

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.10.010

原位聚合型阻燃抗菌聚酰胺 66 聚合机理及性能

李相, 骆子寅, 陈珺娴, 冯新星, 张华

(军事科学院系统工程研究院, 北京 100010)

摘要: 聚酰胺 66 (PA66) 因其良好的力学强度和热稳定性能, 成为材料科学领域的重要研究对象。然而, PA66 的阻燃和抗菌性能不足制约了其应用范围。因此, 笔者通过原位聚合法, 以 PA66 盐为基础, 结合反应性阻燃剂[(6-氧代-6H-二苯并(c,e)(1,2)氧磷杂己环-6-基甲基)]丁二酸-己二胺盐(DPDA)和 ZnO/Au@Cu₂O 三元异质结抗菌剂, 成功制备了阻燃抗菌改性 PA66 (FAPA66)。该方法通过一步聚合实现了多功能材料的制备, 并详细研究了其聚合机理和性能表现。聚合机理的分析结果显示, FAPA66 的活化能为 372.95 kJ/mol, 较纯 PA66 的活化能提升了 97.56 kJ/mol; 同时, FAPA66 的表观速率常数为 29.3 g/(mol·min), 较纯 PA66 降低了 16.2 g/(mol·min)。这表明, 在合成 FAPA66 的过程中, 需要通过增加热补偿和延长聚合时间来为共聚反应提供更多的能量, 以促进反应的顺利进行并提高聚合物的分子量。在性能测试方面, 含有质量分数 5% DPDA 阻燃剂和 0.12% ZnO/Au@Cu₂O 异质结抗菌剂的 PA66 材料展现出了较好的阻燃和抗菌性能, 极限氧指数达到了 30%, 并在垂直燃烧测试中达到了 V-0 级别。此外, 抗菌实验结果显示, 该材料对大肠杆菌的抗菌率为 93.1%, 对金黄色葡萄球菌的抗菌率达到 91.2%。

关键词: 聚酰胺 66; 原位共聚; 热力学; 动力学; 阻燃; 抗菌

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)10-0058-08

Polymerization mechanism and properties of flame-retardant and antibacterial polyamide 66 by in-situ polymerization

LI Xiang, LUO Ziyin, CHEN Junxian, FENG Xinxing, ZHANG Hua

(Academy of System Engineering, Academy of Military Science, Beijing 100010, China)

Abstract : Polyamide 66 (PA66) has been an important research subject in materials science due to its excellent mechanical strength and thermal stability. However, the limited flame retardancy and antibacterial properties of PA66 restrict its broader applications. Therefore, a flame-retardant and antibacterial PA66 (FAPA66) was successfully prepared via in-situ polymerization, using PA66 salt as the base material and combining reactive flame retardant [(6-oxo-6 h-dibenzo (c, e)(1,2) oxophosphacyclohexyclo-6-methyl)] succinic acid hexanediamine salt (DPDA) with ZnO/Au@Cu₂O ternary heterojunction antibacterial agent. The synthesis of multifunctional materials were prepared by one-step polymerization method, and the polymerization mechanism and performance characteristics were thoroughly investigated. Analyses of the polymerization mechanism show that the activation energy of the modified FAPA66 is 372.95 kJ/mol, an increase of 97.56 kJ/mol compared to pure PA66. Meanwhile, the apparent rate constant is 29.3 g/(mol·min), a reduction of 16.2 g/(mol·min) compared to pure PA66. This indicates that additional thermal compensation and extended polymerization time are required to provide more energy for the copolymerization reaction during the synthesis of the FAPA66, thereby promoting the reaction and increasing the molecular weight of the polymer. In terms of performance, PA66 materials containing 5wt% DPDA flame retardant and 0.12wt% ZnO/Au@Cu₂O heterojunction antibacterial agent exhibit good flame retardancy and antibacterial properties. Its limiting oxygen index reaches 30%, and achieves a V-0 rating in the vertical burning test. Additionally, antibacterial tests show that the material has a 93.1% antibacterial rate against Escherichia coli and a 91.2% antibacterial rate against Staphylococcus aureus.

Keywords : polyamide 66 ; in-situ polymerization ; thermodynamics ; kinetics ; flame-retardant ; antibacterial

通信作者: 张华, 博士, 正高级工程师, 博士生导师, 研究方向为军用功能材料

收稿日期: 2024-08-18

引用格式: 李相, 骆子寅, 陈珺娴, 等. 原位聚合型阻燃抗菌聚酰胺 66 聚合机理及性能[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(10): 58-65.

LI Xiang, LUO Ziyin, CHEN Junxian, et al. Polymerization mechanism and properties of flame-retardant and antibacterial polyamide 66 by in-situ polymerization[J]. Application of Engineering Plastics, 2024, 52(10): 58-65.

