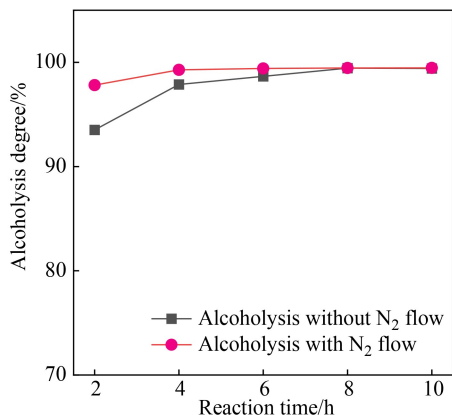


图 5 氮气流辅助对 DBU-BA 催化 EVA 醇解效率的影响

Figure 5 Nitrogen flow-assisted EVA methanolysis catalyzed by DBU-BA

2.5 深共晶溶剂的回收再利用

深共晶溶剂除了具备低毒环保、不挥发、溶解

性良好、电导率高等特点,还具备良好的稳定性、易分离等特点,可以很容易地从反应后的滤液中回收出来。从可持续发展的角度出发,考察深共晶溶剂的可重复利用性。

如图 6(a) 所示,对于碱性深共晶溶剂 DBU-BA,在可回收重复使用的情况下经过了 5 次重复再利用,产物的醇解度从 99.6% 降低到 98.5%,仅有 1.1% 的微小损失,仍表现出良好的催化能力。我们对回收之后的 DBU-BA 进行表征,并将其与未进行催化使用的 DBU-BA 进行比较,如图 6(b) 所示,通过红外光谱观察反应前后 DBU-BA 的结构,可以看到回收的深共晶溶剂与原始深共晶溶剂相比,红外光谱几乎相同,也呼应了其良好的结构稳定性。研究结果表明,深共晶溶剂催化醇解 EVA 表现出了优异的可循环再利用的性能,符合绿色、可持续发展的理念,为 EVOH 的绿色可持续制备提供了新的思路。

2.6 深共晶溶剂催化醇解 EVA 可能的催化机理

为了深入探究 EVA 在深共晶溶剂催化下的醇解反应机理,采用 FTIR 和 ¹H-NMR 的表征手段,研究深共晶溶剂与甲醇之间的相互作用。如图 7(a) 所示,当甲醇与 DBU-BA 混合时,甲醇的 O—H 伸缩振动从 3322 cm⁻¹ 移动到 3310 cm⁻¹,发生了红移,表明甲醇分子中的氢键被活化。此外,甲醇与 DBU-BA 的氢键相互作用通过 ¹H-NMR 表征得到了进一步证实(图 7b),其中甲醇的 O—H 信号的发生了 $\delta=4.09$ 到 $\delta=4.32$ 的低场转移。

基于上述结果,根据碱催化作用及深共晶溶剂的氢键作用,我们提出了深共晶溶剂可能的醇

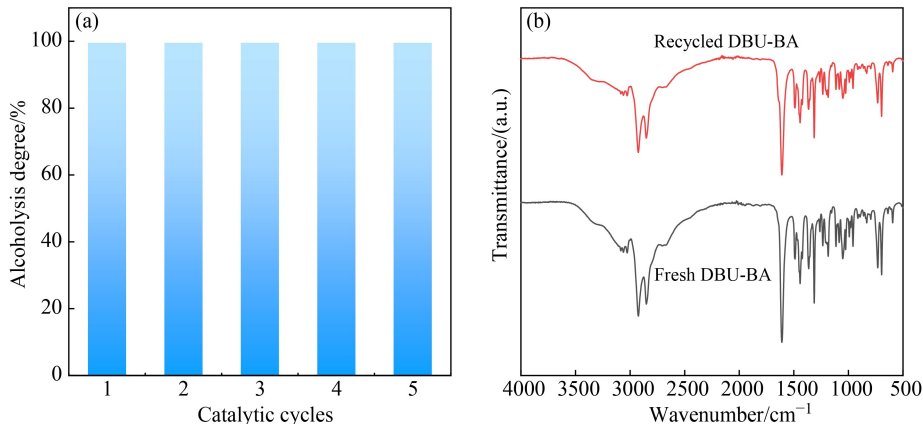


图 6 (a) DBU-BA 催化剂的回收再利用性能, (b) 回收的 DBU-BA 催化剂 FTIR 谱图

Figure 6 (a) Catalytic reusability and (b) FTIR characterization of DBU-BA catalyst

