



UDC 678.6

## A MODERN UNDERSTANDING OF POLYETHYLENETEREPHTHALATE THE DEGRADATION PROCESSES

Denys O. Chervakov\*, Konstantin M. Sukhyy, Oleh V. Chervakov, Olga S. Sverdlikovska

Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarina ave 8, Dnipro, 49005, Ukraine

Received 27 July 2023; accepted 10 September 2023; available online 25 October 2023

### Abstract

This work provides information about the current understanding of polyethyleneterephthalate destruction. It presents overall concepts about the mechanisms of hydrolytic, thermal, thermo-oxidative, thermomechanical and photo- destruction of polyethyleneterephthalate. By analyzing a wide range of literature sources, it was found that the degradation of polyethylene terephthalate occurs by many mechanisms and almost always causes an autocatalytic process of its degradation (hydrolysis) with the formation of polymeric and/or oligomeric derivatives with hydroxyl, carboxyl and vinyl ester groups, ethylene, acetaldehyde and cyclic compounds. It has been shown that the initiation temperature of hydrolytic degradation is 100–120 °C and the rate of hydrolytic degradation is ~10000 time faster than its thermal and thermo-oxidative destruction. It was determined that during thermal degradation, the PET chain breaks by a mechanism that differs from the mechanism of its hydrolytic degradation and is accompanied by the formation of PET derivatives with different end groups. However, without oxygen, thermal degradation is 3 times faster than in its presence. All products formed during thermo mechanical degradation are chromatophores, leading to color changes and reducing the colorability of PET recycled products. Photodegradation of PET is based on the mechanism of the Norrish photochemical reaction and is divided into 2 types – Norrish type 1 and Norrish type 2.

**Keywords:** polyethylene terephthalate; hydrolytic degradation; thermal degradation; thermo-oxidative degradation; thermomechanical degradation; photodegradation.

## СУЧАСНЕ УЯВЛЕННЯ ПРО ПЕРЕБІГ ПРОЦЕСІВ ДЕСТРУКЦІЇ ПОЛІЕТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТУ

Денис О. Черваков, Костянтин М. Сухий, Олег В. Черваков, Ольга С. Свєрдліковська

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний Університет», просп. Гагаріна 8, Дніпро, 49005, Україна

### Анотація

У даній роботі, наведена інформація щодо сучасних уявлень про перебіг процесів деструкції поліетилентерефталату. Представлено загальні уявлення про механізми гідролітичної, термічної, термоокислювальної, термомеханічної та фотодеструкції поліетилентерефталату. Аналізуючи достатньо широкий ряд джерел літератури, встановлено, що деструкція поліетилентерефталату під впливом вологи, температури та навантажень зсуву, відбувається за декількома механізмами та має автокаталітичний характер. В ході гідролітичної деструкції поліетилентерефталату утворюються його полімерні та/або олігомерні похідні з гідроксильними, карбоксильними та вінілестерними групами, етилен, ацетальдегіди і циклічні сполуки.

**Ключові слова:** поліетилентерефталат; гідролітична деструкція; термодеструкція; термоокиснювальна деструкція; термомеханічна деструкція; фотодеструкція.

\*Corresponding author: e-mail: [dchervakov@ukr.net](mailto:dchervakov@ukr.net)

© 2023 Oles Honchar Dnipro National University;

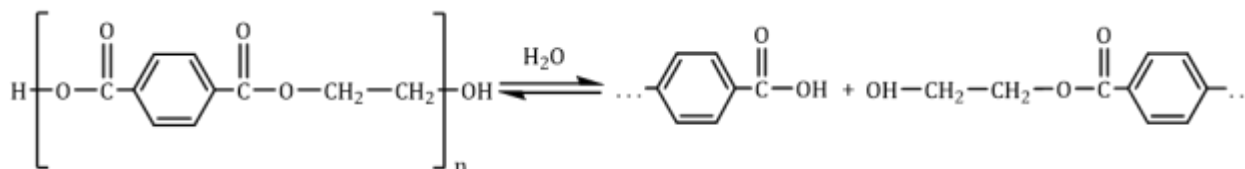
doi: 10.15421/jchemtech.v31i3.285240

## Вступ

Поліетилентерфталат (ПЕТ) є одним із найрозповсюдженіших термопластичних представників ряду поліестерів. На теренах України з нього виготовляють «преформи» для видування пляшок, пляшки, листи для термоформування та допоміжні пакувальні засоби («степпінг» тощо).

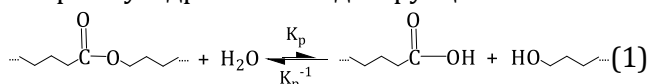
Однак, не дивлячись на достатньо широку розповсюдженість ПЕТ, його переробка має багато ускладнень, пов'язаних з різноманітними процесами деструкції, які негативно впливають як на здатність його до переробки у готові вироби, так і на рівень їх фізико-механічних властивостей.