聚酰胺66 (PA66)是应用最广泛的工程塑料之一,具有良好的力学强度和热稳定性能,被广泛应用于汽车、电子、纺织等各个领域^[1-3]。然而,PA66材料由于自身特性存在易燃烧、易滋生细菌的问题,严重限制了其使用范围。为解决这两大问题,学者对PA66进行了阻燃和抗菌的功能化研究^[4-6],但集阻燃和抗菌功能一体的多功能PA66研究还未见报道。

光催化抗菌技术作为一种安全有效的抗菌技术受到广泛关注^[7-8]。与传统的依靠金属离子浸出杀菌作用的方法不同,光催化抗菌通过半导体表面的光催化作用产生活性氧物种(ROS),可以有效地消灭细菌^[9]。如Akyildiz等^[10]通过在PA66织物上沉积TiO₂和ZnO制备形成光催化抗菌PA66织物。然而单独使用某种光催化材料因受带隙宽度限制,光催化效率较低,通过半导体耦合形成异质结是一种提升效率的有效方法,在光照下,光催化材料之间的界面可以有效地分离光生电子和空穴,产生更高效的ROS。如Yuan等^[11]将Au纳米颗粒负载在ZnO纳米棒表面作为异质结构种子诱导Cu₂O壳层原位生长,成功合成了ZnO/Au@Cu₂O异质结,经测试表明,ZnO/Au@Cu₂O异质结的光催化效率相对ZnO提高了78%以上。

用于PA66改性的阻燃剂种类很多,以卤系、磷系、氮系、膨胀型阻燃剂最为常见^[12]。其中[(6-氧代-6H-二苯并(c,e)(1,2)氧磷杂己环-6-基甲基)]丁二酸(DDP)作为当前广泛应用的一种无卤阻燃剂,其改性的阻燃聚酰胺与其他阻燃剂改性的阻燃聚酰胺相比,在燃烧过程中具有低毒、低烟和阻燃性能持久等特点,成为国内外阻燃聚酰胺研究的重点^[13-14]。

目前,关于PA66的研究主要集中在单一功能的改性合成与应用方面,对多功能结合以及改性过程中的聚合机理研究较少。研究聚合热力学动力学能够有效对反应温度、反应速率、反应条件、产物质量等工艺参数进行调控,探究聚酰胺合成反应的内在规律,进而更好地指导聚酰胺的实际生产过程。

笔者研究了原位聚合型阻燃抗菌PA66的聚合反应机理。根据PA66的结构,利用DDP合成了一种反应型阻燃剂[(6-氧代-6H-二苯并(c,e)(1,2)氧磷杂己环-6-基甲基)]丁二酸-己二胺盐(DPDA)^[15],同时与光催化性能优异的ZnO/Au@Cu₂O三元异质结抗菌剂一起加入到PA66盐体系中,采用原位聚合法

制备了阻燃抗菌PA66 (FAPA66)。研究了聚合反应过程中的反应热力学和反应动力学,以期达到工艺调控的目的,对工业化生产中工艺参数的调整具有一定的借鉴意义。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PA66盐:建湖县兴隆尼龙有限公司;

己二胺:分析纯,上海麦克林生化科技公司;

DDP阻燃剂:湖北兴磷化工有限公司;

ZnO/Au@Cu₂O三元异质结抗菌剂:江苏纳盾科技有限公司;

无水乙醇:分析纯,天津富宇精细化工有限公司;

浓硫酸:分析纯,北京化工厂;

去离子水:自制。

1.2 主要仪器及设备

高压反应釜:GSH-10,10 L,威海化工机械有限公司;

切料机:LQ-25,泰州市科飞橡胶机械有限公司;

黏度计:IVS-400,杭州中旺科技有限公司;

差示扫描量热(DSC)分析仪:Q2000,美国TA公司;

热重(TG)分析仪:Q50,美国TA公司;

双螺杆挤出机:WLG10G,上海新硕精密机械有限公司;

注塑机:WZ-10,上海新硕精密机械有限公司;

极限氧指数(LOI)仪:TTech-GBT2406-1,泰思泰克(苏州)检测仪器科技有限公司;

垂直燃烧测试仪:M233M,美国SDL Atlas公司。

1.3 试样制备

(1) DPDA阻燃剂的制备。

先将500 mL无水乙醇加入三口烧瓶中,称取一定物质的量的己二胺,在0℃水浴中搅拌30 min,使己二胺溶解于无水乙醇中。称取等物质的量的DDP,置于无水乙醇中至完全分散后加入三口烧瓶中,在60℃水浴下反应2 h。溶液经过过滤、洗涤,用无水乙醇纯化。将产物置于45℃真空烘箱中12 h,得到改性阻燃剂盐DPDA,平均产率为89.19%。

