

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2020.04.005

热膨胀微球发泡剂对 TPU 泡沫结构与性能影响

王杰¹, 李晖¹, 蒋洪石¹, 田华峰^{2,3}

(1. 运城学院应用化学系, 山西运城 044000; 2. 北京工商大学材料与机械工程学院, 北京 100048;

3. 塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室, 北京 100048)

摘要: 以热膨胀微球 (TEM) 为发泡剂, 采用两步法珠粒发泡工艺制备了热塑性聚氨酯 (TPU) 泡沫材料, 系统分析和讨论了 TEM 含量对 TPU 发泡材料微观结构和性能的影响。采用双螺杆挤出机在 170℃ 下挤出, 再在温度为 180℃ 的平板硫化机中预热 7 min, 保压 5 min, 可制得发泡效果较优的泡沫制品, 泡孔分布均匀, 呈闭孔结构。TPU 泡沫密度随 TEM 含量增加先减小后增大, 发泡倍率先增加后减小, 并在 TEM 含量为 5% 时达到最小值和最大值, 分别为 0.515 g/cm³ 和 2.03。压缩强度和邵氏硬度随 TEM 含量增加先降低后增加, 并在 TEM 含量为 5% 时均达到最小值, 分别 4.75 MPa 和 55。因此, 可通过控制 TEM 含量制备结构、性能可调控的 TPU 泡沫。

关键词: 热膨胀微球; 热塑性聚氨酯; 泡沫; 珠粒法发泡; 力学性能

中图分类号: TQ328.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2020)04-0025-06

Effects of Thermally Expandable Microsphere Foaming Agent on Structure and Properties of TPU Foams

Wang Jie¹, Li Hui¹, Jiang Hongshi¹, Tian Huafeng^{2,3}

(1. Applied Chemistry Department, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China;

2. School of Materials and Mechanical Engineering, Beijing Technology and Business University, Beijing 100048, China;

3. Beijing Key Laboratory of Quality Evaluation Technology for Hygiene and Safety of Plastics, Beijing 100048, China)

Abstract: With the thermally expandable microsphere (TEM) as foaming agent, thermoplastic polyurethane (TPU) foams were prepared by two-step bead foaming process. The effects of TEM content on the microstructure and properties of the foam materials were investigated in detail. The foam products with uniform cell distribution and close cell structure could be obtained with the extrusion temperature of 170℃, plate curing temperature of 180℃, preheating time of 7 min, and pressure holding time of 5 min. The cell density decreases first and then increases with the increase of TEM content, and the expansion ratio increases first and then decreases, with the minimum and maximum values of 0.515 g/cm³ and 2.03 being obtained at 5% TEM content, respectively. The compression strength and the shore hardness decreases first and then increases with the increase of TEM content, and reach the minimum value of 4.75 MPa and 55, respectively, when TEM content is 5%. Therefore, TPU foam with adjustable properties could be prepared through varying TEM content.

Keywords: thermally expandable microsphere; thermoplastic polyurethane; foam; bead foaming; mechanical property

聚氨酯弹性体是一种主链中含有氨基甲酸酯 (—NHCOO—) 的聚合物, 按生产方式的不同可分为三类: 浇注型聚氨酯弹性体、混炼型聚氨酯弹性体、热塑性聚氨酯弹性体 (TPU)。与其它两种聚氨酯弹性体相比, TPU 分子链基本为线型结构, 存在着一定数量的物理交联^[1]。其分子结构中包含软段和硬

段, 软段部分由二元醇组成, 如聚醚二醇和聚酯二醇等; 硬段部分由二异氰酸酯组成, 如六亚甲基二异氰酸酯、甲苯二异氰酸酯等。软段构成的柔性链段, 常温下易聚集在一起, 构成软段微区; 硬段常温下为棒状结构, 分子内及分子间存在氢键, 形成硬段微区^[2-3]。在常温下, 硬段微区分布在软段相中起物理