У відповідності до актуальних досліджень, деструкція ПЕТ поділяється на: гідролітичну [1-7], термічну [6-10], термоокислювальну [9-11], термомеханічну [12-13], фото- [14-16] та комбіновану [1]. У свою чергу характер



Автори відмічають, що збільшення кількості гідроксильних кінцевих груп в продуктах розкладу, не призводить до зміни кольору полімеру та утворенню летких продуктів.

У роботі [7] запропоновано наступну схему перебігу гідролітичної деструкції:



де  $K_p$  – константа швидкості прямої реакції;  $K_{p-1}$  – константа швидкості зворотної реакції або реакції деконденсації чи гідролізу.

Відношення  $K_p$  до  $K_{p-1}$  – це  $K$ , константа рівноваги для вищезгаданої реакції.

$$K = \frac{K_{p-1}}{K_p} \quad (2)$$

Виходячи з запропонованої схеми рівноважного перебігу гідролітичної деструкції (1), константу рівноваги (2), можна представити наступним чином:

$$K = \frac{[COO-R]_p [H_2O]_p}{[COOH]_p [OH]_p} \quad (3)$$

За нормальних умов синтезу ПЕТ константа рівноваги буде знаходитись в діапазоні від 0.1 до 1. Деполімеризація (гідроліз) ПЕТ є швидшою реакцією, ніж його синтез, та за цих умов рівняння спрощується:

перебігу процесів деструкції значною мірою відрізняється один від одного. Нижче буде надана інформація щодо вивчення механізмів цих процесів.

## Аналіз літературних даних

*Гідролітична деструкція поліетилентерфталату.* В процесі гідролітичної деструкції ПЕТ відбувається розрив ланцюгів, який, на думку багатьох авторів, великою мірою є оборотним та може бути обмеженим в ході проведення процесу твердофазної поліконденсації [1-5].

Автори роботи [6] констатували, що гідролітична деструкція є автокаталітичним процесом, ініціатор якого – вода.

Розрив ланцюгів ПЕТ відбувається з утворенням сполук з кінцевими гідроксильними та карбоксильними групами [1-6], як показано нижче:

$$K = \frac{p[H_2O]}{M_o(1-p)^2} \quad (4)$$

де  $M_o$  – молекулярна маса полімеру до початку гідролізу;

$p$  – ступінь реакції синтезу [7].

Оскільки  $X_n = 1/(1-p)$ , де  $X_n$  – ступінь поліконденсації (для ПЕТ, що призначений для виробництва моноволокон становить ~90-100 [7]), рівняння може бути представлено у наступному вигляді:

$$K = \frac{p[H_2O]X_n^2}{M_o} \quad (5)$$

$$X_n(X_n - 1) = \frac{KM_o}{[H_2O]} \quad (6)$$

Виходячи з наведеної залежності (6), ступінь поліконденсації ( $X_n$ ) ПЕТ пропорційно обернена до кількості води, тобто з підвищенням кількості води ступінь полімеризації буде швидко знижуватися.

Враховуючи наведену вище інформацію, присутність вологи суттєво прискорює деполімеризацію ПЕТ за рахунок гідролітичної деструкції. Якщо перед переробкою ПЕТ не підсушували, то кожна молекула води розриває ланцюг на дві частини, запускаючи автокаталітичний процес, який відбувається значно швидше, ніж термодеструкція. Слід також враховувати, що ПЕТ є гідрофільним матеріалом, і для його нормальної переробки потрібне проведення додаткових

технологічних операцій, напряму пов'язаних з проведенням твердофазної поліконденсації. Без додаткових технологічних операцій міцність розплаву полімеру стає дуже низькою, що не дає можливості нормального формування виробів в ході його переробки.

Авторами [5] запропоновано наступну математичну модель зменшення молекулярної маси в ході перебігу гідролітичної деструкції:

$$M_M^П = \frac{M_M}{[1+W \times \frac{M_M}{1800}]} \quad (7)$$

де  $M_M^П$  – молекулярна маса ПЕТ після гідролітичної деструкції;

$M_M$  – молекулярна маса ПЕТ до початку гідролітичної деструкції;

$W$  – вміст води в мас. %.

За даними проведених досліджень, представлених в роботах [17; 18], визначено, що температура початку гідролітичної деструкції становить 100–120 °С та швидкість гідролітичної деструкції в ~10000 разів більша, ніж його термо- та термоокиснювальна деструкція [19].

