

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.04.004

阻燃热塑性聚酯弹性体复合材料制备及性能

郭正波,夏利平,何正宏,黄安民

(株洲时代新材料科技股份有限公司,湖南株洲 412007)

摘要:以二乙基亚膦酸铝盐 (AlPi) 和三聚氰胺氰脲酸盐 (MCA) 为阻燃剂,添加到热塑性聚酯弹性体 (TPEE) 中,采用挤出造粒方法制备出高性价比的阻燃 TPEE 复合材料。首先采用热失重分析仪研究了两种阻燃剂的热稳定性,进一步采用热失重分析、极限氧指数测试、垂直燃烧测试、力学性能测试以及扫描电子显微镜等对阻燃 TPEE 材料的热稳定性、阻燃性能、燃烧性能、力学性能以及复合材料的微观形貌进行了研究。结果表明,在相同阻燃剂用量下,添加 AlPi 的阻燃复合材料的阻燃效果、力学性能均优于添加 MCA 的阻燃复合材料,采用 AlPi 与 MCA 复配使用制备的阻燃 TPEE 复合材料的阻燃效果、力学性能介于二者之间,当 TPEE、AlPi 和 MCA 用量分别为 83%,10% 和 5% 时,阻燃复合材料的拉伸强度为 24.19 MPa,断裂伸长率为 515%,极限氧指数为 30%,垂直燃烧测试达到 V-0 级。AlPi 与 MCA 复配使用可提升阻燃 TPEE 材料的成炭性能和高温热稳定性。

关键词:热塑性聚酯弹性体;二乙基亚膦酸铝盐;三聚氰胺氰脲酸盐;阻燃

中图分类号:TQ323.4 **文献标识码:**A **文章编号:**1001-3539(2020)04-0020-05

Preparation and Properties of Flame Retardant Thermoplastic Polyester Elastomer Composites

Guo Zhengbo, Xia Liping, He Zhenghong, Huang Anmin

(Zhuzhou Times New Material Technology Co., Ltd., Zhuzhou 412007, China)

Abstract : Aluminum tris-(diethylphosphinate) (AlPi) and melamine cyanurate (MCA) were used with thermoplastic polyester elastomer (TPEE) to prepare the cost-effective flame retardant TPEE composite by extrusion granulation method. The thermal stability of the two flame retardants were studied by thermogravimetric (TG) analysis, then the thermal stability, flame retardant performance, mechanical properties and morphology of flame retardant TPEE were investigated by TG analysis, limiting oxygen index (LOI) test, vertical burning test, mechanical performance measurements and scanning electron microscopy. The results indicate that at the same dosage of flame retardants, the mechanical properties and flame retardancy of composite with AlPi are better than those of composite with MCA, and the properties of composite with the combination of AlPi and MCA are between the two flame retardants. When the dosage of TPEE, AlPi and MCA are 83%,10% and 5% respectively, the composite can possess the tensile strength of 24.19 MPa and elongation at break of 515%, meanwhile, possess LOI of 30% and reach V-0 flame retardant level. The combination of AlPi and MCA can enhance char-forming and high temperature thermal stability of the flame retardant TPEE.

Keywords : thermoplastic polyester elastomer ; aluminum tris-(diethylphosphinate) ; melamine cyanurate ; flame retardancy

热塑性聚酯弹性体 (TPEE) 是一种含有聚酯硬段和聚醚软段的高分子材料,既有橡胶的物理性能又有塑料良好的加工性能^[1-2],硬段(结晶相)使其具有优良的强度和较好的耐高温性、耐油性、耐冲击性能,软段(非晶相)使其具有良好的回弹性、韧性和抗挠曲疲劳性能,其独特的分子结构呈现的性能特点使其广泛应用于汽车、光纤电缆、铁路、电子电

器等诸多行业^[3-6]。然而 TPEE 极容易燃烧,其极限氧指数 (LOI) 仅在 19% 左右,且在燃烧时会产生滴落,在发生火灾时,滴落会带来火焰的蔓延或者烫伤等危险,严重制约了 TPEE 及其制品在相关领域的应用,因此,研究并提高 TPEE 的阻燃性能具有重要的现实意义^[7-8]。

传统阻燃剂主要为含卤材料,阻燃效果较好,

通讯作者:郭正波,工程师,主要研究方向为高分子材料改性与应用 E-mail : gzb561@163.com

收稿日期:2020-02-28

引用格式:郭正波,夏利平,何正宏,等. 阻燃热塑性聚酯弹性体复合材料制备及性能[J]. 工程塑料应用,2020,48(4):20-24,36.

