

化学法再生锦纶6纤维研究进展

耿飞帆¹, 李永贵^{1,2,3,*}, 刘正江¹, 陈立军⁴

(1.内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 内蒙古 呼和浩特 010080;
2.福建省新型功能性纺织纤维及材料重点实验室, 福建 福州 350108;
3.闽江学院 服装与艺术工程学院, 福建 福州 350108;
4.长乐恒申合纤科技有限公司, 福建 福州 350207)

摘要:为有效回收废旧聚酰胺材料并制造再生锦纶,避免环境污染和资源浪费,通过文献查阅和实地调研,总结废旧锦纶6材料的回收并再生为锦纶6的方法,重点阐述再生锦纶原料的化学回收方法,着重分析化学法再生锦纶生产技术存在的问题以及未来的发展方向。研究表明:目前废旧锦纶6材料回收率低,再生锦纶原料来源不足,设备要求高且回收过程存在污染,而离子液体解聚技术凭借其节能环保的优势或将成为废旧锦纶6材料化学回收的发展方向。化学再生锦纶6或将成为未来聚酰胺废料处理的主要途径。

关键词:聚酰胺;锦纶纤维;化学法;再生

中图分类号:TS 159

文献标志码:A

文章编号:1673-0356(2023)02-0001-05

聚酰胺(Polyamide,简称PA)俗称尼龙(Nylon),是一种高分子材料。锦纶是使用聚酰胺材料进行熔融纺丝所制成的合成纤维,其强力、耐磨性好。自2013年以来国内锦纶产业一直快速发展,锦纶消费量的增长以及其不可生物降解的特性产生了大量环境污染,如废旧渔网无法回收,给海洋环境带来巨大危害,对生态系统造成严重威胁。废旧锦纶的回收利用一直以来都是人们广泛关注的问题,力求最大限度地减少资源浪费和环境污染。因此,锦纶制品的回收利用显得越来越重要。利用废旧聚酰胺材料制备再生锦纶纤维有物理再生法和化学再生法,目前,物理再生法制备技术基本成熟。但是,由于再生锦纶纤维具有强度低、染色不匀等缺点,产品品质较差,只能用于生产中低档织物。因此,国内外厂商和专家学者开始转向化学法再生锦纶纤维的研究。

在21世纪初,有许多公司研发出聚酰胺的回收技术路线并探究出最优工艺,已经将其应用于生产实践来再生锦纶纤维,如德国BASF公司、美国DuPont公司、中国恒申集团等。BASF公司回收废旧锦纶6(PA6)主要使用酸^[1-3]或碱^[4]的有机溶剂在较温和的条件下进行解聚,并将这个方法应用于废旧锦纶6地

毯的循环利用。DuPont公司主要是应用氨解技术来回收废旧锦纶混合物。恒申控股集团通过将生产过程中的废丝、废块等消费前废料经过独特的工艺处理,加工获得优质的再生锦纶切片,后经过熔融纺丝制备各种规格的再生锦纶丝。

1 再生锦纶生产原料的来源

目前,再生锦纶的原料来源主要是废旧聚酰胺材料,包括两部分:一部分是聚酰胺类制品在生产中所产生的废料、边角料等,这种类别的原料杂质少,可进行熔融造粒为聚酰胺切片后再加工成锦纶;另一部分则是废弃的锦纶地毯、废旧渔网、工程塑料^[5-7]等,往往需要对其进行化学分解提纯之后再合成聚酰胺用于锦纶纺丝,完成资源的回收。由于物理法回收时对原料要求过高且热降解严重,因此锦纶再生利用多使用化学法。

2 化学法再生锦纶生产工艺原理及工艺流程

2.1 化学法再生锦纶的加工原理

化学法再生是在热和水或存在其他化学试剂的条件下,聚酰胺材料发生降解反应,形成相对分子质量较低的己内酰胺,生成的己内酰胺可进一步再聚合为聚酰胺,然后进行熔融纺丝,加工成锦纶6纤维^[8]。