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1810110), 山西省重点研发计划项目 (201903D121105), 塑料卫生与安全质量评价技术北京市重点实验室开放课题 (BS201709)

通讯作者: 田华峰, 教授, 主要从事聚合物泡沫材料研究 E-mail: tianhuafeng@th.btbu.edu.cn

收稿日期: 2020-01-12

引用格式: 王杰, 李晖, 蒋洪石, 等. 热膨胀微球发泡剂对 TPU 泡沫结构与性能影响 [J]. 工程塑料应用, 2020, 48(4): 25-30, 36.

Wang Jie, Li Hui, Jiang Hongshi, et al. Effects of thermally expandable microsphere foaming agent on structure and properties of TPU foams[J]. Engineering Plastics Application, 2020, 48(4): 25-30, 36.

交联点的作用,交联点越多,TPU 的强度越高。交联点受热消失,冷却后又可以重新交联^[4],由于这种特殊的分子结构,使 TPU 既具有橡胶优良的弹性,又具有塑料优良的加工性,可适用于挤出、注塑、吹塑成型等工艺,同时 TPU 具有优良的力学性能、耐高低温、耐水解性和耐霉菌性,以及优良的血液和组织相容性等,被广泛用于轻工、建筑、食品、医疗、体育、交通、航空航天、国防等行业^[5-6]。

TPU 的发泡方法可分为间歇发泡法、连续挤出发泡法及注塑发泡法^[7]。Ge Chengbiao 等^[8]探究了模塑工艺对不同 TPU 性能的影响。在模具中,使用 135.7℃、0.3 MPa 压力的水蒸气软化 TPU 珠粒,待 TPU 珠粒表面熔融后泄压,水冷降温,真空条件下除水制备了 TPU 泡沫。TPU 的连续挤出发泡主要以单螺杆挤出为主,林为等^[9]公布了一种使用双螺杆制备 TPU 发泡材料的方法,采用 TPU 与其它一些树脂混炼造粒,将混炼造粒后的树脂与发泡剂进一步混炼,得到 TPU 发泡材料。Mi Haoyang 等^[10]分别使用双螺杆和微孔注射成型技术制备了 TPU/聚乳酸(PLA)复合材料,复合材料具有很好的生物相容性和可降解性。

热膨胀微球(TEM)是一类具有核壳结构、加热能膨胀的空心微球。外壳被称作囊膜或壁材,通常为 1,1-二氯乙烯系、丙烯腈系、丙烯酸系单体均聚或共聚而成;内含的低沸点溶剂被称作芯材,通常为液态的低沸点烷烃或其它化合物。当加热 TEM 时,内部芯材汽化或分解并产生压力,同时高分子囊膜受热软化,TEM 膨胀,使其直径增大到原来的几倍,体积增大到原来的 10 倍甚至 100 倍^[11],同时 TEM 发泡后形状相对稳定。但 TEM 不耐高温,剪切力较大时会破坏其形貌,很难应用到 200℃以上的高温注射成型和高剪切挤出加工中。相对于传统的物理、化学发泡剂,TEM 发泡剂发泡泡沫材料的泡孔呈球形,泡孔均匀,泡沫呈闭孔状态,发泡后为完整的密闭体,具有力学性能优良、发泡温度范围宽、易于加工等优点^[12-14],具有传统发泡剂无法比拟的发泡效果。

传统发泡剂的发泡过程一般可以分为三个阶段,即气泡核的形成、气泡核的成长和泡孔的固化定型^[15]。TEM 发泡剂的发泡机理与传统发泡剂的发泡机理不同,首先,TEM 受热后,芯材汽化或分解的同时外壳受热软化,导致 TEM 发泡。因此 TEM 没有气泡核的形成过程,也没有气体聚集的过程。传