Guo Zhengbo, Xia Liping, He Zhenghong, et al. Preparation and properties of flame-retardant thermoplastic polyester elastomer composites[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 20-24, 36.

但在燃烧时容易造成环境污染并会释放出致癌物。2002 年欧盟就颁布 WEEE 与 RoHS 指令,明确限制了卤素阻燃剂的应用^[9]。二乙基亚磷酸铝盐 (AlPi) 具有磷含量高、化学性能稳定、阻燃效果好等优点,最近几年已应用于环氧树脂、聚酯、聚氨酯、尼龙等高分子材料中^[10-13],但其售价较高,导致其阻燃性价比相对较低。陶国良等^[14]采用 AlPi 与三聚氰胺次磷酸盐 (MPP) 复配使用制备出 LOI 为 31%、UL94 阻燃级别为 V-0 的阻燃聚对苯二甲酸丁二酯 (PBT) 材料,复合材料燃烧后表面形成多孔连续的炭层,取得优良的阻燃效果。郭永萍等^[15]添加 10% 的 AlPi 和 5% 的聚丙烯酸五溴卞酯 (PPBBA) 制备出阻燃聚对苯二甲酸乙二酯 (PET) 材料,研究发现 AlPi 与 PPBBA 有一定的协同作用,复配阻燃体系有利于成炭,阻燃效果较好。三聚氰胺氰脲酸盐 (MCA) 是一种氮系无卤阻燃剂,具有绿色环保,价格低廉,低烟低毒等优点,但其阻燃机理单一,主要通过降解释放不燃性气体,稀释可燃性气体浓度来抑制燃烧,阻燃效率低,添加量太多会降低材料的拉伸强度、冲击强度和熔体流动速率 (MFR)^[16]。MCA 和含磷阻燃剂具有氮磷协同作用,促进聚酯材料成炭,提高聚酯材料的阻燃性能和抗熔滴性能^[17]。赵玥等^[18]采用次磷酸铝 (AHP) 和 MCA 复配对热塑性聚氨酯进行阻燃改性,当阻燃剂添加量为 11% 时,阻燃热塑性聚氨酯材料可以达到 UL94 V-0 级,LOI 达到 25.2%。

笔者采用 AlPi 与 MCA 复配体系对 TPEE 进行阻燃改性,使用挤出造粒方法制备出阻燃 TPEE 复合材料,对其阻燃性能、热降解行为、力学性能进行研究,以期制备出性价比高,阻燃效果好等综合性能优异的阻燃 TPEE 复合材料,满足产业化生产需求。

1 实验部分

1.1 主要原料

TPEE: BT1055, 韩国 LG 化学公司;

MCA: 工业级, 山东寿光卫东化工有限公司;

AlPi: OP1240, 瑞士科莱恩公司;

抗氧剂: 1010, 瑞士汽巴公司;

黑色母粒: 2718, 卡博特化工有限公司。

1.2 主要设备及仪器

双螺杆挤出机: SHJ-35 型, 南京富亚橡塑机械制造有限公司;

注塑机: 东华-90T 型, 大同机械销售有限公司;

微机控制电子拉力试验机: CMT2103 型, 深圳市三思材料检测有限公司;

水平-垂直燃烧仪: CZF-4 型, 南京上元分析仪器有限公司;

氧指数测定仪: JF-5 型, 南京市江宁区分析仪器厂;

热失重 (TG) 分析仪: TGA/DSC/1100SF 标准型, 梅特勒-托利多 (香港) 有限公司;

扫描电子显微镜 (SEM): EVO18 型, 卡尔·蔡司股份公司。

1.3 样品制备

将 TPEE 于 110℃ 下干燥 3 h, 然后按照表 1 的配方进行称量, 然后混合均匀, 将均混好的材料从双螺杆挤出机的加料口加入, 挤出造粒, 主喂料速度调控至下料 300 g/min, 主机转速为 350 r/min, 挤出机机筒温度设置 200~220℃。所得粒料在 110℃ 下烘干处理 2 h 后, 用注塑机制样, 注塑温度为 240~250℃, 注塑压力为 50~60 MPa。所得样条在温度 (23±2)℃、相对湿度 (50±5)% 环境中放置 24 h, 然后进行性能测试。

