

废旧尼龙6纺织品的磷钨酸催化亚临界水解研究

徐千惠^a, 胡红梅^a, 朱瑞淑^a, 孙莉娜^a, 俞建勇^{a,b}, 王学利^b

(东华大学 a.纺织学院, b.纺织科技创新中心, 上海 201620)

摘要: 为研究废旧尼龙6纺织品在亚临界水中的催化水解反应,以磷钨酸(HPW)作为催化剂,对解聚后的固相剩余物和液相产物进行表征与分析,阐述了水解产物的组成和水解机理,并研究了反应温度及催化剂 HPW 对废旧尼龙6纺织品水解效果的影响。结果表明:水解产物主要有固相剩余物即未完全分解的尼龙6与液相产物即己内酰胺(CPL),以及 $-(CH_2)_5-NH-CO-$ 链段的重复数目为1~5的环状、线型低聚物;在水解反应中,提高温度和添加 HPW 都有利于解聚程度的提高,其中在260~270℃时加入 HPW 可以大幅度提高尼龙6的解聚度和 CPL 产率,使整个体系反应温度降低了10℃,缓和了反应条件。

关键词: 废旧尼龙6纺织品; 亚临界水; 磷钨酸; 水解; 己内酰胺

中图分类号: TB 34

文献标志码: A

Study on phosphotungstic acid catalyzed hydrolysis of waste nylon 6 textiles in subcritical water

XU Qianhui^a, HU Hongmei^a, ZHU Ruishu^a, SUN Lina^a, YU Jianyong^{a,b}, WANG Xueli^b

(a.College of Textiles, b.Innovation Center for Textile Science and Technology,

Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: To study the catalytic hydrolysis of waste nylon 6 textiles in subcritical water, phosphotungstic acid (HPW) was used as a catalyst to characterize and analyze the solid-phase residues and liquid-phase products after depolymerization. The composition and hydrolysis mechanism of the hydrolysates were described, and the effects of reaction temperature and catalyst HPW on the hydrolysis of waste nylon 6 textiles were studied. The results show that the hydrolysates mainly consist of the not completely decomposed nylon 6 solid residues, and the liquid product caprolactam (CPL) and its cyclic or linear oligomers with 1 to 5 repeat $-(CH_2)_5-NH-CO-$ segment. In the hydrolysis reaction, increasing the temperature and adding HPW is conducive to the improvement of depolymerization degree. At the temperature from 260℃ to 270℃ adding HPW can greatly improve the depolymerization degree and CPL yield of nylon 6, which reduces the reaction temperature of the whole system by 10℃ and ease the reaction conditions.

Key words: waste nylon 6 textiles; subcritical water; phosphotungstic acid; hydrolysis; caprolactam

收稿日期: 2022-04-05

通信作者: 俞建勇,男,中国工程院院士,教授,研究方向为纺织材料, E-mail: yujy@dhu.edu.cn; 王学利,男,教授级高工,研究方向为功能化
学纤维, E-mail: wxl@dhu.edu.cn

引用格式: 徐千惠,胡红梅,朱瑞淑,等.废旧尼龙6纺织品的磷钨酸催化亚临界水解研究[J].东华大学学报(自然科学版),2023,49(4):
44-52.

XU Q H, HU H M, ZHU R S, et al. Study on phosphotungstic acid catalyzed hydrolysis of waste nylon 6 textiles in subcritical
water[J]. Journal of Donghua University (Natural Science), 2023, 49(4): 44-52.

尼龙6具有优良的力学性能以及耐磨、耐化学腐蚀等物理化学性能,因此被广泛应用于纺织领域。近年来,随着尼龙6工业的迅速发展,废旧尼龙6纺织品的数量日益增加,如采取填埋法处理,废旧尼龙6纺织品不可生物降解的特性会导致土地和海洋的污染,而传统的焚烧处理又会污染大气,两种方式都对生态系统构成了严重的威胁。基于保护环境意识增强以及废旧资源再生等可持续发展的需求,废旧尼龙6纺织品的回收利用成为必然趋势^[1-2]。

目前,对废旧尼龙6纺织品的回收方法主要有物理回收和化学回收^[3]。物理回收方法较为简单、经济,主要将未污染的废旧尼龙6直接运用于新产品的合成或成型加工。但由于受原料品质波动以及回收过程二次加工的影响,每一轮循环都会造成尼龙6降解,因此回收次数有限,且再生尼龙6的产品性能差。化学回收涉及废旧尼龙6纺织品的解聚,主要目的是将废旧尼龙6降解为价值较高的单体,可用于尼龙6再聚合生产^[4]。因此,化学回收是一种可持续的回收方式。常见的化学回收技术有水解法、醇解法、氨解法等。醇解法是指废旧尼龙6与醇在适宜的条件下反应后生成降解单体的回收方法^[5-6]。醇解法反应条件温和且反应速度较快,但是在反应过程中会产生许多难以分离的酯类副产物,而且醇解产物无法直接再生制备尼龙6^[7-8]。氨解法是指在氨气存在的条件下对废旧尼龙6进行解聚反应使其转化为单体的回收方法。氨解法回收的尼龙6解聚单体纯度较高,回收效果较好,但是在反应过程中会产生腈类、胺类等副产物,且需要进一步加氢反应,而反应过程中的催化剂易失活,操作也较为复杂^[9-10]。

