

橡胶增韧阻燃 (FR) 聚酰胺11纳米复合材料第1部分 SEBS-g-MA弹性体和纳米黏土的作用

Hao Wu Rogelio Ortiz Joseph H. Koo*

德克萨斯大学奥斯汀分校机械工程系 德克萨斯州奥斯汀市 美国 78712

摘要: 本研究的目的是开发一种用于SLS的多功能聚酰胺11 (PA11), 该聚酰胺11具有平衡的热、机械和易燃性能。在本研究中, 通过双螺杆挤出制备了两组配方: 第一组考察了马来酸酐改性弹性体对可燃性和力学性能的影响, 而第二组添加了不同数量的纳米黏土, 并讨论了热稳定性、可燃性和机械性能。添加20 wt.%弹性体使断裂伸长率达到40%。放热能力降低高达49%, 所有纳米复合材料样品均通过UL 94 V-1评级。纳米黏土的添加将拉伸模量提高了78%, 所有配方的断裂伸长率都受到阻燃剂和纳米黏土添加的负面影响。

关键词: 聚酰胺11 (PA11); 选择性激光烧结 (SLS); 聚合物纳米复合材料; 阻燃剂; 增韧

Rubber Toughened Flame Retardant (FR) Polyamide 11 Nanocomposites Part 1: The Effect of SEBS-g-MA Elastomer and Banoclay

Hao Wu, Rogelio Ortiz, Joseph H. Koo*

Department of Mechanical Engineering, The University of Texas at Austin, Austin TX 78712, United States of America

Abstract: The objective of this research is to develop a multifunctional polyamide 11 (PA11) with balanced thermal, mechanical, and flammability properties for SLS. In this study, two sets of formulations were prepared by twin-screw extrusion: the first set examined the effect of maleic anhydride modified elastomers on flammability and the mechanical properties, whereas the second set added various amount of nanoclay and discussed thermal stability, flammability and mechanical properties. The addition of 20 wt.% elastomer brought the elongation at break up to 40%. Reduction in heat release capacity as high as 49% was achieved, all nanocomposite samples passed UL 94 V-1 rating. The addition of nanoclay improved the tensile modulus by up to 78%, the elongation at break for all the formulations were negatively affected by the addition of flame retardant and nanoclay.

Keywords: Polyamide 11 (PA11); Selective laser sintering (SLS); Polymer nanocomposite; Flame retardant; Toughening

1 简介

近年来, 添加剂制造 (AM) 得到了世界各地许多研究人员前所未有的关注。AM是指通过选择性地固化、沉积或巩固聚合物、陶瓷或金属连续层中的材料, 通过附加过程, 直接从数字模型制造三维物体的不同过程^[1]。最初, AM用于制造合适的原型, 以实现可视化。然而, 近年来, 汽车、医疗和航空航天行业越来越多地考虑使用添加剂技术生产最终用途零件, 因为它们能够制造比传统工艺更复杂的几何零件^[2]。

目前, 有多种AM工艺可用, 如立体光刻 (SLA)、熔融沉积建模 (FDM)、三维打印 (3DP)、选择性激光烧结 (SLS) 等^[1]。SLS使用激光束将塑料、金属或玻璃粉末颗粒逐层熔合成所需的三维形状。与适合制造最终用途零件的AM工艺相比, SLS操作成本相对较低, 因为它能够用多种商用材料, 尤其是聚合物制造零件^[3]。

聚合物纳米复合材料对SLS具有相当重要的意义, 因为相对少量的纳米颗粒会影响聚合物的性能。据报道, 在用纳米填料 (如纳米黏土 (NC)、纳米碳纤维 (CNF)、

埃洛石纳米管 (HNTs)、纳米二氧化硅 (NS)、纳米 Al_2O_3 、多壁纳米管 (MWNTs) 和其他纳米颗粒) 对聚合物激光烧结零件进行补强时, 曾多次尝试改善其机械和物理性能^[4-6]。除了机械和物理性能的改善外, 研究人员还使用纳米颗粒来增强其他性能, 如导电性、导热性、耐热性和可燃性, 并取得了可喜的结果。对于含有热塑性聚合物 (如尼龙 6 (PA6)、尼龙 11 (PA11) 和尼龙 12 (PA12)) 的聚合物纳米复合材料的研究, 加工和表征方面的改进为 SLS 产品带来了更好的机械、电气、热和易燃性能。PA11 是一种广泛用于 SLS 的工程热塑性塑料。它具有良好的延展性、耐磨性和比强度, 但缺乏耐热性和阻燃性。这些缺点通常是性能驱动的应用程序所必需的属性。传统的阻燃添加剂需要大负荷 (>30 wt.%) 才能有效, 卤化阻燃剂会引起健康问题^[7, 8]。研究表明, 向 PA11 中添加非卤化磷基阻燃添加剂和纳米材料可以有效地将这些性能提高到预期水平, 这可能为 PA11 制造商带来更多的市场机会^[9]。