表 1 阻燃 TPEE 复合材料配方

样品编号	TPEE 含量	AlPi 含量	MCA 含量	抗氧剂 + 黑色母粒含量
1 [#]	98	/	/	2
2 [#]	83	/	15	2
3 [#]	83	10	5	2
4 [#]	83	15	/	2

1.4 性能测试与结构表征

TG 分析: 将 7~11 mg 样品置于 Al₂O₃ 坩埚中加热, 在氮气氛围下以 10℃/min 的加热速率从 40℃ 升温至 750℃, 记录 TG 曲线, 进行 TG 分析。将样品失重 5% 时对应的温度定义为初始分解温度 ($T_{5\%}$), 出现最大热失重速率时对应的温度定义为 T_{max} ;

LOI 按照 GB/T 2406-2009 测试, 试样尺寸 80 mm×10 mm×4 mm;

垂直燃烧按照 GB/T 2408-2008 测试, 试样尺寸 130 mm×13 mm×3.2 mm;

拉伸性能按照 GB/T 528-2009 测试, 1 型哑铃形样条, 拉伸速率 500 mm/min;

复合材料微观形貌测试: 将试样尺寸为 80 mm×10 mm×4 mm 的样条在液氮中脆断, 取平整的断面喷金后作测试样品, 使用 SEM 观察阻燃剂在 TPEE 中的分散情况。

2 结果与讨论

2.1 阻燃剂的 TG 分析

阻燃剂的热分解行为直接影响到复合材料的

阻燃性能,图1给出了 AlPi 和 MCA 在氮气氛围下的 TG 曲线和微商热重 (DTG) 曲线,相应的 TG 数据列于表 2。

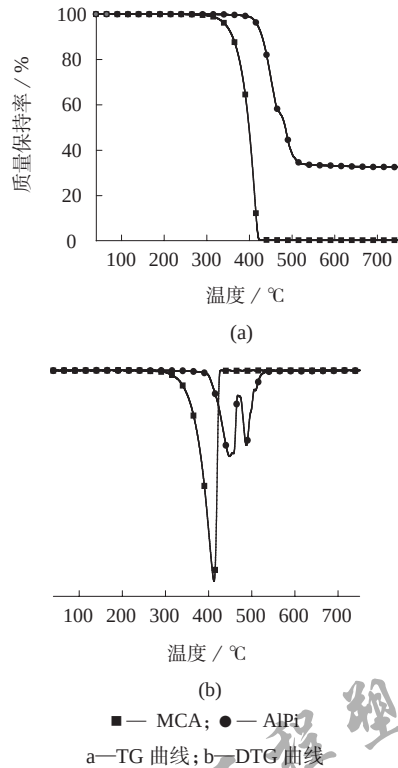


图1 AlPi 和 MCA 的 TG 和 DTG 曲线

表 2 MCA 和 AlPi 的 TG 数据

阻燃剂	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{max}2}/^{\circ}\text{C}$	750°C时的残炭率/%
AlPi	419	448	488	32.58
MCA	345	411		0.35

由图1和表2可以看出, AlPi 呈现两步分解,第一次的最大热失重温度为 448°C,分解时生成次磷酸,在 488°C 时次磷酸继续分解生成磷酸盐、焦磷酸盐和磷酸盐等物质^[19-20],其 750°C 时的残炭率为 32.58%; MCA 呈现一步分解,最大热失重温度为 411°C,其 750°C 时的残炭率为 0.35%,主要是由于 MCA 分解生成不燃性气体,不燃性气体可以有效降低可燃物周围氧气的浓度,同时其在降解过程可以吸收一部分热量,降低燃烧区域的温度,从而达到气相阻燃的目的。

2.2 阻燃 TPEE 复合材料的阻燃性能

阻燃 TPEE 复合材料的阻燃性能如表 3 所示。

表 3 阻燃 TPEE 复合材料的阻燃性能

样品编号	LOI/%	垂直燃烧等级	滴落情况
1 [#]	19	NR	严重
2 [#]	26	V-2	较严重
3 [#]	30	V-0	无
4 [#]	38	V-0	无