统发泡剂的泡孔固化成型是通过熔体的黏度将气体包裹形成固定形状,TEM 是在原有外壳的包裹下固定的,因此外壳与聚合物界面的流变性能和相容性会影响 TEM 的发泡效率^[16]。

目前,利用 TEM 作为发泡剂制备 TPU 泡沫材料的研究,特别是 TEM 含量研究的相关文献报道较少。基于 TEM 的发泡原理,笔者通过两步珠粒发泡法将 TEM 用于制备 TPU 泡沫材料,研究了 TEM 含量对于 TPU 泡沫材料流变性能、泡孔结构、力学性能、热性能等的影响,分析总结了两步法制备 TPU 泡沫材料的规律及特点,为后续研究提供理论基础。

1 实验部分

1.1 主要原料

TPU: Elastollan55A10,德国 BASF 公司;

TEM: Expancel 930MB120,阿克苏诺贝尔公司。

1.2 主要仪器及设备

双螺杆挤出机:LHFS1-271822 型,瑞典 Labtech Engineering 公司;

旋转流变仪:MARS 型,德国 HAAKE 公司;

扫描电子显微镜(SEM):Quanta FEG250 型,美国 FEI 公司;

电子天平:T-203 型,北京赛多利斯仪器系统有限公司;

差示扫描量热(DSC)仪:Q100 型,美国 TA 公司;

热失重(TG)分析仪:Q5000 型,美国 TA 公司。

1.3 试样制备

将 TPU 在 110℃鼓风烘箱中干燥 2 h,将不同含量的 TEM 添加到 TPU 中,经双螺杆挤出机在 170℃条件下制得预发泡 TPU,再将预发泡 TPU 置于平板硫化机中,硫化机温度 180℃,预热时间 7 min,保压时间 5 min,制备出一系列 TPU 泡沫材料。

1.4 性能测试与表征

(1) 流变性能测试。

取直径为 10 mm、厚度为 2.0 mm 的样品置于直径为 20 mm 的圆形平行板夹具间,测试间距为 1 mm,温度设置为 190℃,角速度范围为 0.1~100 rad/s,最大应变为 0.5%。

(2) SEM 及泡孔尺寸测试。

将样品在液氮中冷冻、脆断并进行表面喷金,采用 SEM 观察样品泡孔的微观形貌,测试电压 10 kV。

使用 Image-pro plus 软件,统计各泡沫样品 SEM 照片中的泡孔尺寸,并根据式 (1) 计算平均泡孔尺寸:

$$\bar{d} = \frac{\sum_{i=1}^n d_i}{n} \quad (1)$$

式中: $\bar{d}$ ——平均泡孔尺寸;

d_i ——第 i 个泡孔的尺寸;

n ——SEM 照片中泡孔数目。

(3) 表观密度和发泡倍率测试。

按 GB/T 6343-2009 测试,共测试 3 个样品,取平均值。

发泡倍率 (VER) 按式 (2) 计算:

$$VER = \frac{\rho_p}{\rho_f} \quad (2)$$

式中: ρ_p ——发泡前样品的密度;

ρ_f ——发泡后样品的密度。

(4) DSC 测试。

将样品快速降温至 -70°C 并恒温 1 min,然后以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 250°C ,观察样品的升温曲线和玻璃化转变温度 (T_g)。

(5) 压缩性能测试。

按 GB/T 8813-2008 测试,样品尺寸为 $50\text{ mm} \times 50\text{ mm} \times 30\text{ mm}$,压缩速率为 $2.0\text{ mm}/\text{min}$,共测试 5 个样品,取平均值。

(6) 邵氏硬度测试。

邵氏硬度按 GB/T 2411-2008 测试,选取 5 个点测量邵氏硬度,取平均值。

(7) TG 测试。

称量 3~5 mg 样品,在氮气气氛下,以 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率从室温升到 800°C ,仪器自动记录样品随温度的质量变化。