(2) FAPA66的制备。

称取3 000 g PA66盐,加入到等量去离子水中,

配制成50%的PA66盐溶液。随后称取150 g DPDA阻燃剂盐和3.6 g异质结抗菌剂加入PA66盐溶液中,使其质量分数分别达到PA66盐的5%和0.12%,将配置好的混合溶液加入反应釜中。首先,开启抽气阀和真空泵,将釜内抽至负压,关闭抽气阀,开启氮气阀,向釜内充入氮气至常压,如此反复三次以确保排净釜内空气。将机械搅拌速度设定为70 r/min,设定温度为210 °C,开启搅拌,开始升温。预聚阶段取料:当釜内温度达到210 °C时,适当调节泄压阀,使釜内压力保持在1.5~2.0 MPa,在中途取料装置进行第一次取料;保压1 h进行第二次取料;保压2 h进行第三次取料;保压3 h进行第四次取料,以上四个样品分别命名为预聚样品(Pre) 1,2,3,4。终聚阶段取料:保压3 h反应完成后,重新设定温度为265 °C,适当调节泄压阀,使得升温过程中釜内水蒸气逐渐排出,并在60 min内将压力释放至常压进行第五次取料。待釜内压力降至常压后,关上泄压阀,启动真空泵,将釜内抽至-0.09 MPa,并保持-0.09 MPa、压力20 min进行第六次取料;保持-0.09 MPa、压力40 min进行第七次取料;保持-0.09 MPa 60 min进行第八次取料,该阶段四个样品分别命名为终聚样品(Fin) 1,2,3,4。最后,将八个样品在70 °C的真空烘箱中干燥24 h以获得目标产物。

1.4 测试与表征

(1)反应特征温度测试。采用DSC仪进行测试,所有样品在氮气气氛下进行,氮气流速为50 mL/min,分别以5,10,15,20 °C/min的速率由常温加热至300 °C。

(2)黏度测试。溶剂选用96%的浓硫酸,浓度为0.01 g/mL,测试温度为25 °C,按照GB/T 12006.1-2009测试PA66聚合物样品的相对黏度。

(3)热性能分析。采用DSC仪进行测试,所有样品在氮气气氛下进行,氮气流速为50 mL/min,以30 °C/min的速率由常温加热至300 °C,并在此温度下保存5 min以消除热历史。然后,将样品以10 °C/min冷却至100 °C,随后再以相同的速率加热至300 °C。每次进样量为5~10 mg。

(4) TG分析。采用TG仪,进行测试的所有样品在氮气气氛下进行测试,氮气流速为50 mL/min,以20 °C/min的升温速率由常温加热至800 °C。每次进样量为5~10 mg。

(5) LOI测试:采用双锥挤出机与微型注塑机制备极限氧指数测试样条。挤出机温度为275 °C,螺杆转速为30 r/min,注塑机料筒温度为265 °C,模具温度60 °C,保压时间8 s,注塑压力0.7 MPa。样条尺寸为80 mm×10 mm×4 mm,按照GB/T 2406-1993测定样品的LOI值。

(6)垂直燃烧测试。参考GB/T2408-2008测试样品的垂直燃烧性能,样条尺寸为130 mm×13 mm×3 mm。

(7)抗菌性能测试。抗菌率按GB/T 23763-2009测定。每个试验进行三次评估,所有数值均以均数±标准误差表示。

2 结果与讨论

2.1 反应热力学

(1)反应特征温度。

使用DSC仪在不同升温速率下测定PA66盐(图1a)以及添加5%阻燃剂和0.12%异质结抗菌剂的FAPA66在缩聚状态下的放热状态(图1b)。在不同的升温速率下(间隔为5 °C,最快为20 °C/min)测定升温过程,可以得到不同升温速率下缩聚反应的起始温度 T_i 、峰顶温度 T_p 、终止温度 T_f 以及反应热 ΔH 。其详细数据见表1。

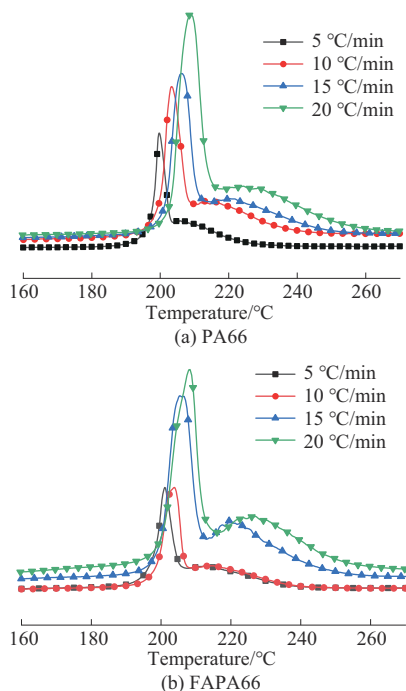


图1 PA66和FAPA66的DSC曲线

Fig. 1 DSC curves of PA66 and FAPA66

利用缩聚反应的 T_i 、 T_p 、 T_f 与升温速率 β 进行线性拟合可以得到: T_i - β 、 T_p - β 、 T_f - β 三个函数。计算理

表1 不同升温速率下PA66和FAPA66的缩聚温度(T)

Tab. 1 Polycondensation temperatures of PA66 and FAPA66 at different heating rates

Sample	Fitting equation	$\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T/^{\circ}\text{C}$
PA66	$T_i=189.85+0.55\beta$	0	189.85
	$T_p=196.75+0.62\beta$	0	196.75
	$T_f=200.6+0.86\beta$	0	200.6
FAPA66	$T_i=193.1+0.21\beta$	0	193.1
	$T_p=198.75+0.46\beta$	0	198.75
	$T_f=202.85+0.64\beta$	0	202.85

