

橡胶增韧阻燃剂 (FR) 聚酰胺11纳米复合材料第2部分: 多壁碳纳米管 (MWNT) 与蒙脱土纳米粘土之间的 协同作用

Hao Wu, Rogelio Ortiz, and 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: 在之前的研究中, 制备并表征了设计用于选择性激光烧结 (SLS) 的阻燃 (FR) 聚酰胺 11 (PA11) 纳米复合材料配方。SEBS-g-MA 弹性体的成功完全提高了材料的延展性。尽管非卤化 FR 添加剂和蒙脱土 (MMT) nanoclay 成功地降低了热释放容量 (HRC) 和峰值热释放速率 (pHRR), 但其特征是微尺度燃烧量热仪 (MCC)。橡胶增韧配方均未达到 UL94V0 认证, 这是许多 FR 聚合物应用的基准。作为本研究的第二部分, 我们探索了纳米粘土和多壁碳纳米管 (MWNT) 这两种纳米颗粒之间的协同作用, 以了解是否可以实现更好的阻燃性能。TEM 显微照片表明, 纳米粘土和多壁碳纳米管都达到了高度分散。可燃性结果表明, 所有配方均达到 UL94V0 等级, 与之前不含 MWNT 的配方相比, 这是一个显著的改进。炭形态表征表明, 固体碳质煤焦层被 Nanoclay 和 MWNT 增强。

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 2: Synergy Between Multi-walled Carbon Nanotube (MWNT) and MMT Nanoclay

Hao Wu, Rogelio Ortiz, and Joseph H. Koo*

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

Abstract: In the previous study, flame retardant (FR) polyamide 11 (PA11) nanocomposites formulations designed for selective laser sintering (SLS) were prepared and characterized. The SEBS-g-MA elastomer successfully improved the material's ductility. Although the nonhalogenated FR additives and montmorillonite (MMT) nanoclay successfully decreased the heat release capacity (HRC) and peak heat release rate (pHRR) as characterized by microscale combustion calorimeter (MCC). None of the rubber toughened formulations achieved UL 94 V0 rating, which is a bench mark for many FR polymer applications. As part two of this study, we explored the synergism between two nanoparticles, nanoclay and multiwalled carbon nanotubes (MWNTs), to see whether better FR properties can be achieved. TEM micrographs indicate that both nanoclay and MWNTs achieved high level of dispersion. Flammability results showed that all formulations achieved UL 94 V0 rating, which is a significant improvement from the previous formulations without MWNTs. Char morphology characterization indicated that a solid carbonaceous char layer was reinforced by nanoclay and MWNTs.

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

1 引言

选择性激光烧结 (SLS) 是一种基于粉末的增材制造技术, 由德克萨斯大学奥斯汀分校的 Carl Deckard 博士和他的顾问 Joseph J. Beaman 教授于 20 世纪 80 年代末开发。由于包括聚合物、金属和陶瓷在内的各种各样的材料都可以用来制造复杂的几何图形, SLS 在制造原型中得到了广泛的应用。但是, 只有一种高分子材料可供选择, 如尼龙和聚苯乙烯等。这是因为足够大的“烧结窗口”对 SLS 成功打印^[1]至关重要。随着增材制造应用的迅速扩展, 需要开发 SLS 现成的聚合物材料, 并具有改进的功能, 如电导率和阻燃性能。

为满足日益增长的需求, 我们探索了用双螺杆挤出法配制 FR 聚酰胺 11 的方法。通过使用市售的广告品, 可以很容易地将这一过程扩大到工业生产。先前的研究^[3]着重于配方 (包括无卤化 FR 添加剂、SEBS-g MA 弹性体和 MMT 纳米粘土)。尽管在聚酰胺 6 (PA6) 中获得了良好的阻燃性能, 但可燃性数据显示, 它们不足以获得令人满意的可燃性。大量研究表明, 碳纳米管 (MWNTs) 可以提高材料的 thermal 稳定性^[5-7]和 FR 性能, 并且与纳米粘土之间的协同作用^[8, 9]。Johnson 等人^[10]对 FR PA11 配方进行了研究, 通过使用 FR 添加剂和添加两种纳米颗粒, 纳米粘土和碳纳米纤维 (CNFs), 他们成功地达到了 UL 94 V0 评级。虽然配方达到了 V0 等级标准, 但断裂拉伸伸长率较低, 约为 4%。由于多壁碳纳米管比碳纳米管有更大的展弦比, 我们用多壁碳纳米管取代了碳纳米管, 以获得更好的阻燃性能和机械性能。