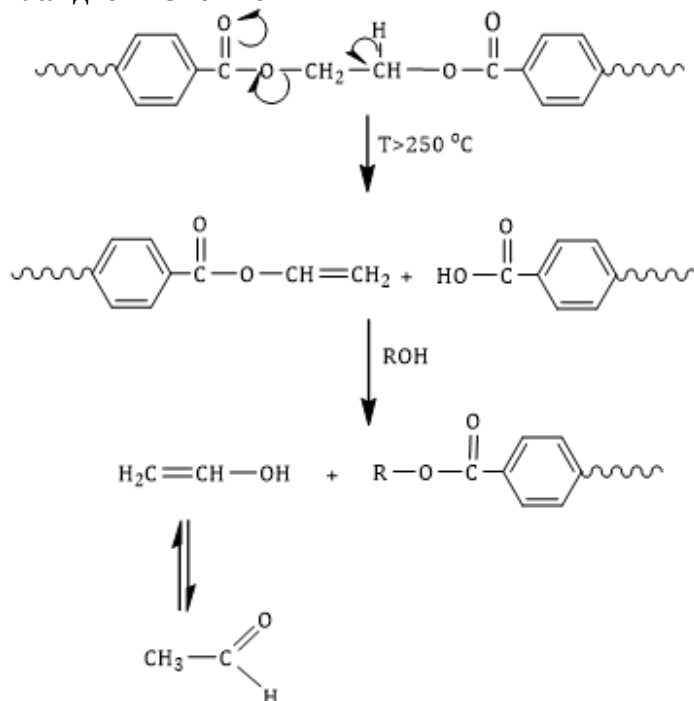
Експериментально було підтверджено, що в ході гідролітичної деструкції показник текучості розплаву (ПТР) збільшується від 10 до 25 разів, що є наслідком зменшення

молекулярної маси полімеру [19–21]. Слід зазначити, що у такому виду деструкції значно зменшується весь комплекс експлуатаційних властивостей ПЕТ, і без проведення додаткових технологічних заходів матеріал неможливо переробити у виробу.

*Термічна деструкція поліетилен-терефталату.* Виходячи з джерел [6–8], термічна деструкція ПЕТ протікає одночасно з гідролітичною деструкцією та є незворотнім процесом. Температура початку термічної деструкції відповідає температурі плавлення ПЕТ та становить понад 250 °С [1] за умови відсутності кисню.

У ході деструкції відбувається розрив ланцюгу ПЕТ за механізмом, який відрізняється від механізму його гідролітичної деструкції та супроводжується утворенням похідних ПЕТ з різними кінцевими групами.

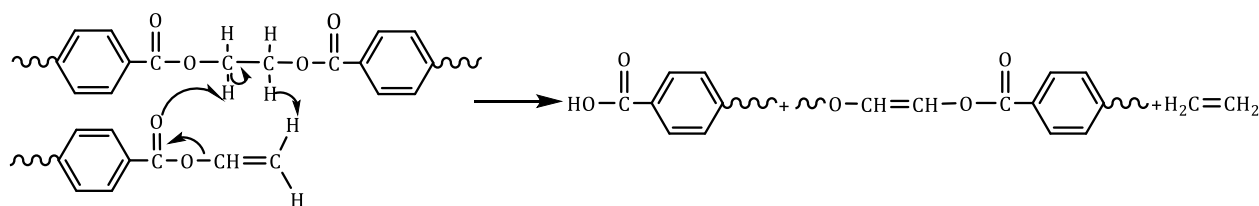
Початковим етапом є розрив естерного зв'язку у середині або на кінці макромолекули, що призводить до зменшення молекулярної маси і збільшення кількості кінцевих карбоксильних груп в продукті розкладу:



Водночас з цим відбувається утворення фрагментів з кінцевими вінілестерними групами [6–8], розкладання яких в подальшому за рахунок перегрупування Мак Лафферті може призводити до утворення ацетальдегіду.

З використанням піролітичної хроматографії авторами роботи [22] встановлено, що окрім CO, CO<sub>2</sub>, бензолу та дифенілу в ході термічної деструкції поліетилентерефталату також утворюється і етилен. Утворення етилену пов'язують за наступною схемою

міжмолекулярної взаємодії поліетилен-терeftалату з його вінілестерними похідними:

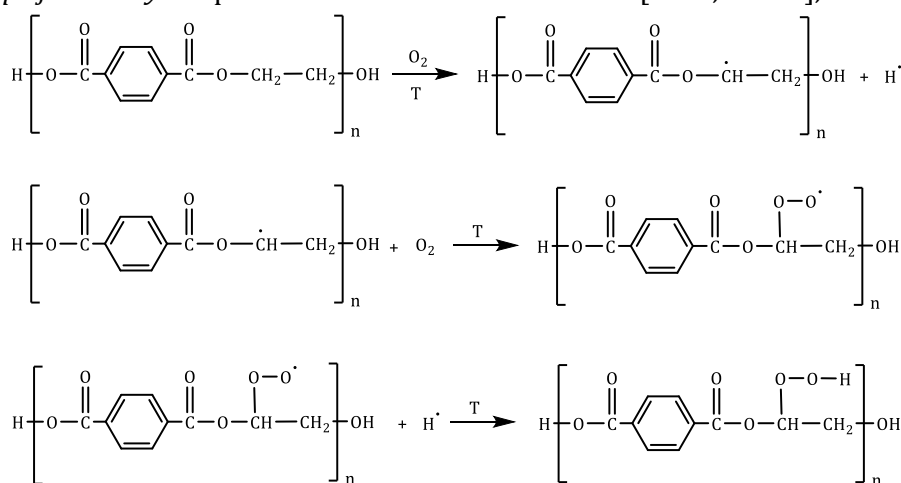


Швидкість процесу термічної деструкції значною мірою залежить від температури та взаємодії із зовнішнім середовищем. Авторами роботи [23] встановлено, що без доступу кисню термічна деструкція відбувається в 3 рази швидше, ніж в його присутності. Присутність значної кількості кисню змінює механізм термічної деструкції ПЕТ на переважно термоокиснювальну, проте таке явище майже не спостерігається в процесі переробки.

На практиці термічна деструкція ПЕТ призводить до зменшення його молекулярної маси, знебарвлення, утворення «пухирів» і збільшення шорсткості та глянцю на поверхні готових виробів [22; 23].

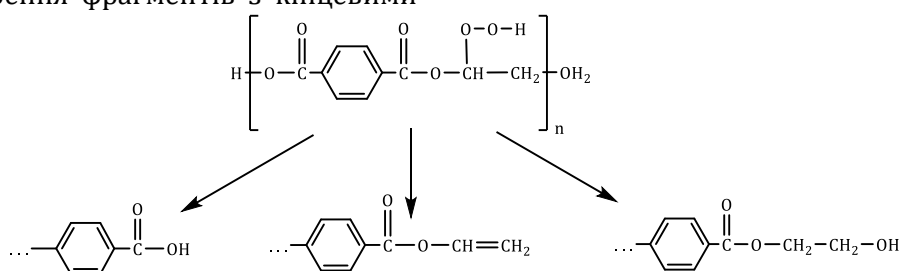
*Термоокиснювальна деструкція поліетилентерефтатату.* Термоокиснюваль-

на деструкція відбувається у присутності кисню та за підвищених температур [9]. Авторами [10] відзначається, що за такого розкладу спостерігається як зниження молекулярної маси ПЕТ, так і утворення низькомолекулярних сполук, переважно ацетальдегіду. Процес деструкції починається одночасно як в ароматичних, так і аліфатичних сегментах макромолекул, з інтенсивним виділенням етилен- і діетиленгліколю. Механізми деструкції полягають у формуванні гідропероксидів на метиленових групах біля поліестерного зв'язку [9-11]. Нажаль, механізм термоокиснювальної деструкції погано вивчено, проте усі автори прогнозують, що він відбувається за вільнорадикальним механізмом [9-11, 24-25], як показано нижче:



Виходячи з робіт [9-11], гідропероксиди нестабільні, й в процесі їх розкладання можливо утворення фрагментів з кінцевими

вінілестерними, гідроксильними та карбоксильними групами:

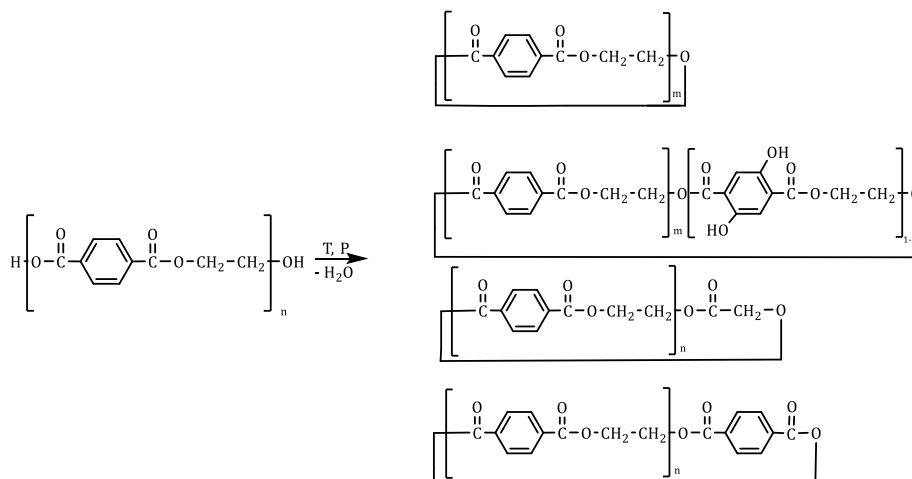


На практиці термоокиснювальна деструкція призводить до тих самих ефектів, що й термічна деструкція [9-11].

