

# 煅烧高岭土/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 协效阻燃 LDPE 电缆护套研究

林宇霖<sup>1</sup>, 吴惠民<sup>1</sup>, 力伟<sup>1</sup>, 胡家朋<sup>2</sup>, 刘瑞来<sup>2</sup>

(1. 福州市福塑科学技术研究所有限公司, 福建 福州 350008;

2. 福建省高校绿色化工技术重点实验室, 福建 武夷山 354300)

**摘要:** 采用煅烧高岭土部分替代 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 制备 LDPE 阻燃电缆护套材料, 考察煅烧高岭土与卤锑阻燃剂对 LDPE 的协效阻燃作用, 结果表明: 煅烧高岭土部分替代 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 对 LDPE 阻燃材料维卡软化点温度的影响不大; 用 20% (质量分数) 煅烧高岭土替代氧化锑时, LDPE 阻燃材料的起始分解温度提高, 点燃自熄时间较短, 具有较好的耐热性, 能够与卤锑阻燃剂起到阻燃协效作用, 并能降低材料成本。

**关键词:** 煅烧高岭土; 卤锑阻燃剂; 氧化锑; 协效阻燃

**中图分类号:** TQ330.493

**文献标识码:** B

**文章编号:** 1009-797X(2024)10-0037-04

**DOI:** 10.13520/j.cnki.rpte.2024.10.008

目前低密度聚乙烯 (LDPE) 阻燃材料使用较为广泛的是卤锑复合阻燃剂, 它由卤系阻燃剂和三氧化二锑组成, 其中卤系阻燃剂发挥主要阻燃作用, 但存在价格昂贵、燃烧烟雾大、放出有毒及腐蚀性气体等缺陷, 在工程塑料应用中受到严格限制<sup>[1-2]</sup>, 而十溴二苯乙烷 (DBDPE) 热稳定性好, 抗紫外线性能佳, 较其他溴系阻燃剂的渗出性低, 热裂解或燃烧时不产生有毒的多溴代二苯并二恶烷 (DBDO) 及多溴代二苯并呋喃 (DBDF), 符合斯德哥尔摩公约要求<sup>[3-4]</sup>。三氧化二锑作为阻燃剂配合剂能提高阻燃性能, 但具有毒性和潜在的致癌性, 而煅烧高岭土具有良好的化学稳定性、耐老化、无毒、分散性及可塑性好等优点<sup>[5-6]</sup>, 本文尝试用煅烧高岭土部分替代三氧化二锑协效阻燃 LDPE。

## 1 实验部分

### 1.1 主要原料

低密度聚乙烯 (LDPE), 2426K, 中国石油天然气股份有限公司大庆石化分公司; 十溴二苯乙烷 (DBDPE), 工业级, 济南森诺新材料科技有限公司; 三氧化二锑 (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 工业级, 济南森诺新材料科技有限公司; 煅烧高岭土, 工业级, 咸丰县创微微粉有限责任公司; 聚乙烯蜡 (PE 蜡), WL-96, 东莞市一塑化有限公司。

### 1.2 仪器与设备

高速混合机: SHR-5 型, 张家港市日新机电有限公司;

双螺杆挤出机: SJSH-30 型, 石家庄市星烁实业公司;

塑料注射成型机: EM150-V 型, 震德塑料机械有限公司;

微机控制电子万能试验机: CMT4204-20KN 型, 深圳新三思计量技术有限公司;

综合热分析仪: HCT-2 型, 北京恒久科学仪器厂;  
热变形、维卡软化点温度测定仪: XRW-300 型, 承德金建检测仪器有限公司。

### 1.3 样品制备

按照表 1 配方, 用煅烧高岭土按比例替代 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 分别配置样品, 置于高速混合机混合均匀, 经双螺杆挤出机于 160~170 °C 加工挤出造粒, 烘干后在注射成型机于 165~175 °C 注射成标准样条后进行测试。

### 1.4 性能测试

拉伸强度根据 GB/T1040-2006 进行测试, 拉伸

**作者简介:** 林宇霖 (1986-), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事高分子材料改性及应用研究。

**基金项目:** 福建省 STS 计划配套项目 (2022T3044; 2023T3037); 高校产学研合作项目 (2023H6022)

**收稿日期:** 2024-05-28

表1 LDPE 阻燃材料配方表

实验编号	质量配比/%				PE 蜡
	LDPE	DBDPE	Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	煅烧高岭土	
1	78.5	15	5	0	1.5
2	78.5	15	4.5	0.5	1.5
3	78.5	15	4.25	0.75	1.5
4	78.5	15	4	1	1.5
5	78.5	15	3.75	1.25	1.5
6	78.5	15	3.5	1.5	1.5