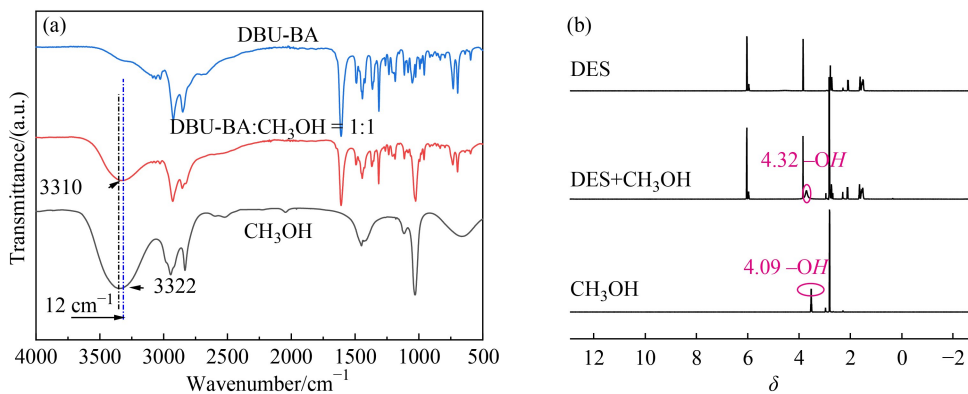


图 7 (a) DBU-BA 与 CH₃OH 混合体系的红外光谱;(b) DBU-BA 与 CH₃OH 混合的核磁共振谱

Figure 7 (a) FTIR spectra of DBU-BA mixing with CH₃OH; (b) ¹H-NMR spectra of DBU-BA mixing with CH₃OH

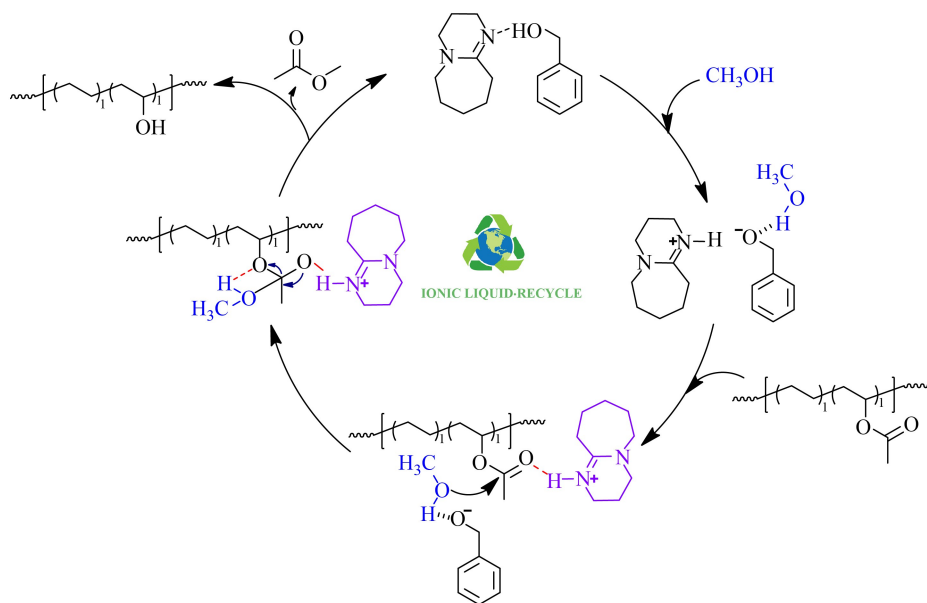


图 8 深共晶溶剂催化 EVA 醇解的反应机理

Figure 8 Mechanism for the methanolysis of EVA using DESs as the catalysts

解机理,如图 8 所示。在 EVA 的醇解体系中,甲醇通过与 DBU-BA 形成氢键而被活化,导致甲醇的 H 质子极易离去,甲醇上 O 原子的电负性增强,从甲醇上离去的 H 质子与 EVA 中羰基上的 O 原子发生了氢键相互作用,形成羰基碳正离子,有利于甲醇进行亲核攻击,随后释放一个醋酸甲酯分子,并实现深共晶溶剂的重复再利用。