水解法是指通过介质水与废旧尼龙6反应导致其降解后生成己内酰胺(CPL)的回收方法。亚临界水或超临界水的物理性质介于气体和液体之间,是废旧尼龙6的良好溶剂,为尼龙6提供了合适的反应环境,因此水解法具有较好的研究前景^[3]。Wang等^[11]研究了MC(monomer casting)尼龙在亚临界水中的解聚,研究发现,当温度为345℃、压力为9 MPa、水解时间为75 min时,CPL的产率最高可达89%。亚/超临界水的溶解性好,既可以作为废旧尼龙6的溶剂,又可以作为催化剂,而且符合环保的要求,但亚/超临界水解需要高温高压,反应条件相对苛刻。加入酸性催化剂可适当缓和尼龙6水解的反应条件^[12-13],但硫酸、盐酸等常见无机液体酸不仅对设备腐蚀性较高,还难将其分离。磷钨酸(HPW)作为新型酸催化剂,其具有典型的Keggin

结构^[14],在水溶液中能电离质子呈现很强的酸性^[15-16],可以缓和尼龙6的水解条件,提高解聚效率。

与其他方法相比,使用HPW作为催化剂在亚临界状态下对废旧尼龙6纺织品进行水解,无需分离副产物,操作简单,且在提高解聚效率的同时能减轻对设备的腐蚀。本文基于废旧尼龙6纺织品在相对温和的亚临界水中的高效解聚,研究了HPW作为催化剂时废旧尼龙6纺织品的水解产物组成,以及反应温度与HPW对于解聚度和CPL产率的影响。

1 试验部分

1.1 试验材料和仪器

废旧尼龙6纺织品,浙江嘉华特种尼龙有限公司提供,将废旧尼龙6纺织品摩擦形成泡料,提高密度,便于试验添加;去离子水,屈臣氏;HPW,AR级,上海毕得医药科技股份有限公司;己内酰胺,纯度>99.0%,上海韶远试剂有限公司;六氟异丙醇,AR级,纯度>99.0%,上海易势化工有限公司。

水解反应釜,500 mL,上海岩征实验仪器有限公司;傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪,Nicolet 8700型,美国Nicolet公司;热重分析(TG)仪,TGA2 SF/1100型,瑞士梅特勒托利多;高效液相色谱(HPLC)仪,1260 Infinity II型,安捷伦科技(中国)有限公司;凝胶渗透色谱(GPC)仪,1260 Infinity II型,安捷伦科技(中国)有限公司;液相色谱-质谱联用(LC-MS)仪,Agilent 1260-6120型,安捷伦科技(中国)有限公司;X射线衍射仪(XRD),D/Max-2550 PC型,日本理学株式会社。

1.2 废旧尼龙6纺织品水解反应

将废旧尼龙6纺织品泡料、水(质量比为1:7)与HPW加入反应釜中,加入的HPW质量与废旧尼龙6纺织品泡料质量的百分比为3%,使用N₂排除反应釜内的空气,防止废旧尼龙6纺织品泡料热氧化。打开搅拌开关,加热到指定温度后反应一定时间,结束反应待温度降到常温,倒出全部反应物。将反应产物使用孔径为0.45 μm的滤膜进行过滤,得到固相剩余物和液相产物。固相剩余物在温度为80℃的烘箱中烘干6 h并进行称量,然后对固相剩余物和液相产物进行定量和定性分析。废旧尼龙6纺织品泡料在温度为260℃、无催化水解反应1 h的产物命名为260℃-0%-1 h,在温度为260℃、催化剂HPW质量分数为3%且水解反应1 h的产物,命名为260℃-3%-1 h(温度为270℃的类似水解反应条件下产物的命名同上)。

1.3 CPL 标准曲线制作

配制不同质量浓度即 0.05~0.80 mg/mL 的 CPL 标准溶液,采用高效液相色谱仪测试 CPL 标准样品,对所得高效液相色谱图的峰高与峰面积进行记录,并通过对峰面积关于 CPL 质量浓度进行线性拟合,得到 CPL 标准曲线。一方面,通过高效液相色谱仪测试解聚后所得的液相产物与 CPL 标样色谱图进行定性对比分析,确认液相产物中的主要成分;另一方面,可以按照所绘制的标准曲线计算液相产物中 CPL 的质量浓度,进而可以计算出废旧尼龙 6 纺织品泡料水解后的 CPL 产率。

1.4 废旧尼龙 6 纺织品水解评价参数

废旧尼龙 6 纺织品泡料水解效果可用解聚度(D_h)和 CPL 产率(Y_{CPL})来评价。解聚度和产率的计算分别如式(1)和(2)所示。

$$D_h = [(m_0 - m_t) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

$$Y_{CPL} = (m_{CPL} / m_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中: m_0 为反应前废旧尼龙 6 纺织品泡料的初始质量; m_t 为废旧尼龙 6 纺织品泡料水解反应结束后固相剩余物的质量; m_{CPL} 为废旧尼龙 6 纺织品泡料水解反应结束后液相产物中 CPL 的质量。

1.5 测试方法

HPLC 测试:流动相是水和甲醇,其体积比为 90:10;进样体积为 5 μ L,温度设置为 35 $^{\circ}$ C,洗脱时间为 15 min,波长为 215 nm^[11]。

LC-MS 测试:LC 测试条件与 HPLC 测试相同,MS 测试条件为 ESI+,一级质谱全扫描模式,质荷比(m/z)扫描范围为 50~1 000。

FTIR 测试:取废旧尼龙 6 纺织品泡料与解聚后固相剩余物粉末制样并测试,对所得图谱进行基线校准、平滑、归一化等处理后,选择波数范围为 500~4 000 cm^{-1} 。

XRD 测试:取废旧尼龙 6 纺织品泡料及固相剩余物样品置于 XRD 样品架上,选用波长为 0.154 nm 的 Cu/K α 射线光源,管压为 40 kV,管电流为 200 mA,扫描角度为 5 $^{\circ}$ ~60 $^{\circ}$,扫描速率为 20 ($^{\circ}$)/min。

