

http://pmse.scu.edu.cn

镧系元素催化对聚酰胺 66 水解反应的影响

周思含¹, 任中来², 王欢³, 郑威振², 王格侠², 甄志超², 卢波², 黄丹²

周凤山¹, 王萍丽², 季君晖²

(1. 中国地质大学(北京)材料科学与工程学院, 北京 100083; 2. 中国科学院理化技术研究所, 北京 100190;

3. 新疆维吾尔自治区矿产实验研究所, 新疆 乌鲁木齐 830000)

摘要:文中提出了一种以三氟甲磺酸镧(Lanthanum triflate, $\text{La}(\text{OTf})_3$)为催化剂的方法,旨在探究其对 PA66 水解反应效率的提升作用。通过系统调控反应温度、时间和催化剂用量,确定了较优的水解条件:质量比 $m(\text{La}):m(\text{PA66}):m(\text{H}_2\text{O})=1:20:100$,反应温度 220 °C,时间 12 h,此条件下 PA66 的转化率达到 52%,对比纯水解的转化率 25%,显示出该催化体系的显著效果。利用基质辅助激光解吸电离飞行时间质谱测试方法(MALDI-TOF-MS)分析了固相产物的分子量分布,结果显示,主要成分为未完全反应的 PA66。电喷雾质谱(ESI-MS)谱图表明,液相产物以单体、二聚体为主,并伴有少量可溶于水的三聚体、四聚体存在。通过计算得出该反应的活化能(E_a)为 73.76 kJ/mol,这一数值低于传统浓硫酸催化体系,表明 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 在促进 PA66 水解方面展现出更为优异的性能。

关键词:聚酰胺 66;三氟甲磺酸镧;催化作用;水解;反应动力学

中图分类号:TQ323.6

文献标识码:A

文章编号:1000-7555(2026)01-0001-09

聚酰胺 66(PA66)是杜邦公司于 20 世纪 30 年代开发的^[1],因其优越的物理力学性能、耐热性和耐化学腐蚀性,在众多领域如汽车制造、电子电器、航空航天等占据重要地位。至 2020 年,国内表观消费量达 59.2 万吨,年均增长 5.06%^[2]。随着聚酰胺 66(PA66)产量与需求量的持续增长,该产品的广泛应用不可避免地导致了大量废弃物的产生,对环境构成了严峻的挑战。相较于自然降解的缓慢过程,回收利用 PA66 废弃物成为当前可持续发展战略下更为迫切的需求。

PA66 废弃物的处理回收方法主要有生物、物理、能量和化学回收。生物循环回收是通过微生物将材料分解成碎片或低分子量物质,具有绿色环保的特点,但是难度大,时间长,难以推广应用^[3];能量

回收和物理回收存在二次污染和再生料性能差等问题;化学回收是利用化学反应将塑料降解为单体,然后进行二次聚合生产尼龙使用或转化为其他化学结构的产品,从而实现高质量回收和资源闭环循环,可生产全新或接近原始性能的再生塑料,或转化为高值新材料^[4]。

Matsumoto 等^[5]提出了在乙醇酸存在下,用超临界甲醇解聚聚酰胺 66,生成己二酸二甲酯和 1,6-己烷二醇的方法;Češarek 等^[6]提出在 200 °C, $n(\text{HCl})/n(\text{Amide})=1.25$,微波照射下,PA66 可快速转化为单体。Kumar 等^[7]用溶剂二甲基亚砜(DMSO)和钌(Ru)螯合物催化尼龙-6 加氢解聚,150 °C 反应 48 h,转化率为 77%~80%;Zhou 等^[8]使用 Ru 螯合物,在 200 °C 的四氢呋喃(THF)溶液反应 20 h,己二胺产率

doi: 10.16865/j.cnki.1000-7555.2026.0012

收稿日期: 2024-12-11

基金项目:北京市科技计划项目(Z231100003923002);北京市自然科学基金资助项目(2244107);国家市场监督管理总局重点实验室(降解材料质量安全评价与研究)资助

通讯联系人:王萍丽,主要从事工程塑料改性研究, E-mail: pingliwang@mail.ipc.ac.cn;

周凤山,主要从事材料物理与化学研究, E-mail: zhoufs@cugb.edu.cn

为 70% ;Datta 等^[9]提出用糖醇解和氨基糖醇解分解 PA66,用乙二醇(EG)或 EG 与三乙烯四胺混合物作为分解剂,所得半成品可用于聚氨酯合成。

尽管化学途径能够有效实现尼龙 66 的高价值循环利用,但其制备过程中不可避免地使用大量的溶剂或其他化学试剂。事实上,酰胺键是亲水性较好的官能团,其本身是可以发生水解反应的。若能深入探究并合理调控水解反应,进而实现聚酰胺材料的循环再利用,此方案无疑是最为环保的选择,对工艺与设备的要求也较为温和。酰胺键的水解反应关键因素在于催化剂的选择,Barger 等^[10]研究发现,LaNTMS 催化剂在酰胺与蒎烷硼烷(HBpin)的脱氧还原过程中展现出优异的性能,具有高效、选择性催化的效果。Wouter 等^[11]选择 $\text{Ln}(\text{N}(\text{TMS})_2)_3$ 作为研究 PA6 化学回收的起点,在 240 °C 的静态真空条件下反应 4 h,单体回收率为 90%,具体表现为尼龙末端氨基 N—H 键首先经历了初始的去质子化反应,这一反应促使催化剂与聚合物之间形成了共价结合;随后,链端后咬过程顺利发生,从链端逐步释放出 1 个己内酰胺单元,这一系列反应证明 LaNTMS 催化剂可以有效地激活酰胺键。