*Термомеханічна деструкція поліетилентерефтатату.* Термомеханічна деструкція, що відбувається в процесі переробки, майже

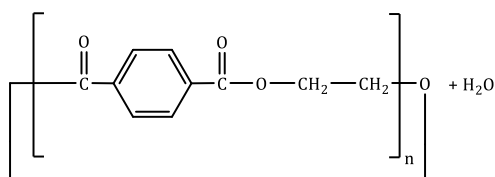
не залежить від циклів переробки та передісторії термічної обробки матеріалу [12–13]. Нажаль, процеси, що відбуваються за рахунок дії підвищених температур та навантажень зсуву, погано вивчені, тому немає чіткої картини їх перебігу [22–27].

Механізми термомеханічної деструкції поліетилентерефталату, на думку авторів [22–29], пов'язані в першу чергу з утворенням та подальшим розкладом циклічних олігомерів (де  $m = 1-6$ ):



Слід зазначити, що утворення циклічних олігомерів з температурою плавлення 325–327 °С, може відбуватися і в процесі синтезу

ПЕТ [23]. У більшості випадках циклічні продукти мають наступну структуру:

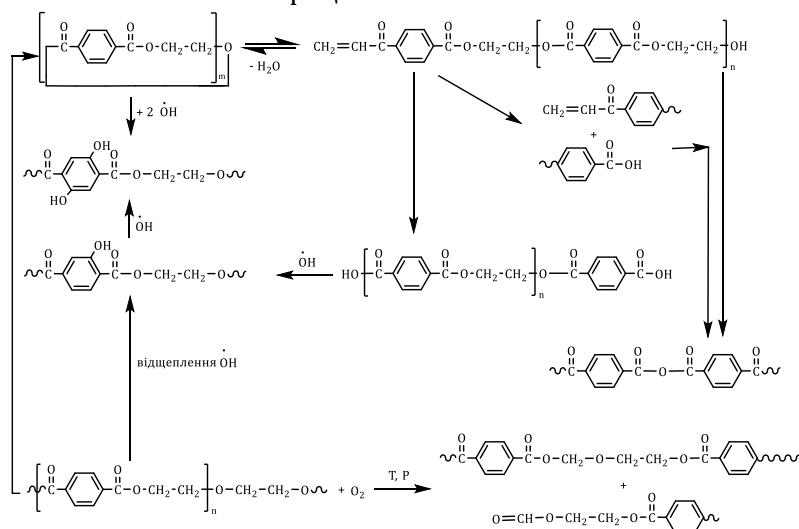


Встановлено [12–13], що циклічні олігомери можуть бути присутні у вихідному полімері у кількості 1.3–1.7 мас. %.

На думку авторів роботи [28], за тривалої або повторної переробці поліетилентерефталату, найбільш імовірними є процеси міжмолекулярної циклізації та процеси, аналогічні до термоокислювальної деструкції [12–13; 22–29], які призводять до утворення вже лінійних олігомерів та/або його функціонізованих похідних. Слід відмітити, що в ході переробки також можливі процеси

утворення низькомолекулярних продуктів, зокрема ацетальдегіду за механізмом розкладу ПЕТ, як у термічній деструкції.

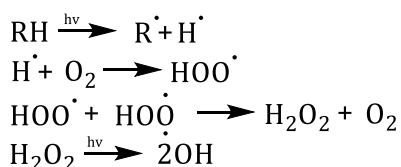
За даними робіт [22–27], більшість циклічних олігомерів – похідних ПЕТ, мають низьку гідролітичну стабільність. Низька гідролітична стабільність за високих температур і навантажень зсуву призводить до розкриття циклічних продуктів та утворення цілого ряду похідних ПЕТ за схемою, наведеною нижче:



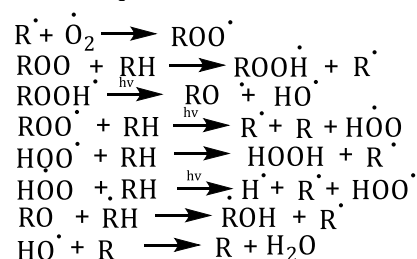
Усі продукти, які утворюються в ході термомеханічної деструкції, є хромофорами, тобто приводять до зміни кольору та зменшують здатність продуктів переробки ПЕТ до забарвлення [23–25].