GPC 测试:称取 1.5 mg 待测样品溶解在 1.5 mL 六氟异丙醇中,样品完全溶解并过滤,然后采用色谱柱进行测试(进样量为 10 μ L)。淋洗液为六氟异丙醇,流速为 0.3 mL/min。

TG 测试:称取 5~10 mg 废旧尼龙 6 纺织品泡料与解聚后固相剩余物样品置于坩埚中,在 N_2 流速为 50 mL/min 下,以 20 $^{\circ}$ C/min 的升温速率由室温升至 700 $^{\circ}$ C^[17-18]。

2 结果与讨论

2.1 废旧尼龙 6 纺织品泡料水解产物分析

2.1.1 FTIR 分析

废旧尼龙 6 纺织品泡料和水解后固相剩余物的 FTIR 图谱如图 1 所示。由于温度超过 280 $^{\circ}$ C 时尼龙 6 基本完全解聚,得不到固相剩余物,因此,本试验选用 260 和 270 $^{\circ}$ C 条件下以及是否加入催化剂进行对比试验。从图 1 可以看出,固相剩余物与废旧尼龙 6 纺织品泡料的特征峰基本一致^[19]。其中:1 636 cm^{-1} 处为酰胺 I 谱带,即 C=O 的伸缩振动;1 545 cm^{-1} 处为酰胺 II 谱带,即 N-H 弯曲振动和 C-N 伸缩振动的组合;1 265 cm^{-1} 处为酰胺 III 谱带,即 C-N-H 振动;691 cm^{-1} 处为酰胺 V 谱带,即 N-H 面内摇摆振动;2 860 cm^{-1} 处为 C-H 对称伸缩振动,2 940 cm^{-1} 处为 C-H 反对称伸缩振动,3 300 cm^{-1} 处为晶区的氢键中 N-H 伸缩振动^[20]。由此推断水解后的固相剩余物为未完全分解的尼龙 6。

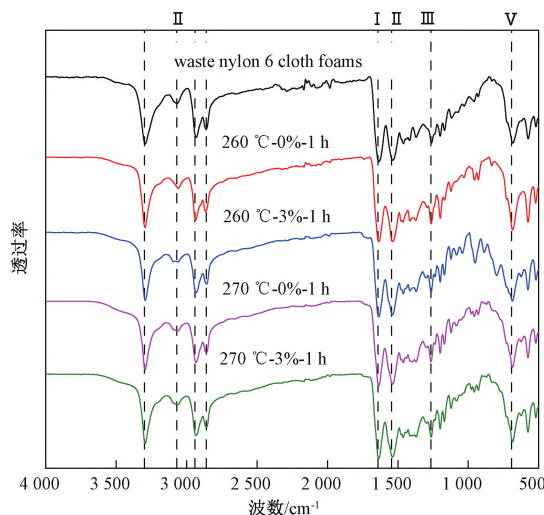


图 1 废旧尼龙 6 纺织品泡料及其在不同条件下水解后固相剩余物的 FTIR 图谱

Fig.1 FTIR spectra of waste nylon 6 cloth foams and their solid residues after hydrolysis under different conditions

2.1.2 分子量分析

废旧尼龙 6 纺织品泡料和水解后固相剩余物的分子量如表 1 所示。由表 1 可知,废旧尼龙 6 纺织品泡料在 260 $^{\circ}$ C 未添加催化剂的条件下,反应 1 h 后,固相剩余物的 M_n 由未反应时的 15 000 g/mol 变为 2 300 g/mol,同时 PDI 也由 2.07 变为 2.22。这表明水解反应过程伴随分子链的断链,所以水解后固相剩余物分子量大幅下降且分布变宽,并且温度越高,分子量下降越大且分布越宽。从表 1 中还可以看出,在相同的反应温度和反应时间下,加入

HPW 能在反应过程中加速大分子链的断裂,导致分子量下降更多且分子量分布更宽。

表 1 废旧尼龙 6 纺织品泡料和水解后固相剩余物的分子量
Table 1 Molecular weight of waste nylon 6 cloth foams and their solid residues after hydrolysis

样品	$M_n /$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	$M_w /$ ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	PDI
waste nylon 6 cloth foams	15 000	31 000	2.07
260 °C-0%-1 h	2 300	5 100	2.22
260 °C-3%-1 h	2 000	4 600	2.30
270 °C-0%-1 h	2 000	4 800	2.40
270 °C-3%-1 h	1 700	4 200	2.47

注: M_n 为数均分子量; M_w 为重均分子量;PDI 为多分散系数。

2.1.3 热失重分析

废旧尼龙 6 纺织品泡料及其在不同条件下水解后的固相剩余物的热重分析结果如图 2 所示。由图

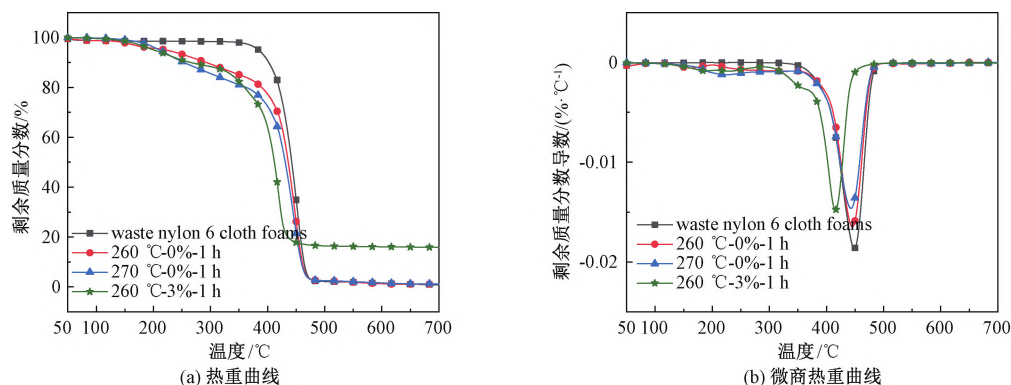


图 2 废旧尼龙 6 纺织品泡料及其水解后固相剩余物的热重和微商热重曲线

Fig.2 TGA curves and DTG curves of waste nylon6 cloth foams and their solid residues after hydrolysis