基于镧系元素具备精确选择配位基团并展现强结合能力的特性,本文选择同属镧系元素的 $\text{La}(\text{OTf})_3$,探究了其作为催化剂对 PA66 水解反应的影响。水解过程相比上述采用有机溶剂的化学回收方法具有环保无毒的特点,提纯过程无需洗脱,产

物可直接投入再聚合,操作简便,成本低,具有很高的可行性和应用前景。

1 实验部分

1.1 主要原料

PA66:平顶山神马公司; $\text{La}(\text{OTf})_3$:韶远化学科技(上海)有限公司;去离子水:无需处理,直接使用。

1.2 实验过程

$\text{La}(\text{OTf})_3$ 催化 PA66 水解反应在高压反应釜或小型水热釜中进行,以小型水热釜为例,其反应过程如图 1 所示。在反应釜中加入一定质量 PA66 颗粒、 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 和去离子水, $m(\text{La}) : m(\text{PA66}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 20 : 100$,将反应釜密闭,升温到 200~240 °C 反应 4~12 h。反应完毕后,待反应釜自然冷却至室温后收集产物,并利用抽滤装置分离。过滤分离得到未完全反应的固体 PA66,用纯水洗涤 3 次,于烘箱中干燥至恒量 m_1 ,PA66 转化率(X)由式(1)计算得到。液相产物采用 ESI-MS 分析产物组成,固相产物采用 MALDI 测试其相对分子质量。

$$X = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \quad (1)$$

1.3 测试与表征

1.3.1 固相产物相对分子质量测试:利用基质辅助激光飞行时间质谱法(MALDI, Quantof II)对固相产物进行相对分子质量测试。将待测样品和基质 HABA

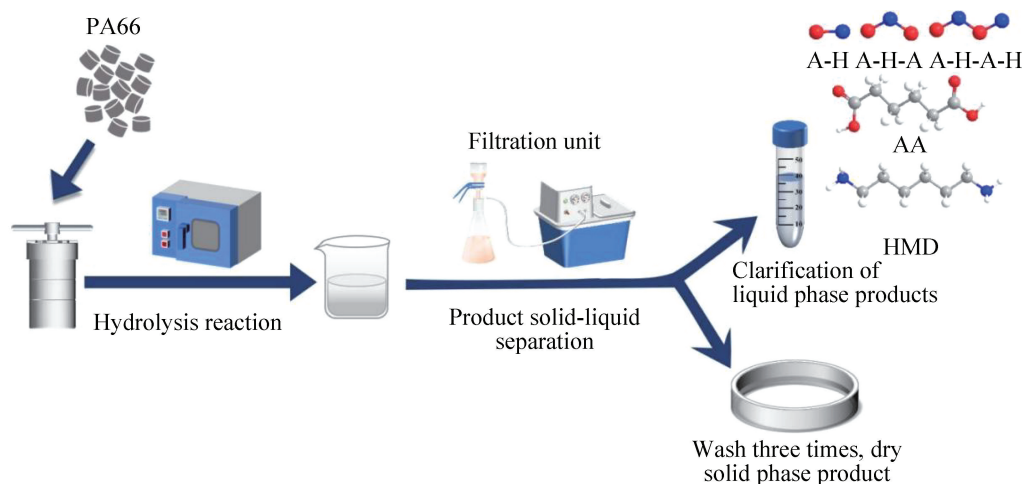


Fig. 1 Process diagram for the catalytic hydrolysis of trifluoromethanesulfonic acid

使用甲酸进行溶解,基质浓度约为 20 mg/mL,将样品溶液和基质溶液按照等体积混合,取 1~2 μL 到 96 孔专用样品靶上,待甲酸完全挥发后进行质谱测试。

1.3.2 热性能分析:采用差示扫描量热法(DSC 1, 瑞士 Mettler Toledo),在流速为 50 mL/min 的 N_2 气氛下测试,以获得材料的热性能。首先将样品以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率从室温加热至 300 $^\circ\text{C}$,恒温 5 min 以消除材料热历史和内应力,随后以 -10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的降温速率将其冷却至室温,在此温度保持 5 min,最后以 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率第 2 次加热至 300 $^\circ\text{C}$ 。

1.3.3 液相产物定性分析及分子量测试:利用电喷雾质谱法(ESI-MS, Q Exactive, 德国赛默飞)对液相产物进行定性分析及相对分子质量测试。将待检测的液体样本先通过孔径为 0.22 μm 的有机相/水相滤膜过滤,随后开展液相色谱-质谱(LC-MS)分析,该分析过程需在正离子与负离子 2 种模式下分别予以实施。色谱仪: Dionex Ultimate 3000 UHPLC; 色谱柱: Hypersil GOLD 100 mm \times 2.1 mm, 1.9 μm PN; 25002-102130; 进样量: 1.0 μL ; 流动相: 甲醇, 流速 0.2 mL/min; 质谱仪: Thermo Scientific Q Exactive; 离

