

生物质固体阻燃浮力材料的合成与阻燃性能研究

栾国华¹, 吴一鹏², 李鑫¹, 吴韬^{2*}

(1. 中国石油集团安全环保技术研究院有限公司, 北京 102206;

2. 北京石油化工学院新材料与化工学院, 恩泽生物质精细化工北京市重点实验室, 北京 102617)

摘要:为了解决油品储运过程中所用的固体阻燃浮力材料存在的环保和阻燃性能不理想等问题,以空心玻璃微珠为基体、微晶纤维素为炭源、植酸溶液为酸源和气源,合成了一种新型环保无毒的生物质阻燃浮力材料,并对材料形貌、极限氧指数、密度、体积电阻率、机械强度、隔热及抑制油品挥发等性能进行表征。结果表明,材料的极限氧指数为53%,最低密度为0.469 g/cm³,体积电阻率为2.178×10⁷ Ω·m,抗压强度为512 kPa,油品挥发抑制率为97%。该生物质材料具有阻燃性能优异、机械强度高、抑制油品挥发性能良好、可降解等特点,可满足油品储运过程中阻燃防护的要求。

关键词:生物质;阻燃性能;极限氧指数;电阻率;抑制油品挥发

中图分类号: TB322

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2024)10-0162-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2024.10.030

Research on synthesis and flame retardancy of biomass solid flame retardant buoyancy materials

LUAN Guo-hua¹, WU Yi-peng², LI Xin¹, WU Tao^{2*}

(1. CNPC Research Institute of Safety & Environment Technology, Beijing 102206, China;

2. Beijing Key Laboratory of Enze Biomass Fine Chemicals, College of New Materials and Chemical Engineering, Beijing Institute of Petrochemical Technology, Beijing 102617, China)

Abstract: In order to solve the problems that solid flame retardant buoyancy materials used in oil products storage and transportation generate environmental pollution and have unsatisfactory flame retardancy, a novel environmentally friendly and non-toxic biomass flame retardant buoyancy material is synthesized by using hollow glass beads, microcrystalline cellulose, phytic acid solution as matrix, carbon source, acid source and air source, respectively. The material's morphology, limited oxygen index, density, volume electrical resistivity, mechanical strength, thermal insulation and inhibition to oil products volatilization are characterized. Results show that the limited oxygen index is 53%, the minimum density can reach 0.469 g·cm⁻³, the volume electrical resistivity is 2.178×10⁷ Ω·m, the maximum compressive strength is 512 kPa, and the inhibition rate to oil products volatilization exceeds 97%. This biomass material has an excellent flame retardancy, high mechanical strength, good inhibition to oil products volatilization, degradability, etc., and can meet the requirements for flame retardancy material used in the oil products storage and transportation process.

Key words: biomass; flame retardancy; limited oxygen index; electrical resistivity; inhibition of oil products volatilization

近年来,油品储运过程中的安全事故给国计民生造成严重损害^[1-3]。为了降低油品储运过程中的火灾风险,通常在油品上面铺设表面覆盖物以达到隔绝空气的效果,从而降低火灾发生率。常用的表面覆盖物有泡沫玻璃^[4]、空心玻璃^[5]、酚醛树脂空心球^[6]等,但这些材料或阻燃性能或抗静电性能或浮力性能较差,并不能满足油品储运过程的防护要求。因此,国内外研究者对材料的阻燃、热稳定、浮

力等性能展开了广泛研究^[7-11]。Pei等^[12]在聚乳酸中添加阻燃剂 DOPO-PHBA 和环氧扩链剂制备了一种复合型阻燃材料,通过调节合成体系的阻燃剂含量,材料的极限氧指数(LOI)可达33.6%。班大明等^[13]以9,10-二氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物、衣康酸及10-(2,5-二羟基苯基)-10-氢-9-氧杂-10-磷杂菲-10-氧化物等为原料制备了一种新型阻燃材料,加入5% POBHOP后,材料的LOI达

收稿日期:2024-01-15;修回日期:2024-08-06

基金项目:北京市科技新星计划(Z211100002121024);北京市教育委员会科技计划一般项目(KM202410017011)

作者简介:栾国华(1985-),男,博士,高级工程师,主要从事油品储运安全研究,luanguohua@cnpcc.com.cn;吴韬(1990-),男,博士,讲师,主要从事阻燃材料合成研究,通讯联系人,wutao@bipt.edu.cn。