速率 30 mm·min<sup>-1</sup>;

热重实验气氛为空气, 升温速率 5 °C·min<sup>-1</sup>, 试验温度范围 35~400 °C;

耐空气热老化性能按 GB/T 7141—2008 测定, 老化条件: 热空气, 100 °C × 4 h, 静置 24 h, 性能保持率 = 老化后性能 / 老化前性能 × 100 %;

维卡软化点温度按 GB/T 1633—2000 A120 法测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料燃烧性能的影响

用不同含量煅烧高岭土替代 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的 LDPE 阻燃材料的燃烧实验结果见图 1。

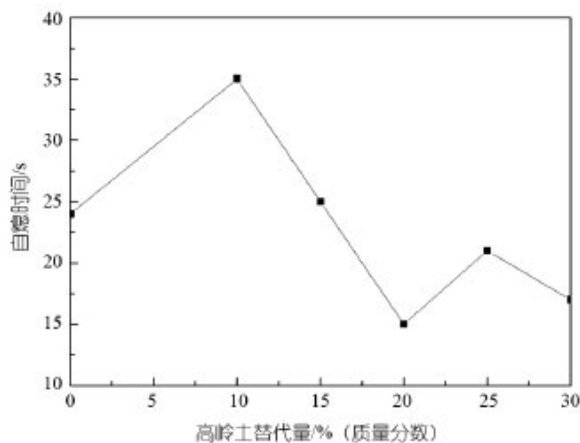


图1 煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料点燃自熄时间的影响

由图 1 可见, 当煅烧高岭土替代量为 10%(质量分数)时, LDPE 阻燃材料的点燃自熄时间较未添加煅烧高岭土的 LDPE 阻燃材料要长, 达不到阻燃效果; 当煅烧高岭土替代量为 15%(质量分数)时, LDPE 阻燃材料的点燃自熄时间与未添加煅烧高岭土的 LDPE 阻燃材料相当, 当用 20%~30%(质量分数)的煅烧高岭土替代 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 时, LDPE 阻燃材料的点燃自熄时间较未添加煅烧高岭土的 LDPE 阻燃材料的点燃自熄时

间要短, 其中当煅烧高岭土替代量为 20%(质量分数)时, LDPE 阻燃材料的点燃自熄时间达到最低, 由未加入煅烧高岭土的 24 s 降低到 15 s, 具有最佳的阻燃性能, 并能降低产品成本。当煅烧高岭土替代量高于 20%(质量分数)时, 煅烧高岭土对 LDPE 分子链段的运动形成阻碍, 点燃自熄时间延长。

### 2.2 煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料起始分解温度的影响

采用热重分析法考察煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料起始分解温度的影响见图 2。

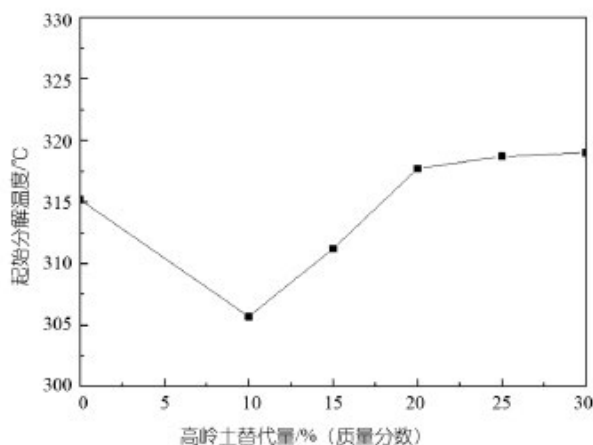


图2 煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料起始分解温度的影响

由图 2 可见, 当煅烧高岭土替代量为 10%~20%时, 阻燃材料的起始分解温度由 305.7 °C 提高到 317.7 °C, 当煅烧高岭土替代量继续增加到 30%时, 阻燃材料的起始分解温度增加不明显。这可能是由于燃烧时煅烧高岭土与 LDPE 形成的炭化-硅酸盐结构随煅烧高岭土的增加而增多, 并在煅烧高岭土替代量为 20%时达到饱和。炭化-硅酸盐结构与卤锑阻燃剂起到阻燃协效作用, 对未燃材料起隔热和分离作用, 减缓分解产生的可挥发产物的扩散, 从而起到阻燃作用<sup>[7]</sup>, 这与图 1 的结果相符。

