



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115433399 A

(43) 申请公布日 2022.12.06

(21) 申请号 202211231169.9

C08K 3/32 (2006.01)

(22) 申请日 2022.10.09

C08K 5/053 (2006.01)

(71) 申请人 廊坊北化高分子材料有限公司

地址 065899 河北省廊坊市文安经济开发区

(72) 发明人 李明哲 孙重晓 丁丹鹏 高阳

杨森 崔宁 孙晓培 王开轩

(74) 专利代理机构 北京立成智业专利代理事务

所(普通合伙) 11310

专利代理师 张江涵

(51) Int. Cl.

C08L 23/00 (2006.01)

C08L 23/26 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08K 5/3462 (2006.01)

权利要求书1页 说明书13页

(54) 发明名称

一种阻燃防水热塑性弹性体材料及制备方法
及防水卷材

(57) 摘要

本发明提供了一种阻燃防水热塑性弹性体材料,以克服现有膨胀型运用在TPO材料中由于吸水性和析出性导致的破坏材料防水能力、降低材料力学性能的问题。以质量份数计,该阻燃防水热塑性弹性体材料包括:热塑性弹性体100份、磷氮阻燃剂5-30份、改性剂1-15份;所述改性剂为马来酸酐改性的基体树脂。该材料的制备方法,包括:S1.制备马来酸酐改性的基体树脂,作为改性剂;S2.将改性剂与热塑性弹性体、磷氮阻燃剂混合,得到混合物A;S3.将混合物A加工为预制体材料;S4.将预制体材料进行成型加工,得到所述阻燃防水热塑性弹性体材料。该材料可用于制备防水卷材。

1. 一种阻燃防水热塑性弹性体材料,其特征在于,以质量份数计,包括:热塑性弹性体100份、磷氮阻燃剂5-30份、改性剂1-15份;所述改性剂为马来酸酐改性的基体树脂。

2. 根据权利要求1所述阻燃防水热塑性弹性体材料,其特征在于,所述磷氮阻燃剂包括:三聚氰胺、聚磷酸铵、三聚氰胺磷酸盐、哌嗪、季戊四醇、季戊四醇磷酸盐、焦磷酸哌嗪中的至少一种。

3. 根据权利要求2所述阻燃防水热塑性弹性体材料,其特征在于,所述磷氮阻燃剂为:三聚氰胺磷酸盐和焦磷酸哌嗪。

4. 根据权利要求3所述阻燃防水热塑性弹性体材料,其特征在于,以质量百分数计,所述磷氮阻燃剂包括:20-30%的三聚氰胺磷酸盐和余量的焦磷酸哌嗪;优选为23-24%的三聚氰胺磷酸盐和余量的焦磷酸哌嗪。

5. 根据权利要求1所述阻燃防水热塑性弹性体材料,其特征在于,所述基体树脂包括:PP、PE、POE、TPO、PEW中的至少一种。

6. 一种阻燃防水热塑性弹性体材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1. 制备马来酸酐改性的基体树脂,作为改性剂;

S2. 按照权利要求1-4任一所述阻燃防水热塑性弹性体材料的物质组成量,将步骤S1制备得到的改性剂与热塑性弹性体、磷氮阻燃剂混合,得到混合物A;

S3. 将混合物A加工为预制体材料;

S4. 将预制体材料进行成型加工,得到所述阻燃防水热塑性弹性体材料。

7. 根据权利要求6所述阻燃防水热塑性弹性体材料的制备方法,其特征在于,步骤S1所述制备马来酸酐改性的基体树脂的方法为采用密炼或螺杆挤出的制备方法;所述将混合物A加工为预制体材料的方法为采用密炼或螺杆挤出的制备方法;所述将预制体材料进行成型加工为挤出成型或压片成型。

8. 根据权利要求6所述阻燃防水热塑性弹性体材料的制备方法,其特征在于,步骤S1所述制备马来酸酐改性的基体树脂的方法包括:

(1) 以质量份数计,将基体树脂100份、引发剂0.1-1份、马来酸酐0.1-1份混合均匀,得到混合物B;

(2) 将混合物B于80-160℃、40-100r/min转速条件下进行密炼;密炼完毕得到马来酸酐改性的基体树脂。

9. 根据权利要求8所述阻燃防水热塑性弹性体材料的制备方法,其特征在于,所述基体树脂包括:PP、PE、POE、TPO、PEW中的至少一种。

10. 一种防水卷材,其特征在于,所述防水卷材全部或主体部分为权利要求1-5任一所述的阻燃防水热塑性弹性体材料。

一种阻燃防水热塑性弹性体材料及制备方法及防水卷材

技术领域

[0001] 本发明涉及高分子材料制备相关技术领域,具体为一种阻燃防水热塑性弹性体材料及制备方法及防水卷材。

背景技术

[0002] 热塑性弹性体材料(TPO)是一种由丙烯、乙烯及其他单体通过特殊方法共聚而成,或由聚烯烃和弹性体共混而成的一类聚合物。TPO是一种力学性能优秀的新型高分子弹性材料,它在常温下同样具有一般橡胶的强度高弹性,在高温下又同样可以进行塑化和热成型。它的化学稳定性、抗紫外性、耐老化性、耐酸碱性、耐气候性和耐热性都很优异。主要用于高级电缆材料、汽车部件尤其是用做汽车密封条、防风防雨胶布、防水建材、散热器胶管、防震器等。此外,TPO还广泛用于电子产品密封、高档家具、建筑桥梁和体育场馆建设等。