因此, 在研究的第二部分, 我们研究了 FR、弹性体、纳米粘土和多壁碳纳米管对力学和可燃性的综合影响。本研究的目的是探讨纳米粘土与多壁碳纳米管之间潜在的协同作用对阻燃性能的影响。与之前的研究一样, FR PA11 配方的制备采用双螺杆挤压。对热稳定性、可燃性、力学和形态结构分析进行了表征和讨论。

2 实验

2.1 材料

基于之前的研究^[3], 选择以下材料作为 PA11 聚合物纳米复合材料的候选配方, 提高了断裂伸长率和可燃性。

为了进行比较, 本研究使用了来自 Ad®® 先进激光材料 (ALM) 的市售 FR 聚酰胺 11。本文使用的所有数据均来自该公司公布的数据表。在 ALM 的 FR PA11^[11]中使用了含溴的卤化 FR。

2.1.1 聚合物树脂

本研究中使用的基础聚合物是 Arkema 公司生产的 Rilsanr PCG LV 聚酰胺 11。技术聚 (Lacq, 法国)。PA11 是一种 100% 可再生来源的高性能聚合物, 具有良好的耐磨性、裂纹扩展性、耐热性、延展性和易于加工。薄膜的熔化温度为 189℃。

SEBS-g-MA 共聚物 Kraton FG1901 G (标记为“K”) 由 Kraton Polymers Inc. (Houston, TX, USA) 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 纳米颗粒

本研究使用了两种类型的纳米颗粒: Cloisiter 30B 纳米粘土 (NC) 和 Baytubes C70 P 多壁碳纳米管 (mwnt)。在聚合物基体中加入这两种纳米粒子将在纳米尺度上增强材料, 并提高尺寸稳定性和力学性能。Koo^[12]很好地记录了热固化和热塑性纳米改性。为了通过在聚合物基体中添加纳米颗粒来实现潜在的改善, 纳米颗粒通常需要单一形态的分散, 这可以通过优化加工来实现。

Cloisiter 30B 是一种天然蒙脱土, 经季铵盐 mt2ethh 改性 (图 1)^[13]。研究表明, 具有单一长烷基尾的表面活性剂对粘土板^[14]的剥落效果最好。回水常被用作塑料的添加剂, 以改善塑料的各种物理性能, 如热偏转温度, 线性热膨胀系数, 并形成屏障。Baytubes C70 P 由拜耳材料科学公司提供。这种纳米材料改进了可有可无性, 这使它们非常适合于机械敏感聚合物。

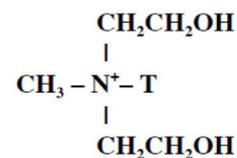


图 1 Cloisiter 30B 表面活性剂的结构

2.1.3 阻燃添加剂

本研究使用的 FR 添加剂是瑞士科莱恩国际有限公司提供的 Exolit OP1312。Exolit OP1312 是一种基于有机磷化铝的非卤代阻燃添加剂。它的阻燃机制是通过膨胀, 通过膨胀形成一个保护性的磷酸铝屏障来阻挡燃烧燃料的热量和氧气。三聚氰胺磷酸盐的分解产物, 包括氨和二氧化碳, 不仅稀释了燃料, 而且有助于形成泡沫焦结构, 作为有效的隔热屏障。

2.2 加工和标本制备

共 7 种配方采用双螺杆挤出, 不同负载 (wt.%) 的 FR, 弹性体, 纳米粘土和 MWNT 如表 1 所示。采用 Thermo Scientific Pro 11 平行双螺杆挤出机进行复合冲击。

表1 FR PA11 纳米复合材料配方矩阵

Sample ID	Formulation	PA11 (wt.%)	Fire-Retardant (wt.%)	Kraton (wt.%)	Nanoclay (wt.%)	MWNTs (wt.%)
0	PA11	100	-	-	-	-
1	15FR_10K_2.5NC_2.5MWNT	70	15	10	2.5	2.5
2	15FR_15K_2.5NC_2.5MWNT	65	15	15	2.5	2.5
3	15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT	60	15	20	2.5	2.5
4	15FR_10K_3.5NC_3.5MWNT	68	15	10	3.5	3.5
5	15FR_15K_3.5NC_3.5MWNT	63	15	15	3.5	3.5
6	15FR_20K_3.5NC_3.5MWNT	58	15	20	3.5	3.5