1.1 机制

在过去的十年中, 阻燃聚合物纳米复合材料系统得到了广泛的研究。Camino 及其同事研究了 EVA/层状硅化纳米复合材料的阻燃性能, 并提出在分解过程中粘土板的迁移加强了焦炭的形成^[10]。尽管纳米颗粒的加入可以有效降低锥形量热测试中的热释放速率, 但在 UL 94 和 LOI 等测试中, 纳米颗粒通常表现不佳, 因为炭层无法熄灭火焰^[7]。据报道, 纳米颗粒与阻燃剂添加剂之间存在协同效应^[11]。Samyn 和 Bourbigot 对有机改性纳米粘土对磷酸铝 (AlPi) /三聚氰胺聚磷酸盐 (MPP) 系统的影响进行了广泛研究^[12]。TGA 结果表明纳米粘土的存在降低了 AlPi-MPP 的分解温度。改性纳米粘土用作磷酸根的氧化催化剂。Lao 等人^[9]表明, 与使用传统阻燃添加剂 (FR) 的阻燃热塑性塑料相比, 少量纳米颗粒增强了一些机械性能, 但缺乏阻燃性。Lao 等人^[13, 14]还表明, PA11/NC 和 PA11/CNF 比纯 PA11 表现出更好的可燃性和热性能。然而, NC 和 CNF 都显著降低了断裂伸长率。Hao 等人^[15]通过双螺杆挤出熔融复合研究了 PA11、FR 和埃洛石纳米管 (HNTs) 纳米复合材料。通过 HNTs 改性 PA11, 提高了机械强度、刚度和韧性。此外, 含 25 wt.%FR 和 2.5 wt.%HNTs 的配方具有低可燃性, 断裂伸长率为 10.22%。事实证明, FR 和 HNT 在降低热燃烧活性方面是有效的。结果表明, PA11/FR/HNT 纳米复合材料足够有效, 对于 SLS 工艺的高性能组合物非常有价值。另一方面, Ong 等人^[16]成功构建了 PA11/MWNT 测试 SLS 样本。从这项研究中可以得出结论, 与纯 PA11 相比, 负

载 2 wt.%MWNT 的 PA11/MWNT SLS 纳米复合材料部件的电导率得到了提高, 材料强度损失最小。

Lao 等人之前的研究表明, 只有 20% 重量的 FR 添加剂达到了理想的可燃性, 但其断裂伸长率显著降低^[19, 17-22]。Wu 等人^[23-25]最近表明, SEBS 弹性体可以有效地提高材料的韧性, 而不会影响材料的可燃性。Wu 等人使用本研究中使用的相同 FR 添加剂和热塑性弹性体成功增强了 PA6, 表明弹性体有效地将断裂伸长率恢复到 100% 以上^[26]。

对于本研究, 寻求具有改进的可燃性和机械性能的配方, 但更具体地说, 是改善断裂伸长率。为了实现这一点, 将含有 NC、MWNT、FR 添加剂和弹性体的多组分的配方与 PA11 混合在一起进行研究。其目的是提高可燃性, 同时保持通过添加弹性体组件获得的可接受的机械性能水平。本研究旨在为 SLS 工艺进行配方选择。

2 实验

2.1 材料

根据文献综述部分讨论的先前研究, 以下材料被选为 PA11 聚合物纳米复合材料配方的候选材料, 具有改进的断裂伸长率和易燃性。

2.1.1 聚合物树脂

本研究中使用的基础聚合物是 Arkema Technical Polymers (法国 Lacq) 生产的 Rilsan®PCG LV 聚酰胺 11。PA11 是一种 100% 可再生的高性能聚合物, 具有良好的耐磨性、裂纹扩展性、耐热性、延展性和易加工性。PA11 的熔化温度为 189℃。

本研究使用了先进激光材料 (ALM) 的市售 FR 聚酰胺 11 进行比较。本报告中使用的的数据均来自公司公布的数据表。ALM 的 FR PA11 中使用了含溴的卤化 FR^[27]。

SEBS-G-MA 共聚物 Kraton FG1901 G (表示为 “K”) 由 Kraton Polymers Inc. (美国德克萨斯州休斯顿) 提供。K 是一种基于苯乙烯和乙烯/丁烯的透明三嵌段共聚物, 聚苯乙烯含量为 30%, 断裂伸长率为 500%。

2.1.2 纳米粒子

Cloisite®30B 由 Southern Clay Products 提供。Cloisite®通常用作塑料添加剂, 以改善各种塑料物理性能, 如热变形温度、线性热膨胀系数, 并可用于形成屏障。Koo 充分记录了热固性和热塑性纳米改性^[28, 29]。为了通过在聚合物基质中添加纳米颗粒实现潜在的改进, 通常, 纳米颗粒需要均匀分散, 这是通过优化处理实现的。

2.1.3 阻燃添加剂

本研究使用的 FR 添加剂是科莱恩国际有限公司 (瑞

士)提供的Exolit®OP1312。这种白色粉末膨胀FR添加剂是基于有机膦酸盐,它含有磷和其他专有FR成分。它不卤化,具有良好的热稳定性。一种含有Exolit®OP1312的热塑性聚合物,当暴露于火焰中时,会产生泡沫和交联,形成一种稳定的炭,起到屏障的作用。

2.2 加工和试样制备

在整个研究过程中,使用Thermo Scientific Process 11平行双螺杆挤出机,将总共两组配方与不同浓度的FR、弹性体、纳米粘土和PA11熔融混合,如表1和表2所示。对于第一项研究,共有六种配方与恒定浓度的20 wt.%FR添加剂和不同负载的弹性体熔融混合,如表1所示。为了检查纳米颗粒的效果,第二组配方包含:FR添加剂、弹性体和纳米粘土。

各熔融混合批次的具体操作条件如表3和表4所示。PA11在加工前在80℃下干燥24小时。FR添加剂、弹性体和纳米粘土按收到时使用。

为了确保均匀分散,在熔融混合之前,通过物理搅拌混合预先混合每个配方。将挤出配方制成小颗粒,并在注射成型前在80℃下风冷和干燥24小时。表3和表4显示了本研究中每组的加工条件,包括材料的进料速率、双螺杆速度、双螺杆中不同部分之间的温度、三个不同位置的Mini Jector温度以及模具温度。

2.3 性能表征

2.3.1 热稳定性

热稳定性是一种物质对仅由热引起的永久性质变化的抵抗力。热重分析(TGA)是评估聚合物热稳定性的

表1 PA11/FR/K配方矩阵

Sample ID	Formulation	PA11 (wt.%)	Fire-retardant additive (wt.%)	Elastomer (wt.%)
1	PA11	100	-	-
2	80PA_20FR	80	20	-
3	75PA_20FR_5K	75	20	5
4	70PA_20FR_10K	70	20	10
5	65PA_20FR_15K	65	20	15
6	60PA_20FR_20K	70	20	20