[0003] 但是,TPO非常易燃,LOI只有18.2,极大的限制了其应用,为了提高其阻燃性能,现有技术中一般采用的方法是添加阻燃剂。常用的阻燃剂包括:无机阻燃剂、含卤阻燃剂、膨胀型阻燃剂。但是,无机阻燃剂,如氢氧化镁或氢氧化铝,阻燃效率低、添加量大,对力学性能影响很大。含卤阻燃剂在使用过程中容易产生卤化氢气体对环境和人体都有较大危害。膨胀型阻燃剂(IFR)不仅阻燃效率非常高,在燃烧过程中烟量小,毒性小甚至无毒,而且可以抗熔滴,这些优点使得膨胀型阻燃剂在阻燃领域一直占据着非常重要的地位。

[0004] 虽然膨胀型阻燃剂的优点良多,但是在改性TPO材料,尤其是防水性TPO材料时仍然存在一些问题:1. 极容易出现膨胀型阻燃剂吸水现象,导致材料的防水性能受到影响。2. 膨胀型阻燃剂容易从TPO材料中析出,从而降低了材料的力学性能,影响产品品质和使用寿命。由于现有膨胀型阻燃剂的上述特性,现有膨胀型阻燃剂无法适用于TPO材料,尤其是防水TPO材料。

[0005] 现有技术解决上述问题的方法主要为合成一些特殊的阻燃剂或用硅烷偶联剂包覆膨胀型阻燃剂。前者例如:Haichao Liu¹通过以甲醛、三聚氰胺和焦磷酸哌嗪为原料,合成了一种新型的单组分阻燃添加剂PDMP,实现了聚丙烯类TPO材料的高效防火和防水,但是其工艺过于复杂,仅仅实现了实验室合成,且普适性差,在其他TPO材料中适用性较差。后者用硅烷偶联剂包覆膨胀型阻燃剂后,虽然有效克制了膨胀型阻燃剂的吸水能力,但是会加重析出现象,进一步造成力学性能的下降。可见现有技术并没有很好的解决膨胀型阻燃剂在TPO材料中的吸水和析出问题。

发明内容

[0006] 针对现有技术存在的问题,本发明的目的之一在于提供一种阻燃防水热塑性弹性体材料,以克服现有膨胀型运用在TPO材料中由于吸水性和析出性导致的破坏材料防水能力、降低材料力学性能的问题。以质量份数计,该阻燃防水热塑性弹性体材料包括:热塑性弹性体100份、磷氮阻燃剂5-30份、改性剂1-15份;所述改性剂为马来酸酐改性的基体树脂。

[0007] 本发明示例性的提供了一种磷氮阻燃剂,包括:三聚氰胺、聚磷酸铵、三聚氰胺磷

酸盐、哌嗪、季戊四醇、季戊四醇磷酸盐、焦磷酸哌嗪中的至少一种。

[0008] 本发明示例性的提供了一种基体树脂,包括:PP、PE、POE、TPO、PEW中的至少一种。

[0009] 本发明示例性的提供了一种磷氮阻燃剂,为:三聚氰胺磷酸盐和焦磷酸哌嗪。

[0010] 本发明示例性的提供了一种磷氮阻燃剂,以质量百分数计,包括:20-30%的三聚氰胺磷酸盐和余量的焦磷酸哌嗪。

[0011] 本发明示例性的提供了一种磷氮阻燃剂,以质量百分数计,包括:23-24%的三聚氰胺磷酸盐和余量的焦磷酸哌嗪。

[0012] 此外,本发明的目的之二在于提供一种阻燃防水热塑性弹性体材料的制备方法,包括以下步骤:

[0013] S1. 制备马来酸酐改性的基体树脂,作为改性剂;

[0014] S2. 按照权利要求1-4任一所述阻燃防水热塑性弹性体材料的物质组成量,将步骤S1制备得到的改性剂与热塑性弹性体、磷氮阻燃剂混合,得到混合物A;

[0015] S3. 将混合物A加工为预制体材料;

[0016] S4. 将预制体材料进行成型加工,得到所述阻燃防水热塑性弹性体材料。

[0017] 本发明示例性的提供了一种步骤S1所述制备马来酸酐改性的基体树脂的方法,为:采用密炼或螺杆挤出的制备方法。

[0018] 本发明示例性的提供了一种将混合物A加工为预制体材料的方法,为:采用密炼或螺杆挤出的制备方法。

[0019] 本发明示例性的提供了一种将预制体材料进行成型加工方法,为:挤出成型或压片成型。

[0020] 本发明示例性的提供了一种步骤S1所述制备马来酸酐改性的基体树脂的方法,包括:

