

doi:10.3969/j.issn.2095-0411.2022.02.011

新型聚丙烯阻隔防爆材料与 M45 甲醇汽油相容性影响

吴洁¹, 鞠伟轶¹, 张鑫², 李锦春², 蒋军成¹, 邢志祥¹

(1. 常州大学 环境与安全工程学院, 江苏 常州 213164; 2. 常州大学 材料科学与工程学院, 江苏 常州 213164)

摘要:考察了以聚丙烯(PP)为基础材料的新型多孔非金属阻隔防爆材料在 M45 甲醇汽油中恒温浸泡一段时间后,材料受腐蚀的情况及其对甲醇汽油性能的影响。采用浸泡法,将材料密封浸泡在 M45 甲醇汽油中,在 70 °C 下恒温水浴 16 周。采用定期称重的方法考察材料的失重情况;采用 GC-MS 对试验前后 M45 甲醇汽油的酸值、辛烷值进行测试分析,测定汽油的胶质、诱导期等重要参数,以此评价材料对油品品质的影响。结果表明:试验过程中,聚丙烯阻隔防爆材料在 M45 甲醇汽油发生有限溶胀,材料吸收汽油后受到轻微腐蚀;M45 甲醇汽油的酸值和色度发生明显变化,诱导期、胶质和机械杂质等变化较小。

关键词:M45 甲醇汽油;聚丙烯;阻隔防爆;油品性能

中图分类号:X 924.4

文献标志码:A

文章编号:2095-0411(2022)02-0087-06

Effect of Polypropylene Barrier Explosion-Proof Material on the Performance of M45 Methanol Gasoline

WU Jie¹, JU Weiyi¹, ZHANG Xin², LI Jinchun², JIANG Juncheng¹, XING Zhixiang¹

(1. School of Environmental & Safety Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China;
2. School of Materials and Science Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The corrosion of a new type of porous non-metallic barrier explosion-proof material based on polypropylene (PP) and its influence on the properties of methanol gasoline oil were investigated after immersion in M45 methanol gasoline for a period of time. The material was sealed and soaked in M45 methanol gasoline by immersion method, then keep the material in constant temperature water bath at 70 °C for 16 weeks. The weight loss of the material was investigated by weighing regularly, the acid

收稿日期: 2021-10-26。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51574046);国家重点研发计划(2019YFC0810701);应急管理部消防救援局科技计划(2020XFCX33)。

作者简介: 吴洁(1991—),女,江苏常州人,博士,助理研究员。通信联系人:邢志祥(1967—),E-mail: xingzhixiang@cczu.edu.cn

引用本文: 吴洁,鞠伟轶,张鑫,等. 新型聚丙烯阻隔防爆材料与 M45 甲醇汽油相容性影响[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2022, 34(2): 87-92.

value and octane number of M45 methanol gasoline before and after the test were tested and analyzed by GC-MS, and the important parameters such as gum and induction period were determined to evaluate the influence of materials on the quality of oil. The results showed that the polypropylene barrier explosion-proof material has limited swelling in M45 methanol gasoline and slightly corroded after absorbing gasoline; The acid value and color of M45 methanol gasoline changed significantly, however the induction period, gum and mechanical impurities changed little.

Key words: M45 methanol gasoline; polypropylene; blocking and explosion-proof; the quality of gasoline

20 世纪 60 年代,欧洲开始使用金属类阻隔防爆材料,用于降低燃油储槽的火灾爆炸隐患,20 世纪 80 年代欧美等国家已在军事领域,特别是空军方面广泛使用阻隔防爆材料。阻隔防爆材料是指以金属或有机高分子材料为基体,添加功能添加剂后制成的具有一定性能的网状或其他形状的抑爆材料^[1]。20 世纪 80 年代起,中国开始涉足这一领域的研究。最早研究的是金属类阻隔防爆材料,而后又展开了对聚酯类阻隔防爆材料的研发。阻隔防爆材料按照材质可分为金属类(钛合金、铜合金、铝合金等)、非金属类(聚醚、聚酯、尼龙等)和复合类(涂复等),按照形状可分为网状和球型^[2]。