### 2.3 煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料耐老化性能的影响

考察煅烧高岭土部分替代 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 后 LDPE 阻燃材料耐老化性能的试验结果见表 2。

由表 2 可见, 当煅烧高岭土替代量为 0~15%时, 老化前 LDPE 阻燃材料的拉伸强度随煅烧高岭土替代量的增加而降低, 当继续增加煅烧高岭土替代量, 阻燃材料的拉伸强度基本保持不变。老化后 LDPE 阻燃材料的拉伸强度随煅烧高岭土替代量的增加呈现先增

大后减小的趋势,当煅烧高岭土替代量为 20% 时,阻燃材料的拉伸强度达到最大值 10.7 MPa,较老化前提高了 7%。这可能是因为煅烧高岭土替代量为 20% 时,煅烧高岭土对 LDPE 的异相成核作用较强,老化后阻燃材料的结晶度提高更多,具有较佳的耐热性<sup>[8]</sup>。

表 2 煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料老化前后拉伸强度的影响

煅烧高岭土替代量 /%(质量分数)	0	10	15	20	25	30
老化前拉伸强度 /MPa	10.5	10.2	10.0	10.0	10.0	9.9
老化后拉伸强度 /MPa	10.5	10.5	10.5	10.7	10.1	10.4
拉伸强度保持率 /%	100.0	102.9	105.0	107.0	101.0	104.0

## 2.4 煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料维卡软化点温度的影响

考察煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料维卡软化点温度的影响见图 3。

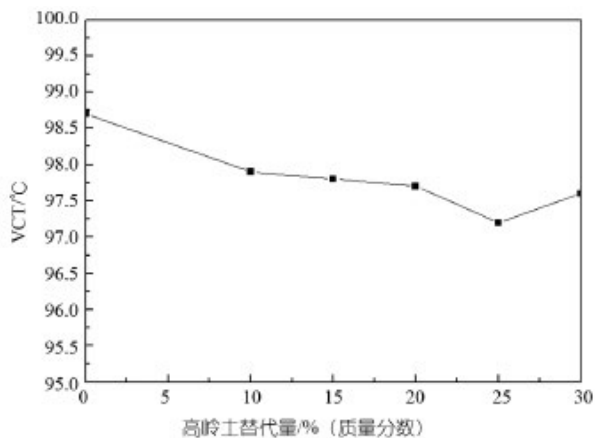


图 3 煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料维卡软化点温度的影响

由图 3 可知,当煅烧高岭土替代量为 10% 时,LDPE 阻燃材料的维卡软化点温度 (VST) 由未加入煅烧高岭土 LDPE 阻燃材料的 98.7 °C 降低到 97.9 °C,

仅仅降低了 0.8 °C,当煅烧高岭土替代量继续增加到 30% 时,LDPE 阻燃材料的 VST 变化不大,这与煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料拉伸强度的变化一致。表明煅烧高岭土替代量为 10%~30% 时,对 LDPE 阻燃材料维卡软化点温度的影响不大。