[0021] (1) 以质量份数计,将基体树脂100份、引发剂0.1-1份、马来酸酐0.1-1份混合均匀,得到混合物B;

[0022] (2) 将混合物B于80-160℃、40-100r/min转速条件下进行密炼;密炼完毕得到马来酸酐改性的基体树脂。

[0023] 本发明的目的之三在于提供一种防水卷材,该防水卷材全部或主体部分为上述的阻燃防水热塑性弹性体材料。

[0024] 本发明至少具有以下优点之一:

[0025] (1) 本发明提供的阻燃防水热塑性弹性体材料,不仅有效克服了膨胀型阻燃剂添加到TPO材料中的吸水性和析出问题,不仅很大程度上提高了材料的使用寿命,还对TPO材料的力学性能又一定改善作用。

[0026] (2) 本发明提供的阻燃防水热塑性弹性体材料,具有高效的阻燃防水性能,在70℃水中浸泡7天后仍然可以达到UL-94测试的V-0阻燃等级。

[0027] (3) 本发明制备方法简单高效,原料廉价易得,适用于工业化的大规模生产。

具体实施方式

[0028] 为了使本发明所要解决的技术问题、技术方案、技术效果更加清楚明白,以下结合实施例对本发明技术方案进行清楚、完整地详细描述。应当理解,此处所描述的具体实施例

仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。除非另有说明,以下实施例中使用的原料和试剂均为市售商品,或者通过已知方法制备。

[0029] 一、本发明测试包括:吸水率测试、质量损失率、氧指数测试、垂直燃烧测试、力学性能测试,其中:

[0030] 1.吸水率测试和质量损失率测试的方法为:

[0031] 首先取100mm×100mm×1.5mm的试件充分干燥,干燥完毕后称量初始重量Mn。然后将试件浸没浸泡于70℃的热水中,浸泡一段时间后取出(浸泡时间根据需要可以是24h、72h、120h、168h或其他设计时间),每次取至少3个试件。取出试件后快速擦干其表面的水,随后称量试件重量Kn,并计算 $C\% = (K-M) / M * 100\%$,其中C为吸水率,K为选取试件Kn的平均值,M为选取试件Mn的平均值,n为试件编号。取出的试件称量Kn完毕后进行充分干燥,干燥完毕后并称量最终重量Ln,并计算 $D\% = (M-L) / M * 100\%$,其中L为选取试件Ln的平均值。干燥过程中定时或间隔一定时间称量一次试件重量,至连续至少3次试件重量的变化率小于等于0.02%为干燥完毕,相邻称量时间不小于3min。

[0032] 本发明以高温浸泡处理模拟TPO材料在长时间使用后的吸水和析出情况。

[0033] 2.氧指数测试的方法为:基于GB/T 2406-2009方法进行测试。

[0034] 3.垂直燃烧测试的方法为:基于GB/T 2408-2008方法进行测试。

[0035] 4.力学性能测试的方法为:基于GB1040方法进行测试。

[0036] 二、本发明以三聚氰胺磷酸盐和焦磷酸哌嗪作为磷氮阻燃剂进行具体实施例展示。并通过下述实验方法确定该磷氮阻燃剂在TPO材料中的适宜配方量:

[0037] 将100份TPO与三聚氰胺磷酸盐(MPP)和焦磷酸哌嗪(PAPP)按照表1.1复配,在180℃,55r/min下密炼。将密炼得到的样品在180℃下进行压片,得到TPO复合材料片材。

[0038] 表1.1、TPO与MPP/PAPP配方表

[0039]

序号	TPO/份数	MPP/份数	PAPP/份数
1	100	0	0
2	100	18.75	6.25
3	100	12.5	12.5
4	100	6.25	18.75
5	100	8.33	16.66
6	100	5	20

[0040] 对所得TPO复合材料片材根据本发明氧指数测试方法和垂直燃烧测试方法测试,所得测试结果如表2.1所示:

[0041] 表2.1、TPO复合材料片材氧指数测试结果和垂直燃烧测试结果

序号	LOI	UL-94		
		t1/t2	Dripping	Rating
1	18.2	-/-	Y	NR
2	22.4	-/-	Y	NR
3	25.0	-/-	Y	NR
4	32.0	0/5	N	V-0
5	30.8	1/-	Y	NR
6	31.0	2/-	Y	NR

[0043] 将100份TP0与三聚氰胺磷酸盐 (MPP) 和焦磷酸哌嗪 (PAPP) 按照焦磷酸哌嗪 (PAPP) 和三聚氰胺磷酸盐 (MPP) 配比为3:1的比例,以表1.2的添加量复配,在180℃,55r/min下密炼。将密炼得到的样品在180℃下进行压片,得到TP0复合材料片材。