油品在储存和运输的过程中遇到意外释放的能量(明火、雷击、意外碰撞等)时容易发生火灾甚至爆炸,将阻隔防爆材料填充在油箱或储罐中,可以有效地减少事故发生。如果储运过程中油箱发生泄漏,可以直接进行补焊而不会发生爆炸^[3]。市场上使用广泛的金属类阻隔防爆材料以铝合金为主。邢志祥等^[4]研究了不同的填充密度和留空率下金属阻隔防爆材料对液化石油气燃爆压力的影响,以及液化石油气火焰在填充材料中传播的过程。试验结果表明填充密度越大,留空率越小时阻隔抑爆效果越好。近年来,以聚丙烯和聚氨酯为主要原料的非金属阻隔防爆材料受到广泛推广使用。薄雪峰等^[5]通过 50 °C 下进行模拟储存试验,考察了 M85 甲醇汽油与高密度聚乙烯阻隔防爆材料的相容性。研究结果表明:加入导电剂和阻燃剂的聚乙烯阻隔防爆材料与甲醇汽油长期共存期间不存在不相容的风险。目前广泛使用的阻隔防爆材料在实际应用中仍存在易水解、不耐腐蚀等问题,针对这些问题,开发一种具有良好性能的阻隔防爆材料成为了重要的研究课题。

1 聚丙烯阻隔防爆材料

聚丙烯具有强度高、耐热性好、耐腐蚀性好等优良的综合性能,同时容易加工,因此在电子电气、航空、石油化工、煤矿和交通等领域得到了广泛应用^[6]。但纯聚丙烯收缩率大,不耐老化,冲击强度不高且低温韧性差。目前市场上广泛使用的聚丙烯都是改性聚丙烯,聚丙烯与其他聚合物共混,可改善聚丙烯本身具有的缺陷。聚丙烯改性主要有阻燃、抗静电、抗冲击、抗老化、增韧增强等几方面,学者对聚丙烯改性进行了大量实验研究并取得了很大的进展。

聚丙烯属于易燃材料,在使用过程中极易发生火灾事故,学者常常在其中加入阻燃剂以达到阻燃的效果。周凯朋等^[7]以聚丙烯(PP)为基体树脂,聚磷酸铵(APP)和三聚氰胺(MA)为无卤阻燃剂,无机矿物质凹凸棒土(AT)为协同阻燃剂,采用熔融共混的方法制备了 PP/无卤阻燃剂/AT 复合材料。对材料的阻燃性和热稳定性、拉伸强度、冲击强度、弯曲强度以及断裂伸长率等进行了测试,研究了材料的力学性能。聚丙烯在其合成、加工、贮存以及使用的各个阶段都有可能发生变质,在实际应用中往往需要聚丙烯抗老化。王锡军等^[8]通过熔融共混法分别制备了玻璃纤维和滑石粉增强聚丙烯(PP)复合材料,考察了填料种类及相容剂聚丙烯接枝马来酸酐(PP-g-MAH)的接枝率对复合材料机械性能的影响,并对不同抗氧剂体系下玻璃纤维增强 PP 复合材料的热氧老化性能进行研究。

2 试验部分

2.1 主要原材料

聚丙烯阻隔防爆材料,其性能参数见表 1。

表 1 聚丙烯阻隔防爆材料性能参数

Table 1 Performance parameters of polypropylene barrier explosion proof material

性能参数	23 ℃ 拉伸 强度/MPa	表面电阻 率/(Ω · cm)	23 ℃ 悬壁梁缺口 冲击强度/(J · M)	-30 ℃ 悬壁梁缺口 冲击强度/(J · M)	0.45 MPa 热 变形温度/℃	燃烧性能(等级)
测试值	24.2	10 ⁹	206	58	101	V-0
测试方法	ASTMD 638	GB/T 1410	ASTMD 256	ASTMD 256	ASTMD 648	UL 94

2.2 主要器材及试验试剂

气相色谱质谱联用仪(GCMSQP2010Ultra);KQ-250 B 型超声波清洗器;pH 计;恒温水浴锅;250 mL 分液漏斗;普通玻璃漏斗;干燥皿;250 mL 锥形瓶(数只);冷凝管(4 只);天平(精确度 1 mg);游标卡尺(精确度 0.02 mm);吹风机;量筒(数只);镊子。M45 甲醇汽油;无水乙醇;凡士林。