PA11 处理之前以 80℃ 的速度被烘干 24 小时。FR 添加剂、弹性体、纳米粘土和 MWNT 被使用。为了保证均匀的分散，每个配方在熔融复合前通过物理搅拌混合预混合。将挤压出来的制剂制成小丸，风冷，然后在 80℃ 下干燥 24 小时，然后再注射成型。表 2 显示了本研究中每一组的加工条件，其中包括材料的进给速度、双螺杆速度、双螺杆不同部分之间的温度、三个不同位置的 mini-jet 温度和模具温度。

表2 FR PA11 纳米复合材料的加工条件

Processing Conditions			
Feeding rate(gm/h)	200		
Screw speed (rpm)	150		
Twin screw temperature (°C)	210		
Mini-jector temperature (°C)	Rear: 190	Middle: 215	Front: 218
Mold temperature (°C)	90		

2.3 描述

2.3.1 热稳定性

热稳定性是指聚合物对仅由热引起的永久性能变化的抵抗能力。热重分析 (TGA) 通常用于评估聚合物的热稳定性，即分解温度。每种聚合物共混物的热分解由岛津科学仪器公司的 TGA-50 测定，该仪器测量了氮环境下样品的质量与温度的关系。在氮环境中，以 10℃ / 分钟的加热速度，将这些样品从室温薄膜薄膜加热到 1000℃。氮气流量为 20ml/min。对每种配方进行单次 TGA 测试，并用于确定在 10% 和 50% 质量损失 ($T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分别) 下的分解温度。

2.3.2 可燃性

(1) 微尺度燃烧量热 (MCC)

使用微型燃烧量热计 (MCC2, Govmark, Inc.) 根据 ASTM D7309-2007 测量热燃烧支柱。薄膜的燃烧温度维持在 900℃ 不变，而裂解的加热速度为 1℃ / 秒。用耗氧率计算放热量^[16]。峰值热释放率 (pHRR) 和热释放容量 (HRC) 的数值是由 Daetek 公司的 MCC 仪器附带的分析软件得出的。HRC 的计算方法是将 pHRR 除以实际加热速率。每个样本检测 3 次，计算标准差。

(2) UL 94

UL 94 是塑料材料可燃性的标准、小规模火焰测

试，这决定了材料在样品被点燃后是会自动熄灭还是会扩散火焰。这种测试是塑料作为设备或器具部件的可接受性的初步指标。有 V2、V1 和 V0 三种评级，其中 V0 是最好的 UL 94 评级。这些评级表明材料是否在垂直位置进行测试，它自熄灭所需的时间，以及测试样品是否滴下燃烧的颗粒，点燃了样品下方的棉花指示器。在这项研究中，尽管我们的实验室没有获得 UL 94 测试的官方认证，但我们仍然遵循了 UL 94 测试要求和程序。因此，研究结果仅作为筛选工具。在测试之前，这些材料在 25℃ 和相对湿度 50% 的条件下被调节 48 小时。共 5 个 1.27 cm x 12.7 cm (1/2" x 5") 的样品被测试为每种混合物。

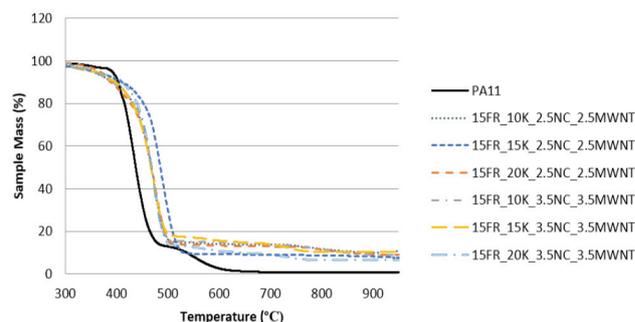


图2 PA11/FR/K/NC/MWNT 共混物降解曲线 (TGA, 扫描速率 10℃ / min (N2 中))