2 结果与讨论

2.1 流变性能分析

不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的流变性能曲线如图 1 所示。

由图 1a 可以看出,随着剪切速率的增加,所有 TPU 泡沫的表观黏度均呈现降低的趋势,表现出假塑性流体的剪切变稀行为。

由图 1b 可以看出,当 TEM 含量为 5% 时,TPU 泡沫的储能模量随着剪切速率的增加呈现出先降低后增大的趋势,而其它 TPU 泡沫的储能模量均随着

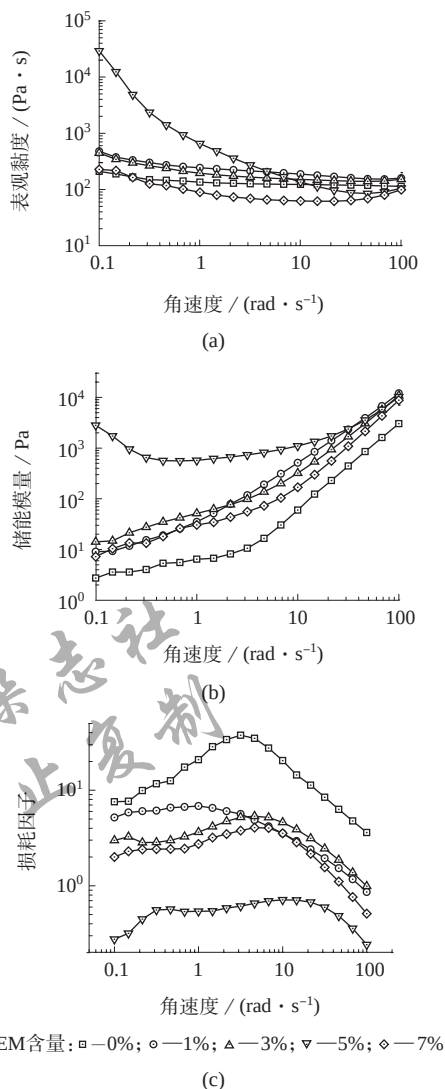


图 1 不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的流变性能曲线

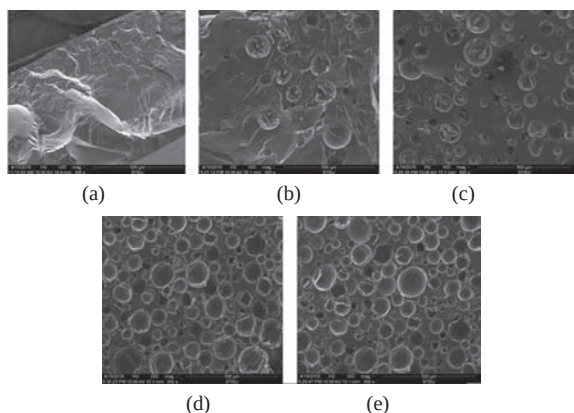
剪切速率的增加而增大;在高频区,不同 TEM 含量的 TPU 样品的储能模量差异不大。

储能模量是样品熔体弹性的表征,储能模量越大,样品的熔体弹性越高,而储能模量越小,样品的熔体弹性越低。加入 TEM 后 TPU 泡沫材料的储能模量高于纯 TPU,说明 TEM 可增加材料的熔体弹性,有利于发泡过程中泡孔壁对发泡气体的包裹。

损耗因子越大,能量损耗越大。由图 1c 可以看出,损耗因子随着剪切速率的增加呈现出先增大后减小的趋势,表现出黏弹性材料的特征。在相同剪切速率的情况下,含有不同 TEM 的 TPU 泡沫的损耗因子均低于纯 TPU。