表2 PA11/FR/K/NC公式矩阵

Sample ID	Formulation	PA11 (wt.%)	Fire-retardant additive (wt.%)	Elastomer (wt.%)	Nanoclay (wt.%)
7	70PA_15FR_10K_5NC	70	15	10	5
8	67.5PA_17.5FR_10K_5NC	67.5	17.5	10	5
9	65PA_20FR_10K_5NC	65	20	10	5
10	67.5PA_15FR_10K_7.5NC	67.5	15	10	7.5
11	65PA_17.5FR_10K_7.5NC	65	17.5	10	7.5
12	62.5PA_20FR_10K_7.5NC	62.5	20	10	7.5

表3 PA11/FR/K矩阵的处理条件

Processing Conditions			
Feeding rate (g/hr)	200		
Screw speed (rpm)	220		
Twin-screw temperature (°C)	95		
Mini-Jector temperature (°C)	Rear: 195	Middle: 207	Front: 216
Mold temperature (°C)	90		

表4 PA11/FR/K/NC矩阵的处理条件

Processing Conditions			
Feeding rate (g/hr)	200		
Screw speed (rpm)	195		
Twin-screw temperature (°C)	195		
Mini-Jector temperature (°C)	Rear: 187	Middle: 195	Front: 201
Mold temperature (°C)	90		

常用指标,即分解温度。岛津科学仪器公司的TGA-50对每种聚合物混合物的热分解进行了评估,TGA-50测量了封闭氮气环境中样品的质量与温度的关系。样品在氮气环境中以10℃/min的加热速率从室温加热至1000℃。氮气流量为20 ml/min。对每种配方进行单独的TGA测试,并用于确定10%和50%质量损失时的分解温度(分别为 $T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$)。

2.3.2 可燃性

2.3.2.1 微尺度燃烧量热法(MCC)

根据ASTM D7309-2007,使用微尺度燃烧量热计(MCC2, Daetek, Inc.)测量热燃烧特性。燃烧室温度保持恒定在900℃,热解加热速率为1℃/s。测量耗氧量百分比以计算热释放^[30]。峰值热释放速率(pHRR)和热释放容量(HRC)的值由Daetek从MCC仪器附带的分析软件获得。通过将pHRR除以实际加热速率来计算HRC。

2.3.2.2 UL 94标准

UL 94是塑料材料易燃性的标准小规模火焰测试,它确定了材料点燃后的自熄或火焰蔓延趋势。此测试是塑料作为设备或器具组件使用的可接受性的初步指示。有三种评级,V-2、V-1和V-0,其中V-0是最好的。这些额定值表明,材料是在垂直位置进行测试的,自熄所需的时间,以及试样是否滴下点燃试样下方棉花指示器的燃烧颗粒。对于这项研究,尽管我们的实验室没有获得UL 94测试的正式认证,但仍遵循了UL 94的测试要求和程序。因此,结果仅用作筛选工具。试验前,将材料在25℃和相对湿度50%的条件下放置48小时。每个混合物共测试了五个125 mm x 13 mm x 3 mm的试样。

2.3.3 拉伸试验

使用型号为5966的Instron张力测试仪进行张力测试。十字头速度为5 mm/min,标距长度为115 mm。试验前,将样品置于25℃和50%相对湿度下48小时。通过对每种配方的5个试样进行测试,计算拉伸性能的平均值和标准偏差(SD)。

2.3.4 形态显微结构分析

使用SEM检查PA11纳米复合材料的横截面,以研究材料形态。使用FEI Quanta 650 ESEM分析了两种具有最佳易燃性的配方的试验后拉伸试样的断裂表面,以更好地了解添加剂如何影响纳米复合材料的结构和性能。同样,将对试验后UL 94试样进行另一次微观结构分析,以更好地了解炭层的保护机制。

3 结果和讨论

3.1 热稳定性分析

如图2所示,所有FR改性配方的降解曲线略有不同。

TGA分析结果表明,与纯PA11和弹性体相比,所有含FR添加剂的配方的起始降解温度都较低。弹性体本身的起始降解温度高于PA11和所有FR改性配方。因此,与450℃之前的所有配方相比,弹性体的热稳定性更强,然后它开始以更快的速度降解。

表5测量并总结了10%和50%质量损失($T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$)的分解温度。纯PA11和弹性体的 $T_{10\%}$ 分别为403℃和445℃。PA11的 $T_{10\%}$ 略高于含0 wt.%、5 wt.%和15 wt.%弹性体的配方,约为3-6℃。与纯PA11相比,含10 wt.%和20 wt.%弹性体的配方显示 $T_{10\%}$ 略有增加,约为1至3℃。K的 $T_{10\%}$ 明显高于所有其他配方。纯PA11的 $T_{50\%}$ 为438℃,低于所有其他含有FR和弹性体的配方。将材料加热至1000℃后,纯PA11只剩下0.88%的焦炭残留物,而含有FR添加剂的所有其他配方的焦炭残留量显著增加至约6-7%wt.%。弹性体的 $T_{50\%}$ 为478℃,比所有其他配方高出约20℃,并且它没有残炭,这可以解释为什么K的浓度对残炭形成量的影响很小。总的来说,弹性体似乎对共混物的热降解行为几乎没有影响。

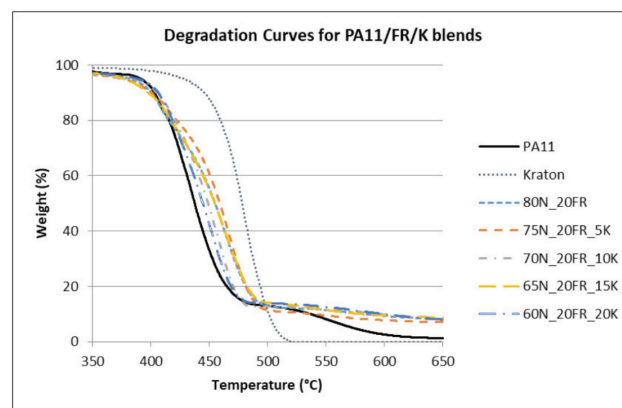


图2 PA11/FR/K共混物的降解曲线

(TGA, N₂中的扫描速度为10℃/min)