3 结论

综上所述,本文采用碱性深共晶溶剂作为环境友好型催化剂,取代氢氧化钠,催化 EVA 醇解制备 EVOH。以优选的 DBU-BA 为催化剂使用时,较佳的反应条件为:反应温度 70 °C,反应时间 8 h,催化剂用量为 4 mol%, $n(\text{CH}_3\text{OH})/n(\text{Ac}) =$

30/1,此时 EVA 醇解度最高可达 99.6%。此外,氮气流辅助反应可以有效加速副产物醋酸甲酯的去除,从而提高 EVA 醇解的反应速率。值得一提的是,在优选的较佳反应条件下,对深共晶溶剂进行了回收再利用工作,经过 5 次回收利用后,深共晶溶剂仍能保持较好的催化活性。通过红外与核磁的表征,深入探索了 EVA 在深共晶溶剂的催化下可能的醇解机理,研究表明,深共晶溶剂与甲醇形成氢键,从而活化甲醇,形成高活性的氧阴离子,有助于其亲核进攻 EVA 侧链上的羰基,醇解生成目标产物 EVOH。

深共晶溶剂作为一类绿色高效的催化剂,与传统的金属催化剂相比,具有无毒、成本低廉、易回收等优点,可代替氢氧化钠用于催化醇解 EVA

的反应,为 EVOH 的绿色制备及可持续醇解工艺中提供新的思路和理论基础。

参考文献:

- [1] Ge, C. F.; Lansing, B.; Lewis, C. L. Thermoplastic starch and poly(vinyl alcohol) blends centered barrier film for food packaging applications. *Food Packag. Shelf Life*, **2021**, 27, 100610.
- [2] Aragón-Gutiérrez, A.; Heras-Mozos, R.; Montesinos, A.; Gallur, M.; López, D.; Gavara, R.; Hernández-Muñoz, P. Pilot-scale processing and functional properties of antifungal EVOH-based films containing methyl anthranilate intended for food packaging applications. *Polymers*, **2022**, 14 (16), 3405.
- [3] Aragón-Gutiérrez, A.; Heras-Mozos, R.; Gallur, M.; López, D.; Gavara, R.; Hernández-Muñoz, P. Hot-melt-extruded active films prepared from EVOH/trans-cinnamaldehyde blends intended for food packaging applications. *Foods*, **2021**, 10(7), 1591.
- [4] Paillot, P.; Farhat, W.; Becquart, F.; Jegat, C.; Taha, M. Antimicrobial materials produced by incorporating copper acetate into ethylene-vinyl alcohol copolymer for its use in personal care and cosmetic packaging. *J. Bioact. Compat. Polym.*, **2021**, 36(4), 334-347.
- [5] Maes, C.; Luyten, W.; Herremans, G.; Peeters, R.; Carleer, R.; Buntinx, M. Recent updates on the barrier properties of ethylene vinyl alcohol copolymer (EVOH): a review. *Polym. Rev.*, **2018**, 58(2), 209-246.
- [6] Su, Y. L.; Beltsios, K. G.; Cheng, L. P. Phase inversion in reusable baths (PIRBs): a new polymer membrane fabrication method as applied to EVOH. *J. Appl. Polym. Sci.*, **2019**, 136(44), 48193.
- [7] Salehi-Mobarakeh, H.; Yadegari, A.; Didehvar, J.; Khakzad-Esfahlan, F. Polyamide grafting onto ethylene-vinyl alcohol copolymer. *J. Polym. Eng.*, **2013**, 33(9), 843-850.
- [8] Yan, N.; Ding, L.; Wu, T.; Zhang, S. H.; Yang, F.; Cao, Y.; Xiang, M. Shutdown-functionalized poly ethylene-vinyl alcohol sulfonate lithium and poly(vinyl alcohol) composite lithium-ion battery separator. *J. Electrochem. Soc.*, **2021**, 168(11), 110510.
- [9] Dai, D. M.; Yang, L. F.; Zheng, S. M.; Niu, J.; Sun, Z.; Wang, B.; Yang, Y. F.; Li, B. Modified alginate dressing with high thermal stability as a new separator for Li-ion batteries. *Chem. Commun.*, **2020**, 56(45), 6149-6152.
- [10] Fu, Q. X.; Duan, C.; Yan, Z. S.; Si, Y.; Liu, L. F.; Yu, J. Y.; Ding, B. Electrospun nanofibrous composite materials: a versatile platform for high efficiency protein adsorption and separation. *Compos. Commun.*, **2018**, 8, 92-100.
- [11] Amaly, N.; El-Moghazy, A. Y.; Sun, G. Fabrication of polydopamine-based NIR-light responsive imprinted nanofibrous membrane for effective lysozyme extraction and controlled release from chicken egg white. *Food Chem.*, **2021**, 357, 129613.
- [12] Wang, A. H.; Xu, C.; Zhang, C. W.; Gan, Y. N.; Wang, B. Experimental investigation of the properties of electrospun nanofibers for potential medical application. *J. Nanomater.*, **2015**, 2015, 418932.
- [13] Rostami, M.; Hassanzadeh, F.; Farzan, M.; Varshosaz, J.; Khodarahmi, G.; Maaleki, S. Poly(ethylene-co-vinyl alcohol)-based polymeric thermo-responsive nanocarriers for controlled delivery of epirubicin to hepatocellular carcinoma. *Res. Pharm. Sci.*, **2017**, 12(2), 107-118.
- [14] Abbasi, N. M.; Farooq, M. Q.; Anderson, J. L. Investigating the variation in solvation interactions of choline chloride-based deep eutectic solvents formed using different hydrogen bond donors. *ACS Sustain. Chem. Eng.*, **2021**, 9(35), 11970-11980.
- [15] Hung, T. C.; Liu, Y. R.; Chou, P. C.; Lin, C. W.; Hsieh, Y. T. Electrochemical sensing of hydrazine using hollow Pd/Ag dendrites prepared by galvanic replacement from choline Chloride-based deep eutectic solvents. *J. Electroanal. Chem.*, **2022**, 922, 116791.
- [16] Cheng, H.; Qi, Z. Research progress of deep eutectic solvent for extractive separation. *Chem. Ind. Eng. Prog.*, **2020**, 39 (12), 4896-4907.
- [17] Chen, J.; Ali, M. C.; Liu, R. R.; Munyemana, J. C.; Li, Z.; Zhai, H. L.; Qiu, H. D. Basic deep eutectic solvents as reactant, template and solvents for ultra-fast preparation of transition metal oxide nanomaterials. *Chin. Chem. Lett.*, **2020**, 31(6), 1584-1587.
- [18] Huang, W.; Tang, S. K.; Zhao, H. A.; Tian, S. J. Activation of commercial CaO for biodiesel