子源: HESI; 翹气速率: 40 mL/min; 辅助气速率: 10 mL/min; 喷雾电压: 正离子 3.5 kV; 毛细管温度: 300 $^\circ\text{C}$ 。

2 结果与讨论

2.1 产物表征

在温度 220 $^\circ\text{C}$, $n_{\text{La}}:n_{\text{PA66}}=0.02$, $m_{\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{PA66}}=5:1$ 条件下,分别进行 4 h 和 16 h 的水解实验,得到固相产物并进行 MALDI 测试, Fig.2 (a) 为水解 4 h 后固相的 MALDI 谱图, Fig.2 (b) 为水解 16 h 后固相的 MALDI 谱图。可以明显看出,经过 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的催化作用,固相产物的相对分子质量显著下降。原料 PA66 的分子量为 $(1.5\sim 2)\times 10^4$,当水解时间为 4 h 时,固相产物相对分子质量集中在 500~5000 的范围内;当延长水解时间为 16 h 时,固相产物相对分子质量降至 500~1000。

在温度 220 $^\circ\text{C}$, 反应时间 8 h, 摩尔比 $n_{\text{La}}:n_{\text{PA66}}=0.02$, 质量比 $m_{\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{PA66}}=5:1$ 的条件下对液相进行分析,得到 ESI-MS 谱图。 Fig.2(c) 结果显示,水解反应的产物主要为单体己二酸、己二胺和二聚体,还存

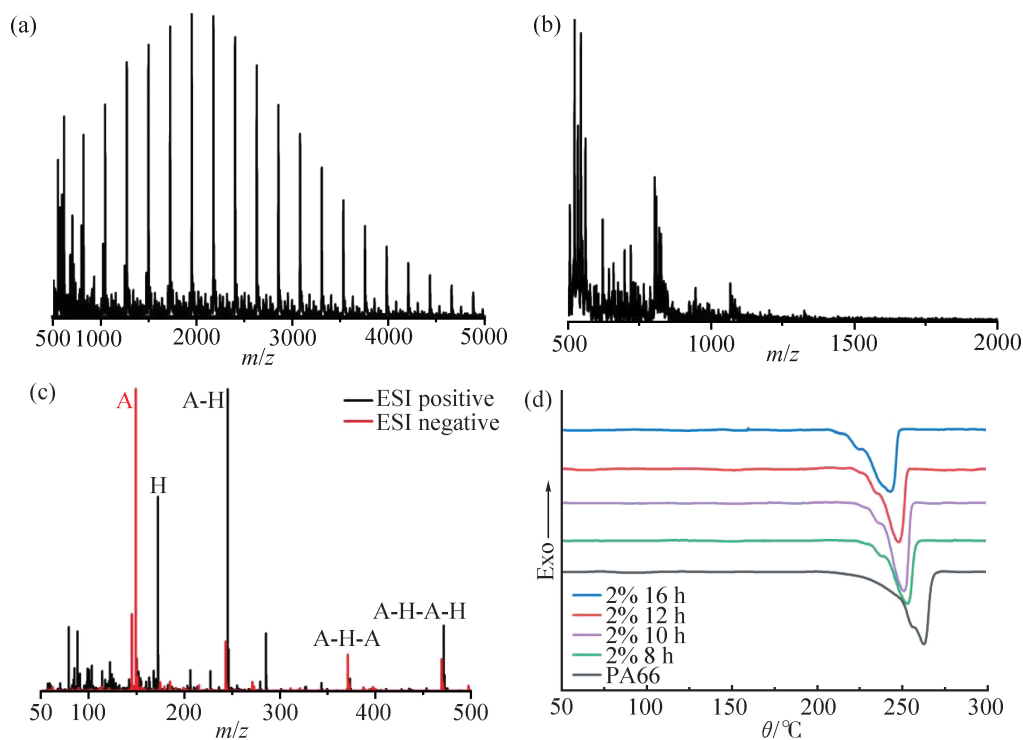


Fig. 2 (a) MALDI spectrogram, solid phase product after 4 h of hydrolysis reaction; (b) MALDI spectrogram, solid phase product after 16 h of hydrolysis reaction; (c) ESI-MS spectrum and (d) DSC curves of MEPCMs

Tab. 1 Controlled experiment variable results and extreme variance calculations

Samples	Temperature/°C	Time/h	$m(\text{H}_2\text{O}):m(\text{PA66})$	$n(\text{cat}):n(\text{PA66})$	PA66 conversation/%
PA66-1	200	8	5:1	2:100	18.4
PA66-2	200	12	5:1	4:100	21.66
PA66-3	200	16	5:1	6:100	33.69
PA66-4	220	8	5:1	6:100	34.96
PA66-5	220	12	5:1	2:100	47.39
PA66-6	220	16	5:1	4:100	53.73
PA66-7	240	8	5:1	4:100	51.36
PA66-8	240	12	5:1	6:100	56.97
PA66-9	240	16	5:1	2:100	62.88
K_1	24.583	34.907		42.890	
K_2	45.360	42.007		42.250	
K_3	57.070	50.100		41.873	
R_j	32.487	15.193		1.017	