2.1.1 锦纶6解聚

锦纶6合成反应步骤为可逆反应,在一定条件下

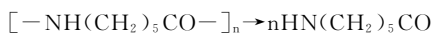
收稿日期:2022-09-07

基金项目:福州市科技重大项目(2021-ZD-298);福建省对外合作项目(2022J0045)

第一作者:耿飞帆(1999—),男,硕士研究生在读,主要研究方向为废旧锦纶的循环利用。

*通信作者:李永贵(1972—),教授,E-mail:liyonggui@mju.edu.cn。

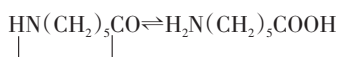
可以使平衡向解聚方向移动,如升高温度,增加压强,使用催化剂等均可使长键断裂,大分子分裂为小分子,生成己内酰胺。



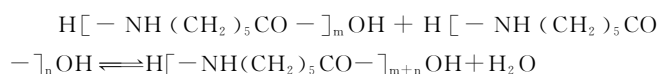
2.1.2 再生聚己内酰胺合成

己内酰胺聚合成为再生聚酰胺的原理大致包括以下反应。

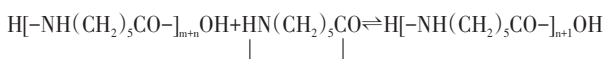
(1) 开环聚合



(2) 缩聚反应



(3) 加聚反应



2.2 化学法再生锦纶的生产工艺流程

废旧 PA6 材料解聚的产物是己内酰胺,己内酰胺进一步作为原料生产聚酰胺^[9-11]并用于生产再生锦纶 6 纤维,其主要生产工艺流程如下。

废旧 PA6 材料 → 筛分 → 粉碎 → 化学分解 → 分离提纯 → 开环聚合 → 再生 PA → 再生切片 → 干燥、除湿系统 → 螺杆挤压机 → 计量泵 → 纺丝箱体 → 侧吹风、冷拉 → 拉伸、加弹、定型、上油 → 卷绕成形。

经卷绕成形后的再生锦纶纤维即可用于锦纶 6 纤维制品的织造。

3 废旧聚酰胺材料的化学回收

常见的解聚并回收废旧 PA6 资源的化学法主要有水解法、醇解法、氨解法、离子液体法等。

3.1 水解法

水解法是将 PA6 放入水介质中通过反应完全降解为单体的回收方法^[12-15],PA6 的水解过程就是在水存在下,使酰胺基团中的 C—N 键发生断裂后形成—COOH 和—NH₂的过程。水解将使 PA6 的分子量降低,在一定条件下形成 PA6 的单体己内酰胺。其水解方法主要包括高温高压水解法、酸水解法和碱水解法。图 1 为主要水解原理。

PA6 可以在 160 °C 以上的过热水中溶解,尤其当温度高于 200 °C 时,PA6 会直接发生水解反应。在不加入任何催化剂时,在 240 °C 和 4.83 MPa 压力下转化率为 99.99%,为 PA6 解聚的最佳条件^[16]。当加入氯化镧时,则会加剧 PA6 的水解,这是由于在水热环境

中,氯化镧也会发生水解,从而产生质子。质子会促进 PA6 发生水解反应,生成己内酰胺^[17]。

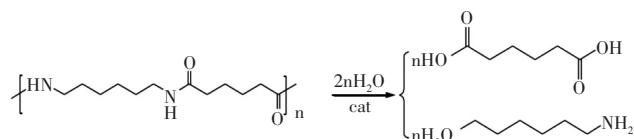


图 1 PA6 水解原理

亚/超临界水解法通过亚临界水解法将 PA6 水解为单体,使用的亚临界水既作为催化剂又作为 PA6 的溶剂,在 300 °C、10 MPa 的反应条件下,反应时间仅为 1.5 h,己内酰胺的质量回收率可达 92.5%^[18]。这不仅是一种更环保的废弃物回收方法,而且是一种更可行的生产相应单体的方法,这样可以避免其他催化剂对环境的污染。