[0044] 表1.1、TP0与MPP/PAPP配方表

序号	TP0/份数	MPP+PAPP/份数
1	100	0
2	100	5
3	100	10
4	100	15
5	100	20
6	100	22
7	100	25
8	100	30
9	100	33
10	100	35

[0046] 对所得TP0复合材料片材根据本发明氧指数测试方法和垂直燃烧测试方法测试,所得测试结果如表2.2所示:

[0047] 表2.2、TP0复合材料片材氧指数测试结果和垂直燃烧测试结果

序号	LOI	UL-94		
		t1/t2	Dripping	Rating
1	18.2	-/-	Y	NR
2	22.4	-/-	Y	NR
3	25.0	-/-	Y	NR
4	27.6	-/-	Y	NR
5	30.8	1/-	Y	NR
6	31.0	2/5	N	V-0
7	32.0	0/5	N	V-0
8	32.7	1/4	N	V-0
9	33.1	0/3	N	V-0
10	33.5	0/3	N	V-0

[0049] 可见,当三聚氰胺磷酸盐和焦磷酸哌嗪总添加量为TPO质量的25%且满足焦磷酸哌嗪(PAPP)和三聚氰胺磷酸盐(MPP)配比为3:1时,就可以达到稳定的V-0状态,且阻燃剂的总添加量低于传统膨胀型阻燃剂如:聚磷酸铵(APP)和季戊四醇(PER)的总添加量(33.34%)。

[0050] 对比例1

[0051] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料,采用下述方法制备得到:

[0052] S1.将100份TPO与25份聚磷酸铵(APP),8.3份季戊四醇(PER)混合均匀,得到混合物A。

[0053] S3.将混合物A在180℃,55r/min下密炼,密炼完成得到预制体材料。

[0054] S4.将预制体材料在180℃下进行压片成型,得到目标大小的阻燃防水热塑性弹性体材料。

[0055] 该对比例采用现有技术和传统聚磷酸铵配季戊四醇的膨胀型阻燃剂,吸水率测试和质量损失率测试结果如表3所示:

[0056] 表3、对比例1吸水率测试和质量损失率测试结果

	吸水率/%	质量损失率/%
对比例1-0h	0	0
对比例1-24h	2.03	0.51
对比例1-72h	4.58	1.09
对比例1-120h	6.83	1.61
对比例1-168h	8.70	2.22

[0058] 对比例1氧指数测试和垂直燃烧测试结果如表4所示:

[0059] 表4、对比例1氧指数测试和垂直燃烧测试结果

	LOI	UL-94		
		t1/t2	Dripping	Rating
[0060] 对比例 1-0h	33.1±0.1	1/3	N	V-0
对比例 1-24h	31.8±0.1	1/5	N	V-0
对比例 1-72h	30.2±0.1	2/-	Y	NR
对比例 1-120h	28.7±0.1	11/-	Y	NR
对比例 1-168h	27.2±0.1	-/-	Y	NR

[0061] 对比例1力学性能测试结果如表5所示：

[0062] 表5、对比例1力学性能测试结果

	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
[0063] 对比例1-0h	10.3	512
对比例1-24h	10.6	514
对比例1-72h	9.5	478
对比例1-120h	8.9	426
对比例1-168h	8.4	405

[0064] 由对比例1的上述测试结果可知，对于传统的阻燃剂聚磷酸铵 (APP) 和季戊四醇 (PER) 按照3:1进行配比，总添加量为33.3份时可以达到垂直燃烧V-0等级，氧指数为33.1%，阻燃效果良好。但当其放入70℃的热水中24h,72h,120h,168h后，吸水率和质量损失率逐渐变大且氧指数逐渐变小，浸泡120h后垂直燃烧也从V-0等级变为NR等级，力学性能也逐渐变小。这说明传统的膨胀型阻燃剂可以对TPO材料进行良好的阻燃改性，但是传统阻燃剂强极性特定，不仅会导致改性后的TPO吸水率显著增加，即破坏了TPO材料的防水性能。还会导致TPO材料浸泡后的质量损失率增加，即阻燃剂的析出率较高，因此会随着阻燃剂的析出导致改性材料阻燃性能的下降（表现为氧指数的下降和垂直燃烧等级的下降），且析出过程会破坏材料的内部结构，因此改性材料的力学性能也会出现显著的下降（表现为拉伸强度和断裂伸长率的下降）。这些问题导致了，虽然膨胀型阻燃剂具有诸多优点，也很难适用于TPO材料中。

[0065] 实施例1

[0066] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料，采用下述方法制备得到：

[0067] S1. 制备马来酸酐改性的基体树脂，作为改性剂。

[0068] 将100份聚乙烯蜡 (PEW) 与0.2份的过氧化二异丙苯 (DCP)、0.2份的马来酸酐混合均匀，在100℃,80r/min下进行密炼改性，密炼完成得到马来化聚乙烯蜡 (MA-PEW)。