在少量溶于水的三聚体、四聚体。为了深入探究水解时间对 PA66 水解过程的影响,利用差示扫描量热仪(DSC)对不同水解时间产生的固相产物进行分析。从 Fig.2(d)中可以观察到,随着水解时间延长,PA66 的熔点逐渐降低,这表明分子链逐渐断裂,相对分子质量减小,片晶厚度减小,晶体结构变得越来越不完整。

为了更好地评价 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 催化 PA66 水解的作用,在水解温度 $220\text{ }^\circ\text{C}$, $m_{\text{H}_2\text{O}}:m_{\text{PA66}}=5:1$ 的条件下,在 6~24 h 的时间范围内对比了有无 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 催化的尼龙 66 水解转化率,结果在 Fig.5 中展示。从中看出在含有 2% $\text{La}(\text{OTf})_3$, $220\text{ }^\circ\text{C}$, 0~24 h 的解聚时间内,含有 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 的体系显著高于无催化剂的水解体系,表明其具有显著催化加速 PA66 水解的作用。

2.2 水解条件的正交实验

为了确定 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 作为催化剂在 PA66 水解过程中的最佳反应条件,本文将 PA66 的水解转化率作为主要评价指标,选取了 3 个关键的变量因素进行详细的研究,包括反应温度、催化剂用量及反应时间。通过对这些变量进行系统的正交实验设计,计算极差(R)用以评估各因素的影响力大小,计算公式

为 $R_j = \max(K_1, K_2, K_3) - \min(K_1, K_2, K_3)$, 式中: R_j 定义为第 j 列因素的极差^[12]; K_{jm} 表示第 j 列因素在 m 水平下的试验指标和, Tab.1 中的 K 为 K_{jm} 的平均值。 R 值越大,表明该因素的影响力越强。根据 Tab.1 的数据,影响 PA66 水解反应的因素按重要性递减排序为:反应温度、反应时间、催化剂用量。

2.3 反应温度对水解反应的影响

基于上述结果,确定摩尔比 $n(\text{La}):n(\text{PA66})=0.02$, 质量比 $m(\text{PA66}):m(\text{H}_2\text{O})=1:5$ 的条件下,探究反应温度对 PA66 水解反应的影响,结果如 Fig.3 所示。可以清楚地看到,反应温度对 PA66 的水解反应具有显著影响,具体来说,随着反应温度的升高,PA66 的转化率呈现出明显的上升趋势。对不同温度的转化率进行线性拟合,得到曲线的斜率分别为 $k_{200\text{ }^\circ\text{C}}=1.7105$, $k_{220\text{ }^\circ\text{C}}=3.1673$, $k_{240\text{ }^\circ\text{C}}=1.8225$, $k_{260\text{ }^\circ\text{C}}=1.6400$, 转化率对时间变化的曲线斜率反映了水解的反应速率,可以看到,在 0~16 h 内, $220\text{ }^\circ\text{C}$ 的反应速率最快。PA66 的水解反应是吸热过程,这意味着在较高的温度条件下,该反应更容易进行。然而,在使用 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 作为催化剂的 PA66 水解反应中,在 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $260\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下,水解反应速率反而比在 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 时更慢。这种情况可能是由于温度过高导致

催化剂的活性降低。因此,为了确保反应的高效进行,同时避免催化剂活性下降,确定 220 °C 为最佳的水解反应温度。

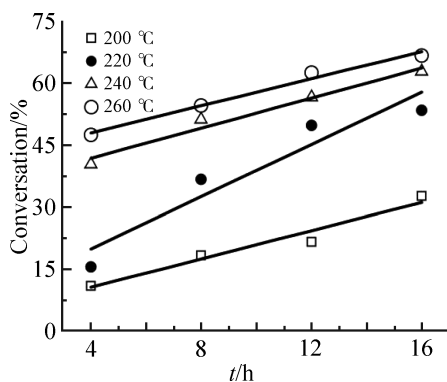


Fig. 3 Effect of reaction temperature on hydrolytic conversion

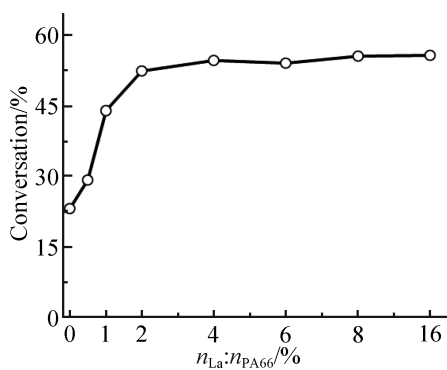


Fig. 4 Effect of different catalyst dosages on hydrolysis conversion rate

2.4 催化剂用量对水解反应的影响

在质量比 $m(\text{PA66}):m(\text{H}_2\text{O})=1:5$, $m(\text{PA66})=2.0\text{ g}$, 反应温度为 220 °C, 反应时间为 12 h 的条件下, 探究催化剂用量对 PA66 水解反应的影响, 结果如 Fig.4 所示。从图中明显看出催化剂用量在 0.5% ~ 2% 时, 转化率快速上升, 2% ~ 10% 时转化率没有明显增加的趋势, 即催化剂用量大幅增加对反应转化率的影响很小。类比酶促反应中酶优先与底物结合形成酶-底物复合物, 当底物浓度达到一定量时, 所有的酶分子均结合上底物, 使酶饱和, 即 Michaelis-Menten 等式饱和^[13]。Wursthorn 等^[11] 研究 $\text{Ln}(\text{N}(\text{TMS})_2)_3$ 催化 PA6 水解时出现同样的现象, 推测当每个酰胺链末端都被催化中心束缚时, 催化剂就达到饱和。综合考量水解工艺路线的成本和经济效益, 选择催化剂用量为 2%。