2.3 试验方法

2.3.1 聚丙烯阻隔防爆材料预处理

取适量聚丙烯阻隔防爆材料放置在烧杯中,依次加入蒸馏水和无水乙醇(材料完全浸没),然后放置在超声波清洗器中清洗 20 min,再次加入蒸馏水清洗 5 min。取出材料用吹风机冷风吹 20 min,然后置于干燥皿中,12 h 后取出。

2.3.2 聚丙烯阻隔防爆材料耐腐蚀试验

甲醇汽油中的甲醇对材料腐蚀起到了主要作用,即使含有 3%的甲醇也会使甲醇汽油腐蚀性大大增强。储运过程中甲醇产生的酸性物质、甲醇燃烧产生甲醛和甲酸等有机酸、空气中少量的水分、甲醇受到空气氧化后产生活泼游离基,这些物质都会加速阻隔防爆材料老化的速度^[9]。甲醇汽油具有很强的吸水性,汽油不含水分时,主要是活性硫化物引起腐蚀。而当甲醇汽油中含有水分时,将引起酸的电离,加剧活泼金属的酸腐蚀,并激活电化学腐蚀行为^[10]。目前国内甲醇汽油并没有较为完善的标准,本次腐蚀试验主要参考 GB/T 378—1964《发动机燃料铜片腐蚀实验法》^[11]和 GB/T 5096—2017《石油产品铜片腐蚀试验法》^[12]对聚丙烯阻隔防爆材料进行腐蚀试验。

考察聚丙烯阻隔防爆材料恒温静置在甲醇汽油中一段时间后,材料受腐蚀程度与甲醇汽油油品品质的变化,实验过程如图 1 所示。

依据阿伦尼乌斯公式

$$\log \frac{\tau_1}{\tau_2} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

式中:τ₁ 为试验储存时间,min;τ₂ 为实际储存时间,min;E_a 为活化能,kJ/mol;R 为摩尔气体常量,其值为 8.314 472 J/(mol · K);T₁ 为试验储存温度,K;

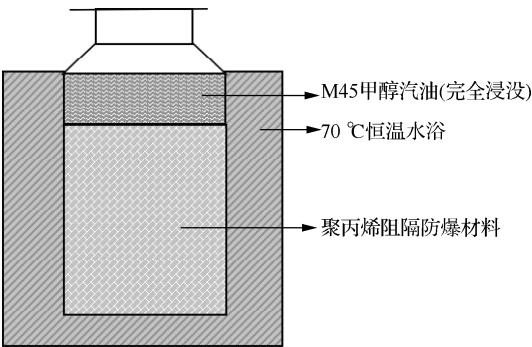


图 1 浸泡示意图

Fig.1 Immersion diagram

T_2 为实际储存温度, K。

参考 NB/SH/T 0690—2013《馏分燃料油在 43 ℃ 贮存安定性测定方法》^[13], 通过计算可以使用 70 ℃ 下储存 16 周时间模拟 25 ℃ 下储存 1 a 时间。试验时, 将预处理过的聚丙烯阻隔防爆材料称量后均匀填充在磨口玻璃瓶中, 加入 450 mL 甲醇汽油(材料完全浸没在甲醇汽油中), 70 ℃ 恒温密封水浴。试验过程中, 每隔 1 周(7 d)取出甲醇汽油中的材料, 采用与先前相同的方法处理材料并称重记录。

3 试验结果与探讨

3.1 聚丙烯阻隔防爆材料受腐蚀情况

评估材料受腐蚀的最基本方法是失重法, 聚丙烯阻隔防爆材料在 M45 甲醇汽油中的失重情况如图 2 所示。

从图 2 中可以看出, 聚丙烯阻隔防爆材料在 M45 甲醇汽油中质量呈现先增加后减少的变化趋势。聚丙烯是一种高分子聚合物, 长期浸泡在甲醇汽油时其中的甲醇会浸入分子链内部, 与链上的极性基团发生作用, 削弱高分子间极性基团作用力, 导致汽油分子扩散进去, 从而发生溶胀^[14-15]。因此在实验前期, 定期称量的过程中材料质量呈现增长趋势。但聚丙烯在甲醇汽油中的溶胀属于有限溶胀, 溶胀到一定程度时材料不再吸收其中的甲醇汽油^[16], 因此到达从第 11 周起, 材料质量不再增加。甲醇对聚丙烯具有一定的腐蚀作用, 当甲醇汽油中的甲醇被材料吸收后, 增大了材料与甲醇汽油的接触面积, 间接地加速了材料受腐蚀的速度。