[0069] S2. 将100份TPO与6.25份三聚氰胺磷酸盐 (MPP)，18.75份焦磷酸哌嗪 (PAPP)，1.25份马来化聚乙烯蜡 (MA-PEW) 混合均匀，得到混合物A。

[0070] S3. 将混合物A在180℃,55r/min下密炼，密炼完成得到预制体材料。

[0071] S4. 将预制体材料在180℃下进行压片成型，得到目标大小的阻燃防水热塑性弹性体材料。

[0072] 实施例2

[0073] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料，区别在于马来化聚乙烯蜡 (MA-PEW) 的添加量为

3.75份,其余步骤和物料用量与实施例1相同。

[0074] 实施例3

[0075] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料,区别在于马来化聚乙烯蜡(MA-PEW)的添加量为6.25份,其余步骤和物料用量与实施例1相同。

[0076] 对比例2

[0077] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料,区别在于不进行步骤S1且步骤S2不添加马来化聚乙烯蜡(MA-PEW),其余步骤和物料用量与实施例1相同。

[0078] 实施例1-3和对比例2浸泡168h后的吸水率测试和质量损失结果如表6所示:

[0079] 表6、实施例1-3和对比例2吸水率测试和质量损失率测试结果

[0080]

	吸水率/%	质量损失率/%
对比例2	5.88	1.40
实施例1	5.03	0.75
实施例2	4.84	0.66
实施例3	5.11	0.77

[0081] 虽然马来酸酐常作为亲水性改性剂使用,但是在本发明中,使用马来酸酐改性树脂作为改性剂后,TPO阻燃改性材料的吸水率并非随着马来酸酐改性树脂的添加量逐渐增加而不断上升或不断下降,而是在出现了先下降后升高的变化趋势,质量损失率也呈现同样的规律。这说明在特定添加量范围内,马来酸酐改性树脂的极性部分与阻燃剂相互吸引,非极性部分与TPO相容,这种相互吸引和相容作用使得阻燃剂可以更好、更稳定的分散在TPO树脂内,一方面使得阻燃剂的极性基团受马来酸酐改性树脂极性基团吸引,阻碍了阻燃剂的极性基团与水分的结合能力,从而降低了TPO阻燃改性材料的吸水率。另一方面使得阻燃剂不易在TPO树脂内发生迁移,进而使得阻燃剂不易在树脂内发生析出,因此降低了TPO阻燃改性材料的质量损失率。

[0082] 但是当马来酸酐改性树脂添加过量后,随着马来酸酐改性树脂的加入,马来酸酐改性树脂极性部分的占比逐渐增加,导致过量极性基团的引入。这会使得:一方面,过量的极性基团引入会导致这部分极性基团大量吸附水分,从而致使TPO阻燃改性材料的吸水率出现上升,马来酸酐改性树脂更多的发挥其亲水性改性剂的作用。另一方面,大量马来酸酐改性树脂的加入反而会导致TPO树脂、阻燃剂、改性剂三者之间的间隔增加,破坏了TPO树脂原本的连续相分布结构,导致TPO阻燃改性材料的吸水率不断上升。同时,由于TPO树脂和阻燃剂之间的间隔增加,从而导致阻燃剂与TPO树脂之间的相容性下降,致使阻燃剂更容易从TPO树脂析出,从而造成质量损失率提高。

[0083] 实施例1-3和对比例2的初始氧指数测试和垂直燃烧测试结果如表7所示:

[0084] 表7、实施例1-3和对比例2的初始氧指数测试和垂直燃烧测试结果

[0085]

	LOI	UL-94		
		t1/t2	Dripping	Rating
对比例 2	32.0±0.1	0/5	N	V-0
实施例 1	31.7±0.1	3/0	N	V-0
实施例 2	31.2±0.1	0/4	N	V-0

[0086]	实施例 3	30.8±0.1	0/5	N	V-0
--------	-------	----------	-----	---	-----

[0087] 实施例1-3和对比例2经过168h浸泡后的氧指数测试和垂直燃烧测试结果如表8所示：

[0088] 表8、实施例1-3和对比例2浸泡后氧指数测试和垂直燃烧测试结果

	LOI	UL-94		
		t1/t2	Dripping	Rating
[0089] 对比例 2	26.4±0.1	-	Y	NR
实施例 1	30.0±0.1	3/7	N	V-0
实施例 2	30.2±0.1	2/3	N	V-0
实施例 3	29.2±0.1	4/5	N	V-0

[0090] 由表7可知,随着马来酸酐改性树脂添加量的不断增加,TPO阻燃改性材料的阻燃性能会出现不同程度的下降,这是因为马来酸酐是一种易燃物质,随着马来酸酐的添加量上升,TPO树脂的阻燃改性效果必然会受到不同程度的影响。