2.5 反应时间对水解反应的影响

在摩尔比 $n(\text{La}):n(\text{PA66})=0.02$, 质量比 $m(\text{PA66}):m(\text{H}_2\text{O})=1:5$, 反应温度 220 °C 的条件下, 探究反应时间对水解反应的影响, 并对比了无催化剂和 0.2% 催化剂 2 种条件下转化率随时间的变化, 结果如 Fig.5 所示。首先, 可以观察到, 含有催化剂的体系其转化率明显高于不含催化剂的体系, 这验证了催化剂的催化效能。其次, 不含催化剂的水解反应转化率随时间呈现出近似线性的变化趋势。而含有 0.2% 催化剂的曲线, 在 0~12 h 转化率快速增长, 在 12 h 后转化率以较低的速率缓慢上升, 0~12 h 转化率上升趋势 ($k_1=4.194$) 明显高于 12~24 h ($k_2=0.6194$)。推测是由于聚酰胺类的水解具有可逆性, 即水解进行到一定程度后会呈现平衡状态^[14]。从能耗的角度考虑, 12 h 作为反应速率快增长转变为慢增长的节点, 确定为本文最优反应时间。

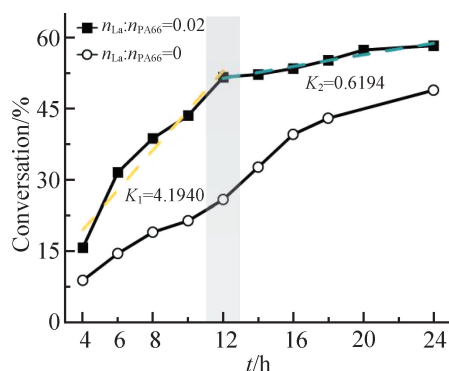


Fig. 5 Effect of reaction time on hydrolytic conversion

综上, 较佳反应条件为: 质量比 $m(\text{La}):m(\text{PA66}):m(\text{H}_2\text{O})=1:20:100$, 反应温度 220 °C, 反应时间 12 h。在此条件下, PA66 转化率为 52%。需要说明的是, PA66 的化学回收并不需要 100% 转化为单体才能进行再聚合得到再生 PA66^[15]。本文更多的聚焦在 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 对尼龙 66 水解的催化作用和动力学过程, 并不过多追求更高的转化率。

2.6 反应动力学

在 $n(\text{La}):n(\text{PA66})=0.02$, $m(\text{PA66}):m(\text{H}_2\text{O})=1:5$ 条件下, 进一步研究了 PA66 水解反应的动力学。1964 年, Mikolajewski 等^[16] 发现潮湿大气中氧气的存在可以显著加速 PAs 的整体降解速率, 但直到 21 世纪初才开始研究这一现象, 将其解释为热氧

化和水解的综合影响导致降解速率提升^[17]。对于 PA66 来说,氧气的影响只有在相对较低的温度才会显著(接近室温)^[18,19],由于本文水解的反应温度远超过室温,氧气导致的热降解的影响忽略不计。在黄梅^[12]的研究中,PA66 水解是一级反应,基于此,先认定其为一级反应,动力学方程式如式(2)所示

$$\frac{dC_{\text{PA66}}}{dt} = -kC_{\text{PA66}} \quad (2)$$

式中: k ——反应速率常数; C_{PA66} —— t 时刻 PA66 的浓度,详见式(3)

$$C_{\text{PA66}} = C_{\text{PA66}_0}(1-X) \quad (3)$$

式中: X ——反应 t 时间 PA66 的残余量比值; C_{PA66_0} ——PA66 的初始含量比值。通过对式(1)进行变形和整理,可以得到式(4)

$$\ln \frac{1}{1-X} = kt \quad (4)$$

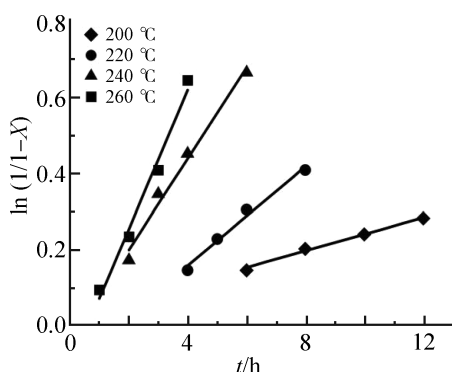


Fig. 6 Variation of hydrolysis temperature and time

Tab. 2 Linear regression results of Fig. 6

Temperature / °C	Linear regression equation	Linear correlation coefficient (Pearson's r)
200	$y = 0.02376 + 0.02176x$	0.99756
220	$y = -0.10203 + 0.06515x$	0.99279
240	$y = -0.03961 + 0.11974x$	0.99303
260	$y = -0.10993 + 0.18234x$	0.99305