2.1.4 XRD 分析

尼龙 6 中一般存在 α 和 γ 两种晶型^[22]。其中: α 晶型的 2θ 约为 20.2° 和 23.5° , 分别归属 α 晶型的 (200) 和 (002/202) 晶面的特征衍射; γ 晶型的 2θ 约为 21.3° 及 22.0° , 分别归属 γ 晶型的 (001) 和 (200) 晶面的特征衍射。 α 晶型分子结构排列规整, 结构更为稳定, γ 晶型结构与 α 晶型相比, 前者稳定性较差^[23]。废旧尼龙 6 纺织品泡料及其水解后固相剩余物的 XRD 如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 温度和 HPW 对水解后的固相剩余物的晶型有较大影响, 废旧尼龙 6 纺织品泡料的晶型主要为 α 晶型, 水解后的固相剩余物的晶型主要也为 α 晶型, 但在 21.3° 和 22.0° 处有微弱的 γ 晶型衍射峰出现。废旧尼龙 6 纺织品泡料及其水解后固相剩余物的结晶度如表 2 所示。在相同条件下, 提高温度或添加 HPW 后, 可以使得废旧尼龙 6

2 可知, 与废旧尼龙 6 纺织品泡料相比, 水解后的固相剩余物分解的起始温度有明显下降, 且失重平台向低温方向移动。原因是当水解温度达到废旧尼龙 6 纺织品泡料的熔点以后, 废旧尼龙 6 纺织品泡料在整个体系中先熔融, 尼龙 6 分子内和分子间的氢键断裂, 同时, 其有更多的机会与水中的 H^+ 离子接触, 形成大分子断裂, 因此固相剩余物的分子量大幅度下降^[11,16,21], 导致耐热能力下降。

从图 2 还可以看出, 随着反应温度的升高或 HPW 的添加, 废旧尼龙 6 纺织品水解后的固相剩余物起始分解温度和失重平台都会向低温方向移动。这是因为提高温度可以降低水的黏度, 反应物扩散增加, 水的解离度增加; 而加入 HPW 后, 会使整个体系电离出更多的 H^+ , 使更多的 H^+ 参与反应, 这加强了废旧尼龙 6 纺织品泡料与催化剂 HPW 的接触, 大分子断裂更多, 导致起始分解温度下降, 这与表 1 的结果相互印证。

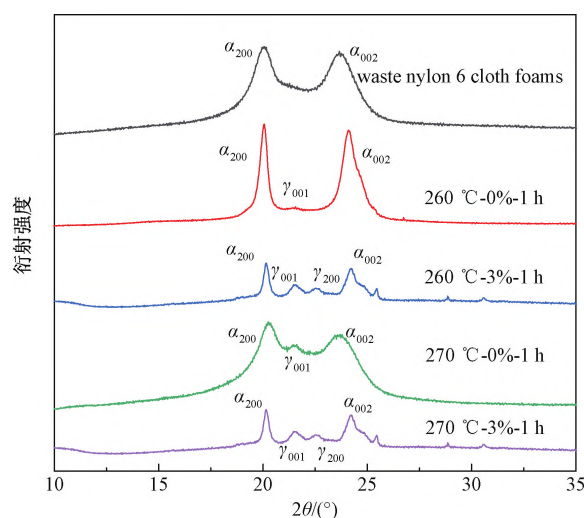


图 3 废旧尼龙 6 纺织品泡料及其水解后固相剩余物的 XRD

Fig.3 XRD of waste nylon 6 cloth foams and their solid residues after hydrolysis

表 2 废旧尼龙 6 纺织品泡料及其水解后固相剩余物的结晶度

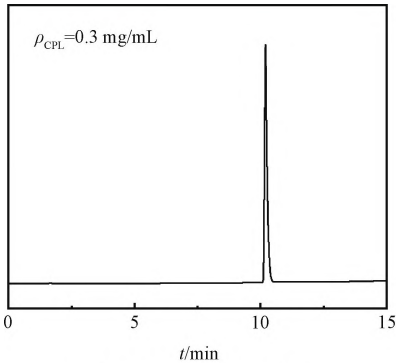
Table 2 Crystallinity of waste nylon 6 cloth foams and their solid residues after hydrolysis

样品	waste nylon 6 cloth foams	260 ℃-0%-1 h	260 ℃-3%-1 h	270 ℃-0%-1 h	270 ℃-3%-1 h
结晶度/%	51.98	45.61	35.71	45.15	34.09

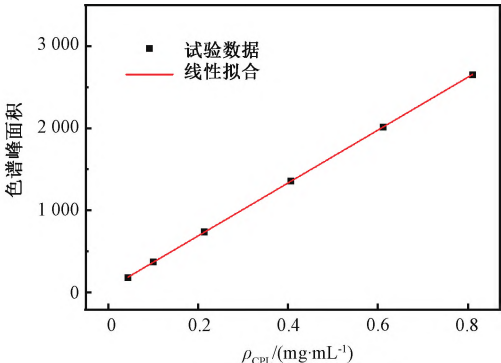
纺织品泡料的水解程度提高,未完全分解的尼龙 6 分子结构中分子链的缩短以及分子量的下降,导致结晶度呈现下降趋势。