[0091] 由表7和表8数据可知,当TPO阻燃改性材料在70℃水中浸泡168h后,阻燃性能都出现了不同程度的下降,这是因为浸泡处理后,TPO树脂内部或多或少都会损失阻燃剂,且内部结构基于吸水率大小受到水分子的不同程度破坏,因此TPO阻燃改性材料的阻燃性能会出现不同程度的下降。其中,未添加马来酸酐改性树脂的对比例2,其变化尤其明显:LOI从32.0下降至26.4,垂直燃烧等级从V-0下降至NR。而添加了马来酸酐改性树脂的实施例1、实施例2、实施例3,虽然初始阻燃性能相对对比例2有不同程度的下降,但是经过浸泡处理后实施例1-3的阻燃性能下降幅度显著低于对比例2,即在长时间使用过程中,实施例1-3的TPO阻燃改性材料可以保持更好的使用状态。

[0092] 尤其是实施例2,吸水率最低,质量损失率最低,说明当添加3.75份的MA-PEW后对阻燃剂在水中的保护性最好,从而浸水后实施例2的氧指数和垂直燃烧效果最好。

[0093] 实施例1-3和对比例2的初始力学性能测试结果如表9所示：

[0094] 表9、实施例1-3和对比例2初始力学性能测试结果

[0095]	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
对比例2	12.8	578
实施例1	14.7	699
实施例2	12.9	691
实施例3	12.7	666

[0096] 实施例1-3和对比例2经过168h浸泡后的力学性能测试结果如表10所示：

[0097] 表10、实施例1-3和对比例2浸泡后力学性能测试结果

[0098]	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
对比例2	10.6	439
实施例1	13.1	581
实施例2	12.4	608
实施例3	11.2	533

[0099] 由表9可知,马来酸酐改性树脂的加入,对TPO阻燃改性材料的拉伸强度和断裂伸长率均有提升作用,这是因为马来酸酐改性树脂的极性部分与阻燃剂相互吸引,非极性部分与TPO相容,这种相互吸引和相容作用使得阻燃剂可以更好、更稳定的分散在TPO树脂内,从而改善了阻燃剂与TPO树脂的相容性,提升了TPO阻燃改性材料的力学性能。

[0100] 由表9和表10可知,当TPO阻燃改性材料在70℃水中浸泡168h后,力学性能都出现了不同程度的下降,这是因为浸泡处理后,TPO树脂内部或多或少都会损失阻燃剂和马来酸酐改性树脂,且内部结构基于吸水率大小受到水分子的不同程度破坏,因此TPO阻燃改性材料的晶体结构收到破坏,TPO树脂与阻燃剂的相容性也收到负向影响,最终体现为力学性能会出现不同程度的下降。

[0101] 同时,由于本发明可使得TPO阻燃改性材料的吸水率和质量损失率下降,从而体现为,实施例1-3的力学性能受浸泡处理的下降程度显著低于对比例2,可见本发明TPO阻燃改性材料在使用过程中可保持良好的力学性能稳定性。

[0102] 实施例4

[0103] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料,区别在于步骤S1中将100份聚乙烯蜡(PEW)替换为100份乙烯辛烯共聚物(POE)。其余步骤和物料用量与实施例2相同。

[0104] 实施例5

[0105] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料,区别在于步骤S1中将100份聚乙烯蜡(PEW)替换为100份聚乙烯(PE)。其余步骤和物料用量与实施例2相同。

[0106] 实施例6

[0107] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料,区别在于步骤S1中将100份聚乙烯蜡(PEW)替换为70份聚丙烯(PP)和30份聚乙烯(PE)。其余步骤和物料用量与实施例2相同。

[0108] 实施例7

[0109] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料,区别在于步骤S1中将100份聚乙烯蜡(PEW)替换为50份聚乙烯蜡(PEW)和50份乙烯辛烯共聚物(POE)。其余步骤和物料用量与实施例2相同。

[0110] 实施例4-7分别采用了不同的基体树脂得到马来酸酐改性的基体树脂(马来酸酐改性树脂)。将实施例4-7得到的阻燃防水热塑性弹性体材料分别进行:70℃,168h浸泡后的吸水率测试、质量损失率测试,以及初始状态下的氧指数测试、垂直燃烧测试、力学性能测试,和70℃,168h浸泡后的氧指数测试、垂直燃烧测试、力学性能测试。各项测试结果与实施例2相近,可见,可采用本发明要求的多种基体树脂制备马来酸酐改性的基体树脂。

[0111] 实施例8

[0112] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料,区别在于:将100份TPO与25份聚磷酸铵(APP),8.3份季戊四醇(PER),3.75份马来化聚乙烯蜡(MA-PEW)混合均匀混合,其中马来化聚乙烯蜡(MA-PEW)的制备方法同实施例2,其余步骤和方法同对比例1。

[0113] 实施例8的吸水率和质量损失率测试结果如表11所示:

[0114] 表11、实施例11的吸水率和质量损失率测试结果

[0115]