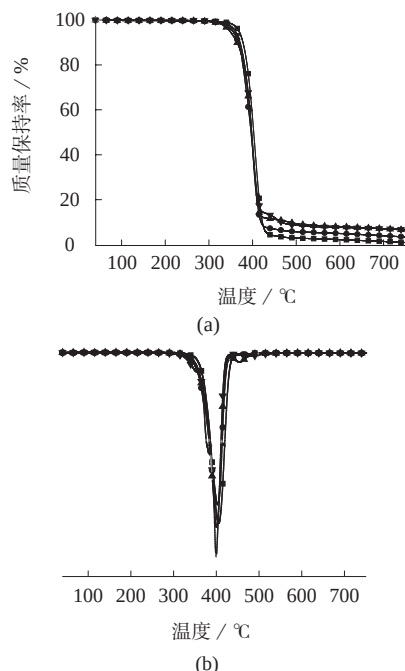
注: NR 表示未通过垂直燃烧测试。

从表 3 可看出,未加阻燃剂的 TPEE (1[#] 样品) 的 LOI 为 19%, 遇见明火后很容易燃烧且火焰传播极快, 并有严重的熔融滴落现象, 未通过垂直燃烧测试。添加 15% 的 MCA 的 2[#] 样品的 LOI 可以达到 26%, 然而燃烧时有比较明显的熔滴现象, 并引燃脱脂棉, 仅能达到 V-2 级, 说明 MCA 添加到 TPEE 中有一定的阻燃效果, 主要是 MCA 通过自身降解产生大量的不燃气体隔绝氧气和降解时吸收部分热量, 但其阻燃效率不高, 且没有解决熔滴现象。添加 15% 的 AlPi 的 4[#] 样品的 LOI 可以达到 38%, 燃烧过程中不再产生熔融滴落现象, 垂直燃烧级别可以达到 V-0 级, 说明 AlPi 可以有效改善 TPEE 的阻燃性能, 主要是因为 AlPi 在热裂解反应过程中形成了次磷酸, 起到脱水剂的作用, 从而在 TPEE 表面形成稳定炭层屏障, 隔绝外部氧气起到阻燃作用同时有效抑制熔滴现象。当 MCA 与 AlPi 复配使用时, 阻燃 TPEE 复合材料 (3[#] 样品) 的 LOI 为 30%, 并且其燃烧过程中熔融滴落完全消失, 在垂直燃烧时达到 V-0 级, 说明 MCA 与 AlPi 复配可有效提高 TPEE 复合材料的阻燃性能。MCA 与 AlPi 复配使用时, AlPi 在 TPEE 表面形成炭层, MCA 受热分解出不可燃气体促使炭层膨胀, 膨胀炭层阻止可燃性气体扩散至燃烧区, 阻止燃烧热量向 TPEE 树脂传递, 同时稀释可燃性挥发物浓度, 减少了有效燃烧热量, 迅速熄灭火焰。AlPi 的价格比 MCA 高出许多, AlPi 与 MCA 复配使用时, 对制备性价比优良的阻燃 TPEE 复合材料具有重要意义。

2.3 阻燃 TPEE 复合材料的 TG 分析

阻燃 TPEE 复合材料在氮气氛围下的 TG 曲线和 DTG 曲线如图 2 所示, 相应的 TG 数据列于表 4。

从图 2 和表 4 可以看出, 纯 TPEE (1[#] 样品) 在 368°C 开始分解, 最大热失重分解温度为 406°C, 在 750°C 时的残炭率仅为 0.94%。添加 15% 的 MCA 时, 阻燃 TPEE 复合材料 (2[#] 样品) 呈现一步分解, 在 355°C 开始分解, 最大热失重分解温度为 404°C, 750°C 时的残炭率为 3.36%。阻燃复合材料的初始热分解温度降低, 是因为 MCA 率先分解产生不燃气体。只出现一个分解峰主要是因为 MCA 阻燃 TPEE 时不形成炭层, 只分解产生不燃气体, 材料持续分解。添加 15% 的 AlPi 时, 阻燃复合材料 (4[#] 样品) 呈现两步分解, 在 360°C 开始分解, 第一最大热失重分解温度降低至 400°C, 第二最大热失重分解