高温高压水解法需要全程高温高压,其反应条件比较苛刻,并且需要高质量的反应设备,而酸碱催化水解可以有效避免这一问题,如废旧 PA6 材料可以在甲酸、盐酸和硫酸中溶解解聚。室温(30 °C)条件下,将细碎的废旧 PA6 材料分别溶于甲酸、盐酸和硫酸中,使用水浴加热。这些溶液在回流下加热 20 h 后,得到酸水解产物。甲酸将 PA6 解聚为各种不同分子量的化合物,即使在回流 20 h 后,解聚也不完全。因此,使用甲酸只能回收 PA6 基高强力轮胎帘子线和具有较高分子量的渔网。此外,盐酸和硫酸可以将 PA6 纤维废料几乎完全解聚成高纯度的氨基乙酸(ACA)^[19],这为进一步回收利用提供了可能。由离子交换法分离的 ACA 是高纯度的,可以单独再聚合或与原始 ACA 结合,生成己内酰胺用于锦纶纤维原料的合成。而在高压反应釜为反应场所的条件下,以 NaOH 为催化剂时,最佳的水解反应条件为反应温度 250 °C、反应压力 4.14 MPa、反应时间 5 h。在此条件下,PA6 降解率为 59.2%^[20]。

由于一般酸催化水解聚酰胺会对仪器造成一定的腐蚀并且废料分离困难,当使用固体酸时则可以有效缓解这种现象的发生。将一般的液体酸溶液换为使用 SO₄²⁻/ZrO₂²⁻-TiO₂-La 固体超强酸来催化水解废旧 PA6 材料,研究表明 SO₄²⁻/ZrO₂²⁻-TiO₂-La 固体超强酸对制备己内酰胺具有较高催化活性。当 SO₄²⁻/ZrO₂²⁻-TiO₂-La 固体超强酸与 PA6 的质量比为 0.08 且温度 190 °C、时间 130 min 时己内酰胺的回收率最高,可达到 75.1%^[21]。

3.2 醇解法

醇解法是指通过醇与废旧聚酰胺材料反应完全降解为单体的回收方法,其常用的溶剂有甲醇、乙醇等。当废旧 PA6 材料在沸腾的乙二醇(沸点 197.3 °C)中进行醇解,加入乙醇酸钠盐和磷酸作为催化剂来促进反应时,可分别提高 PA6 乙二醇醇解反应速率 7 倍和 8 倍^[22]。

3.3 氨解法

废旧 PA6 材料可以通过氨解,伴随着脱水和加氢来完成单体的回收,一般用于解聚 PA6 与 PA66 的混合物。在 PA6 和 PA66 的回收过程中,以尼钴和镍为催化剂,高温氨解导致聚合物还原为单体,酰胺单体脱水为丁腈分子。所得到的产物是己内酰胺、己二腈、6-氨基乙腈、己二胺等多种物质的混合物,并会使腈分子转化成己二胺。在小于 100 °C、3.5 MPa 的条件下进行了半间歇加氢反应。在没有 NaOH 的情况下,由于胺的偶联作用,镍的失活速度很快,而钴的催化剂寿命较长^[23]。利用二步法对 PA6 进行氨解研究,PA6 的二步氨解最终产物为 6-氨基己腈和己内酰胺^[24]。