想状态反应特征温度。当函数外推至升温速率 $\beta=0$ 时,可得到理想状态下缩聚反应的三个特征温度,见表2。在理想状态下,PA66和FAPA66的 T_f 应分别达到200.6 $^{\circ}\text{C}$ 和202.85 $^{\circ}\text{C}$,才能最大限度达到预聚阶段反应平衡,以此可以确定实际反应温度。

表2 缩聚反应的特征温度

Tab. 2 Characteristic temperature of polycondensation reaction

Sample	$\beta/(^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$	$T_i/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$
PA66	5	192.5	199.6	204.2	530.52
	10	195.6	203.2	210	521.41
	15	197.9	206.1	214.1	515.32
	20	200.9	208.9	217.2	498.23
FAPA66	5	193.9	200.9	206.4	543.69
	10	195.5	203.5	208.8	540.81
	15	196.2	205.7	212.5	523.92
	20	197.1	207.8	215.9	517.92

总体来看,纯PA66均聚反应发生温度较低,聚合反应温度范围较宽。阻燃剂引入后,反应发生温度升高,表明阻燃剂与抗菌剂参与聚合所需要跨越的能垒更高。同时,聚合反应的温度范围变窄,表明共聚反应对温度要求更加严格,在实际生产中应当严格控制反应温度的波动。

同理利用缩聚反应热 ΔH 对 β 进行线性拟合,外推至 $\beta=0$ 时,得到缩聚反应热。根据热力学第二定律,可以通过自由能变化 ΔG 来判断单体能否转变成聚合物,如式(1)所示。

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

式中: ΔS 为聚合熵,常见缩聚的聚合熵波动不大,约-100~-125 J/(mol $\cdot$ K),此处取最大值-125 J/(mol $\cdot$ K); ΔH 为缩聚反应热; T 为缩聚反应终止温度(开尔文温度,即 $T_f+273.15$)。

最终得到PA66和FAPA66的 ΔG 均小于0(表3),由此说明反应能够自发进行。

此外,阻燃剂和抗菌剂引入后可以发现共聚反应热降低,因此在忽略设备损耗前提下,应当增加热补偿,为共聚反应提供热量以促进反应的进行。

表3 缩聚反应的吉布斯自由能

Tab. 3 Gibbs free energy of polycondensation

Sample	Fitting equation	$\Delta H/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	$\Delta G/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
PA66	$\Delta H=-542.11+2.06\beta$	-142 032.82	-82.48
FAPA66	$\Delta H=-555.14+1.88\beta$	-151 508.81	-91.93

(2)反应活化能。

PA66盐缩聚反应速率可以表示为 $d\alpha/dt$,缩聚反应速率与反应程度的关系可用式(2)表示。

$$\frac{d\alpha}{dt} = K \cdot f(\alpha) \quad (2)$$

式中: α 为缩聚反应程度; t 为反应时间; K 为反应速率常数; $f(\alpha)$ 为反应机理函数。

根据Arrhenius方程, $K = A \exp(-\frac{\Delta E}{RT})$ 处理得到公式(3)。

$$\frac{d\alpha}{dt} = A f(\alpha) e^{(-\frac{\Delta E}{RT})} \quad (3)$$

式中: A 为指前因子; ΔE 为表观活化能; R 为理想气体常数,即8.314 J/(mol $\cdot$ K)。

根据DSC测试原理 $\beta=dT/dt$,并结合Kissinger模型 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 对缩聚过程进行计算,可以得到公式(4)。

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A \cdot R}{\Delta E}\right) - \frac{\Delta E}{R} \cdot \frac{1}{T_p} \quad (4)$$

式中: β 为升温速率; T_p 为峰值温度(开尔文温度)。

由 $\ln(\frac{\beta}{T_p^2})$ 对 $\frac{1}{T_p}$ 进行拟合可以得到线性回归方程,斜率即为 $-\frac{\Delta E}{R}$,由此计算得到表观活化能 ΔE ,见表4,表中 x 代表 $\frac{1}{T_p}$, y 代表 $\ln(\frac{\beta}{T_p^2})$ 。

表4 缩聚反应的活化能

Tab. 4 Activation energy of polycondensation reaction

Sample	Fitting equation	$\Delta E/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
PA66	$y=59.42-33\ 123.83x$	275.39
FAPA66	$y=83.99-44\ 857.85x$	372.95

最终得到PA66和FAPA66的整体缩聚过程中,表观活化能由275.39 kJ/mol增加至372.95 kJ/mol,相同温度条件下,对于不同的聚合体系,随着阻燃剂DPDA和异质结抗菌剂的引入,缩聚反应活化能明显增大,这归因于DPDA分子空间位阻比较大,对缩聚反应具有较强的阻碍作用,同时ZnO/Au@Cu₂O三元异质结的出现破坏了原有聚合体系的规整性,使得聚合反应难度上升。