■—TPEE; ●—TPEE / MCA; ▲—TPEE/AlPi; ▼—TPEE / MCA / AlPi

a—TG 曲线; b—DTG 曲线

图2 阻燃 TPEE 复合材料的 TG 和 DTG 曲线

表4 阻燃 TPEE 复合材料的 TG 数据

样品编号	$T_{5\%}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 1}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\max 2}/^{\circ}\text{C}$	750℃时的残炭率/%
1 [#]	368	406	—	0.94
2 [#]	355	404	—	3.36
3 [#]	352	399	484	6.71
4 [#]	360	400	457	6.54

温度为 457℃, 在 750℃ 时的残炭率提升至 6.54%。初始复合材料的热分解温度降低, 是因为 AlPi 分解形成了次磷酸, 与 TPEE 反应脱水形成炭层。出现第二次分解峰, 主要是因为形成的炭层不稳定, 在高温下进一步发生分解产生磷酸盐、焦磷酸盐和磷酸盐, 第二次在燃烧物表面形成炭层。添加 10% 的 AlPi 与 5% 的 MCA 复配体系时, 阻燃复合材料 (3[#] 样品) 呈现两步分解, 第一最大热失重分解温度为 399℃, 第二最大热失重分解温度为 484℃, 750℃ 时的残炭率为 6.71%。出现的第二最大热失重分解温度比单独添加 AlPi 时提高了 27℃, 残炭率也略有提高, 说明 AlPi 与 MCA 复配使用具有一定的协同作用。

2.4 阻燃 TPEE 复合材料的力学性能

阻燃 TPEE 复合材料的拉伸性能测试结果列于表 5。

从表 5 可以看出, 在相同阻燃剂用量下, 添加 MCA 的阻燃 TPEE 复合材料 (2[#] 样品) 的拉伸性能比添加 AlPi 的阻燃复合材料 (4[#] 样品) 的性能差,

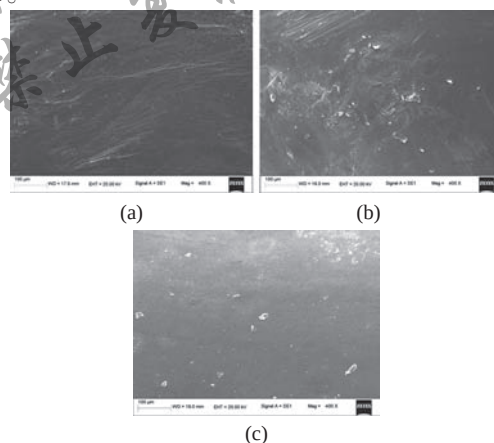
表5 阻燃 TPEE 复合材料的力学性能

样品编号	拉伸强度 / MPa	断裂伸长率 / %
1 [#]	30.85	587
2 [#]	20.42	468
3 [#]	24.19	515
4 [#]	26.04	534

添加 15% 的 AlPi 时, 阻燃复合材料 (4[#] 样品) 的拉伸强度和断裂伸长率相对于纯 TPEE (1[#] 样品) 分别下降了 15.6% 和 9.0%, 添加 15% 的 MCA 时, 阻燃复合材料 (2[#] 样品) 的拉伸强度和断裂伸长率相对于纯 TPEE (1[#] 样品) 分别下降了 33.8% 和 20.3%。添加 AlPi 与 MCA 复配体系时, 阻燃复合材料 (3[#] 样品) 的拉伸强度和断裂伸长率相对于纯 TPEE (1[#] 样品) 分别下降了 21.6% 和 12.3%。从表 5 的测试数据发现, 添加 AlPi 对 TPEE 的拉伸性能影响最小, 添加 MCA 对 TPEE 的拉伸性能影响最大。

2.5 TPEE 复合材料的微观形貌分析

阻燃 TPEE 复合材料断面的 SEM 照片如图 3 所示。



a—TPEE / 15% AlPi; b—TPEE / 15% MCA;

c—TPEE / 5% MCA / 10% AlPi

图3 阻燃 TPEE 复合材料的 SEM 照片

从图 3 可看出, 在添加 15% 阻燃剂用量下, AlPi 在 TPEE 基体中分散较均匀, 而 MCA 的粒径比 AlPi 大并且出现大量的团聚现象, 而添加 10% 的 AlPi 与 5% 的 MCA 复配体系时, 也存在一定的团聚现象, 但较单纯添加 MCA 有明显降低。MCA 与 TPEE 之间靠氢键和范德华力连接, 在热能与剪切作用下, 容易降低分子链间的作用力, 大分子间容易出现剥离, 使得力学性能降低。减少 MCA 用量时, 降低了团聚现象, 使得阻燃剂与 TPEE 基体之间的界面结合加强, 增加了分子链间的作用力, 使得力学性能增加。