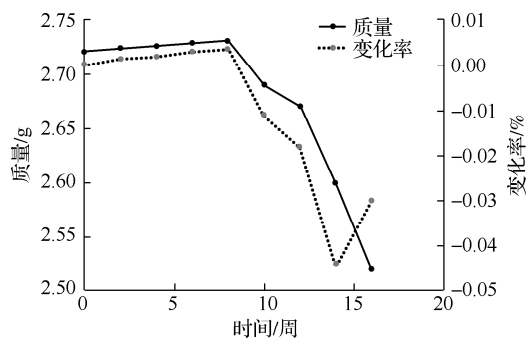


图 2 材料腐蚀失重情况

Fig.2 Corrosion weight loss of materials

3.2 聚丙烯阻隔防爆材料对甲醇汽油品质的影响

阻隔防爆材料长期浸泡在油品中时需要满足阻燃、防爆的效果, 同时应当不影响油品品质。参考 DB32/T 1330—2014《M45 车用甲醇汽油》^[17], 对比测试分析试验前后 M45 甲醇汽油的辛烷值、酸值、色度、诱导期和机械杂质等重要性能指标, 以检测这种新型阻隔防爆材料对油品的影响程度。试验后 M45 甲醇汽油的部分指标见表 2。

表 2 浸泡后 M45 甲醇汽油性能指标

Table 2 Performance indexes of M45 methanol gasoline after soaking

性能指标	辛烷值/%	苯含量/%	酸值	色度	诱导期/min	机械杂质
试验前	1.32	3.27	9.00	Y 06 淡黄	384	无明显杂质
试验后	1.10	3.33	4.98	YR 06 棕黄	372	底部存在少量杂质

3.2.1 汽油抗爆性变化情况

汽油品质的指标包括辛烷值、苯含量、硫含量、芳烃含量、烯烃含量等, 这些指标常常被用来评价汽油品质, 其中汽油辛烷值是汽油在稀混合气情况下抗爆性的指标^[18]。取试验前后的甲醇汽油, 采用气相色谱质谱联用仪(GCMSQP2010Ultra)对油品进行分析, 从表 2 数据可以看出, 试验前后 M45 甲醇汽油的辛烷值和苯含量变化仅为 0.22% 和 0.06%。

油品酸值会影响汽油的腐蚀性, 本次试验参考了 GB/T 259—1988《石油产品水溶性酸与碱测定

法》^[19],采用 pH 计对浸泡后的甲醇汽油进行了酸值测定。试验后 M45 甲醇汽油酸值为 4.98,呈现弱酸性。长期浸泡的过程中,M45 甲醇汽油对材料存在一定程度的腐蚀,这也间接验证了试验过程中材料出现失重的原因。

参考国家标准色标,试验前后油品颜色如图 3 所示。试验前 M45 甲醇汽油为透明浅黄色,试验后变为透明橙黄色,颜色明显变深。观察玻璃平底可以看到汽油中出现了黑色微粒杂质,由此可以推断,聚丙烯阻隔防爆材料中的部分填料溶解到了 M45 甲醇汽油中。