2.2 反应动力学

PA66的缩聚过程被认为是二级反应^[16],如式(5)所示。

$$\frac{dC_{\text{COOH}}}{dt} = k \cdot C_{\text{COOH}}^2 \quad (5)$$

式中: C_{COOH} 为羧基浓度; k 为表观反应速率常数。

为了简化二级反应动力学方程,忽略热降解和副反应,仅考虑链增长反应以简化动力学模型。通过对方程两边同时进行时间 t 的积分,可以得到式(6)。

$$\frac{1}{C_t} - \frac{1}{C_0} = k \cdot t \quad (6)$$

式中: C_t 为 t 时刻羧基浓度,单位mol/L; C_0 为起始羧基浓度,单位mol/L。

在时间 t 时,羧基浓度与黏度平均分子量 M_v 之间的关系如式(7)所示。

$$C_t = \frac{1}{M_v} \quad (7)$$

使用单点法的Solomon-Ciuta方程(8)来确定样品的特性黏度。PA66在浓硫酸中具有良好的溶解性,并且在PA66基体中引入的DPDA阻燃剂以及异质结含量很小,因此,可以认为FAPA66和PA66的化学结构相似。

$$\eta = \frac{[2(\eta_{\text{sp}} - \ln \eta_r)]^{0.5}}{c} \quad (8)$$

式中: η_{sp} 为增比黏度; η_r 为相对黏度; c 为浓度(1 g/dL)。

黏度平均分子量 M_v 通过Mark-Houwink方程(9)计算。

$$\eta = K \cdot M_v^\alpha \quad (9)$$

式中: α 为Mark-Houwink常数,取0.72; K 为Mark-Houwink常数,取0.11 mL/g。

结合式(7)与式(9)可得到式(10)。

$$M_v = kt + M_{v0} \quad (10)$$

将不同聚合阶段的 M_v 与时间 t 线性拟合,所得拟合曲线如图2所示。由斜率可得预聚(Pre)阶段PA66与FAPA66的表观反应速率常数 k 。PA66和FAPA66在Pre阶段的 M_v 随时间呈线性增长。根据式(10),PA66和FAPA66在Pre阶段的表观速率常数分别为45.5 g/(mol·min)和29.3 g/(mol·min)(表5)。

Pre 1阶段的 M_v 很低,这是由于DPDA以及异质

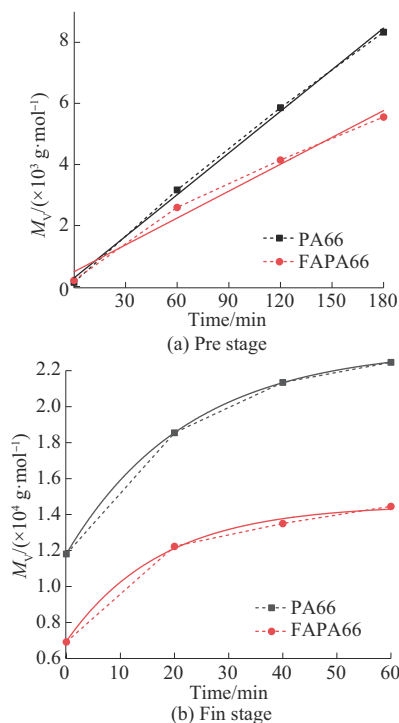


图2 M_v 与 t 拟合图

Fig. 2 Fitting diagram of M_v and t

表5 预聚反应的表观速率常数

Tab. 5 Appearance rate constant of prepolymerization		
Sample	Fitting equation	$k/(g \cdot mol^{-1} \cdot min^{-1})$
PA66	$M_v = 45.5k + 283.1$	45.5
FAPA66	$M_v = 29.3k + 486.5$	29.3

结抗菌剂在此阶段基本上和PA66盐不聚合。由于抗菌剂和阻燃剂的引入会影响PA66分子链的生长,因此在Pre 4阶段,FAPA66的 M_v 增长率会减慢。图2b显示了PA66和FAPA66在Fin阶段 M_v 与真空缩聚时间的关系。在最后的真空缩聚阶段,随着分子间的反应加剧, M_v 呈曲线增长。但随着反应时间延长,增长速度减慢^[17]。

综上所述,在FAPA66的共聚过程中, M_v 随着DPDA和异质结的加入而下降,FAPA66的表观速率常数下降了16.2 g/(mol·min)。应适当增加预聚合时间,以弥补聚合能力的不足,从而提高分子量。最后的聚合阶段聚合物的分子量会快速上升,但是时间仍应控制在40~60 min,以节省能耗。

2.3 FAPA66的热稳定性分析

图3给出了FAPA66在氮气氛围下不同聚合阶段的TG和DTG结果,得到的初始热分解温度($T_{5\%}$),最大分解温度(T_{max})和800 °C时的残炭率列于表6。由表6可知,随着聚合的进行,FAPA66的起始分解温度呈逐渐升高的趋势,直至Fin 4阶段起始分解温