3 结论

(1) 采用 AlPi 与 MCA 复配体系,使阻燃 TPEE 复合材料的 LOI 达到 30%,垂直燃烧测试达到 V-0 级,并且提高了复合材料的高温热稳定性。

(2) 在相同用量下,添加 AlPi 的阻燃复合材料的阻燃效果、力学性能均优于添加 MCA 的复合材料;采用 AlPi 与 MCA 复配体系制备的阻燃 TPEE 复合材料的拉伸强度和断裂伸长率分别达到 24.19 MPa 和 515%。

参考文献

- [1] Cho Sunghwan, Jang Yunjoo, Kim Dongmin. High molecular weight thermoplastic polyether ester elastomer by reactive extrusion[J]. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(7):1456-1460.
- [2] 陈伟,吴建国. 热塑性聚酯弹性体的生产技术及应用[J]. 合成树脂及塑料, 2014, 31(4):75-79.
Chen Wei, Wu Jianguo. Technologies and application of thermoplastic polyester elastomer[J]. China Synthetic Resin and Plastics, 2014, 31(4):75-79.
- [3] 葛锦,马岸桢,赵燕. 热塑性聚酯弹性体的研究进展与应用[J]. 石油化工应用, 2015, 34(8):5-8.
Ge Jin, Ma Anzhen, Zhao Yan. Development and application of thermoplastic polyester elastomer[J]. Petrochemical Industry Application, 2015, 34(8):5-8.
- [4] 王永冠,龙腾蛟,刘柏兵,等. TPEE 轨下垫板结构初探[J]. 特种橡胶制品 2015, 36(6):66-70.
Wang Yongguan, Long Tengjiao, Liu Baibing, et al. Study on structure of TPEE under rail pad[J]. Special Purpose Rubber Products, 2015, 36(6):66-70.
- [5] 赵泽明,胡小刚,韦凯,等. 弹性分体式扣件板下弹性垫板静刚度试验及评价[J]. 铁道建筑, 2018, 58(8):127-131.
Zhao Zeming, Hu Xiaogang, Wei Kai, et al. Experiment and evaluation on static Stiffness of resilient pad under tie plate in elastic separated rail fastening[J]. Railway Engineering, 2018, 58(8):127-131.
- [6] 石红,刘学清,郑亿琦,等. 阻燃热塑性弹性体加工过程中的性能变化[J]. 塑料, 2018, 47(5):85-91.
Shi Hong, Liu Xueqing, Zheng Yiqi, et al. Performance variation of thermal plastic elastomer flame-retardant formulation during internal mixing[J]. Plastics, 2018, 47(5):85-91.
- [7] 胡先海,刘曼莉,王射林,等. 氮-磷无卤阻燃剂对热塑性聚酯弹性体性能的影响[J]. 材料科学与工程学报, 2019, 37(1):125-129.
Hu Xianhai, Liu Manli, Wang Shelin, et al. Effect of halogen-free nitrogen-phosphorus flame retardant on thermoplastic polyester elastomer[J]. Journal of Materials Science & Engineering, 2019, 37(1):125-129.
- [8] 奚溪,张群朝,赵辉,等. 卤-锑阻燃体系对热塑性聚酯弹性体性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(5):82-88.
Xi Xi, Zhang Qunzhao, Zhao Hui, et al. Effect of halogen-antimony flame retardant system on thermoplastic polyester elastomer[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(5):82-88.