- production from rapeseed oil using a novel deep eutectic solvent. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2013**, 52 (34), 11943-11947.
- [19] Attallah, O. A.; Azeem, M.; Nikolaivits, E.; Topakas, E.; Fournet, M. B. Progressing ultra-green, energy-efficient biobased depolymerization of poly(ethylene terephthalate) *via* microwave-assisted green deep eutectic solvent and enzymatic treatment. *Polymers*, **2022**, 14(1), 109.
- [20] Sert, E.; Yilmaz, E.; Atalay, F. S. Chemical recycling of polyethylene terephthalate by glycolysis using deep eutectic solvents. *J. Polym. Environ.*, **2019**, 27(12), 2956-2962.
- [21] Liu, W.; Wang, F. *p*-Toluenesulfonic acid-based deep eutectic solvent as transesterification catalyst for biodiesel production. *J. Oleo Sci.*, **2018**, 67 (9), 1163-1169.
- [22] Song, X. Y.; Hu, W. Y.; Huang, W. W.; Wang, H.; Yan, S. H.; Yu, S. T.; Liu, F. S. Methanolysis of polycarbonate into valuable product bisphenol A using choline chloride-based deep eutectic solvents as highly active catalysts. *Chem. Eng. J.*, **2020**, 388, 124324.
- [23] Xue, X. X.; Tian, L.; Hong, S.; Zhang, S.; Wu, Y. X. Effects of composition and sequence of ethylene-vinyl acetate copolymers on their alcoholysis and oxygen barrier property of alcoholized copolymers. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2019**, 58 (10), 4125-4136.