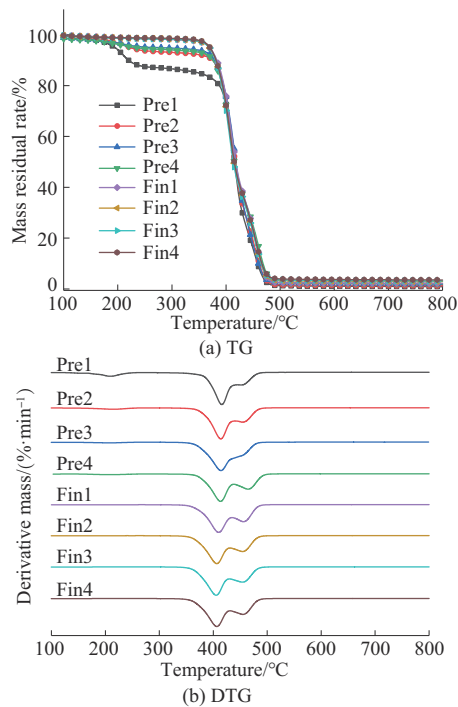


图3 FAPA66各阶段TG和DTG图

Fig. 3 TG and DTG diagrams of FAPA66 at different stages

表6 不同阶段FAPA66的TG数据

Tab. 6 TG data of FAPA66 at different stages

Sample	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}2}/^{\circ}\text{C}$	Char residue at 800 $^{\circ}\text{C}/\%$
Pre 1	194.5	416.3	455.7	0.89
Pre 2	222.5	414.3	455.6	1.27
Pre 3	268.2	414.5	455.2	1.82
Pre 4	258.3	413.7	464.3	2.02
Fin 1	368.8	410.3	456.5	2.24
Fin 2	369.1	406.8	456	2.93
Fin 3	369.3	405.8	454.3	3.16
Fin 4	370.2	405.6	454.5	3.52

度高于370℃,表明FAPA66具有良好的热稳定性。在预聚阶段,FAPA66的 $T_{5\%}$ 普遍较低,而进入Fin阶段后 $T_{5\%}$ 会大幅提升,这是因为在Pre阶段的失重部分主要归因于未反应的DPDA脱水失重,同时整个体系的分子量较低,热稳定性较差,随着反应的进行,DPDA的失重越来越少,整个体系也趋于稳定。

从DTG结果可以看出,FAPA66在各个聚合阶段均为两个分解过程。其中, $T_{\text{max}1}$ 为DPDA中C—P键的分解温度, $T_{\text{max}2}$ 为PA66主链C—C键的分解温度。这是由于分子链中的C—P键能低于C—C键^[18],因此更容易断裂。

在800℃时,FAPA66的残炭率随着聚合阶段呈逐渐增加趋势,在Fin 4阶段残炭率达到3.52%。这可以解释为DPDA在燃烧过程中首先解离成小分

子,然后与含H—C—O键的化合物反应,形成更稳定的含P—O键的化合物,如磷酸盐^[19-20]。此外,异质结的引入也对残炭的上升起到了促进作用^[21]。

2.4 FAPA66的热性能分析

图4给出了FAPA66在不同聚合阶段的DSC曲线。由图4可见,从Pre阶段的升温曲线来看,FAPA66的每一个吸热峰前都有一个小的吸热峰,这是由于PA66盐和DPDA在Pre阶段的不完全聚合,使聚合物体系中存在小分子物质^[22]。从Fin阶段的升温曲线来看,FAPA66只有一个吸热峰,表明DPDA和异质结与和PA66盐通过升温、泄压和抽真空形成共聚物。

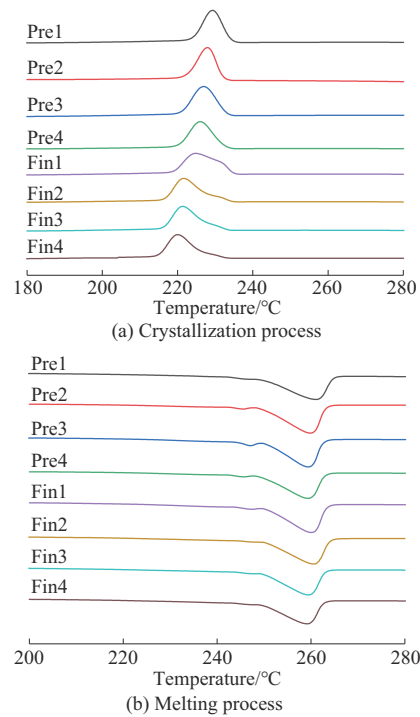


图4 FAPA66各阶段DSC图

Fig. 4 DSC diagrams of FAPA66 at different stages

表7列出了不同聚合阶段的热力学数据。由表7可以看出,熔融温度(T_m)、结晶温度(T_c)、熔融焓(ΔH_m)和结晶度(X_c)均呈下降趋势。这是由于在聚合

表7 不同阶段FAPA66的DSC数据

Tab. 7 DSC data of FAPA66 at different stages

Sample	$T_m/^{\circ}\text{C}$	$T_c/^{\circ}\text{C}$	$\Delta H_m/(\text{J}\cdot\text{g}^{-1})$	$X_c/\%$
Pre 1	261.1	229.3	60.71	31.9
Pre 2	259.9	227.9	56.67	29.8
Pre 3	259.4	226.9	52.52	27.6
Pre 4	259.4	226.1	51.65	27.2
Fin 1	260.1	224.8	51.41	27.1
Fin 2	260.5	221.9	50.66	26.7
Fin 3	259.4	221.4	49.16	25.9
Fin 4	259.2	220.1	46.49	24.4