- [9] 吴唯,钟宇华,吴仁,等. 磷-氮阻燃剂与酚醛成炭剂复配阻燃热塑性聚酯弹性体[J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(1):153-157.
Wu Wei, Zhong Yuhua, Wu Ren, et al. Preparation of flame retarded thermoplastic polyester-ether elastomer by adding halogen-free additives and novolac[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2015, 31(1):153-157.
- [10] 胡志刚,姜宏伟. 无卤阻燃聚醚型 TPU 的研究[J]. 聚氨酯工业, 2012, 27(2):43-46.
Hu Zhigang, Jiang Hongwei. Research of halogen-free flame retarded polyether-based TPU[J]. Polyurethane Industry, 2012, 27(2):43-46.
- [11] Wang Lihuan, Ren Yuanlin, Wang Xiuli. Fire retardant viscose fiber fabric produced by graft polymerization of phosphorus and nitrogen-containing monomer[J]. Cellulose, 2016, 23(4):1-12.
- [12] Samyn F, Bourbigot S. Thermal decomposition of flame-retarded formulations PA6 / aluminum phosphinate / melamine-polyphosphate / organomodified clay: Interactions between the constituents[J]. Polymer Degradation & Stability, 2012, 97(11):2217-2230.
- [13] 刘新亮,王涛,刘纯林,等. 阻燃聚氨酯弹性体复合材料的制备及性能研究[J]. 中国塑料, 2019, 33(5):30-36.
Liu Xinliang, Wang Tao, Liu Chunlin, et al. Preparation and properties of flame-retardant thermoplastic polyurethane composites[J]. China Plastics, 2019, 33(5):30-36.
- [14] 陶国良,陆鸿博,廖华勇,等. 基于磷-氮协同阻燃体系的抗静电 PBT 材料的性能研究[J]. 中国塑料, 2015, 29(1):49-52.
Tao Guoliang, Lu Hongbo, Liao Huayong, et al. Study on antistatic PBT composite based on phosphorus-nitrogen synergism flame retardant system[J]. China Plastics, 2015, 29(1):49-52.
- [15] 郭永萍,罗钟琳,王标兵. AlPi 和 PPBBA 复配阻燃 PET 的燃烧性能[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(5):7-13.
Guo Yongping, Luo Zhonglin, Wang Biaobing. Combustion properties of flame retarding PET with PPBBA and AlPi combination[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(5):7-13.
- [16] 王丰,梁惠强,金雪峰,等. MCA 阻燃 PA66 的研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(2):104-107.
Wang Feng, Liang Huiqiang, Jin Xuefeng, et al. Study on MCA flame retardant PA66[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(2):104-107.
- [17] 刘宏伟,李昀,孙华平,等. 三聚氰胺脲酸盐阻燃剂在聚酯中的应用[J]. 合成技术及应用, 2019, 34(2):45-49.