2.3.3 拉伸测试

基于 UL 94 和 MCC 结果，选择两种配方进行拉伸试验。拉伸试验用型号为 5966 的 Instron 拉力试验机进行。十字头速度为 5mm/min，手柄之间的距离为 115mm。在测试之前，让这些样品在 25℃ 和 50% 的相对湿度下浸泡 48 小时。对每种配方进行 5 次成形试验，计算拉伸性能的平均值和标准差 (SD)。

2.3.4 形态学显微结构分析

(1) 透射电子显微镜 (TEM)

用透射电镜观察添加剂的分散性。选用配方 115FR_10K_2.5NC_2.5MWNT 进行 TEM。在 70nm 范围内用莱卡超显微切片仪和金刚石刀获得超薄的挤出丝样品。然后将切片放置在 400 目铜网格上。然后将栅格放入一台加速电压为 80 kV 的 FEI Tecnai 透射电镜中进行成像。

(2) 扫描电镜 (SEM)

由于所有配方都含有相似的添加剂，且添加剂浓度不同，因此对阻燃性能最好的配方进行了分析，以了解其形貌和焦的形成机理。利用 FEI Quanta 650 ESEM 对拉伸后试样的断面表面进行分析，以更好地了解添加剂对

纳米复合材料的结构和性能的影响。同样，对测试后的UL 94 试样进行了另一项微观结构分析，以更好地理解焦层的保护机制。为了尽量减少电荷，所有样品在扫描电镜分析之前都溅射镀上 Au/Pd。

3 结果与讨论

3.1 热稳定性

图2的TGA实验结果表明，所有配方的起始降解温度都略低于PA11。这是由于FR添加剂^[17]的机制性质。除15FR_15K_2.5NC_2.5MWNT外，所有用于改性的纳米复合材料都具有相同的降解曲线，如图2所示。事实上，本研究中纳米复合材料样品的质量损失曲线与本研究第1部分中报道的质量损失曲线非常相似，在第1部分中，配方^[3]中不包括碳纳米管。这表明多壁碳纳米管对整体配方的热稳定性没有显著影响。以往的研究表明，弹性体对共混物的热降解行为几乎没有影响，而FR和纳米粘土的加入可以有效提高共混物的分解温度。

10%和50%质量损失、 $T_{10\%}$ 和 $T_{50\%}$ 分解温度分别列于表3。所有的纳米复合配方都比PA11产生更高的焦渣。任何配方的 $T_{10\%}$ 都没有明显的趋势。只有在410 °C 和411 °C 时，15FR_15K_2.5NC_2.5MWNT和15FR_20K_3.5NC_3.5MWNT有更高的 $T_{10\%}$ 。这种初始分解温度的下降是由PA11基体与聚磷酸盐和阻燃添加剂中的磷酸盐之间的强烈相互作用引起的。根据Braun 等人^[15]，磷酸是一个强路易斯碱，酰胺基中的 α -碳是一个路易斯酸。因此，这些组合在聚酰胺的分解上产生催化作用。除公式15FR_15K_2.5NC_2.5MWNT更高外，所有纳米复合材料结构的 $T_{50\%}$ 在468°C上大致相同。在将材料加热到1000°C后，纯PA11只剩下不到1%的石墨渣，而所有其他配方的石墨渣则显著增加，最低为6.7%，最高为11.3%。纳米粘土、MWNT或弹性体的浓度与焦渣之间的相关性没有明显的趋势。

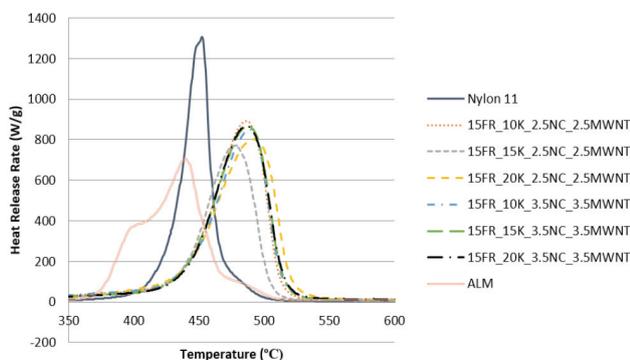


图3 PA11/FR/K/NC/MWNT 共混体系的放热速率

表3 PA11/FR/K/NC/MWNT 共混物的分解温度

	$T_{10\%}$ (°C)	$T_{50\%}$ (°C)	Residue Mass at 1000°C (%)
PA11	403	438	0.9
15FR_10K_2.5NC_2.5MWNT	396	467	11.3
15FR_15K_2.5NC_2.5MWNT	410	485	7.4
15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT	389	468	9.2
15FR_10K_3.5NC_3.5MWNT	391	468	9.0
15FR_15K_3.5NC_3.5MWNT	397	467	10.1
15FR_20K_3.5NC_3.5MWNT	411	468	6.7