2.2 SEM 及泡孔尺寸分析

不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的 SEM 照片如图 2 所示。



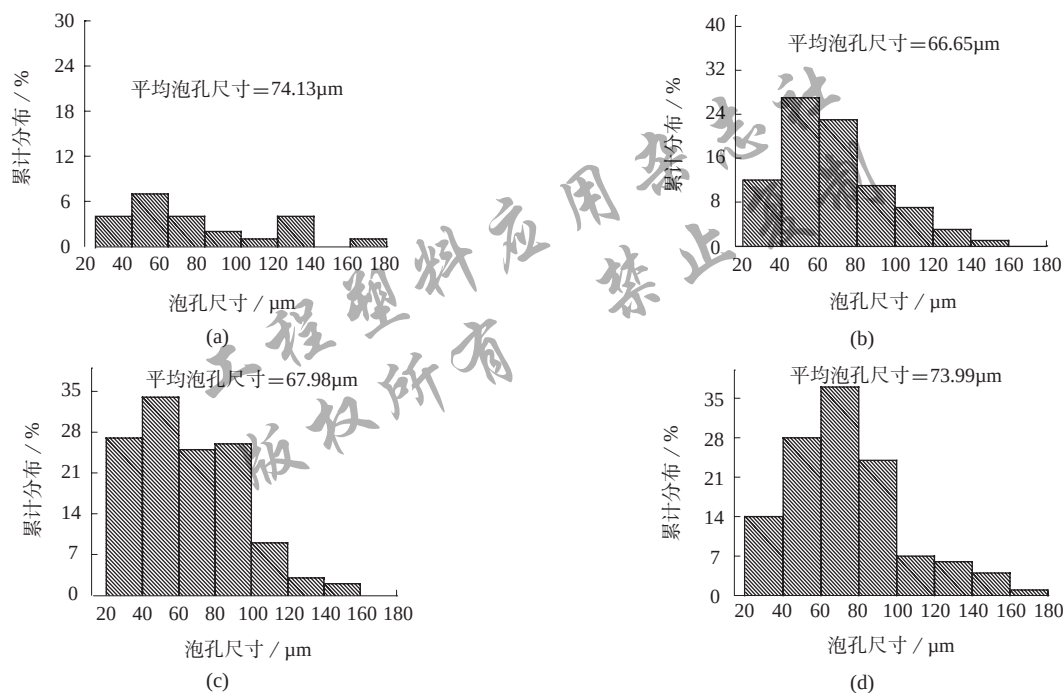
TEM 含量: a—0%; b—1%; c—3%; d—5%; e—7%

图2 不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的 SEM 照片

由图2可以看出,没有添加 TEM 时,TPU 不

存在泡孔结构。鉴于 TEM 的发泡原理,所制备的 TPU 发泡材料的泡孔形态呈现出圆形且相对闭孔的结构,泡孔内壁较为光滑,泡孔形态分布较为均匀,证实 TEM 用于 TPU 发泡材料是可行的。

进一步对所得 TPU 泡沫的 SEM 图片进行泡孔统计,得到不同 TEM 含量 TPU 泡沫泡孔尺寸分布图如图3所示。由图3可以看出,随着 TEM 含量的增加,平均泡孔直径先减小后增大。分析原因认为,当 TEM 含量较低时,TPU 只是局部发泡,大部分的 TPU 基体仍然处于未发泡状态,所以单位面积的泡孔数量较少,泡孔较大;当 TEM 含量过大时,TEM 在膨胀期间会相互挤压,因而造成泡孔尺寸变小的现象。



TEM 含量: a—1%; b—3%; c—5%; d—7%

图3 不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的泡孔尺寸分布图

2.3 表观密度及发泡倍率分析

不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的表观密度及发泡倍率如图4所示。

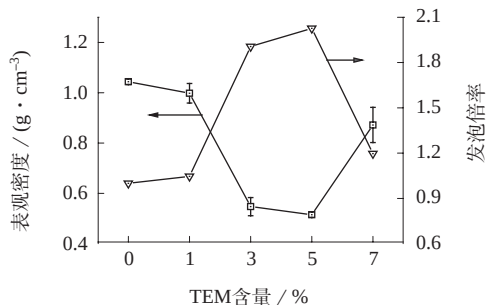
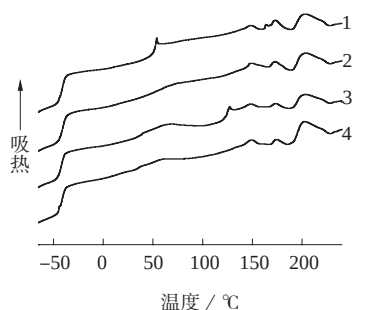