2.1.5 水解液相产物分析

CPL 标准溶液的高效液相色谱图如图 4(a)所



(a) CPL标准溶液高效液相色谱图



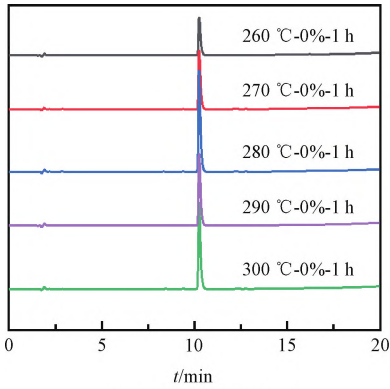
(b) CPL质量浓度标准曲线

图 4 CPL 标准溶液高效液相色谱图与 CPL 质量浓度标准曲线

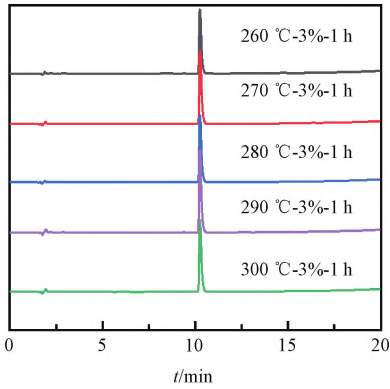
Fig.4 High-performance liquid chromatogram of CPL standard solution and CPL mass concentration standard curve

废旧尼龙 6 纺织品泡料在不同条件水解后的液相产物的高效液相色谱如图 5 所示。由图 5 可以看出,液相产物只有 1 个主峰,通过与 CPL 标准溶液

高效液相色谱图对比,其在色谱柱的停留时间皆为 10.5 min 左右。因此,可以确定废旧尼龙 6 纺织品泡料水解后的液相产物主要为 CPL。



(a) HPW质量分数为0%



(b) HPW质量分数为3%

图 5 废旧尼龙 6 纺织品泡料水解后液相产物的高效液相色谱图

Fig.5 High-performance liquid chromatogram of liquid products of waste nylon 6 cloth foams after hydrolysis

由于 HPLC 测试条件以及色谱柱的分离度差异,在 HPLC 图中线型低聚物及环状低聚物的峰不明显,这些将在 LC-MS 中做进一步阐述。

由于水解液中低聚物的组成与分布较为复杂,有些低聚物浓度较低,所以可以利用从 LC-MS 的总离子流色谱图中提取特定质荷比离子色谱图来确定低聚物的种类^[24]。根据低聚物结构,可以将其分为两类:一类为环状低聚物(cyclic oligomers, C_n);另

一类为线型低聚物(linear oligomers, L_n)。环状低聚物及线型低聚物的化学结构如图 6 所示,其中 n 代表分子结构式中出现的一 $(CH_2)_5-NH-CO-$ 链段的重复数目,如 $n=0$ 时,则代表只有一个 $-(CH_2)_5-NH-CO-$ 链段, C_0 即为 CPL。

废旧尼龙 6 纺织品泡料在 290 ℃未添加催化剂(添加催化剂 HPW 的质量分数为 3%与未添加 HPW 时产物成分相同,故以未添加时为例)时水解

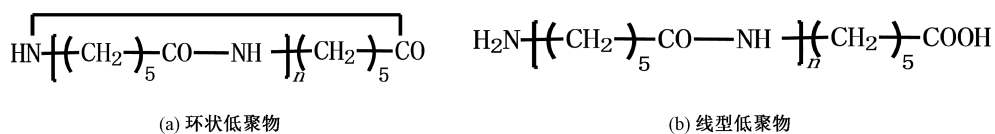


图6 环状低聚物及线型低聚物的化学结构式

Fig.6 The chemical structures of cyclic oligomers and linear oligomers

1 h 后的 LC-MS 提取离子色谱与质谱图如图 7 所示。从图 7 可以看出,废旧尼龙 6 纺织品泡料水解液在 m/z 为 50~1 500 的扫描范围内可检测出 n 值为 1~5 的 10 余种包括线型结构和环状结构的低聚物成分,这些低聚物被认为是在亚临界条件下水

解得到的中间产物,它们可以进一步断链形成 CPL 单体。综上所述,废旧尼龙 6 纺织品泡料水解后的液相产物主要为 CPL 单体以及环状与线型低聚物等中间产物,基本不含其他副产物。