3.2 可燃性

3.2.1 MCC

所有配方的放热行为和市场上可用的ALM FR PA11粉末如图3所示。热释放曲线表明，整齐的PA11、FR纳米复合配方和ALM FR PA11具有非常不同的热释放模式。虽然ALM FR PA11的pHRR值最低，但与整齐的PA11相比，它显著降低了固相降解温度。ALM FR PA11有两个发热峰，一个略低400°C，可归咎于卤化FR添加剂，另一个在400°C至450°C之间。所有其他配方都只有一个放热峰。整洁的PA11在约450°C时的pHRR值超过1200 w /g，而所有纳米复合材料配方在约480°C时的较高温度下的pHRR值显著降低。值得注意的是，这一观察结果与前一节中讨论的TGA结果一致。在FR PA11纳米复合材料配方中，15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT和15FR_15K_2.5NC_2.5MWNT的HRC和pHRR分别最低。

表4 PA11/FR/K/NC/MWNT 共混物的MCC结果总结

Formulation	Heat Release Capacity (J/g-K)	SD	Peak HRR (W/g)	SD	Peak HRR Temperature (°C)	SD	Total Heat Release (W/g)	SD
PA11	1112	50	1277	46	450	2	34.3	0.4
15FR_10K_2.5NC_2.5MWNT	648	11	896	20	485	1	32.9	0.1
15FR_15K_2.5NC_2.5MWNT	688	15	758	19	480	3	34.2	0.8
15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT	576	16	795	20	493	1	33.5	0.9
15FR_10K_3.5NC_3.5MWNT	625	36	863	48	487	3	32.8	0.9
15FR_15K_3.5NC_3.5MWNT	619	46	856	65	489	3	33.3	0.8
15FR_20K_3.5NC_3.5MWNT	632	30	866	39	488	1	33.2	1.2
ALM	-	-	630	57	423	1	30.9	0.1

Heat Release Capacity vs Elastomer Concentration

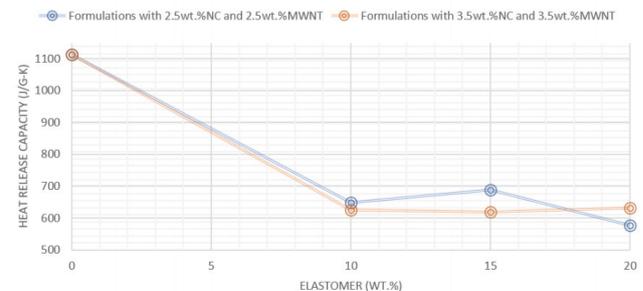


图4 HRC与弹性体浓度的相互作用图

表4总结了MCC结果中的几个关键参数。从峰值HRR计算，热释放能力（HRC）是反映材料可燃性的一

种内在特性；它与样品大小和加热速率无关。由于HRC只能从单步分解方式^[16]的材料中计算，因此在表4中，ALM功率的HRC值为空。15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT在所有配方中HRC最低。值得注意的是，所有纳米复合材料配方对提高峰值HRR温度都有明显的作用，这意味着燃烧时间将被推迟。与本研究第1部分的结果相比，在相同FR负载（15% wt.%）下，纳米复合配方离子的HRC值是相似的^[3]。这表明用多壁碳纳米管部分取代纳米粘土对PA11共混体系的放热行为没有显著影响。

图4显示了纳米颗粒浓度对HRC的影响。随着弹性体浓度从10 wt.%增加到20 wt.%，含有2.5 wt.%纳米粘土和MWNT的配方的HRC在弹性体加载量为15 wt.%时开始增加，然后在20 wt.%时相对明显下降。第二组配方含有3.5 wt.%的纳米粘土和多壁碳纳米管，无论弹性体浓度如何，HRC都保持稳定。总体而言，MCC结果表明，所有FR纳米复合材料配方都能有效降低材料的可燃性，但纳米颗粒、弹性体浓度与可燃性之间没有明显的相关性。