图4 不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的表观密度及发泡倍率

由图4可知,当 TEM 含量较小(1%)时,TPU 泡沫的密度和发泡倍率均变化不明显。随着 TEM 含量的继续增加,TPU 泡沫的表观密度呈现先减小后增大的趋势,而发泡倍率则呈现先增大后减小的趋势,当 TEM 含量为 5% 时,TPU 泡沫的密度和发泡倍率分别达到最小值和最大值,分别为 0.515 g/cm^3 和 2.03,即 TEM 含量为 5% 时 TPU 泡沫的发泡效果最佳。加入 TEM 直接导致 TPU 泡沫密度减少和发泡倍率增大。然而当 TEM 含量大于 5% 时,TEM 含量过高,TEM 在膨胀时会相互挤压,造成发泡不充分、发泡倍率降低及表观密度升高的现象。

2.4 DSC 分析

不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的 DSC 曲线如图 5 所示。



TEM 含量: 1—1%; 2—3%; 3—5%; 4—7%

图 5 不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的 DSC 升温曲线

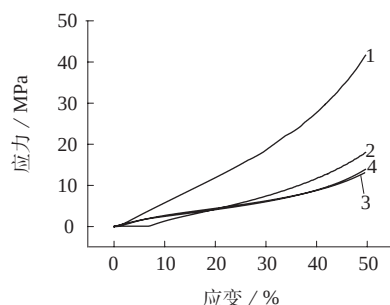
由图 5 可以看出,不同 TEM 含量的 TPU 泡沫均可以在 -45°C 左右观察到明显的玻璃化转变,并且玻璃化转变温度不会随着 TEM 含量的变化而发生明显变化。此外, 200°C 附近熔融峰的位置也未发生明显偏移,即不同的 TEM 含量并不会影响 TPU 泡沫的玻璃化转变温度及熔融温度。分析其原因认为,虽然不同 TEM 含量的 TPU 泡沫中 TPU 的含量不同,但在加工过程中 TPU 自身化学结构并未发生改变,因此 TEM 含量对 TPU 泡沫的热性能影响较小。

2.5 压缩性能分析

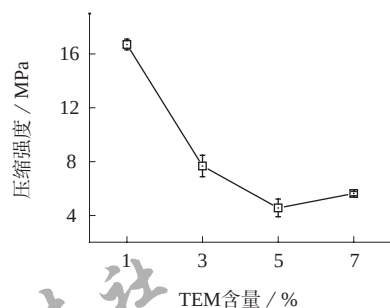
不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的应力-应变曲线如图 6a 所示, TPU 泡沫厚度压缩 50% 时的压缩强度曲线如图 6b 所示。

由图 6a 可以看出,在低应变区域,应力随应变的增加线性增大,表现出典型弹性材料压缩的特点;在高应变区域,应力随着应变的增加而大幅度增大,表现出良好的压缩性能,并且其压缩性能随着 TEM 含量的升高呈现出减弱的趋势,当 TEM 含量为 1% 时,TPU 泡沫的压缩性能达到最佳。分析原因认为,TPU 本身具有很好的弹性,所以其泡沫材料的应力-应变曲线显示出典型弹性材料压缩特点。