使用氨解法解聚得到的单体纯度较高,但由于操作复杂,在国内外都少有研究。

3.4 离子液体法

离子液体是一种新型具有独特物化性质的溶剂^[25-27]。PA6 在不同离子液体中会发生不同程度的解聚反应,在 300 °C 条件下,可采用减压蒸馏的方式得到单体己内酰胺。在无催化剂的条件下,PA6 在离子液体 1-甲基-1-丙基哌啶双三氟甲基磺酸亚胺盐[PP13][NTf2]中解聚产物己内酰胺的回收率为 55%。而加入催化剂 N,N-二甲基氨基吡啶[DMAP]后,在相同温度下,己内酰胺的回收率达到 86%。继续升高温度,己内酰胺的回收率呈下降趋势,并会有其他副产物产生^[28]。离子液体重复使用 5 次后,己内酰胺的回收率仍高达 84%,可以很好地实现重复利用。

废旧 PA6 材料在阴离子为 Cl⁻ 和 Br⁻ 的离子液体中有较好的溶解性,其中在 1-丁基-3-甲基咪唑溴酸盐[Bmim][Br]中的溶解性最好,其较佳水解条件为:在 150 °C、时间 8 h 条件下,PA6 和催化剂[Bmim][Br]的质量比为 1:6,PA6 和水的质量比为 1:3,反应温度为 175 °C,反应时间为 9 h。在此条件下,PA6 转化率为 46%,产物己内酰胺回收率为 24.56%^[14]。

离子液体和水组成的二元体系也可以在温和的反应温度和压力条件下实现 PA6 的解聚反应。解聚所得的液相产物主要是己内酰胺,含有少量的 6-氨基己酸和一些低聚物。其最佳工艺条件:反应温度为 175 °C,离子液体的物质的量分数为 14.2%,反应时间为 7.3 h,己内酰胺的最大回收率为 44.4%,PA6 的解聚效率为 88.4%^[29]。

3.5 其他方法

中压蒸汽法也可用于废旧聚酰胺材料的解聚。废旧 PA6 地毯在 2~6 g/min 蒸汽速率(0.101~1.5 MPa、300~340 °C)条件下可发生解聚。在 340 °C、6 g/min 蒸汽速率、1 500 MPa 条件下,反应 3 h 时,粗己内酰胺的回收率为 95%。纯度为 94.4%己内酰胺总回收率为 89.7%^[30]。

热解法也是一种应用普遍且长久存在的聚合物解聚方法,可使用催化热解的方法从废 PA6 中回收己内酰胺。在 400~700 °C 充满氮气的环境下进行热解反应可以将 PA6 分解生成己内酰胺。当热解温度从 400 °C 增加到 500 °C,己内酰胺产量从 3.1wt% 增加到 6.2wt%。在 700 °C,产量则会下降到 4.6wt%。所以在 500 °C 己内酰胺产量达到最大(即 6.2wt%)^[31]。己内酰胺以外的热解产物(如可燃气体、热解液、焦炭等)可以作为燃料在热解过程中提供能量,以维持温度。而在催化剂 α -氧化铝负载 KOH 存在的条件下,温度为 330~360 °C 时,反应会以最高速率和最高选择性进行,己内酰胺回收率可达到 85%^[32]。

经过化学法回收所得到的己内酰胺,在碱性物质作催化剂时,聚合速度很快,并且可以直接浇入模具内进行聚合,并可以直接用来纺丝制备再生锦纶 6 纤维。或者经聚合、铸带、切粒后制得聚酰胺切片,再经萃取、干燥等处理即可直接通过熔融纺丝来制得再生锦纶纤维。

4 结束语

随着锦纶消费量的不断增长及其应用领域不断扩大,聚酰胺类制品的废弃物回收问题日益受到关注,综合各种回收方法权衡利弊才可以在符合国家环保理念的前提下完成资源回收并制成再生锦纶纤维。

水解法用料简单,便于操作,但所需的高温高压会加重资源的消耗,而添加酸碱催化剂,则会对设备造成严重的腐蚀。醇解法反应条件比较温和,但其反应

产物比较复杂,需要引入特定的催化剂才可以提高反应的选择性。氨解法回收的聚酰胺材料解聚后单体纯度较高,回收效果相对较好,但反应过程中需要进一步加氢,且催化剂易失活,操作也较为复杂。离子液体法则可以在较为温和的条件下解聚 PA6,并且其污染较小,可重复利用,是一种绿色环保的回收方法,但其回收效率有待提高,该方法将成为化学法再生锦纶的发展方向。