由此可见,长时间浸泡后材料对 M45 甲醇汽油的抗爆性没有明显影响。

3.2.2 汽油安定性变化情况

汽油的安定性可通过诱导期、机械杂质和胶质这几个性能指标来判定。所谓诱导期是指汽油和氧气在一定条件下($100\text{ }^{\circ}\text{C}$,氧气压力为 $7\text{ kg}\cdot\text{cm}^2$)接触,从开始到汽油吸收氧气、压力下降为止的这段时间,国家标准规定汽油的诱导期不小于 480 min,而甲醇汽油的诱导期迄今为止国家还没有颁布书面标准,但甲醇汽油的诱导期比传统的汽油要短。诱导期是保证汽油在储存中不致迅速变质生胶或增长酸度的指标,也是防止发动机气化器不致结胶、油门不致冻结、进气阀不致结焦积碳以及有关机件不受腐蚀的指标。影响汽油诱导期的主要原因,是汽油中的二烯烃和一些不安定的含极性的原子或极性官能团的化合物。参考 GB/T 8018—2015《汽油氧化安定性测定法(诱导期法)》^[20],测得试验前 M45 甲醇汽油的诱导期为 384 min,试验后诱导期为 372 min,M45 甲醇汽油诱导期略有缩短。试验结果表明,将聚丙烯阻隔防爆材料浸泡在 M45 甲醇汽油,对汽油的安定性没有明显影响。

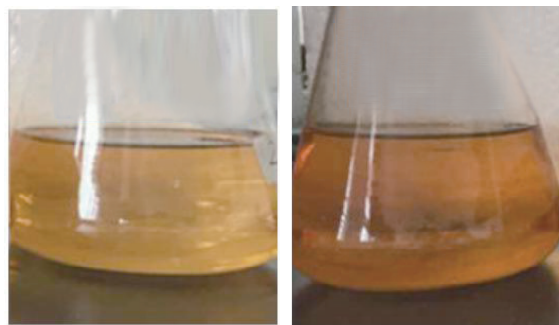
机械杂质是指石油或石油产品中不溶于油和规定溶剂的沉淀或悬浮物,如泥砂、尘土、铁屑、纤维和某些不溶性盐类^[21]。对汽油来说,机械杂质会堵塞油路,促使生胶或腐蚀,因此机械杂质往往被当做评估油品品质的指标之一。参考李春梅^[22]《油品中机械杂质快速测定方法》,取试验后甲醇汽油与体积比为 1:4 的乙醇-苯混合液按照快速测定方法,测量后得到试验后 M45 甲醇汽油中机械杂质仅为 0.03%,阻隔防爆材料对 M45 甲醇汽油的机械杂质没有明显影响。

胶质是评价汽油安定性的重要指标之一。在长期储存过程中,汽油中的不饱和烃会与空气中的氧发生反应,生成大分子质量的无挥发性胶质。汽油中胶质含量过多时,会堵塞发动机油路,降低发动机功率,增加活塞、燃烧室和火花塞等部位的积炭,致使发动机点火不良,产生爆震^[23]。参考 GB/T 509—1988《发动机燃料实际胶质测定法》^[24],测得试验前的胶质含量为 $85\text{ mg}\cdot 100\text{ mL}$,试验后的胶质含量为 $88\text{ mg}\cdot 100\text{ mL}$ 。试验结果表明阻隔防爆材料不会加快 M45 甲醇汽油生成胶质的速度。

由此可见,阻隔防爆材料长时间浸泡在 M45 甲醇汽油中,对汽油的安定性没有明显影响。

4 结 论

聚丙烯阻隔防爆材料在 M45 甲醇汽油中长时间浸泡后,材料会发生有限溶胀。溶胀过程中,材料会吸收 M45 甲醇汽油中的甲醇,使得材料出现轻微受腐蚀现象。同时,汽油逐渐呈弱酸性,加速对材料的腐蚀。长时间浸泡过程中,M45 甲醇汽油的诱导期、胶质和机械杂质等变化较小,油品的抗爆性和安定性没有受到明显影响。但材料中的部分填料析出到 M45 甲醇汽油中,影响汽油的色度,材料中部分



(a) 试验前

(b) 试验后

图3 试验前后 M45 甲醇汽油颜色变化

Fig.3 Color change of M45 methanol gasoline before and after test

添加剂的析出是否影响油品品质还需要进一步考察。研究发现,现有的 PP 材料在 M45 甲醇汽油的使用中还存在一些技术瓶颈,通过基础材料改性和加工工艺的改进,相信未来 PP 阻隔防爆材料能够得到更加广泛的应用。

参考文献:

- [1]鲁长波,安高军,王浩喆,等. 储存过程中阻隔防爆材料对油品性能影响研究[J]. 中国安全生产科学技术, 2014, 10(10): 124-130.
- [2]柯轩. HAN 阻隔防爆技术与成品油安全储运[J]. 劳动保护, 2005(9): 80-81.
- [3]曹建鸥. 新型 HNA 阻隔防爆技术在橇装式加油装置中的应用[J]. 石油石化节能, 2018, 8(8): 13-17.
- [4]邢志祥,张贻国,马国良. 网状铝合金抑爆材料抑爆性能研究[J]. 中国安全科学学报, 2012, 22(2): 75-80.
- [5]薄雪峰,鲁长波,朱祥东,等. 高密度聚乙烯阻隔防爆材料与 M85 甲醇汽油相容性研究[J]. 消防科学与技术, 2017, 36(5): 585-587.
- [6]李玉芳,伍小明. 阻燃剂在聚丙烯阻燃中的应用研究进展[J]. 塑料助剂, 2019, 27(9): 6-9.
- [7]周凯朋,闫家建,郑仪薇,等. PP/无卤阻燃剂/AT 复合材料的制备及性能研究[J]. 功能材料, 2014, 45(11): 11144-11147.
- [8]王锡军,陈晓东,徐群杰,等. 增强聚丙烯复合材料机械性能与热氧老化性能研究[J]. 塑料工业, 2015, 43(4): 97-101.
- [9]张新庄,张娟利,张菊,等. 甲醇汽油对车用非金属材料的溶胀性研究进展[J]. 当代化工, 2014, 43(9): 1793-1797.
- [10]张志颖,李慧明. 车用甲醇汽油的腐蚀性和溶胀性研究[J]. 材料导报, 2012, 26(19): 86-89.
- [11]中国石油化工集团公司. 发动机燃料铜片腐蚀试验法:GB/T378—1964[S]. 北京:中国标准出版社, 1965: 7.
- [12]国家质量监督检验检疫总局、国家标准化管理委员会. 石油产品铜片腐蚀试验法:GB/T5096—2017[S]. 北京:中国标准出版社, 2017: 2.
- [13]国家能源局. 中间馏分燃料油在 43℃ 贮存安定性测定法:NB/SH/T 0690—2013[S]. 北京:中国标准出版社, 2013: 6.
- [14]邢志祥,张贻国,马国良. 甲醇汽油对网状多孔铝合金材料腐蚀的测定[J]. 中国安全生产科学技术, 2012, 8(12): 110-113.
- [15]郭文敏,万永华,赵炫皓. 多孔介质分形维数的两相渗吸数学模型研究[J]. 常州大学学报(自然科学版), 2020, 32(1), 85-92.
- [16]莫桂娣,林培喜,黄克明. 催化裂化汽油中的酚类化合物对催化裂化汽油诱导期的影响[J]. 石油化工高等学校学报, 2003, 16(2): 41-44.
- [17]江苏省质量技术监督局. M45 车用甲醇汽油:DB32/T 1330—2014[S]. 南京:凤凰科学技术出版社, 2013: 10.
- [18]刘利军,钟浩,孙巧莉,等. 甲基苯胺类复合抗爆剂成分及抗爆性研究[J]. 化学试剂, 2015, 37(1): 53-55.
- [19]中国石油化工集团公司. 石油产品水溶性酸及碱测定法:GBT259—1988[S]. 北京:中国标准出版社, 1989: 3.
- [20]国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 汽油氧化安定性的测定诱导期法:GB/T 8018—2015[S]. 北京:中国标准出版社, 2016: 6.
- [21]LIANG W, JIANG Y, DONG H X, et al. The corrosion behavior of porous Ni_3Al intermetallic materials in strong alkali solution[J]. Intermetallics, 2011, 19(11): 1759-1765.
- [22]李春梅. 油品中机械杂质的快速测定方法[J]. 煤炭技术, 2002, 21(7): 73.
- [23]李志刚,黄风林,唐璇,等. 汽油胶质测定方法变化与汽油质量[J]. 石油炼制与化工, 2014, 45(5): 101-104.
- [24]中国石油化工集团公司. 发动机燃料实际胶质测定法:GB 509—1988[S]. 北京:中国标准出版社, 1989: 6.

(责任编辑:李艳)