- ite electrolytes for solid-state lithium batteries: From “ceramic-in-polymer” to “polymer-in-ceramic” [J]. *Nano Energy*, 2017, 46:176–184.
- [19] Zha Wenping, Chen Fei, Yang Dunjie et al. High-performance $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ / poly(ethylene oxide) / succinonitrile composite electrolyte for solid-state lithium batteries[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 397 :87–94.
- [20] He Xingfeng, Zhu Yizhou, Mo Yifei. Origin of fast ion diffusion in super-ionic conductors[J]. *Nature Communications*, 2017, doi: 10.1038/ncomms15893.
- [21] Xu Xiaoxiong, Wen Zhaoyin, Wu Xiangwei, et al. Lithium Ion-Conducting Glass-Ceramics of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3\text{-xLi}_2\text{O}$ ($x=0.0\text{--}0.20$) with Good electrical and electrochemical properties[J]. *J Am Ceram Soc*, 2007, 90(9):2 802–2 806.
- [22] 余涛, 韩喻, 王琤, 等. $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ 基固体复合电解质的制备及锂离子导电行为 [J]. *高等学校化学学报*, 2016, 37(2):306–315.
- Yu Tao, Han Yu, Wang Hui, et al. Preparation and lithium ion transport behavior for $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$ based solid composite electrolyte[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2016, 37(2):306–315.
-
- (上接第 24 页)
- Liu Hongwei, Li Yun, Sun Huaping, et al. Application of melamine cyanuric acid flame retardant in polyester[J]. *Synthetic Technology and Application*, 2019, 34(2):45–49.
- [18] 赵玥, 罗岗, 张志永, 等. 次磷酸铝 / 三聚氰胺氰尿酸盐阻燃热塑性聚氨酯的性能研究 [J]. *塑料科技*, 2015, 43(3):84–87.
- Zhao Yue, Luo Gang, Zhang Zhiyong, et al. Study on properties of flame retardant TPU with AHP / MCA composites[J]. *Plastics Science and Technology*, 2015, 43(3):84–87.
-
- (上接第 30 页)
- neering scaffolds fabricated by microcellular injection molding[J]. *Materials Science & Engineering. C*, 2013, 33(8):4 767–4 776.
- [11] Rheem M J, Jung H, Ha J, et al. Suspension polymerization of thermally expandable microspheres using low-temperature initiators[J]. *Colloid and Polymer Science*, 2017, 295(1):171–180.
- [12] Gao Yuanyuan, Zhang Na, Zhu Lianlian, et al., Preparation and properties of thermoplastic expandable microspheres with P(AN–MMA) Shell[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2017, 90(10):1 634–1 639.
- [13] Jonsson M, Nordin O, Kron A L, et al. Thermally expandable microspheres with excellent expansion characteristics at high temperature[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2010, 117(1):384–392.
- [14] Lu Yuchen, Broughton J, Winfield P. Surface modification of thermally expandable microspheres for enhanced performance of disbondable adhesive[J]. *International Journal of Adhesion & Adhesives*, 2016, 66:33–40.
- [15] 王岗, 陈静波. 聚合物发泡成型研究进展 [J]. *精密成形工程*, 2016(1):21–26.
- Wang Gang, Chen Jingbo. Progress in polymer foaming mold[J]. *Journal of Netshap Foaming Engineering*, 2016(1):21–26.
- [16] 康万利, 杨红斌, 徐浩, 等. 粘弹微球的合成及分散体系的流变性能 [J]. *高分子材料科学与工程*, 2015, 31(3):1–5.
- Kang Wanli, Yang Hongbin, Xu Hao, et al. Synthesis of viscoelastic microspheres and rheological property of its disperse system[J]. *Polymer Materials Science and Engineering*, 2015, 31(3):1–5.
- [17] 唐启恒, 艾青松, 李晓东, 等. 基于热失重法的热塑性聚氨酯热氧老化特性分析及其降解动力学模型 [J]. *聚氨酯工业*, 2013(6):13–17.
- Tang Qiheng, Ai Qingsong, Li Xiaodong, et al. Characteristic analysis and evaluation model of thermal-oxidative aging of thermoplastic polyurethane based on thermogravimetry[J]. *Polyurethane Industry*, 2013(6):13–17.
- [23] Guo Qingpeng, Han Yu, Wang Hui, et al. New class of LAGP-based solid polymer composite electrolyte for efficient and safe solid-state lithium batteries[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9, 48:41 837–41 844.
- [24] Li Yang, Ding Fei, Xu Zhibin, et al. Ambient temperature solid-state Li-battery based on high-salt-concentrated solid polymeric electrolyte[J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 397:95–101.
- [25] Huang Xueyan, Huang Jiayi, Wu Jianfeng, et al. Fabrication and properties of polybutadiene rubber interpenetrating cross-linking poly (propylene carbonate) network as gel polymer electrolytes for lithium-ion Battery [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(65):52 978–52 984.
- [26] Kotobuki M, Koishi M. Sol–gel synthesis of $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$, solid electrolyte[J]. *Ceramics International*, 2015, 41(7): 8 562–8 567.
- [27] Zhao Erqing, Ma Furui, Guo Yudi, et al. Stable LATP / LAGP double-layer solid electrolyte prepared via a simple dry-pressing method for solid state lithium ion batteries[J]. *RSC Adv*, 2016, 6:92 579–92 585.
- [28] Doyle M, Fuller T F, Newman J. The importance of the lithium ion transference number in lithium / polymer cells[J]. *Electrochim Acta*, 1994, 39:2 073–2 081.
-
- [19] Braun U, Bahr H, Sturm H, et al. Flame retardancy mechanisms of metal phosphinates and metal phosphinates in combination with melamine cyanurate in glass-fiber reinforced poly (1,4-butylene terephthalate):the influence of metal cation[J]. *Polymers for Advanced Technologies*, 2008, 19(6):680–692.
- [20] Vannier A, Duquesne S, Bourbigot S, et al. Investigation of the thermal degradation of PET, zinc phosphite, OMPOSS and their blends-identification of the formed species[J]. *Thermochim Acta*, 2009, 495 (1):155–166.