	吸水率/%	质量损失率/%
实施例8-0h	0	0
实施例8-24h	1.78	0.19
实施例8-72h	3.27	0.43

实施例8-120h	5.01	0.67
实施例8-168h	6.13	0.91

[0116] 由表11和表3对比可知,虽然仅加入了TPO质量3.75%的马来化聚乙烯蜡(MA-PEW),但是TPO阻燃改性材料的吸水率和质量损失率出现了显著降低,例如:浸泡168h的吸水率从对比例1的8.70%下降至实施例8的6.13%,质量损失率从对比例1的2.22%下降至实施例8的0.91%。可见,本发明在TPO树脂和阻燃剂之间通过添加马来酸酐改性的基体树脂作为改性剂的方式,显著改善了TPO阻燃改性材料,尤其是采用膨胀型阻燃剂的TPO阻燃改性材料的防水性。

[0117] 实施例8的氧指数测试、垂直燃烧测试结果如表12所示:

[0118] 表12、实施例8的氧指数测试、垂直燃烧测试结果

	LOI	UL-94		
		t1/t2	Dripping	Rating
[0119] 实施例 8-0h	32.7±0.1	1/3	N	V-0
实施例 8-24h	32.2±0.1	1/3	N	V-0
实施例 8-72h	31.6±0.1	2/2	N	V-0
实施例 8-120h	31.2±0.1	2/5	N	V-0
[0120] 实施例 8-168h	30.5±0.1	1/-	Y	NR

[0121] 由表12和表4对比可知,马来化聚乙烯蜡(MA-PEW)对采用传统的APP+PER膨胀型阻燃剂改性的TPO也有显著地改性作用,其变化趋势与表8相似,即可以使得TPO阻燃改性材料在浸泡后的阻燃性能下降幅度显著降低,使得即使采用传统的APP+PER膨胀型阻燃剂,也可以使TPO阻燃改性材料在长时间的使用过程中保持更好的使用状态。可见,本发明在TPO树脂和阻燃剂之间通过添加马来酸酐改性的基体树脂作为改性剂的方式,显著改善了TPO阻燃改性材料的阻燃使用性能,尤其是采用膨胀型阻燃剂的TPO阻燃改性材料的阻燃使用性能。

[0122] 实施例8的力学性能测试结果如表13所示:

	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
[0123] 实施例8-0h	11.2	556
实施例8-24h	10.5	544
实施例8-72h	10.1	521
实施例8-120h	9.4	498
实施例8-168h	9.6	482

[0124] 由表13和表5对比可知,马来化聚乙烯蜡(MA-PEW)对采用传统的APP+PER膨胀型阻燃剂改性的TPO也有显著地改性作用,其变化趋势与表9相似,即可以使得TPO阻燃改性材料在浸泡后的力学性能下降幅度有一定程度的降低,使得即使采用传统的APP+PER膨胀型阻燃剂,也可以使TPO阻燃改性材料在长时间的使用过程中保持更好的使用状态。

[0125] 实施例9

[0126] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料,区别在于:将100份TPO与26.7份季戊四醇磷酸

酯 (PEPA), 6.7份三聚氰胺磷酸盐 (MPP), 3.75份马来化聚乙烯蜡 (MA-PEW) 均匀混合, 其中马来化聚乙烯蜡 (MA-PEW) 的制备方法同实施例2, 其余步骤和方法同对比例1。

[0127] 对比例3

[0128] 一种阻燃防水热塑性弹性体材料, 区别在于: 将100份TPO按照传统配方, 与26.7份季戊四醇磷酸酯 (PEPA) 和6.7份三聚氰胺磷酸盐 (MPP) 混合, 不进行步骤S1, 步骤S2不添加马来化聚乙烯蜡 (MA-PEW), 其余步骤和方法同对比例1。

[0129] 实施例9和对比例3所得材料经过168h浸泡后的吸水率和质量损失率测试结果如表14所示:

[0130] 表14、实施例9和对比例3的吸水率和质量损失率测试结果

	吸水率/%	质量损失率/%
对比例3-168h	8.53	2.17
实施例9-168h	5.69	1.03

[0132] 实施例9和对比例3所得材料经过168h浸泡后的氧指数测试、垂直燃烧测试结果如表15所示:

[0133] 表15、实施例9和对比例3的氧指数测试、垂直燃烧测试结果

	LOI	UL-94		
		t1/t2	Dripping	Rating
对比例3	33.5±0.1	0/2	N	V-0
实施例9	32.9±0.1	1/2	N	V-0
对比例3-168h	27.6±0.1	-/-	Y	NR
实施例9-168h	30.8±0.1	2/3	N	V-0

[0135] 实施例9和对比例3所得材料经过168h浸泡后的力学性能测试结果如表16所示:

[0136] 表16、实施例9和对比例3的力学性能测试结果

	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
对比例3	10.8	536
实施例9	12.1	585
对比例3-168h	8.8	433
实施例9-168h	9.4	498