为PA11和配方#4(70N_20FR_10K)收集的数据与纳米复合配方进行了对比,因为PA11是我们的控制对象,每个配方中弹性体的重量百分比保持不变。TGA分析结果表明,所有含FR添加剂和NC的配方的起始降解温度均低于纯PA11,与仅含FR和弹性体的配方大致相同。如图3所示,所有FR/K/NC增强的PA11配方具有几乎相同的降解曲线。表6推断并总结了10%和50%质量损失($T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$)的分解温度。所有FR/K/NC增强PA11配方比PA11和无纳米粘土的配方更热稳定。

纯PA11和配方#4的 $T_{10\%}$ 分别为403℃和405℃,高于除配方#8(67.5N_17.5FR_10K_5NC)以外的其他配方。配方#9(65N_20FR_10K_5NC)在383℃时的 $T_{10\%}$

表5 PA11/FR/K共混物的分解温度

Sample ID	Formulation	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	Residue Mass at 1000°C (%)
1	PA11	403	438	0.88
-	Kraton	445	478	0
2	80N_20FR	400	455	7.7
3	75N_20FR_5K	400	459	6.5
4	70N_20FR_10K	405	449	7.5
5	65N_20FR_15K	397	455	7.7
6	60N_20FR_20K	406	445	7.2

最低。纯PA11的T50%为438℃，低于所有其他配方。同样，配方#4（70N_20FR_10K）的T50%，虽然高于纯PA11，但比所有FR/K/NC增强PA11配方低约20℃。将材料加热至1000℃后，纯PA11只剩下0.88%的焦炭残留物，而所有其他配方的焦炭残留量都显著增加。纳米粘土确实对煤焦残渣有影响。不含纳米粘土的配方的焦炭残留物为7.5%，而含纳米粘土配方的焦炭残留物增加9.5%至15.3%。纳米粘土和FR的浓度也会增加材料的残炭。含有较高浓度FR、纳米粘土或两者的配方具有较高的残炭。配方#12（62.5N_20FR_10K_7.5NC）的焦炭残留物最高。

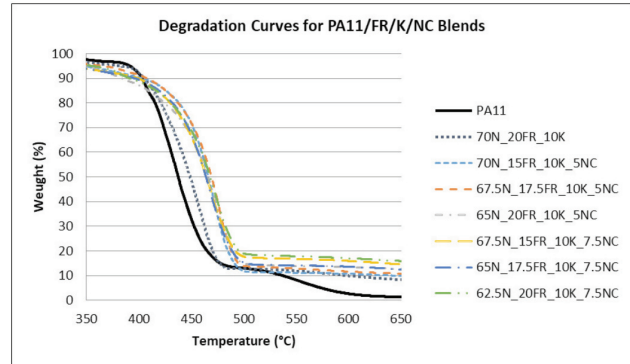


图3 PA11/FR/K/NC共混物的降解曲线
(TGA, N₂中的扫描速度为10℃/min)

表6 PA11/FR/K/NC共混物的分解温度

Sample ID	Formulation	T _{10%} (°C)	T _{50%} (°C)	Residue Mass at 1000°C (%)
1	PA11	403	438	0.88
4	70N_20FR_10K	405	448	7.5
7	70N_15FR_10K_5NC	403	466	9.5
8	67.5N_17.5FR_10K_5NC	407	469	10.6
9	65N_20FR_10K_5NC	383	466	12.2
10	67.5N_15FR_10K_7.5NC	399	465	12.8
11	65N_17.5FR_10K_7.5NC	396	463	10.8
12	62.5N_20FR_10K_7.5NC	391	468	15.3

3.2 可燃性分析

3.2.1 电动机控制中心

如图4和表7所示，整洁的PA11比整洁的Kraton弹性体具有更低的HRC和pHRR。因此，预计弹性体会对PA11复合材料的可燃性产生负面影响。MCC结果证实了包含弹性体的所有配方的这一假设：所有含弹性体配方的HRC都高于仅含FR的配方（80N_20FR）。添加20 wt.%FR使PA11的热释放能力和峰值热释放速率分别降至577 J/g-K和673 W/g，表明其对降低PA11的可燃性具有积极作用。在配方#3-6中，含有15 wt.%弹性体的配方具有最高的HRC值，当弹性体浓度达到20 wt.%时，HRC降低。此外，值得注意的是，所有FR配方的pHRR

发生在与纯PA11相似的温度范围内。配方#3-6的MCC结果表明，弹性体将恶化膨胀FR PA11系统的可燃性。

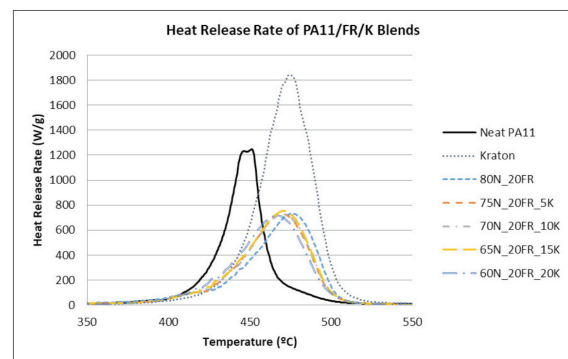


图4 PA11/FR/K共混物的热释放速率

从图5和表8可以看出,与配方#4(70N_20FR_10K)相比,纳米粘土的添加略微降低了配方的pHRR和HRC。ALM配方的pHRR约为605 W/g,类似于配方#12(62.5N_20FR_10K_7.5NC)。然而,ALM材料的热释放曲线更宽,似乎有两个热释放峰值,一个在400℃左右,另一个在440℃左右。值得注意的是,ALM材料的pHRR温度为440℃,而FR PA11纳米复合配方的pHR温度为480℃左右(图5)。这表明ALM FR PA11中使用的卤化FR添加剂具有较低的热稳定性。与配方#7-12相比,较高浓度的FR、纳米粘土或两者似乎产生较低的pHRR和HRC。含有20 wt.%FR、10 wt.%弹性体和7.5 wt.%粘土的配方#12的HRC最低,为563 J/g-K,与纯PA11相比降低了49%。