反应过程中,DPDA 单体和异质结不断引入 PA66 分子链中,对聚酰胺分子链的结构产生负面影响,阻碍了聚酰胺大分子链向晶体的生长^{[23][24]}。

2.5 FAPA66 的阻燃性能分析

LOI 为在规定条件下,试样在氧气和氮气混合气体中,维持燃烧所需的最低氧气浓度(体积百分含量),LOI 反映出材料燃烧时对氧的敏感程度,其值越高,材料燃烧时对氧的敏感性越低。表 8 为 PA66 和 FAPA66 的阻燃性能数据,从表 8 可见,FAPA66 的 LOI 值达到 30%,相较纯 PA66 的 LOI 提升了 6%。

表 8 PA66 和 FAPA66 的阻燃性能
Tab. 8 Flame retardant properties of PA66 and FAPA66

Sample	LOI/%	UL-94 rating
PA66	24.0	V-2
FAPA66	30.0	V-0

垂直燃烧测试(UL-94)用于测量塑料材料在小火焰下的可燃性和火蔓延。由表 8 可见,在 UL-94 测试中,纯 PA66 自熄,但其熔融滴落在燃烧过程中容易点燃底部的脱脂棉,只能达到 V-2 级。而 FAPA66 样品达到了 V-0 级,熔融滴落问题也得到了有效解决。综上所述,DPDA 和异质结的加入有效提高了 FAPA66 阻燃性能。

2.6 FAPA66 的抗菌性能分析

对 FAPA66 进行了高温高灭杀菌处理后,依照 GB/T 23763-2009 进行抗菌测试。表 9 为 PA66 和 FAPA66 在黑暗和紫外线条件下 24 h 的生存情况,其原细菌浓度约为 $10^4\sim 10^6$ CFU/mL。纯 PA66 对两种细菌均无抑菌活性。而 FAPA66 在光催化下对大肠杆菌 and 金黄葡萄球菌的抗菌率分别达到 93.1% 和 91.2%,展现出显著的抗菌性能。由于半导体电子跃迁需要高能激发,光热电效应和其他因素可以提供这种能量。FAPA66 在光照条件下的抗菌性能优于黑暗条件下的抗菌性能,符合异质结光催化机理。

表 9 PA66 和 FAPA66 的抗菌性能
Tab. 9 Antibacterial properties of PA66 and FAPA66

Bacterium	Sample	Antibacterial rate/%	
		Under light	No light
E. coli	PA66	No effect	No effect
	FAPA66	93.1	74.2
S. aureus	PA66	No effect	No effect
	FAPA66	91.2	70.6

3 结论

(1) PA66 和 FAPA66 整体缩聚过程的表现活化

能由 275.39 kJ/mol 增加至 372.95 kJ/mol。

(2) 建立了聚合物黏均分子量与缩聚反应时间模型、反应速率常数与反应温度模型。结果表明,其他聚合条件不变的情况下,反应速率常数随阻燃剂与抗菌剂的引入而减小。缩聚反应活化能随阻燃剂与抗菌剂的引入,表观速率常数由 45.5 g/(mol·min) 降低至 29.3 g/(mol·min)。

(3) DPDA 阻燃剂和 ZnO/Au@Cu₂O 异质结抗菌剂可有效提升 PA66 的阻燃性能和抗菌性能,LOI 值可达 30%,对大肠杆菌和金黄葡萄球菌的抗菌性能分别达到 93.1% 和 91.2%。