由图 6b 可看出,与应力-应变曲线变化一致,当 TEM 含量从 1% 增加到 5% 时,TPU 泡沫的压缩强度从 16.70 MPa 降低至 4.57 MPa。继续增加 TEM 含量至 7%, TPU 泡沫的压缩强度略微上升至 5.63 MPa。泡沫材料的压缩强度与密度密切相关,一般来讲,较大的密度对应较高的压缩强度,即密实的泡孔结构有助于抵抗外力而使得压缩强度增大。随 TEM 含量增加,压缩强度变化规律与表观密度变化一致。加入 TEM 发泡剂后,TPU 泡沫材料的



(a)



(b)

TEM 含量: 1—1%; 2—3%; 3—5%; 4—7%

a—应力-应变曲线; b—压缩强度

图 6 不同 TEM 含量 TPU 泡沫的压缩性能曲线

密度较纯 TPU 降低,因此承受外力的能力减弱,所得 TPU 泡沫的压缩强度有所减弱。

2.6 邵氏硬度分析

不同 TEM 含量的 TPU 泡沫的邵氏硬度曲线如图 7 所示。

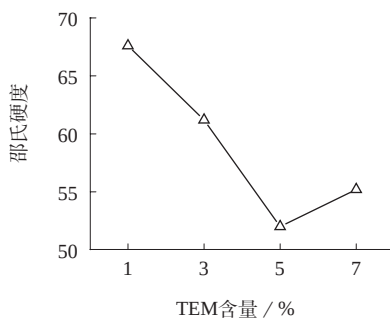


图 7 不同 TEM 含量得的 TPU 泡沫的邵氏硬度曲线

由图 7 可以看出,TPU 泡沫的邵氏硬度随着 TEM 含量的增加表现出先降低后升高的趋势。当 TEM 含量从 1% 增加到 5% 时,TPU 泡沫的邵氏硬度从 67.6 降低至 52.0。继续增加 TEM 含量至 7%, TPU 泡沫的邵氏硬度上升至 55.2。在 TEM 含量为 5% 时,邵氏硬度达到最低值,为 52.0。分析原因认为,TEM 含量 $\leq 5\%$ 时,随 TEM 含量的增加,TPU 泡沫的表观密度减小,硬度也相应减小;而当 TEM 含量大于 5% 时,TEM 在膨胀时会受到相互挤压作用而造成发泡倍率低及表观密度高的现象,致使发

泡材料的硬度有所增大。

2.7 TG 分析

图8为不同TEM含量的TPU泡沫的TG曲线如图8所示。

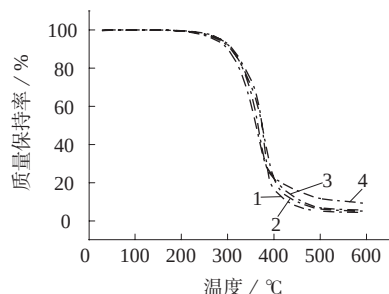


图8 不同TEM含量的TPU泡沫的TG曲线

由图8可以看出,TPU泡沫在氮气气氛下的热分解主要分别集中在260~380℃与390~440℃两个温度阶段,在500℃之后只剩残炭,即样品在氮气气氛下基本可以完全热裂解。其中260~380℃对应TPU硬段的分解;390~440℃对应TPU软段的分解^[17]。TEM含量对TPU发泡材料的热稳定性影响不大。TPU的发泡过程主要为物理变化,因此对热稳定性影响较小。

3 结论

以TEM为发泡剂,采用两步法珠粒发泡工艺制备了TPU泡沫材料,分析和讨论了TEM含量对TPU泡沫流变性能、力学性能、热性能、物理性能、泡孔结构等的影响。得出如下结论:

(1) 将不同含量的TEM添加到TPU中,经双螺杆挤出机在170℃下制得预发泡TPU,再将预发泡TPU置于平板硫化机中,平板硫化机温度为180℃,预热时间为7 min,保压时间为5 min,可制得发泡效果较优的TPU泡沫材料,泡孔分布均匀,呈闭孔结构。随着TEM含量的增大,TPU泡沫的平均泡孔直径先减小后增大。