3.2.2 UL 94标准

表9总结了样品#1-6的UL 94测试结果。配方#2(80N_20FR)通过了V-0评级,而配方#3和4评级为V-1, #5和6评级为V-2。该结果与MCC结果一致,因为配方#2的HRC值最低,所有其他含弹性体的配方的HRC

更高。图6显示了试验后UL 94试样的图片。在燃烧过程中,干净的PA11滴落,点燃了样品下方的棉花,而样品#2-4呈现出非滴落特性。样本#5和6的字符长度明显长于样本#3和4,后者具有更好的UL 94评级。

表10总结了配方#7-12的UL 94测试结果。所有纳米复合配方都通过了V-1评级。在不同的火焰持续时间下,所有配方都能够实现自熄性能,并且没有一种纳米复合配方在燃烧过程中滴落。相比纳米复合配方,样品#12(62.5N_20FR_10K_7.5NC)的首次燃烧持续时间最短。值得注意的是,当样品被燃烧时,很小一部分样品在自熄之前仍在燃烧,这导致火焰持续时间更长,从而达到V-1等级。图7显示了UL 94测试后的样品图像,该图像与自熄前的火焰持续时间在视觉上相关。样品#4和纳米复合材料样品之间的一个显著差异是炭表面的颜色。仅含FR和弹性体的样品#4产生黄色炭表面,而粘土纳米复合材料样品产生黑色炭表面。因此,怀疑黑色是由于有机改性纳米粘土上的表面活性剂降解所致^[12]。

表7 PA11/FR/K共混物的MCC结果汇总

Sample ID	Formulation	Heat Release Capacity (J/g-K)	SD	Peak Heat Release (W/g)	SD	Total Heat Release SD (W/g)
1	PA11	1113	50	1277	46	34.3
-	Kraton	1311	19	1786	59	53.1
2	80N_20FR	577	3	673	3	30.6
3	75N_20FR_5K	601	21	701	24	31.4
4	70N_20FR_10K	616	9	718	10	31.6
5	65N_20FR_15K	640	30	746	35	32.5
6	60N_20FR_20K	617	12	720	15	32.0

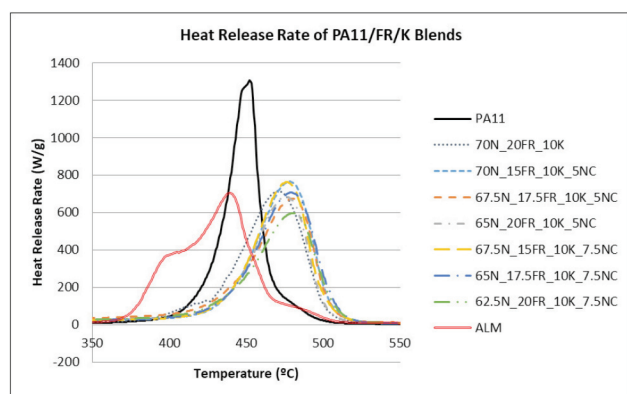


图5 PA11/FR/K/NC共混物的热释放速率

3.3机械性能

表11总结了PA11/FR/K共混物、弹性体和ALM的FR PA11的机械性能。从之前的研究中可以看出,向聚合物基质中添加FR添加剂和纳米粒子会对断裂伸长率

产生有害影响,通常会降低90%以上^[13, 15, 16, 31]。表11中所示弹性体的值是从制造商提供的技术数据表中收集的,其中性能是在甲苯溶液的薄膜上测定的,并用于本分析中的比较目的。同样,ALM材料的机械性能是从制造商提供的技术数据表中收集的,其中性能基于SLS零件,而我们的数据基于注塑^[27]。正如文献所预期的那样,通过添加20 wt.%FR,PA11的断裂伸长率从164%显著降低至约6%。弹性体的断裂伸长约为500%,通过改变弹性体的浓度,PA11断裂伸长率得到了改善。弹性体在5 wt.%负载下的断裂伸长率略有增加,从6.32%增加到9.35%。最显著的结果来自于弹性体在20 wt.%负载下的断裂伸长率为40.1%。相反,随着聚合物基质中弹性体浓度的增加,PA11的拉伸强度从48.5 MPa降至26.9 MPa。由于存在较大的FR颗粒,该值甚至低于34.5 MPa的纯弹性体值。ALM的FR PA11材料比我们所有的

表8 PA11/FR/K/NC 共混物的 MCC 结果汇总

Sample ID	Formulation	Heat Release Capacity (J/g·K)	SD	Peak Heat Release (W/g)	SD	Total Heat Release (W/g)	SD
1	PA11	1112	50	1277	46	34.3	0.4
4	70N_20FR_10K	616	9	718	10	31.6	0.4
7	70N_15FR_10K_5NC	648	6	756	8	30.9	0.1
8	67.5N_17.5FR_10K_5NC	581	41	679	47	30.9	0.5
9	65N_20FR_10K_5NC	605	32	640	39	30.7	0.9
10	67.5N_15FR_10K_7.5NC	599	10	699	11	30.3	0.4
11	65N_17.5FR_10K_7.5NC	604	18	705	21	30.7	0.5
12	62.5N_20FR_10K_7.5NC	563	27	605	28	29.9	0.2
-	ALM	N/A	27	605	28	30.9	0.1

表9 PA11/FR/K 共混物的 UL 94 结果

Sample ID	Formulation	Average 1st burn flaming combustion duration (s)	Averaged 2nd burn flaming combustion duration (s)	Flaming Drip	UL 94 Rating
1	PA11	4	-	Yes	V-2
2	80N_20FR	8	9	No	V-0
3	75N_20FR_5K	16	13	No	V-1
4	70N_20FR_10K	14.6	12.4	No	V-1
5	65N_20FR_15K	21.3	>50	Yes	V-2
6	60N_20FR_20K	22	>50	Yes	V-2