На практиці поява у складі ПЕТ циклічних олігомерів може приводити до збільшення ступеня кристалічності полімеру, утворення на поверхні виробів мікродфектів, особливо тих, що формуються у тонкому шарі (наприклад, в процесі формуванні волокна). Наслідком цього є зменшення стійкості виробів з ПЕТ до дії динамічних навантажень та отримання матеріалів з підвищеною крихкістю [22–29].

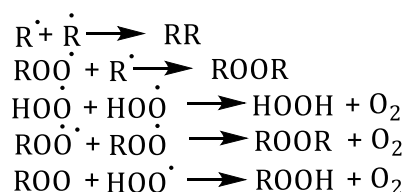
#### Ініціювання



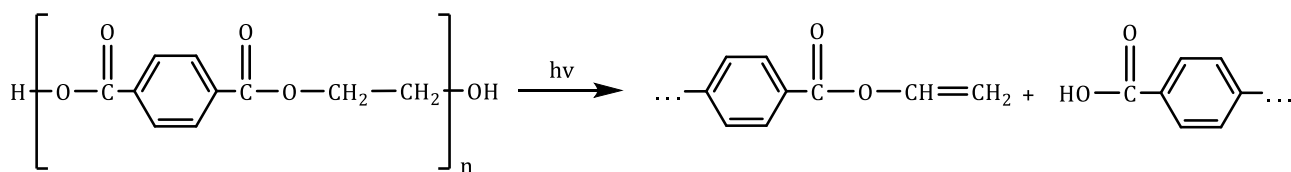
#### Передача ланцюга



#### Обрив ланцюга (матеріальний)



де – RH – ПЕТ; R• – алкільний радикал; RO• – алкоксильний радикал; ROO• – пероксильний радикал; ROOH – гідропероксид ПЕТ; HO• – гідроксильний радикал; HOO• – гідропероксидний радикал; HOOH – перекис водню.



Слід відмітити, що ПЕТ є більш стабільним до фотодеструкції у порівнянні з іншими термопластичними полімерами [30], тому цей чинник на практиці майже не впливає на зміну рівня властивостей ПЕТ.

*Комбінована деструкція поліетилен-терефталату.* Комбінована деструкція ПЕТ є наслідком цілого ряду процесів, пов'язаних з формуванням готових виробів, та, значною мірою, залежить від умов підготовки

#### Фотодеструкція поліетилен-терефталату.

Фотодеструкція ПЕТ [14–16] відбувається за механізмом Норріша за 2 типами: «Норріш тип 1» та «Норріш тип 2». В ході реакції за механізмом «Норріш тип 1» відбувається розрив ланцюга з утворенням вільних радикалів біля естерної групи і ароматичного ядра та моно- і діоксиду карбону. В процесі перебігу реакції за механізмом «Норріш типом 2» відбувається розрив ланцюга з утворенням вінілестерних груп.

Перебіг реакцій «Норріш тип 1» складається з 3-х стадій: ініціювання, передача та обрив ланцюга [14–16] і відбувається наступним чином:

Перебіг реакцій «Норріш тип 2» відбувається з відщепленням метиленових груп у β- положенні до карбоксильних груп та розривом ланцюгу з формуванням вінілестерних груп [14–16].

сировини до переробки і самих умов та методів переробки.

На практиці перебіг комбінованої деструкції відбувається за декількома одночасними механізмами з різною інтенсивністю. Найбільш інтенсивною є гідролітична деструкція, незалежно від температури та часу сушіння (в ході проведення процесу твердофазної поліконденсації інтенсивність значною мірою зменшується) [1]. Другою за інтенсивністю є

термічна, а третьою – термомеханічна деструкція. Останні дві значною мірою впливають на зовнішній вигляд готових виробів та знижують технологічність матеріалу, що переробляється.

### Висновок

Виходячи з вищенаведеного, деструкція ПЕТ відбувається за багатьма механізмами, із формуванням полімерних та/або олігомерних сполук лінійної або циклічної будови з кінцевими гідроксильними, карбоксильними та вінілестерними групами, а також низькомолекулярних сполук (ацетальдегід та етилен).

Інтенсивність перебігу процесів деструкції значною мірою пов'язана з умовами

підготовки сировини до переробки і саме методами переробки.

Відзначено, що найбільш інтенсивною є гідролітична деструкція, незалежно від температури та часу сушіння, однак її вплив може бути значно зменшений у разі проведення процесу в умовах твердофазної поліконденсації. Продукти розкладу ПЕТ, які утворюються в процесі всіх наведених видів деструкції, можуть підлягати модифікації з використанням так званих «подовжувачів ланцюга» для отримання полімерів з підвищеним рівнем фізико-механічних, теплофізичних та експлуатаційних властивостей.