如 Fig.6 所示,反应转化率(X)与时间(t)之间具有明显的线性关系,进行线性拟合,详见 Tab.2,得到不同温度条件的反应速率常数(K),分别是 0.02176 h^{-1} , 0.06515 h^{-1} , 0.11974 h^{-1} 和 0.18234 h^{-1} 。

据此可以得出,在不同的温度条件下,反应物的转化率与反应时间之间存在一种特定的数学关系。这些数值不仅验证了一级反应的假设,还揭示了反应速率常数随温度升高而增加的规律。

将 $\ln K$ 对 $1/T$ 进行绘图 (Fig.7), 所得直线方程为 $y = 15.07058 - 8.87124x$ 。根据阿伦尼乌斯公式(式(4)), 计算得出活化能 (E_a) 为 73.76 kJ/mol 。Bernstein 等^[17]研究中提到,聚酰胺 66 在 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上的纯氧化条件下, Arrhenius 活化能约为 96 kJ/mol ; 苗月珍等^[20]探究了聚酰胺 66 在 Ar 气氛中以一定的升温速率从 $30 \text{ }^\circ\text{C}$ 升至 $650 \text{ }^\circ\text{C}$, 计算出热分解活化能为 218.65 kJ/mol ; 黄梅等^[12]使用浓硫酸对聚酰胺 66 进行水解反应, 计算出反应活化能为 145.31 kJ/mol 。活化能的高低与化学反应速率密切相关, 活化能越高, 反应越慢, 因为分子需要越过这个障碍才能完成反应。反之, 较低的活化能意味着反应较容易发生。故可以推出, 本文探究的催化剂 ($\text{La}(\text{OTf})_3$) 具有较高的催化活性, 其反应活化能相比浓硫酸催化更低, 是较理想的尼龙 66 化学循环回收的催化剂,

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (5)$$

式中: k ——速率常数; R ——摩尔气体常量, $8.314 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$; T ——热力学温度; E_a ——表观活化能; A ——指前因子(也称频率因子)。

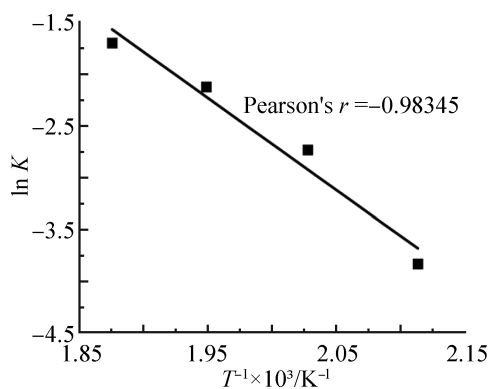


Fig. 7 Arrhenius plot of PA66 hydrolysis rate constants

2.7 反应机理

通过反应动力学的计算分析, 参考 Barger^[10] 和 Wursthorn 等^[11] 的研究, 结合动力学计算结果, 推测 $\text{La}(\text{OTf})_3$ 催化 PA66 水解的机理如下。(1) 部分 La