表10 PA11/FR/K/NC 共混物的 UL 94 结果

Sample ID	Formulation	Average 1st burn flaming combustion duration (s)	Averaged 2nd burn flaming combustion duration (s)	Flaming Drip	UL 94 Rating
1	PA11	4	-	Yes	V-2
4	70N_20FR_10K	14.6	12.4	No	V-1
7	70N_15FR_10K_5NC	30	10	No	V-1
8	67.5N_17.5FR_10K_5NC	23.6	6.6	No	V-1
9	65N_20FR_10K_5NC	15.6	7.4	No	V-1
10	67.5N_15FR_10K_7.5NC	30	11	No	V-1
11	65N_17.5FR_10K_7.5NC	18.5	6.4	No	V-1
12	62.5N_20FR_10K_7.5NC	13	18	No	V-1

配方都具有更高的拉伸强度和断裂伸长率，但配方#6（60N_20FR_20K）除外。

表12总结了含有FR、K和NC的共混物的室温力学性能。我们之前的研究表明，20 wt.%FR使断裂伸长率降至6%。添加10 wt.%弹性体使伸长率恢复到17%。人们很感兴趣的是，纳米黏土对断裂伸长率有何影响，因为人们也知道纳米黏土会对断裂伸长率产生负面影响。纳米黏土的添加使模量提高了近50%，配方#12（62.5N_20FR_10K_7.5NC）的模量最高。拉伸强度不随FR和纳米黏土浓度的不同而变化，但低于纯PA11。纳米黏土的加入对断裂伸长率有很大影响。纳米黏土浓度越高，断裂伸长率越低，读数低至3%，甚至低于我们之前研究中所获得的6%。ALM的材料具有比我们所有配

方更高的拉伸强度和断裂伸长率。当使用这些配方制作SLS样本时，可以对ALM和我们的配方进行更合适的比较。



图6 UL 94样品。从左至右：样品#1-6

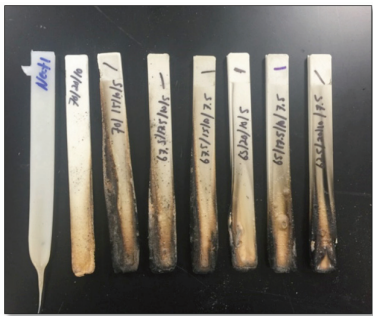


图7 UL 94样品。从左至右：#1、#4和#7-12
3.4形态微结构分析

完成UL 94和拉伸试验后，用SEM检查配方#4（70N_20FR_10K）的焦炭和断口形貌。UL 94后和断口的代表图像分别如图8和图9所示。图8显示了固体焦炭层的形成，该层起到隔热层的作用，以防止聚合物基质进一步燃烧。FR的耐燃烧性，可防止PA11和弹性体燃烧，从而使其膨胀并在材料中产生气泡。图9显示了配方#4（70N_20FR_10K）的断裂表面。从SEM来看，FR添加剂嵌入聚合物基质中，成为缺陷或弱点。这些缺陷会产生空洞，这有助于解释强度和断裂伸长率的降低。从SEM中，我们无法分析弹性体的微观结构机制。

表 11 PA11/FR/K 共混物拉伸试验结果汇总

Sample ID	Formulation	Tensile Strength (MPa)	SD	Modulus (MPa)	SD	Elongation at Break (%)	SD
1	PA11	48.5	3.2	1,380	40.7	164	73.5
-	Kraton elastomer	34.5	-	-	-	500	-
2	80N_20FR	41.6	1.8	1,870	135	6.32	2.3
3	75N_20FR_5K	37.9	0.9	1,630	54.3	9.35	1.9
4	70N_20FR_10K	33.8	1.1	1,370	66.5	17.3	2.5
5	65N_20FR_15K	29.9	0.6	1,330	47.2	24.9	2.9
6	60N_20FR_20K	26.9	0.4	1,140	31.4	40.1	10.8
-	ALM FR PA11	46	-	1,345	-	38	-

表 12 PA11/FR/K/NC 共混物拉伸试验结果汇总

Sample ID	Formulation	Tensile Strength (MPa)	SD	Modulus (MPa)	SD	Elongation at Break (%)	SD
1	PA11	49	3	1,380	41	164	74.5
4	70N_20FR_10K	34	1	1,320	67	17	2.5
7	70N_15FR_10K_5NC	36	2	1,920	47	8	0.7
8	67.5N_17.5FR_10K_5NC	35	1	2,050	67	8	0.6
9	65N_20FR_10K_5NC	34	1	2,060	142	7	1.2
10	67.5N_15FR_10K_7.5NC	37	2	2,310	44	3	0.1
11	65N_17.5FR_10K_7.5NC	34	5	2,310	106	3	0.9
12	62.5N_20FR_10K_7.5NC	34	2	2,460	132	3	0.1
-	ALM	46	-	1,345	-	38	-

对于纳米复合材料配方，选择具有整体最佳机械和易燃性能的配方进行SEM成像。UL 94后和配方#8（67.5N_17.5FR_10K_5NC）断裂表面的代表性图像分别如图10和图11所示。图10显示了UL 94测试后的SEM图像。从SEM可以看出，FR的固有机制产生了大量气泡，以抵抗燃烧。配方#8（67.5N_17.5FR_10K_5NC）的断裂表面如图11所示。在试样的整个横截面上可以看到大量孔隙，这有助于解释强度和断裂伸长率的下降。

4 结论

通过双螺杆挤出法，进行了可行性研究，以探索和分析阻燃剂、弹性体和纳米粘土对PA11基体的影响。制备了两组配方：第一组（配方#2至#6）用于检查弹性体对可燃性和机械性能的影响。