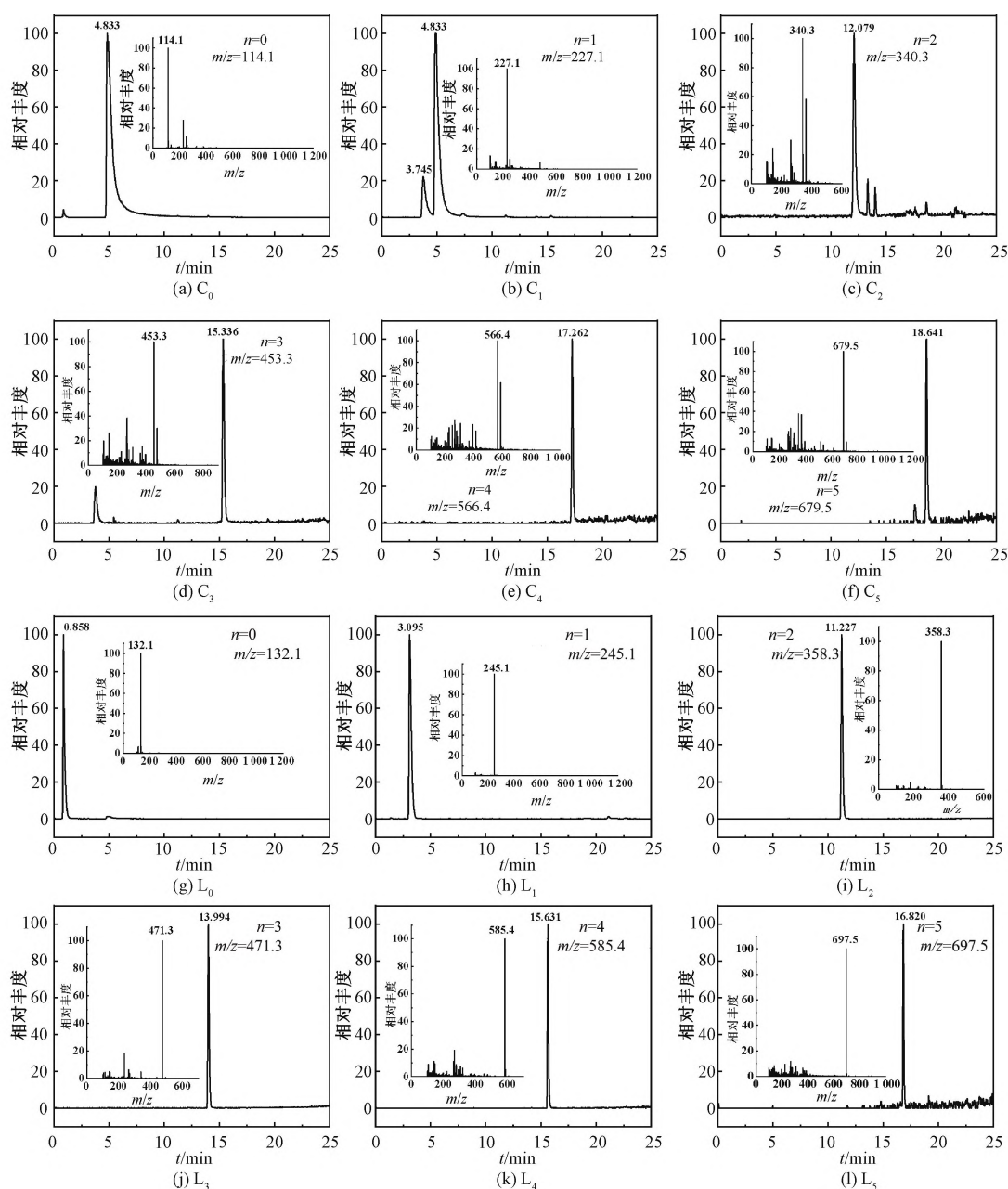


图7 液相产物中环状低聚物与线型低聚物的离子提取色谱图及质谱图

Fig.7 The extracted ion chromatogram and MS spectra (EIC-MS) of cyclic oligomers and linear oligomers in the liquid phase products

2.1.6 水解机理分析

通过分析废旧尼龙 6 纺织品泡料在亚临界水中的固相和液相产物,提出的水解机理如图 8 所示。第一阶段,分子链之间的氢键在高温作用下发生断裂,废旧尼龙 6 纺织品泡料开始向熔融状态转变,在体系中呈现液态油状并与亚临界水有了更充分的接触^[25]。第二阶段,废旧尼龙 6 纺织品快速分解, H_2O 电离出的 H^+ 以及 HPW 酸性位点攻击羰基发

生亲核取代反应,使得尼龙 6 的大分子链从酰胺基团处断裂,并生成环状低聚物或线型低聚物。LC-MS 分析表明,环状和线型低聚物经环化和脱水后逐步生成单体 CPL,第二阶段 CPL 产率的增长速度最大。第三阶段,CPL 生成缓慢且其产率趋于平稳,CPL 质量浓度的增加归因于水溶性低聚物进一步的解聚反应^[25]。

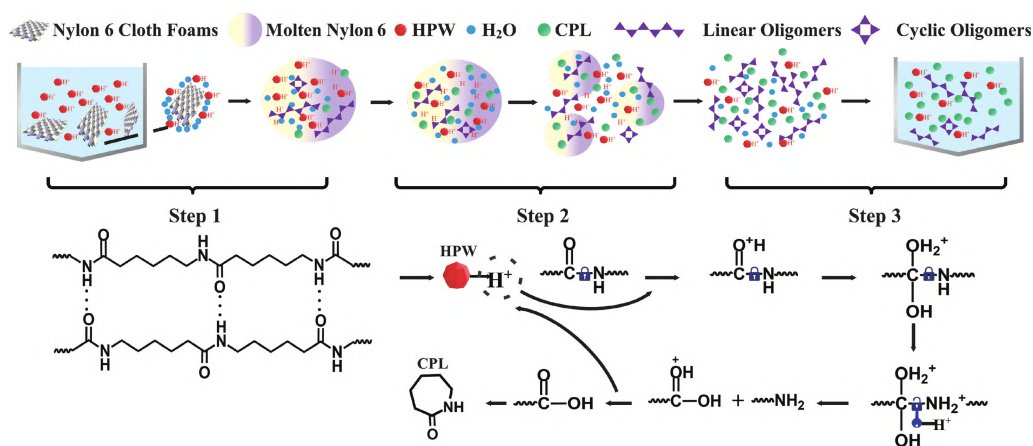


图 8 尼龙 6 纺织品泡料的水解反应示意图^[25]

Fig.8 Schematic diagram of waste nylon 6 cloth foams in hydrolysis reaction^[25]