[0139] 由表14至表16可知, 马来酸酐改性的基体树脂, 如马来化聚乙烯蜡 (MA-PEW), 对本发明限定的膨胀型阻燃剂 (如聚磷酸铵+季戊四醇、三聚氰胺磷酸盐+焦磷酸哌嗪、季戊四醇磷酸酯+三聚氰胺磷酸盐等) 改性的TPO均具有不同程度的改性作用, 即可以使得TPO阻燃改性材料在浸泡后的力学性能、阻燃性能的下降幅度有不同程度的降低, 吸水率和质量损失率 (析出率) 有不同程度的降低, 从而可以使得TPO阻燃改性材料在长时间的使用过程中保持更好的使用状态。

[0140] 对比例4

[0141] 一种热塑性弹性体材料, 区别在于: 将100份TPO与6.25份硅包覆三聚氰胺磷酸盐

(Si-MPP), 18.75份硅包覆焦磷酸哌嗪(Si-PAPP)充分混合, 在180℃, 55r/min下密炼。将密炼得到的样品在180℃下进行压片, 得到TP0复合材料片材。

[0142] 其中硅包覆三聚氰胺磷酸盐(Si-MPP)的制备方法为: 在三口烧瓶中加入100ml乙醇, 以500r/min的速度搅拌, 加热温度65℃, 边搅拌边将30g的三聚氰胺磷酸盐(MPP)缓慢加入其中; 将5g的硅烷偶联剂KH550溶解到20g的乙醇中, 用滴液漏斗将其逐滴滴加到三口烧瓶中, 将滴加速度控制在20-25min内滴加完成。之后在500r/min的速度搅拌, 65℃的温度下让硅烷偶联剂缓慢包覆阻燃剂, 4h后对其进行降温, 过滤, 再使用乙醇洗涤三次, 得到硅包覆三聚氰胺磷酸盐(Si-MPP)。同样的方法可以制备得到硅包覆焦磷酸哌嗪(Si-PAPP)。

[0143] 实施例2、对比例2和对比例4所得材料经过168h浸泡后的吸水率和质量损失率测试结果如表17所示:

[0144] 表17、实施例2、对比例2和对比例4浸泡后的吸水率和质量损失率测试结果

[0145]	吸水率/%	质量损失率/%
对比例2	5.88	1.40
实施例2	4.84	0.66
对比例4	5.27	1.50

[0146] 实施例2、对比例2和对比例4所得材料经过168h浸泡后的氧指数测试、垂直燃烧测试结果如表18所示:

[0147] 表18、实施例2、对比例2和对比例4的氧指数测试、垂直燃烧测试结果

[0148]	LOI	UL-94		
		t1/t2	Dripping	Rating
对比例 2	32.0±0.1	0/5	N	V-0
实施例 2	31.2±0.1	0/4	N	V-0
对比例 4	33.1±0.1	0/2	N	V-0
对比例 2-168h	26.4±0.1	-/-	Y	NR
实施例 2-168h	30.2±0.1	2/3	N	V-0
对比例 4-168h	28.3±0.1	-/-	Y	NR

[0149] 实施例2、对比例2和对比例4所得材料经过168h浸泡后的力学性能测试结果如表19所示:

[0150] 表19、实施例2、对比例2和对比例4的力学性能测试结果

[0151]	拉伸强度/MPa	断裂伸长率/%
对比例2	12.8	578
实施例2	12.9	691
对比例4	11.3	566
对比例2-168h	10.6	439
实施例2-168h	12.4	608
对比例4-168h	9.7	438

[0152] 从上表17-19可以看出, 与对比例2和实施例2相比, 对比例4使用硅烷偶联剂包覆

阻燃剂后再添加至TPO树脂中进行阻燃改性。其结果为：氧指数有所提高，说明硅烷偶联剂与PAPP/MPP复配使用阻燃效果变好，但其力学性能有所下降，可能在于包覆得阻燃剂团聚程度较大，虽然与TPO得相容性有一定改善，但是破坏了TPO的连续性和晶体结构，导致力学性能下降。

[0153] 经过168h的浸泡处理后，对比例4阻燃性能和力学性能下降程度与对比例2相当，均显著弱于实施例2，且对比例4的吸水率和质量损失率与对比例2相当，显著高于实施例2。即对比例4的防水改性和析出能力与对比例2相当，均显著弱于实施例2。这说明并非采用任一的表面改性方法（如传统的添加硅烷偶联剂）通过改进阻燃剂与TPO树脂的相容性就能改善TPO阻燃改性树脂的防水性和析出率，而是仅在采用本发明马来酸酐改性的基体树脂作为改性剂时，才能对TPO阻燃改性树脂的起到良好的防水性和析出率改善作用，且技术效果显著。

[0154] 尽管已经示出和描述了本发明的实施例，对于本领域的普通技术人员而言，可以理解在不脱离本发明的原理和精神的情况下可以对这些实施例进行多种变化、修改、替换和变型，本发明的范围由所附权利要求及其等同物限定。