表5 PA11/FR/K/NC/MWNT 共混物的 UL 94 结果

Formulation	Average 1st burn flaming combustion duration (s)	Averaged 2nd burn flaming combustion duration (s)	Flaming Drip	UL 94 Rating
PA11	4	-	Yes	V2
15FR_10K_2.5NC_2.5MWNT	2	3	No	V0
15FR_15K_2.5NC_2.5MWNT	2	2	No	V0
15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT	3	1	No	V0
15FR_10K_3.5NC_3.5MWNT	3	1	No	V0
15FR_15K_3.5NC_3.5MWNT	2	1	No	V0
15FR_20K_3.5NC_3.5MWNT	2	2	No	V0

3.2.2 UL 94

表5总结了所有FR纳米复合PA11配方的UL 94测试结果。所有配方都通过了V0等级，这意味着它们都表现出不滴漏和自熄特性。图5显示了测试后的样本。由于添加了膨胀的FR添加剂，所有样品的尖端都有轻微的膨胀。与MCC的结果类似，弹性体、纳米粘土和多壁碳纳米管浓度的差异在UL 94测试中似乎影响微不足道。图5



图5 UL 94 样品

从左至右：15FR_10K_2.5NC_2.5MWNT、5FR_15K_2.5NC_2.5MWNT、15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT、15FR_10K_3.5NC_3.5MWNT、15fr_15k_3.5 nc_3.5 mwnt、15fr_20k_2.5 nc_3.5 mwnt

所示的测试后试样看起来没有区别，所有纳米复合配方的燃烧持续时间也非常接近。与本研究第1部分中未使用多壁碳纳米管的FR PA11样品相比，纳米粘土和多壁碳纳米管之间可能在提高PA11的阻燃性能方面存在协同效应。因为用多壁碳纳米管替换纳米粘土不会改变分解和放热行为，因此认为这种协同效应来自于烧焦表面形成的更好的屏障效应。

3.2.3 机械性能

基于MCC结果，对15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT和15FR_15K_3.5NC_3.5MWNT两种配方进行了拉伸试验。在本研究的所有配方中，这两种配方的放热能力最低。表6总结了室温力学性能。从我们之前的研究可知，FR和纳米粘土对力学性能的主要影响在于断裂伸长率，断裂伸长率通常下降90%以上^[3]。与纯PA11相比，两种配方的抗拉强度均有所下降。PA11的抗拉强度为49 MPa，两种配方的抗拉强度均为33 MPa。在我们之前的研究中观察到类似的趋势，拉伸强度随着阻燃剂、弹性体和纳米颗粒的添加而下降。然而，纳米粘土和多壁碳纳米管的加入都提高了两种配方的模量。虽然断裂伸长率从164%下降到17%和30%，但这些值明显高于Johnson等人在^[10]中报告的4%。根据该公司的数据表，ALM材料的抗拉强度和断裂伸长率高于FR PA11纳米复合材料配方，但模量较低。在做出SLS样品后，应该对ALM的配方和我们的配方进行更适当的比较。

表6 PA11/FR/K/NC/MWNT 共混物的张力测试结果摘要

Formulation	Tensile Strength (MPa)	SD	Modulus (MPa)	SD	Elongation at Break (%)	SD
PA11	49	3	1,380	41	164	74
15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT	33	1.2	1,460	33.5	30	1.7
15FR_15K_3.5NC_3.5MWNT	33	0.9	1,716	18.2	17	3.3
ALM	46	-	1,345	-	38	-