根据第一组的结果，第二组配方（#7至#12）添加

了不同数量的纳米粘土。进行了热、可燃性、力学性能和形态显微结构分析。TGA分析表明，弹性体的浓度不影响共混物的成炭和热降解行为。可燃性结果表明，弹性体对PA11的峰值热释放速率和热释放能力有负面影响。就可燃性和机械性能而言，含有20 wt.%FR和10 wt.%弹性体的配方似乎是最好的，断裂伸长率为17%，V-1 UL 94等级。添加20 wt.%弹性体后，断裂伸长率恢复到40%。

对于第二组配方（#7至#12），与纯PA11相比，添加纳米黏土和FR添加剂会产生更高的残炭。此外，纳米黏土的峰值放热和放热能力更低，更接近于市售ALM的FR PA11粉末。放热能力降低了49%，然而，MCC结果与UL 94测试结果没有很好的相关性，本研究中的配方均未达到V-0等级。纳米粘土的加入将拉伸模量提高了

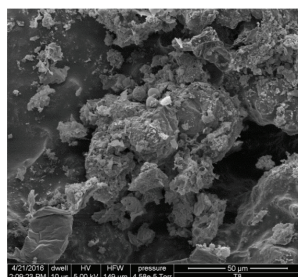


图8 UL 94测试后配方 #4
(70N_20FR_10K) 的SEM图像

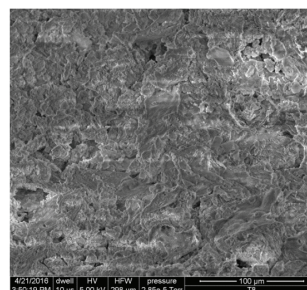
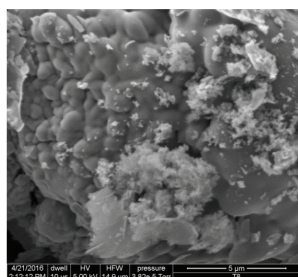


图10 UL 94测试后配方 #8
(67.5N_17.5FR_10K_5NC) 的SEM图像

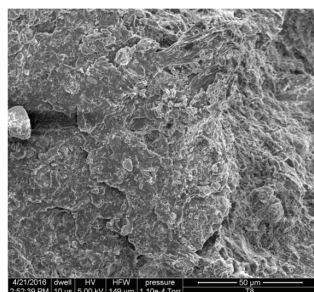
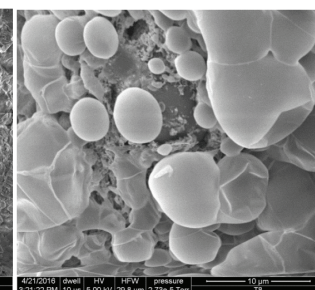


图9 配方 #4 (70N_20FR_10K) 的
拉伸试验后SEM图像

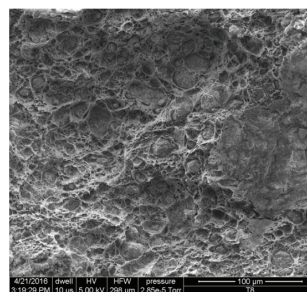
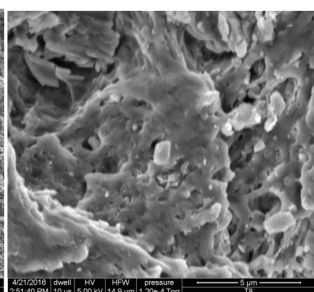
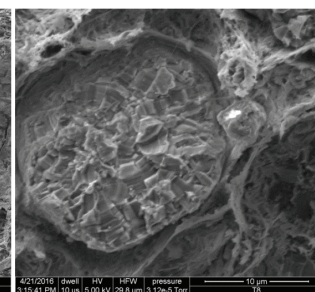


图11 配方 #8 (67.5N_17.5FR_10K_5NC) 的
拉伸试验后SEM图像



78%，所有配方的断裂伸长率都受到纳米粘土的负面影响。

对于未来的工作，将仔细检查添加剂的分散情况。此外，为了在可燃性和拉伸性能之间取得平衡，还将探讨不同纳米粒子（如MWNT）之间的协同效应。

参考文献：

[1] I. ASTM52900-15, Standard Terminology for Additive Manufacturing – General Principles – Terminology ASTM International West Conshohocken, 2015.

[2] T.J. Horn, Overview of Current Additive Manufacturing Technologies and Selected Applications, Science Progress 95

3 (2012) 255–282.M.S. Wahab, K.W. Dalgarno, R.F. Cochrane, S. Hassan,

Development of Polymer Nanocomposites for Rapid Prototyping Process, Proceedings of the World Congress on Engineering (2) (2009).

[4] R.D. Goodridge, C.J. Tuck, R.J.M. Hague, Laser Sintering of Polyamides and Other Polymers, Progress in Materials Science 57 (2) (2012) 229–267.

[5] G.V. Salmoria, R.A. Paggi, A. Lago, V.E. Beal, Microstructural and mechanical characterization of PA12/MWCNTs nanocomposite manufactured by selective laser sintering, Polymer Testing 30(6) (2011) 611–615.

[6] J. Kim, T.S. Creasy, Selective laser sintering characteristics of nylon 6/clay-reinforced nanocomposite,

Polymer Testing 23(6) (2004) 629–636.

[7] F. Laoutid, L. Bonnaud, M. Alexandre, J.M. Lopez-Cuesta, P. Dubois, New prospects in flame retardant polymer materials: From fundamentals to nanocomposites, Materials Science and Engineering: R: Reports 63(3) (2009) 100–125.

[8] E.D. Weil, S. Levchik, Current Practice and Recent Commercial Developments in Flame Retardancy of Polyamides, Journal of Fire Sciences 22(3) (2004) 251–264.

[9] S.C. Lao, J.H. Koo, T.J. Moon, B. Hadisujoto, W. Yong, L. Pilato, G. Wissler, Flammability and Thermal Properties of Polyamide 11–Alumina Nanocomposites, Proceedings of the SFF Symposium, Austin, TX, 2009.