### Бібліографічні посилання

- [1] Saleh, H. E.-D. (Ed.). (2012). Polyester. *InTechOpen*. doi: 10.5772/2748
- [2] Mittermeier, C., Lion, A. (2020). Challenges in the experimental investigation of the caloric and thermomechanical behaviour of semi-crystalline polymers, *Polymer Testing*, Vol. 81, (106252), <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106252>
- [3] Chang, T. M. (1970). Kinetics of thermally induced solid state polycondensation of poly(ethylene terephthalate). *Polym Eng Sci*, 10, 364–368. <https://doi.org/10.1002/pen.760100610>
- [4] Myren, T.H.T.; Stinson, T.A.; Mast, Z.J.; Huntzinger, C.G.; Luca, O.R. (2020). Chemical and Electrochemical Recycling of End-Use Poly(ethylene terephthalate) (PET) Plastics in Batch, Microwave and Electrochemical Reactors. *Molecules* 2020, 25, 2742. <https://doi.org/10.3390/molecules25122742>
- [5] Molnar, B., Ronkay, F. (2019). Effect of solid-state polycondensation on crystalline structure and mechanical properties of recycled polyethylene-terephthalate. *Polym. Bull.* 76, 2387–2398 <https://doi.org/10.1007/s00289-018-2504-x>
- [6] Barredo, A., Asueta, A., Amundarain, I., Leivar, J., Miguel-Fernández, R., Arnaiz, S., Epelde, E., López-Fonseca, R., Gutiérrez-Ortiz, H. (2023). Chemical recycling of monolayer PET tray waste by alkaline hydrolysis, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 11(3), 109823. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2023.109823>.
- [7] Khemani, K.C. (2000). A novel approach for studying the thermal degradation, and for estimating the rate of acetaldehyde generation by the chain scission mechanism in ethylene glycol based polyesters and copolyesters, *Polymer Degradation and Stability*, 67(1), 91–99. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(99\)00097-X](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(99)00097-X).
- [8] Yang, W., Liu, R., Li, C., Song, Y., Hu, C. (2021). Hydrolysis of waste polyethylene terephthalate catalyzed by easily recyclable terephthalic acid, *Waste Management*, 135, 267–274, <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.09.009>.
- [9] Huang, J., Meng, H., Luo, X., Mu, X., Xu, W., Jin, L., Lai, B., (2022). Insights into the thermal degradation mechanisms of polyethylene terephthalate dimer using DFT method, *Chemosphere*, 291(2). <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.133112>.
- [10] Ma, T., Wang, W., Wang, R. (2023) Thermal Degradation and Carbonization Mechanism of Fe-Based Metal–Organic Frameworks onto Flame-Retardant Polyethylene Terephthalate. *Polymers*, 15(1), 224 <https://doi.org/10.3390/polym15010224>
- [11] Chelliah A., Subramaniam M., Gupta, R., Gupta, A. (2017). Evaluation on the Thermo-Oxidative Degradation of PET using Prodegradant Additives, *Indian Journal of Science and Technology*, 10(6), 1–5. doi: 10.17485/ijst/2017/v10i6/111212
- [12] Romão, W., Franco, M., Corilo, Yu., Eberlin, M., Spinacé, M., De Paoli, M. (2009). Poly (ethylene terephthalate) thermo-mechanical and thermo-oxidative degradation mechanisms, *Polymer Degradation and Stability*, 94(10), 1849–1859. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2009.05.017>.
- [13] Colin, X., Tcharkhtchi A. (2013). Thermal degradation of polymers during their mechanical recycling. Recycling : Technological Systems, *Management Practices and Environmental Impact*, Nova Science, 978-162618283-7, 57–95.
- [14] Fehine, G. J. M.Souto-Maior, R. M., Rabello, M. S., (2002). Structural changes during photodegradation of poly(ethylene terephthalate), *Journal of Materials Science*, 37, 4979–4984. <https://doi.org/10.1023/A:1021067027612>
- [15] Pickett, J., Moore, J. (1993). Photodegradation of UV screeners, *Polymer Degradation and Stability*, 42(3), 231–244. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(93\)90219-9](https://doi.org/10.1016/0141-3910(93)90219-9).
- [16] Ding, L., Yu, X., Guo, X., Zhang, Ya., Ouyang, Zh, Liu, P., Zhang, C., Wang, T., Jia, H., Zhu, L. (2022). The photodegradation processes and mechanisms of polyvinyl chloride and polyethylene terephthalate microplastic in aquatic environments: Important role of clay minerals, *Water Research*, 208. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2021.117879>.
- [17] Arhant, M., Gall, M., Le Gac, P., Davies, P. (2019). Impact of hydrolytic degradation on mechanical properties of PET - Towards an understanding of microplastics formation, *Polymer Degradation and Stability*, 161,