参考文献:

- [1] CORBIN T F, DAVIS E A, DELLINGER J A. Reclaiming epsilon caprolactam from nylon 6 carpet: US5977193A[P]. 1992-12-08.
- [2] FUCHS H, PRIESTER C U, NEUBAUER G, et al. Recovery of caprolactam from oligomers and / or polymers of caprolactam: US5360905[P]. 1994-11-01.
- [3] KOTEK R. Semi-continuous depolymerization of nylon 6 polymer: US5294707A[P]. 1994-05-15.
- [4] FUCHS H, NEUBAUER G, RITZ J, et al. Recovery of caprolactam from polycaprolactam: US5359062A [P]. 1994-10-25.
- [5] ABDELWAHAB M A, CHANG B P, MOHANTY A K. Waste valorization in sustainable engineering materials: Reactive processing of recycled carpets waste with polyamide 6[J]. *Polymer Testing*, 2022,114: 107681.
- [6] SKVORCINSKIENE R, STRIUGAS N, NAVAKAS R, et al. Thermal analysis of waste fishing nets for polymer recovery[J]. *Waste Biomass Valorization*, 2019 (10): 3735-3744.
- [7] DARZI R, DUBOWSKI Y, POSMANIK R. Hydrothermal processing of polyethylene-terephthalate and nylon-6 mixture as a plastic waste upcycling treatment: A comprehensive multi-phase analysis[J]. *Waste Management*, 2022,143: 223-231.
- [8] 吴滚滚, 冯美平. 废聚酰胺纤维回收利用的研究进展[J]. *合成纤维工业*, 2014, 37(2): 51-55.
- [9] KOTEK R. Semi-continuous depolymerization of nylon 6 polymer: US5294707A[P]. 1994-03-15.
- [10] KAMIMURA A, YAMAMOTO S. A novel depolymerization of nylon in ionic liquids[J]. *Polymers for Advanced Technology*, 2008(19): 1391-1395.
- [11] SIFNADES S, LEVY A B, HENDRIX J A J. Process for depolymerizing nylon containing waste to form caprolactam: US005681952A[P]. 1997-10-28.
- [12] 赵克军. 锦纶 6 废丝的回收和纺丝应用[J]. *广东化纤技术通讯*, 1991(2): 25-27.
- [13] 安林红. 聚酰胺回收技术及前景[J]. *中国塑料*, 2003(5): 67-71.
- [14] 黄梅. 聚酰胺类材料化学解聚反应研究[D]. 青岛: 青岛科技大学, 2018.
- [15] 胡为阅, 宋修艳, 卞兆荃, 等. 废旧聚酰胺类材料的化学解聚研究进展[J]. *高分子材料科学与工程*, 2018, 34(4): 159-164.
- [16] NEMADE A M, MISHRA S, ZOPE V S. Chemical Recycling of polyamide waste at various temperatures and pressures using high pressure autoclave technique [J]. *Journal of Polymer and the Environment*, 2011(19): 110-114.
- [17] WANG Z, XU J, YUAN Q, et al. Hydrothermal treatment of polyamide 6 with presence of lanthanum chloride [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2016, 34(4): 399-406.
- [18] DARZI R, DUBOWSKI Y, POSMANIK R. Hydrothermal processing of polyethylene-terephthalate and nylon-6 mixture as a plastic waste upcycling treatment: A comprehensive multi-phase analysis[J]. *Waste Management*, 2022,143: 223-231.
- [19] SHUKLA S R, HARAD A M, MAHATO D. Depolymerization of nylon 6 waste fibers[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2006, 100(1): 186-190.
- [20] NEMADE A M, ZOPE V S, MISHRA S. Kinetics and thermodynamics of hydrolytic depolymerization of polyamide waste at various temperature and autogenous pressure by high-pressure autoclave[J]. *Journal of Polymer and the Environment*, 2010,18(4): 459-463.
- [21] 谭雄文, 李玉明, 李玉林, 等. 固体超强酸催化水解废尼龙 6 的研究[J]. *化学工程师*, 2013, 27(11): 17-18.
- [22] HUCZKOWSKI P, KAPKO J, OLESIAK R. Degradation of nylon-6 in ethylene glycol[J]. *Polymer*, 1978, 19(1): 77-80.
- [23] 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(1-2): 190-198.
- [24] BODRERO S, CANIVENC E, CANSELL F. Chemical Recycling of polyamide 6.6 and polyamide 6 through a two-step am-/lammonolysis process[C]. *Recycling of Fibrous Textile and Carpet Waste Conference*, 1999.
- [25] JAIN N, KUMAR A, CHAUHAN S, et al. Chemical