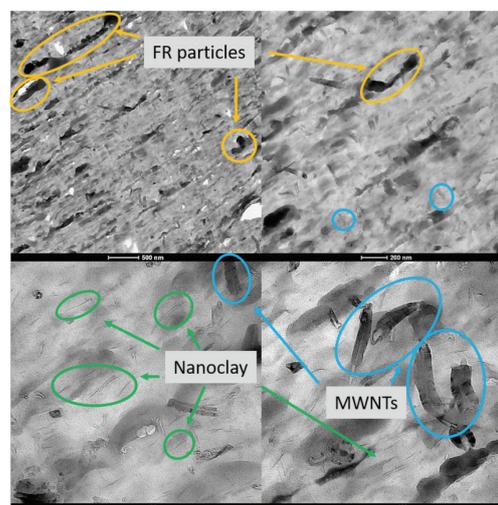


图6 配方1的TEM，其中含有15%的阻燃剂，10%的弹性体，2.5%的纳米粘土和2.5%的碳纳米管

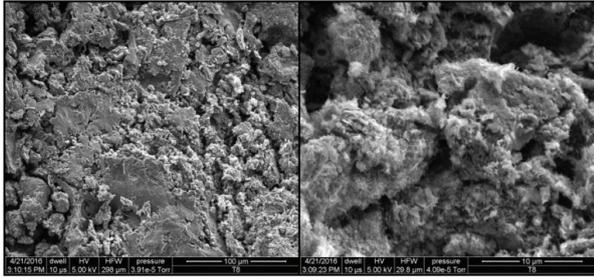


图7 配方 15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT 的 UL 94 后测试 SEM 图像

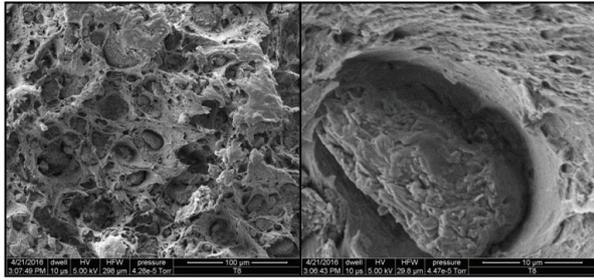


图8 配方 15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT 的拉伸测试后 SEM 图像

3.4 形态学显微结构分析

3.4.1 TEM

为了检查纳米粒子的分散情况，图6显示了含有碳纳米管和纳米粘土的代表性配方的TEM显微图。在较低的放大倍率下，可以识别出较大的FR颗粒，纳米粘土和多壁碳纳米管均匀分布在样品中。高倍率图像清楚地显示多壁碳纳米管是单独分离的，大部分纳米粘土已经脱落。这表明纳米颗粒与PA11基体具有良好的相容性，双螺杆挤压工艺实现了添加剂的良好分散。

3.4.2 炭形态

在完成UL 94和拉伸试验后，选择力学性能和可燃性总体最佳的配方15FR_20K_2.5NC_2.5MWNT，并拍摄截面扫描电镜图像。ul 94后和张力的代表性图像分别显示在图7和图8中。图7显示了ul 94后的测试SEM图像。与我们之前的研究^[3]相似，FR焦层通过膨胀和再辐射起到热屏蔽作用，保护聚合物基体。焦炭层由固体焦炭组成，周围环绕着可能来自纳米粘土和多壁碳纳米管的小颗粒。这可能归因于FR、NC和MWNT之间的协同作用。从图8所示的断裂面可以看出，所有FR颗粒都均匀分布在PA11基体中。试件横截面上大量的空洞解释了断裂时强度和伸长率的下降。

4 结论

总之，通过双螺杆挤出法制备了弹性体增韧FR PA11纳米复合材料配方，该配方的弹性体和纳米粘土/

MWNT浓度不同。进行了热、可燃性、力学性能和形态微观结构分析。纳米粘土和多壁碳纳米管均具有良好的分散性。添加FR、纳米粘土和MWNT提高了材料的热稳定性和阻燃性能。利用纳米粘土和多壁碳纳米管之间的协同作用，所有FR纳米复合配方都达到了UL 94 V0评级。燃烧后在表面形成由FR、纳米粘土和多壁碳纳米管组成的固体焦层。由于阻燃剂与PA11基体之间的界面结合不良，纳米复合材料FR PA11的抗拉强度低于整齐聚合物，但FR和纳米粘土/MWNT显著提高了材料的模量。据报道断裂伸长率高达30%。在本研究中，FR PA11配方在所有表征中均未发现显著差异。需要进一步研究添加的成分之间的关系以及所选配方的SLS过程。