- 175–182.  
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2019.01.021>.
- [18] Kawahara, Yu., Taiy, Yo, Wataru, T., Takeshi, K., Masaki, T. (2016). Alkaline Hydrolysis Kinetics of Poly(ethylene terephthalate) Fibers, *Journal of Fiber Science and Technology*, 72(1), 9–16. doi:10.2115/fiberst.72.1\_9
- [19] Mendes, L. C., Pereira, P. S. C. (2012). Solid State Polymerization: Its Action on Thermal and Rheological Properties of PET/PC Reactive Blends. *Polímeros*, 23(3), 298-304. doi:10.4322/polimeros.2013.031
- [20] Ügdüler, S., Van Geem, K., Denolf, R., Roosen, M., Mys, N., Ragaert, K., De Meester, S. (2020). Towards closed-loop recycling of multilayer and coloured PET plastic waste by alkaline hydrolysis, *Green Chem.*, 16. <http://dx.doi.org/10.1039/D0GC00894J>
- [21] Shady, F., Konda, R., Basu, A., Domb, A. (2015). Molecular Weight Determination of Polyethylene Terephthalate, *Poly(Ethylene Terephthalate) Based Blends, Composites and Nanocomposites*, 2015, 143–165. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-31306-3.00008-7>.
- [22] Brenz, F., Linke, S., Simat, T.J. (2021). Linear and cyclic oligomers in PET, glycol-modified PET and Tritan™ used for food contact materials. *Food Addit Contam Part A Chem Anal Control Expo Risk Assess.*, 38(1), 160–179. doi: 10.1080/19440049.2020.1828626.
- [23] Begley, H., Hollifield, H. (1990). Evaluation of polyethylene terephthalate cyclic trimer migration from microwave food packaging using temperature-time profiles, *Food Additives & Contaminants*, 7(3), 339–346. doi: 10.1080/02652039009373898.
- [24] Xu, T., Qiu, K., Gao, H., Wu, G., Zhang, B. Zhao, Q., Zhang, Yu. (2021). Simultaneous determination of cyclic PET and PBT oligomers migrated from laminated steel cans for food, *Food Control*, 130, 108396. <https://doi.org/10.1016/j.foodcont.2021.108396>.
- [25] Tsochatzis, E.D., Lopes, J.A., Kappenstein, O., Tietz, T. Hoekstra, E. J. (2020). Quantification of PET cyclic and linear oligomers in teabags by a validated LC-MS method – In silico toxicity assessment and consumer’s exposure, *Food Chemistry*, 317, 126427. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.126427>.
- [26] Tian, G., Yang, Zh., Zhang, W., Chen, Si-C., Li C., Wu, G. Wang, Yu-Zhong (2022) Integration of upcycling and closed-loop recycling through alternative cyclization–depolymerization, *Green Chemistry*, Vol. 22, Iss. 11, 4490–4497 <http://dx.doi.org/10.1039/D2GC00853J>
- [27] Cho, J.S., Youk, J.H., Jo, W.H., Ko, S.W., Ha, W.S. and Yoo, D.I. (2001). Cyclization Routes for Formation of Cyclic Oligomers in Poly(ethylene terephthalate), *Macromolecular Chemistry and Physics*, 202(7), 998–1003, [https://doi.org/10.1002/1521-3935\(20010401\)202:7<998::AID-MACP998>3.0.CO;2-N](https://doi.org/10.1002/1521-3935(20010401)202:7<998::AID-MACP998>3.0.CO;2-N)
- [28] Ubeda, S., Aznar, M., Rosenmai, A. K., Vinggaard, A.M., Nerín C. (2020). Migration studies and toxicity evaluation of cyclic polyesters oligomers from food packaging adhesives, *Food Chemistry*, 311, 125918 <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.125918>.
- [29] Holland, B.J., Hay J.N. (2002). Analysis of comonomer content and cyclic oligomers of poly(ethylene terephthalate), *Polymer*, 43(6), 1797–1804. [https://doi.org/10.1016/S0032-3861\(01\)00773-X](https://doi.org/10.1016/S0032-3861(01)00773-X).
- [30] Djapovic, M., Milivojevic, D., Ilic-Tomic, T., Lješević, M., Nikolaivits, E., Topakas, E., Maslak, V., Nikodinovic-Runic, J. (2021). Synthesis and characterization of polyethylene terephthalate (PET) precursors and potential degradation products: Toxicity study and application in discovery of novel PETases, *Chemosphere*, 275. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.130005>.