## 3 结论

(1) 用 20% 的煅烧高岭土替代氧化锑时,LDPE 阻燃材料的起始分解温度提高,点燃自熄时间较短,能够与卤锑阻燃剂起到阻燃协效作用,并能降低材料成本。

(2) 煅烧高岭土替代量为 20% 时,老化后阻燃材料的结晶度提高,具有较佳的耐热性。

(3) 煅烧高岭土替代量对 LDPE 阻燃材料维卡软化点温度的影响不大。

### 参考文献:

- [1] 杨勇. 三氧化二锑复合微粒的制备、表征及应用 [D]. 北京:北京化工大学, 2013:1-9.
- [2] 陈荣圻. 高度关注物质 (SVHCs) 对纺织化学品的影响 [J]. 印染, 2013,20:49.
- [3] 许鹏军. 新型持久性有机污染物的分析方法及其在电子废物处置区的污染特征 [D]. 大连:大连理工大学, 2019:1-5.
- [4] 李曼, 宋剑峰, 林幸业, 等. 改性赤泥协同卤锑系阻燃剂阻燃 LDPE 研究 [J]. 现代塑料加工应用, 2019,31(3):9-11.
- [5] 高澜, 金岚菲, 陈光弟. 职业性锑暴露与肺癌相关性及其致癌机制研究进展 [J]. 中华劳动卫生职业病杂志, 2023, 41(9):710-714.
- [6] 张磊磊. 茂名高岭土的改性研究 [D]. 邯郸:河北工程大学, 2012:1-3.
- [7] 吴素芳. 聚合物材料的热老化及共混改性研究 [D]. 西安:西安建筑科技大学, 2007:24.
- [8] 肖潇. 聚丙烯/改性高岭土复合材料制备及性能研究 [J]. 当代化工研究, 2023(22):176-178.

## Research on the synergistic flame retardant LDPE cable sheath of calcined kaolin/Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Lin Yulin<sup>1</sup>, Wu Huimin<sup>1</sup>, Li Wei<sup>1</sup>, Hu Jiapeng<sup>2</sup>, Liu Ruilai<sup>2</sup>

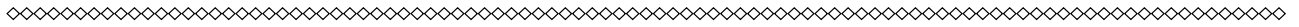
(1. Fuzhou Fusu Science and Technology Research Institute Co. LTD., Fuzhou 350008, Fujian, China;  
2. Key Laboratory of Green Chemical Technology in Universities of Fujian Province, Mount Wuyi 354300, Fujian, China)

**Abstract:** This article investigates the synergistic flame retardant effect of calcined kaolin and antimony halide flame retardant on LDPE by partially replacing Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to prepare LDPE flame-retardant cable sheath material. The results indicate that partially replacing Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with calcined kaolin has little effect on the Vicat

softening point temperature of LDPE flame retardant materials; When using 20% (mass fraction) calcined kaolin instead of antimony oxide, the initial decomposition temperature of LDPE flame retardant material increases, the self extinguishing time is shorter, and it has better heat resistance; It can have a synergistic effect with halogenated antimony flame retardants and reduce material costs.

**Key words:** calcined kaolin; antimony halogen flame retardant; antimony oxide; synergistic flame retardant effect

(R-03)



## 欧洲权威轮胎磨损试验，有了新进展！ The authoritative tire wear test in Europe has made new progress!

日前,据欧洲轮胎和橡胶制造商协会(ETRMA)的报道,政府机构官员最近参加了联合国欧洲经济委员会“噪声和轮胎工作组”(GRBP)采用的轮胎磨损试验方法要求研讨会。

与会者包括:欧洲轮胎和轮辋技术组织(ETRTO)的代表;噪声和轮胎工作组成员;欧盟委员会负责内部市场、行业、创业和中小企业的DG流动部门;法国能源和气候变化总局技术法规和车辆审批办公室;荷兰车辆管理局RDW。

在DEKRA测试中心举行的为期两天的研讨会,讨论了关于道路上轮胎磨损试验方法和ISO 17025认证程序(包括驾驶员培训)的实施。

所涵盖的主题包括开放式道路磨损试验的管理和逐步控制,以及车队的组成对驾驶员所需技能和经验的要求。

该活动包括在类似城市、地区和高速公路的混合道路上进行测试,使用车队让参与者了解测试的复杂性以及驾驶员遵守测试指南的能力的重要性。

ETRMA继续说道,对车队和客车的速度/时间图的审查“证明了在真实交通中进行车队测试的可能性,并确保车队中所有汽车的条件相同”。

根据该协会的说法,参与者还可以了解不同客户如何使用相同的道路来评估特定驾驶条件下的磨损性能。

例如,对于R117磨损程序,驾驶员可以测试跑车制造商的高横向加速度(80 km/h——法律允许的最大速度)下的磨损,以及正常驾驶条件(60 km/h)下的磨损。

在接下来的几个月里,将继续对乘用车轮胎进行测试,收集不同尺寸、型号和品牌轮胎的磨损数据,以便在2025年9月之前确定轮胎磨损极限,并将其纳入联合国第117号法规。

ETRMA总结道:“欧洲轮胎行业在这一市场评估中投入了大量资金,UNECE轮胎磨损方法将成为欧盟欧7提案的参考方法。”

摘编自“中国轮胎商务网”

(R-03)