参考文献

- [1] 李圆圆,付俊,张玲丽,等.氮-磷协效阻燃聚酰胺 66 制备与性能[J].工程塑料应用,2021,49(4):29-33,60.
LI Yuanyuan, FU Jun, ZHANG Lingli, et al. Preparation and properties of nitrogen-phosphorus synergistic flame retardant polyamide 66[J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(4):29-33, 60.
- [2] WU Y, YANG T, CHENG Y, et al. Synthesis phosphorus - sulfur reactive flame retardant for polyamide 66 with high flame retardant efficiency and low smoke[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 214. DOI:10.1016/j.polydegradstab.2023.110378.
- [3] TAMURA K, OHYAMA S, UMEYAMA K, et al. Preparation and properties of halogen-free flame-retardant layered silicate-polyamide 66 nanocomposites[J]. Applied Clay Science, 2016, 126: 107-112.
- [4] LIU W, SHI R, ZHANG Z J, et al. Facile strategy to fabricate the flame retardant polyamide 66 fabric modified with an inorganic-organic hybrid structure[J]. ACS Applied Materials and Interfaces, 2021, 13(7):9 122-9 133.
- [5] LI H, ZHANG X, WANG J, et al. The mechanism for the temperature-dependency of the interfacial interaction in polyamide/tin-fluoro-phosphate glass composites[J]. Composites Science and Technology, 2018, 159:273-282.
- [6] KUNDU C K, LI Z, LI X, et al. Graphene oxide functionalized biomolecules for improved flame retardancy of Polyamide 66 fabrics with intact physical properties[J]. International Journal of Biological Macromolecules, 2020, 156:362-371.
- [7] MAO C, XIANG Y, LIU X, et al. Photo-inspired antibacterial activity and wound healing acceleration by hydrogel embedded with Ag/Ag@AgCl/ZnO nanostructures[J]. ACS Nano, 2017, 11(9):9 010-9 021.
- [8] ZHANG Y, ZHAO S M, SU Q W, et al. Visible light response ZnO-C₃N₄ thin film photocatalyst[J]. Rare Metals, 2021, 40:96-104.
- [9] ZHOU Z, LI B, LIU X, et al. Recent progress in photocatalytic antibacterial[J]. ACS Applied Bio Materials, 2021, 4(5):3 909-3 936.
- [10] AKYILDIZ H I, DILER S, ISLAM S. Evaluation of TiO₂ and ZnO atomic layer deposition coated polyamide 66 fabrics for photocatalytic activity and antibacterial applications[J]. Journal of Vacuum Science & Technology, A. Vacuum, Surfaces, and Films,

- 2021, 2. DOI:10.1116/6.0000761.
- [11] YUAN X, PEI F, LUO X, et al. Fabrication of ZnO/Au@ Cu₂O heterojunction towards deeply oxidative photodegradation of organic dyes[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 262. DOI:10.1016/j.seppur.2021.118301.
- [12] 刘其思,张若璧,张华,等.阻燃整理剂与抗菌织物的耦合作用研究[J].合成纤维工业,2023,46(5):1-4.
LIU Qisi, ZHANG Ruobi, ZHANG Hua, et al. Coupling effect between flame retardant finishing agents and antibacterial fabrics [J]. Synthetic Fiber Industry, 2023, 46(5):1-4.
- [13] 付琪轩,蔡信民,陈勇伟,等.原位共聚阻燃聚酰胺66的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2022,38(8):59-65.
FU Qixuan, CAI Xinmin, CHEN Yongwei, et al. Structure and properties of flame retardant polyamide 66 by in situ polymerization[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(8): 59-65.
- [14] LI Y, LIU K, ZHANG J, et al. Preparation and characterizations of inherent flame retarded polyamide 66 containing the phosphorus linking pendent group[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2018, 29(2):951-960.
- [15] WANG W, WANG F, LI H, et al. Synthesis of phosphorus - nitrogen hybrid flame retardant and investigation of its efficient flame - retardant behavior in PA6/PA66[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140(8). DOI:10.1002/app.53536.
- [16] 汤杰.尼龙6/66原位共聚物的序列分布、结晶行为及其反应动力学研究[D].上海:华东理工大学,2018.
TANG Jie. Study on sequence distribution, crystallization behavior and reaction kinetics of nylon 6/66 copolymer in situ[D]. Shanghai:East China University of Science and Technology, 2018.
- [17] CAO Z, ZHANG L, ZHAO S, et al. Study on polymerization kinetics of copolymerized flame-retardant polyamide 66: Apparent rate constant and reaction activation energy[J]. Polymer, 2024, 299. DOI:10.1016/j.polymer.2024.126936.
- [18] YANG Xiaofeng, LI Qiaoling, CHEN Zhiping, et al. Thermolysis parameter and kinetic research in copolyamide 66 containing triaryl phosphine oxide[J]. High Performance Polymers, 2013, 25 (5):502-507.
- [19] CHEN X, XU D, ZHANG H, et al. In situ polymerization of flame retardant modification polyamide 6, 6 with 2-carboxy ethyl (phenyl) phosphinic acid[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2020, 137(20). DOI:10.1002/app.48687.
- [20] HU X, YANG H, JIANG Y, et al. Facile synthesis of a novel transparent hyperbranched phosphorous/nitrogen-containing flame retardant and its application in reducing the fire hazard of epoxy resin[J]. Journal of hazardous materials, 2019, 379. DOI:10.1016/j.jhazmat.2019.120793.
- [21] LI X, ZHENG M, ZHAO S, et al. In situ polymerization of antibacterial modification polyamide 66 with Au@Cu₂O-ZnO ternary heterojunction[J]. Polymers, 2024, 16(1). DOI: 10.3390/polym16010158.
- [22] ZHAO S, CHEN X, ZHOU Y, et al. Molecular design of reactive flame retardant for preparing biobased flame retardant polyamide 66[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 207. DOI: 10.1016/j.polymdegradstab.2022.110212.
- [23] KIM S R. Thermal diffusivity of in-situ exfoliated graphite intercalated compound/polyamide and graphite/polyamide composites [J]. Express Polymer Letters, 2012, 6(6). DOI: 10.3144/express-polymlett.2012.50.