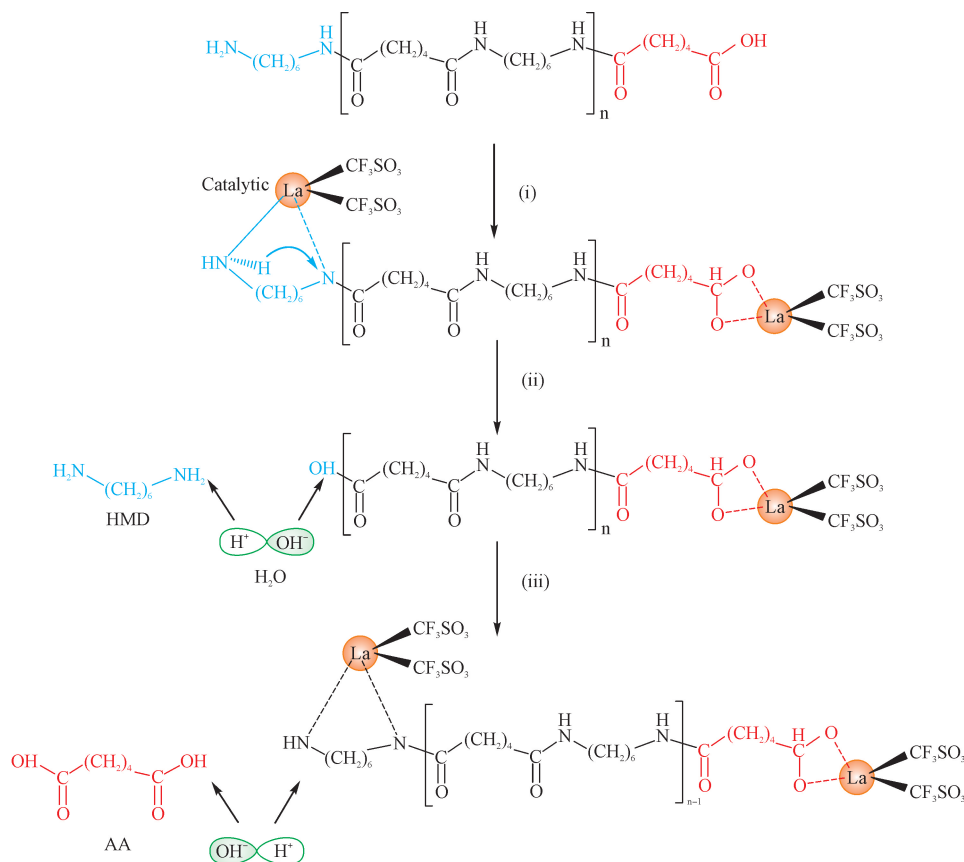


Fig. 8 Mechanism of lanthanum trifluoromethanesulfonate catalysed hydrolysis of PA66

催化中心与 PA66 末端的胺基结合, 由于链端的游离氨基能够提供额外的稳定性, 这一过程由一级末端胺的分子配位所驱动; 另一部分 La 催化中心负责固定末端的羟基; (2) C—N 键解离, 由水分子提供 H^+ 和 OH^- , 生成己二胺单体; (3) 另 1 个酰胺底物的胺与 La 中心结合, 水解出 1 个己二酸单体, 随后进入催化循环, 每 1 次循环就脱掉 1 个单元。当每个酰胺链末端都被催化中心占据时, 催化剂达到饱和状态, 这一现象与 Fig.5 中催化剂静息状态的观察结果相吻合。

上述机理表明, 镧系催化剂具有一定的通用性, 主要是因为三氟甲磺酸根阴离子 (OTf^-) 具有极高的热稳定性与低配位能力, 使 La^{3+} 能充分暴露并发挥酸性功能。这类催化剂已广泛应用于催化 Strecker 反应、 CO_2 环加成、硼氢化和氨基甲硅烷基化反应等^[21], 本文将其成功拓展至聚酰胺解聚领域, 进一步证实了其在选择性催化酰胺键断裂方面的潜力, 为高分子废弃物的精准化学回收提供了新思路。

3 结论

本文系统探究了 $La(OTf)_3$ 催化 PA66 水解的机制, 在绿色高分子材料回收领域取得了重要突破。在实验设计方面, 采用正交实验方法对反应温度、时间和催化剂用量等参数进行优化, 确定了最优水解条件, 此条件下 PA66 的转化率达到 52%, 显著高于无催化剂体系的 25%。进一步通过动力学研究揭示了该催化体系的活化能仅为 73.76 kJ/mol, 明显低于传统酸催化体系, 从能量角度证实了其高效性。此外, 研究观察到, 当 PA66 分子链两端的官能团均被 La^{3+} 中心占据时, 催化剂达到“饱和状态”, 这一现象在镧系催化剂介导的多种有机转化反应中具有普遍性, 为催化剂负载量的优化设计提供了重要参考。

本文的创新价值主要体现在 3 个方面。首先, 开发了以水为介质的绿色催化体系, 避免了有机溶剂的使用; 其次, 首次将镧系三氟甲磺酸盐应用于 PA66 水解反应, 拓展了镧系催化剂的应用范围; 最后, 通过机理研究揭示了催化剂与高分子链端的相互作用模式, 为后续研究指明了方向。该工作的科

学意义不仅在于解决了 PA66 回收的具体技术问题,更重要的是展示了镧系催化剂在分子精准降解中的独特优势。这一研究成果为发展其他高分子材料的循环利用技术提供了重要参考,未来研究可在此基础上进一步优化催化剂结构,提高反应选择性,并探索其在更广泛高分子体系中的应用潜力。

参考文献:

- [1] 李伟斌, 孟迎, 韩艳辉. 我国尼龙 66 的产业化现状与发展建议[J]. 合成纤维, 2021, 50(8): 1-3.
Li W B, Meng Y, Han Y H. Industrialization status and development proposals of nylon 66 in China[J]. Synthetic Fiber in China, 2021, 50(8): 1-3.
- [2] Hirschberg V, Rodrigue D. Recycling of polyamides: processes and conditions[J]. Journal of Polymer Science, 2023, 61: 1937-1958.
- [3] Chanda M. Chemical aspects of polymer recycling[J]. Advanced Industrial and Engineering Polymer Research, 2021, 4: 133-150.
- [4] Clark R A, Shaver M P. Depolymerization within a circular plastics system[J]. Chemical Reviews, 2024, 124: 2617-2650.
- [5] Matsumoto H, Akinari Y, Kaiso K, *et al.* Efficient depolymerization and chemical conversion of polyamide 66 to 1,6-hexanediol[J]. Journal of Material Cycles and Waste Management, 2015, 19: 326-331.
- [6] Češarek U, Pahovnik D, Žagar E. Chemical recycling of aliphatic polyamides by microwave-assisted hydrolysis for efficient monomer recovery[J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8: 16274-16282.
- [7] Kumar A, Von W N, Rauch M, *et al.* Hydrogenative depolymerization of nylons[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142: 14267-14275.
- [8] Zhou W, Neumann P, Al B M, *et al.* Depolymerization of technical-grade polyamide 66 and polyurethane materials through hydrogenation[J]. ChemSusChem, 2020, 14: 4176-4180.
- [9] Datta J, Błażek K, Włoch M, *et al.* A new approach to chemical recycling of polyamide 66 and synthesis of polyurethanes with recovered intermediates[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2018, 26: 4415-4429.
- [10] Barger C J, Dicken R D, Weidner V L, *et al.* La[N(SiMe₃)₂]₃-catalyzed deoxygenative reduction of amides with pinacolborane. Scope and mechanism[J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142: 8019-8028.
- [11] Wursthorn L, Beckett K, Rothbaum J O, *et al.* Selective lanthanide - organic catalyzed depolymerization of nylon-6 to ε-caprolactam[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2022, 62: e202212543.
- [12] 黄梅, 宋修艳, 刘福胜, 等. 废尼龙 66 水解再资源化及其动力学分析[J]. 化工进展, 2018, 37(8): 3238-3244.
Huang M, Song X Y, Liu F S, *et al.* Hydrolytic recycling of waste nylon 66 and its kinetic analysis[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2018, 37(8): 3238-3244.
- [13] 何泳. 基于聚集诱导发光的新型荧光探针用于生物活性分子的荧光检测[D]. 广州: 广东工业大学, 2022.
He Y. The novel fluorescent probe based on aggregation-induced emission for fluorescence detection of bioactive molecules[D]. Guangzhou: Guangdong University of Technology, 2022.
- [14] Maíza S, Lefebvre X, Brusselle D N, *et al.* Physicochemical and mechanical degradation of polyamide 11 induced by hydrolysis and thermal aging[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136: 47628.
- [15] 苑莺. 用低聚物生产高粘度尼龙 6[J]. 工程塑料应用, 2000(10): 35.
Yuan Y. Producing high-viscosity nylon 6 using oligomers[J]. Engineering Plastics Application, 2000(10): 35.
- [16] Mikolajewski E, Swallow J E L, Webb M W J J O A P S. Wet oxidation of undrawn nylon 66 and model amides[J]. Journal of Applied Polymer Science, 1964, 8: 2067-2093.
- [17] Bernstein R, Gillen K T. Nylon 66 accelerating aging studies: II. long-term thermal-oxidative and hydrolysis results[J]. Polymer Degradation and Stability, 2010, 95(9): 1471-9.
- [18] Gonçalves E S, Poulsen L, Ogilby P R. Mechanism of the temperature-dependent degradation of polyamide 66 films exposed to water[J]. Polymer Degradation and Stability, 2007, 92: 1977-1985.
- [19] Alam T M. Solution ¹⁷O NMR study of thermal hydrolysis in nylon 6, 6[J]. Polymer, 2003, 44: 6531-6536.
- [20] Miao Y Z, Xie M S, Qi K Z, *et al.* Thermal decomposition dynamics of nylon 66 and its composites[J]. 2020, 34: 599-604.
- [21] You L X, He Y K, Wang S J, *et al.* Structural features of lanthanide coordination polymers with catalytic properties[J]. Journal of Molecular Structure, 2024, 1304: 137687.

Influence of Lanthanide Element Catalysis on the Hydrolysis Reaction of Polyamide 66

Sihan Zhou¹, Zhonglai Ren², Huan Wang³, Weizhen Zheng², Gexia Wang², Zhichao Zhen², Bo Lu²
Dan Huang², Fengshan Zhou¹, Pingli Wang², Junhui Ji²

(1. College of Materials Science and Engineering, China University of Geosciences, Beijing 10083, China;

2. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China;

3. Xinjiang Uygur Autonomous Region Mineral Experiment Institute, Urumqi 830000, China)

ABSTRACT: The objective of this paper is to propose a method utilizing lanthanum trifluoromethanesulfonate ($\text{La}(\text{OTf})_3$) as catalyst with the intention of investigating its potential to enhance the efficiency of the hydrolysis reaction of PA66. By systematically regulating the reaction temperature, time and catalyst dosage factors, the optimal hydrolysis conditions were determined. These are found to be a mass ratio of $m(\text{La}):m(\text{PA66}):m(\text{H}_2\text{O}) = 1:20:100$, reaction temperature of $220\text{ }^\circ\text{C}$, and time of 12 h. The conversion rate of PA66 under these conditions reaches 52%, in comparison to the pure hydrolysis conversion rate of 25%. This demonstrates the significant impact of the catalytic system. The molecular weight distribution of the solid-phase products was analyzed by matrix-assisted laser desorption ionisation time-of-flight mass spectrometry (MALDI-TOF-MS), and the results demonstrate that the predominant component is incompletely reacted PA66. Furthermore, electrospray ionisation mass spectrometry (ESI-MS) spectra indicate that the liquid-phase products are dominated by monomers and dimers, with a small amount of water-soluble trimer and tetramer present. The activation energy (E_a) of the reaction is calculated to be 73.76 kJ/mol , which is lower than that of the conventional concentrated sulfuric acid catalytic system. This indicates that $\text{La}(\text{OTf})_3$ demonstrates superior performance in promoting the hydrolysis reaction of PA66.

Keywords: polyamide 66; lanthanum trifluoromethanesulfonate; catalysis; hydrolysis; reaction kinetics