参考文献：

- [1] S. C. Lao, J. H. Koo, T. J. Moon, M. Londa, C. C. Ibeh, G. E. Wissler and L. A. Pilato, "Flame-retardant Polyamide 11 Nanocomposites: Further Thermal and Flammability Studies," *Journal of Fire Sciences*, 2011.
- [2] M. Schmid, A. Amado and K. Wegener., "Polymer powders for selective laser sintering (SLS)," in *AIP Conference proceedings*. Vol. 1664. No. 1. AIP Publishing., 2015.
- [3] H. Wu, R. Ortiz and J. H. Koo, "Rubber toughened flame retardant (FR) polyamide 11 nanocomposites Part 1: the effect of SEBS-gMA elastomer and nanoclay," *Flame Retardancy and Thermal Stability of Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 25-38, 2017.
- [4] H. Wu, R. Ortiz and J. H. Koo, "Self-Extinguishing and Non-Drip Flame Retardant Polyamide 6 Nanocomposite: Mechanical, Thermal, and Combustion Behavior," *Flame Retardancy and Thermal Stability of Materials*, vol. 1, no. 1, pp. 1-13, 2018.
- [5] S. Ping' an, L. Xu, Z. Guo, Y. Zhang and F. Zhengping, "Flameretardant-wrapped carbon nanotubes for simultaneously improving the flame retardancy and mechanical properties of polypropylene," *Journal of Materials Chemistry*, vol. 18, no. 42, pp. 5083-5091, 2008.
- [6] G. Beyer, "Short communication: Carbon nanotubes as flame retardants for polymers," *Fire and Materials*, vol. 26, no. 6, pp. 291-293, 2002.
- [7] H.-Y. Ma, L.-F. Tong, Z.-B. Xu and Z.-P. Fang, "Functionalizing Carbon Nanotubes by Grafting on Intumescent Flame Retardant: Nanocomposite Synthesis, Morphology, Rheology, and Flammability," *Advanced Functional Materials*,

vol. 18, no. 3, pp. 414–421, 2008.

[8] N. A. Isitman and C. Kaynak, "Nanoclay and carbon nanotubes as potential synergists of an organophosphorus flame-retardant in poly(methyl methacrylate)," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 95, no. 9, pp. 1523–1532, 2010.

[9] G. Beyer, "Filler blend of carbon nanotubes and organoclays with improved char as a new flame retardant system for polymers and cable applications," *Fire and Materials*, vol. 29, no. 2, pp. 61–69, 2005.

[10] B. Johnson, E. Allcorn, M. G. Beak and J. H. Koo, "Combined Effects of Montmorillonite Clay, Carbon Nanofiber, and Flammability on Mechanical and Flammability Properties of Polyamide 11 Nanocomposites," in *SFF Symposium*, Austin, TX, 2011.

[11] Advanced Laser Materials, "<http://www.alm-llc.com>," 22 2009. [Online]. Available: http://www.alm-llc.com/MSDS/MSDS_FR-106.pdf. [Accessed 27 10 2017].

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

[13] SOUTHERN CLAY PRODUCTS, "Cloisiter 30B Typical Physical Properties Bulletin," Gonzales, TX.

[14] D. R. Paul and L. M. Robeson, "Polymer nanotechnology: Nanocomposites,"

Polymer, vol. 49, no. 15, pp. 3187–3204, 2008.

[15] U. Braun, S. Bernhard, F. M. A. and C. Jäger, "Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 8, pp. 1528–1545, 2007.

[16] R. E. Lyon, R. Walters and S. Stolarov, "Screening Flame Retardants for Plastics Using Microscale Combustion Calorimetry," *Polymer Engineering & Science*, vol. 47, no. 10, pp. 1501–1510, 2007.

[17] U. Braun, B. Schartel, M. A. Fichera and C. Jäger, "Flame retardancy mechanisms of aluminium phosphinate in combination with melamine polyphosphate and zinc borate in glass-fibre reinforced polyamide 6,6," *Polymer Degradation and Stability*, vol. 92, no. 8, pp. 1528–1545, 2007.

[18] A. Hao, I. Wong, H. Wu, B. Lisco, B. Ong, A. Sallean, S. Bulter, M. Londa and J. H. Koo, "Mechanical, thermal, and flame-retardant performance of polyamide 11 - hallosite nanotube nanocomposites," *Journal of Materials Science*, vol. 50, no. 1, pp. 157–167, 2015.