2.2 反应条件对废旧尼龙 6 纺织品泡料水解的影响

水解反应中可控的反应条件主要有反应温度和催化剂。采用控制变量法分别考察这 2 个反应条件

对废旧尼龙 6 纺织品泡料水解反应的影响。反应温度和 HPW 对废旧尼龙 6 纺织品泡料水解的影响如图 9 所示。

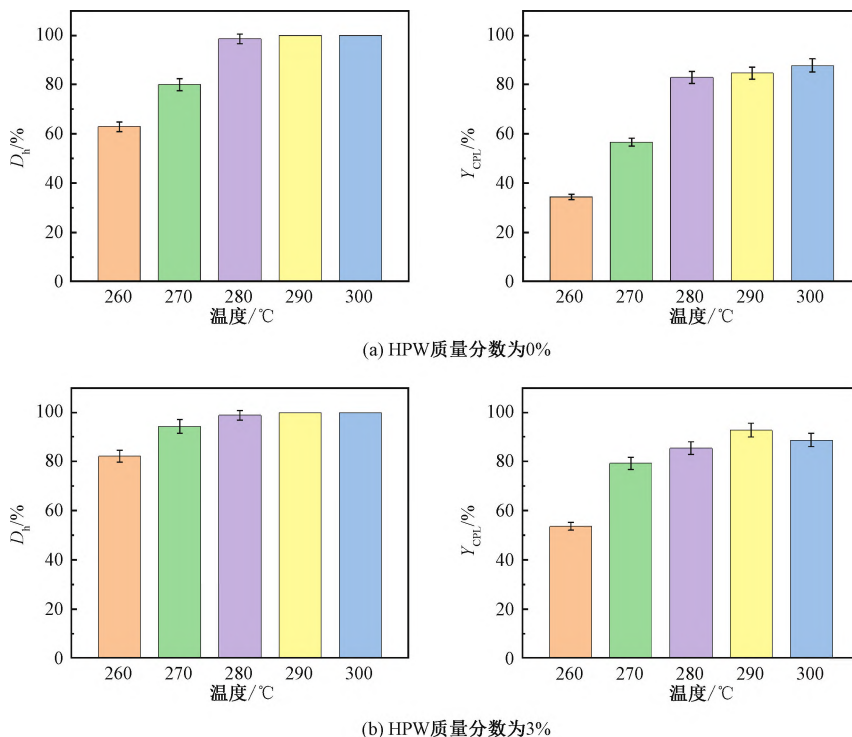


图 9 反应温度和 HPW 对废旧尼龙 6 纺织品水解的影响

Fig.9 Effects of reaction temperature and HPW on hydrolysis of waste nylon 6 cloth foams

2.2.1 反应温度的影响

从图9可以看出,随着反应温度的升高,废旧尼龙6纺织品泡料的解聚度和CPL产率越来越高并趋于稳定。由图9(a)可知:当温度为270℃时, D_h 为80.07%,而 Y_{CPL} 只有56.61%;温度达到280℃时,废旧尼龙6纺织品泡料基本解聚, Y_{CPL} 达到82.90%;温度升高到290℃时, Y_{CPL} 达到84.60%,升高不明显。这主要是由于温度的升高,废旧尼龙6纺织品泡料分子链活性增加,水分子及在高温时电离出的 H^+ 都促使酰胺键断裂生成小分子,而且高温不但可以加速分子链运动,也可以加速低聚物的进一步断链,形成目标产物CPL,但是温度达到290℃以后,CPL和低聚物的生成速度达到一个动态平衡, Y_{CPL} 基本不再增加。

2.2.2 HPW的影响

由图9(b)可知,在添加的HPW质量分数为3%的条件下,废旧尼龙6纺织品泡料的 D_h 和 Y_{CPL} 对于温度变化的规律与未添加HPW时相同。由图9(a)和(b)对比分析可知:当反应温度为260℃时,在添加的HPW质量分数为3%条件下废旧尼龙6纺织品泡料的 D_h 和 Y_{CPL} 比没有添加HPW条件下分别提高19.40和19.20个百分点;再升温至270℃,其 D_h 和 Y_{CPL} 分别又提高了19.00和26.00个百分点, D_h 和 Y_{CPL} 两者基本达到平衡,与280℃且没有添加HPW条件下基本相同,可以说明添加HPW可以使整个体系反应温度降低10℃。这是因为HPW在水中容易电离出质子,使水解体系的酸性较无HPW时大,这有利于酰胺基团C—N键的断裂,羰基碳原子上正电荷密度增加,水分子与羰基碳发生亲核反应^[21]。但当温度到达290℃以上时,HPW的加入对产率的提高效果并不明显。一方面,由于在290℃及以上时,高温能够在一定程度上提高废旧尼龙6纺织品泡料的反应速率,所以HPW的作用效果不明显;另一方面,由于HPW在290℃以上时,失去其结晶水使得骨架塌陷,从而使部分HPW的Keggin结构遭到破坏而失活^[26-28]。

3 结 论

——在废旧尼龙6纺织品泡料水解体系中的水解产物主要有固相剩余物和液相产物,固相剩余物为未完全分解的废旧尼龙6纺织品泡料,液相产物的主要成分为CPL及其低聚物,其中包含 $-(CH_2)_5-NH-CO-$ 链段的重复数目为1~5的环状低聚物和线型低聚物,这是水解反应过程中的中间产物,可以进一步断链成为单体CPL。

——随着水解反应的进行,固相剩余物的分子量、分解温度都有所下降,且随温度升高及HPW添加有下降趋势。随着温度升高及HPW添加,废旧尼龙6纺织品泡料的解聚程度得到提高,固相剩余物的结晶度下降则导致其热稳定性逐渐降低。

——水解反应中,反应温度对水解的影响较显著,当温度为280℃时,废旧尼龙6纺织品泡料能完全解聚, D_h 和 Y_{CPL} 分别为100.00%和84.60%。添加HPW有利于提高尼龙6解聚度,当温度为260~270℃时,加入HPW可以有效地提高解聚度和CPL产率,使整个体系反应温度降低10℃,缓和了反应条件。