(2) 随着剪切速率的增加,所有TPU泡沫的表观黏度均呈现降低的趋势,表现出假塑性流体的剪切变稀行为。

(3) TPU泡沫表观密度随TEM含量先减小后增大,发泡倍率先增加后减小,并在TEM含量为5%时达到最小值和最大值,分别为0.515 g/cm³和2.03。TPU泡沫的压缩强度和邵氏硬度随TEM含量的增加先减小后增大,并在TEM含量为5%时达到最小值,分别为4.75 MPa和52.0。

(4) TEM对TPU泡沫的热性能和热稳定性影响较小。

(5) 通过控制TEM发泡剂含量,可制备性能可调控的TPU泡沫。

参考文献

- [1] 魏健,于向伟,孙浩,等.影响热塑性聚氨酯弹性体性能的因素[J].弹性体,2019,29(5):29-32.
Wei Jian, Yu Xiangwei, Sun Hao, et al. Research on properties of thermoplastic polyurethane elastomer[J]. Elastomerics, 2019, 29(5):29-32.
- [2] 郭怡,严磊,陈宇哲,等.碳纳米管改性热塑性聚氨酯基纳米复合材料研究进展[J].工程塑料应用,2019,47(6):139-142.
Guo Yi, Yan Lei, Chen Yuzhe, et al. Research progress on carbon nanotubes modified thermoplastic polyurethane matrix nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(6): 139-142.
- [3] Fernandez-d' Arlas B, Balko J, Baumann R P, et al. Tailoring the morphology and melting points of segmented thermoplastic polyurethanes by self-nucleation[J]. Macromolecules, 2016,49(20):7952-7964.
- [4] Wang Zhen, Zhang Tianfu, Zhang Zaijuan, et al. Effect of hard-segment content on rheological properties of glycidyl azide polyol-based energetic thermoplastic polyurethane elastomers[J]. Polymer Bulletin, 2016, 73(11):3 095-3 104.
- [5] Dong Mengyao, Wang Chuan, Liu Hu, et al. Enhanced solid particle erosion properties of thermoplastic polyurethane-carbon nanotube nanocomposites[J]. Macromolecular Materials and Engineering, 2019, 304(5):doi:10.1002/mame.201900010.
- [6] 周盼盼,吴攀洛,杨安康,等.无机纳米材料/热塑性聚氨酯复合材料的进展[J].粘接,2019,40(3):43-46,49.
Zhou Panpan, Wu Panluo, Yang Ankang, et al. Research progress of inorganic nanomaterials/thermoplastic polyurethane composites[J]. Adhesion, 2019, 40(3):43-46, 49.
- [7] 杨昊运,何继敏,邵翠映,等.热塑性聚氨酯(TPU)弹性体发泡成型研究进展[J].塑料工业,2019,47(4):11-14.
Yang Haoyun, He Jimin, Shao Cuiying, et al. Research progress of foaming of thermoplastic polyurethane (TPU) elastomer[J]. China Plastics Industry, 2019, 47(4):11-14.
- [8] Ge Chengbiao, Ren Qian, Wang Shiping, et al., Steam-chest molding of expanded thermoplastic polyurethane bead foams and their mechanical properties[J]. Chemical Engineering Science, 2017, 174:337-346.
- [9] 林为,王月香.一种热塑性聚氨酯弹性体发泡材料及其制备方法:中国, CN201310350637.9[P]. 2013-11-27.
Lin Wei, Wang Yuexiang. Thermoplastic polyurethane elastomer foam material and preparation method thereof:CN, 201310350637.9[P]. 2013-11-27.
- [10] Mi Haoyang, Salick M R, Jing Xin, et al. Characterization of thermoplastic polyurethane / polylactic acid (TPU / PLA) tissue engi-

- 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.
-