[10] M. Zanetti, T. Kashiwagi, L. Falqui, G. Camino, Cone Calorimeter Combustion and Gasification Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites, Chemistry of Materials 14(2) (2002) 881–887.

[11] S. Bourbigot, S. Duquesne, G. Fontaine, S. Bellayer, T. Turf, F. Samyn, Characterization and reaction to fire of polymer nanocomposites with and without conventional flame retardants, Molecular crystals and liquid crystals 486(1) (2008) 325–1367.

[12] F. Samyn, S. Bourbigot, Thermal decomposition of flame retarded formulations PA6/aluminum phosphinate/melamine polyphosphate/organomodified clay: interactions between the constituents?, Polymer Degradation and Stability

97(11) (2012) 2217–2230.

[13] J.H. Koo, S. Lao, W. Ho, K. Nguyen, J.C. Cheng, L. Pilato, G. Wissler, M.

Erving, Polyamide Nanocomposites for Selective Laser Sintering, Proceedings of the SFF Symposium Austin, TX, 2006.

[14] J. Cheng, S. Lao, K. Nguyen, W. Ho, A. Cummings, J.H. Koo, SLS Processing Studies of Nylon 11 Nanocomposites, Proceedings of the SFF Symposium, Austin, TX, 2005.

[15] A. Hao, I. Wong, H. Wu, B. Lisco, B. Ong, A. Sallean, S. Butler, M. Londa, J.H. Koo, Mechanical, Thermal, and Flame-Retardant Performance of Polyamide 11–Halloysite Nanotube Nanocomposites, Journal of Materials Science 50 (1) (2015) 157–167.

[16] B. Ong, H. Wu, R. Ortiz, E. Yao, J.H. Koo, Electrically Conductive Polyamide 11 Nanocomposites for Selective Laser Sintering: Properties Characterization, 56th AIAA/ASCE/AHS/ASC Structures, Structural Dynamics, and Materials Conference, AIAA SciTech, (AIAA 2015–1353), Kissimmee, Florida, 2015.

[17] S.C. Lao, M.F. Kan, C.K. Lam, J.H. Koo, T. Koon, M. Londa, T. Takatsuka, E. Kuramoto, G. Wissler, L. Pilato, Z.P. Luo, Polyamide 11–Carbon Nanotubes Nanocomposites: Processing Morphological, and Property Characterization, 21st International SFF Symposium – An Additive Manufacturing Conference, Austin, TX, 2010.

[18] S. Lao, J.H. Koo, A. Morgan, H. Jor, G. Wissler, L. Pilato, Z.P. Luo, Flammability Intumescent Polyamide 11 Nanocomposites, Proceedings of SAMPE, Covina, CA, 2007.

[19] S.C. Lao, C. Wu, T.J. Moon, J.H. Koo, A. Morgan, L. Pilato, G. Wissler, Flame-Retardant Polyamide 11 and 12 Nanocomposites: Thermal and Flammability Properties, Journal of Composite Materials 43 (17) (2009) 1803–1818.

[20] S.C. Lao, J.H. Koo, T.J. Moon, M. Londa, C.C. Ibeh, G.E. Wissler, L.A. Pilato, Flame-retardant Polyamide 11 Nanocomposites: Further Thermal and Flammability Studies, Journal of Fire Sciences, 29(6) (2011) 479–498.

[21] S.C. Lao, W. Yong, K. Nguyen, T.J. Moon, J.H. Koo, L. Pilato, G. Wissler, Flame-retardant Polyamide 11 and 12

Nanocomposites: Processing, Morphology, and Mechanical Properties, Journal of Composite Materials 44 (25) (2010) 2933–2951.

[22] S.C. Lao, J.H. Koo, T.J. Moon, W. Yong, C. Lam, J. Zhou, B. Haisujoto, G. Wissler, L. Pilato, Z.P. Luo, Flame Retardant Intumescent Polyamide 11 Nanocomposites–Further Study, Journal of Composite Materials 47(923) (2013) 2973–2986.

[23] H. Wu, M. Krifa, J.H. Koo, Rubber (SEBS–G–MA) Toughened Flame Retardant Polyamide 6: Microstructure, Combustion, Extension, and Izod Impact Behavior, Polymer–Plastics Technology and Engineering (just-accepted) (2017).

[24] H. Wu, J. Koo, M. Krifa, Rubber Toughening of Flame Retardant Polyamide 6 Nanocomposite Systems, Proceedings of SAMPE Dallas, TX, 2015.

[25] H. Wu, J. Koo, M. Krifa, Flame Retardant Polyamide 6 Elastomer Blends Processing and Characterization, Proceedings of SAMPE, Seattle, WA, 2014.

[26] H. Wu, M. Krifa, J.H. Koo, Flame Retardant Polyamide 6/Elastomer Blends: Processing and Characterization, Proceedings of SAMPE, Seattle, WA, 2014.

[27] ALM FR 106 Technical Data Sheet, in: L. Advanced Laser Materials (Ed.) http://alm-llc.com/Tech_Data_Sheets/FR_106.pdf, 2011.

[28] J.H. Koo, Polymer Nanocomposites: Processing, Characterization, and Applications, McGraw–Hill, New York, 2006.

[29] J.H. Koo, Fundamentals, Properties, and Applications of Polymer Nanocomposites, Cambridge University Press, Cambridge, UK, 2016.

[30] R.E. Lyon, R.N. Walters, S.I. Stoliarov, Screening flame retardants for plastics using microscale combustion calorimetry, Polymer Engineering & Science 47(10) (2007) 1501–1510.

[31] B. Johnson, E. Allcorn, M.G. Baek, J.H. Koo, Combined Effects of Montmorillonite Clay, Carbon Nanofiber, and Flammability on Mechanical and Flammability Properties of Polyamide 11 Nanocomposites, Proceedings of the SFF Symposium, Austin, TX, 2011.