参 考 文 献

- [1] KIND S, NEUBAUER S, BECKER J, et al. From zero to hero: production of bio-based nylon from renewable resources using engineered corynebacterium glutamicum[J]. *Metabolic Engineering*, 2014, 25: 113-123.
- [2] LU J J, HAMOUDA H. Current status of fiber waste recycling and its future[J]. *Adv Mater Res-Switz*, 2014, 878: 122-131.
- [3] KNEZ Z, MARKOCIC E, LEITGEB M, et al. Industrial applications of supercritical fluids: a review[J]. *Energy*, 2014, 77: 235-243.
- [4] HAMAD K, KASEEM M, DERI F. Recycling of waste from polymer materials: an overview of the recent works[J]. *Polym Degrad Stabil*, 2013, 98(12): 2801-2812.
- [5] KAWETIRAWATT T, YAMAGUCHI T, HAYASHIYAMA S, et al. Nylon 6 depolymerization in supercritical alcohols studied by the QM/MC/FEP method[J]. *RSC Adv*, 2012, 2(22): 8402-8409.
- [6] KAMIMURA A, KAISO K, SUZUKI S, et al. Direct conversion of polyamides to ω -hydroxyalkanoic acid derivatives by using supercritical MeOH[J]. *Green Chemistry*, 2011, 13(8): 2055-2061.
- [7] KAMIMURA A, IKEDA K, SUZUKI S, et al. Efficient conversion of polyamides to omega-hydroxyalkanoic acids: a new method for chemical recycling of waste plastics[J]. *Chemsuschem*, 2014, 7(9): 2473-7.
- [8] DATTA J, BŁAŻEK K, WŁOCH M, et al. A new approach to chemical recycling of polyamide 6, 6 and synthesis of polyurethanes with recovered intermediates[J]. *J Polym Environ*, 2017, 26(12): 4415-4429.
- [9] DUCH M W, ALLGEIER A M. Deactivation of nitrile hydrogenation catalysts: new mechanistic insight from a nylon recycle process[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2007, 318: 190-198.
- [10] BODRERO S, CANIVENC E, CANSELL F. Chemical recycling of polyamide 6, 6 and polyamide 6 through a two step AMI-/ammonolysis process[C]//Fourth Annual Conference on Recycling of Fibrous Textile and Carpet Waste. 1999: 17-18.

- [11] WANG W, MENG L H, HUANG Y D. Hydrolytic degradation of monomer casting nylon in subcritical water[J]. *Polym Degrad Stabil*, 2014, 110: 312-317.
- [12] CESAREK U, PAHOVNIK D, ZAGAR E. Chemical recycling of aliphatic polyamides by microwave-assisted hydrolysis for efficient monomer recovery[J]. *ACS Sustain Chem Eng*, 2020, 8(43): 16274-16282.
- [13] 陈晋阳, 金鹿江, 褚燕萍, 等. 杂多酸催化废尼龙水解再资源化的研究[J]. *现代化工*, 2007, 27(增刊2): 243-244.
- [14] 于荟. 负载型杂多酸催化剂的研究进展 [J]. *广州化工*, 2010, 38(10): 52-54.
- [15] 李谦定, 张亮, 徐海升. 负载型磷钨钼杂多酸催化剂研究进展 [J]. *石化技术与应用*, 2011, 29(2): 179-185.
- [16] CHEN J Y, LI Z, JIN L J, et al. Catalytic hydrothermal depolymerization of nylon 6[J]. *J Mater Cycles Waste*, 2010, 12(4): 321-325.
- [17] 李桃桃, 刘畅, 陶磊, 等. 活性炭负载磷钨酸催化聚酰胺 6 水解反应的研究 [J]. *现代化工*, 2019, 39(6): 111-115.
- [18] WANG W, MENG L H, LENG K Y, et al. Hydrolysis of waste monomer casting nylon catalyzed by solid acids[J]. *Polym Degrad Stabil*, 2017, 136: 112-120.
- [19] VASANTHAN N, SALEM D R. FTIR spectroscopic characterization of structural changes in polyamide-6 fibers during annealing and drawing[J]. *J Polym Sci Pol Phys*, 2001, 39(5): 536-547.
- [20] EREN E, GUNAY M, EREN B, et al. Performance of layered birnessite-type manganese oxide in the thermal-catalytic degradation of polyamide 6[J]. *Appl Catal B-Environ*, 2013, 132: 370-378.
- [21] 李桃桃. 酸催化聚酰胺 6 水解反应的研究 [D]. 上海: 东华大学, 2019.
- [22] LAURATI M, ARBE A, DE ANDA A R, et al. Effect of polar solvents on the crystalline phase of polyamides [J]. *Polymer*, 2014, 55(12): 2867-2881.
- [23] PANDEY J K, REDDY K R, MOHANTY A K, et al. Handbook of polymernanocomposites, processing, performance and application [M]. Berlin Heidelberg: Springer, 2013.
- [24] 王巍. 亚临界水中废弃铸型尼龙非均相催化降解的研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2017.
- [25] WANG W, MENG L H, YU J L, et al. Enhanced hydrothermal conversion of caprolactam from waste monomer casting polyamide over H-Beta zeolite and its mechanism[J]. *J Anal Appl Pyrol*, 2017, 125: 218-226.
- [26] KOCAMAN E, AKARCA Y O, BAGLAR N, et al. Isobutene oligomerization on MCM-41-supported tungstophosphoric acid [J]. *Mol Catal*, 2018, 457: 41-50.
- [27] JIN D F, HOU Z Y, LUO Y M, et al. Synthesis of dimethyldiphenylmethane over supported 12-tungstophosphoric acid (H₃PW₁₂O₄₀) [J]. *J Mol Catal a-Chem*, 2006, 243(2): 233-238.
- [28] 谢文华, 杨向光. 12-磷钨杂多酸受热相变的研究 [J]. *分子催化*, 1998, 12(1): 31-35.

(责任编辑:徐惠华)