- and biochemical transformations in ionic liquids[J]. *Tetrahedron*, 2005, 61(5): 1015-1060.
- [26] ASTRUC D, LU F, ARANZAES J R. Nanoparticles as recyclable catalysts: The frontier between homogeneous and heterogeneous catalysis[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(48): 7852-7872.
- [27] HALLETT J P, WELTON T. Room-temperature ionic liquids: Solvents for synthesis and catalysis. 2[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(5): 3508-3576.
- [28] KAMIMURA A, YAMAMOTO S. An efficient method to depolymerize polyamide plastics: A new use of ionic liquids[J]. *Organic Letters*, 2007, 9(13): 2533-2535.
- [29] 阮如意, 陈晋阳, 徐天娇. 离子液体与水的混合体系中尼龙6的解聚反应[J]. *高分子材料科学与工程*, 2012, 28(9): 28-31.
- [30] BRAUN M, LEVY A B, SIFNIADES S. Recycling nylon 6 carpet to caprolactam[J]. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 1999, 38(3): 471-484.
- [31] KIM S, LEE N, LEE J. Pyrolysis for nylon 6 monomer recovery from teabag waste[J]. *Polymers*, 2020, 12(11): 2695.
- [32] CZERNIK S, ELAM C C, EVANS R J, et al. Catalytic pyrolysis of nylon-6 to recover caprolactam[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 1998, 46(1): 51-64.

Research Progress on Regenerated Nylon 6 Fiber by Chemical Recycling

GENG Feifan¹, LI Yonggui^{1,2,3,*}, LIU Zhengjiang¹, CHEN Lijun⁴

(1. College of Textile and Light Industry, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot 010080, China;

2. Fujian Key Laboratory of New Functional Textile Fibers and Materials, Fuzhou 350108, China;

3. Clothing and Design Faculty, Minjiang University, Fuzhou 350108, China;

4. Changle Heng Shen Synthetic Fiber Co., Ltd., Fuzhou 350207, China)

Abstract: In order to effectively recycle polyamide waste materials and manufacture regenerated nylon to avoid environmental pollution and waste of resources, the method of recycling and regenerating nylon 6 waste materials into nylon 6 fiber was summarized through literature review and field research. The chemical recovery methods of recycled nylon raw materials were emphasized. The problems existing in the production technology of chemical regenerated nylon and its future development direction were analyzed. The study showed that the current recovery rate of nylon 6 waste material was low, and the source of recycled nylon raw materials was insufficient, equipment requirements was high, and there was still pollution in the recycling process. The ionic liquid depolymerization technology may become the development direction of chemical recycling of nylon 6 waste materials due to its advantages of energy saving and environmental protection. Chemical regenerated nylon 6 fiber may become the main way to treat polyamide waste in the future.

Key words: polyamide; nylon 6 fiber; chemical method; recycling

欢迎订阅《纺织科技进展》杂志!

邮发代号:62-284

海外发行代号:DK51021