到30.3%。张彦华等^[14]将木质素与焦磷酸哌嗪复配得到一种木质素和焦磷酸哌嗪复合膨胀型阻燃剂,并将其用于环氧树脂,阻燃剂的引入提高了环氧树脂的阻燃性能与热稳定性。与纯环氧树脂相比,LOI由22.2%提高至27.5%,最大热释放速率、总烟释放量分别降低了60.11%、22.25%。传统的阻燃材料以环氧树脂等为基体,存在一定的环保问题。Chen等^[15]以水为溶剂采用冷冻干燥法制备了基于果胶和三聚氰胺甲醛树脂的自交联气溶胶,其极限氧指数可达43.5%,密度最大值为(0.239±0.005)g/cm³。Cao等^[16]利用海藻酸铵和植酸制备了具有优异隔热和阻燃性能的生物质气凝胶,密度为0.052g/cm³。然而,上述研究低密度材料均为开放孔结构,不能稳定浮于油面(孔口大于油气分子),不能满足表面覆盖物的要求。目前,生物质阻燃材料虽然弥补了传统阻燃材料的环保缺陷,但其隔热、阻燃性能仍有待提高^[17-18]。同时,用于油品储运中的表面覆盖物还需要优越的抗静电性能和一定的机械强度等特点,而尚未有相关研究,因此,开发符合油品储运中使用的固体浮力阻燃材料已是迫在眉睫^[19-21]。

针对上述问题,笔者以空心玻璃微珠为基体、微晶纤维素为碳源、植酸溶液为酸源和气源,合成了一种生物质固体阻燃浮力材料,并对材料的阻燃、抗静电、机械强度、隔热等性能进行表征研究。

1 实验部分

1.1 主要原料

空心玻璃微珠(K15),美国3M公司生产;微晶纤维素(工业级),天津佰伦斯生物技术有限公司生产;植酸溶液(50%),德国默克公司生产;正硅酸酯(分析纯),山东多聚化工有限公司生产;溴化锂(99%)、环己烷(分析纯),上海阿拉丁生化科技有限公司生产。

1.2 生物质固体阻燃浮力材料的制备

将0.3g羟丙基甲基纤维素(HPMC)与一定质量的空心玻璃微珠混合,加入去离子水,室温下搅拌10min,得到胶体。将胶体装入直径为5cm的聚四氟乙烯球形模具中,120℃下固化5h,得到浮力球。将微晶纤维素加入质量分数为10%的溴化锂溶液中,混合均匀后于60℃下反应1h,再向该溶液中加入70%的植酸(PA)溶液,在90℃下反应2h;将得到的溶液旋涂于浮力球表面,60℃下反应3h;冷冻干燥后将其置于含10%正硅酸乙酯(TEOS)的环己

烷溶液中,静置2h后于90℃干燥2h,得到最终的生物质固体阻燃浮力材料,记为LSDF,样品中各组分的投料质量如表1所示。

表1 样品各组分的投料质量

样品	m(空心玻璃微珠)/g	m(PA溶液)/g	m(TEOS)/g	m(微晶纤维素)/g	m(去离子水)/g
LSDF-1	4.5	0.2	—	0.45	40
LSDF-2	4.9	0.2	—	0.49	40
LSDF-3	5.3	0.2	—	0.53	40
LSDF-4	4.9	0.3	—	0.49	40
LSDF-5	4.9	0.4	—	0.49	40
LSDF-6	4.9	0.3	0.12	0.49	40
LSDF-7	4.9	0.3	0.15	0.49	40

1.3 性能测试与表征

利用扫描电子显微镜(Hitachi Regulus8100,日立科学仪器有限公司生产)分析生物质阻燃浮力材料的形貌;利用极限氧指数仪(F101D,上海程思智能科技有限公司生产)按照GB/T 2406.2—2009标准测试材料的极限氧指数值,样品尺寸为10mm×6.5mm×3mm;利用水平垂直燃烧仪(FTT0082,英国FTT公司生产)并按照GB/T 8333—2008标准进行垂直燃烧测试,样品尺寸为300mm×30mm×10mm;利用电阻率仪(ST2643,苏州晶格电子有限公司生产)测试材料的抗静电性能,测试电压为220V;利用导热系数仪(TPS2500S,瑞典Hot Disk有限公司生产)测定材料的导热系数;利用浸渍法测量材料的密度并表征其浮力性能;材料对油品自然挥发抑制性能测试采用直径为50cm、高20cm油盘盛满俄罗斯原油,记录原油的质量挥发体积分数。

2 结果与讨论

2.1 材料形貌表征

利用扫描电子显微镜观察材料表面形貌,结果如图1所示。从图1中可以看出,样品(LSDF-1、LSDF-6和LSDF-7)的表面形貌并没有明显差别,说明适当调整PA溶液、微晶纤维素以及TEOS(含一定质量正硅酸酯的环己烷溶液)的添加量未对空心玻璃微珠结构产生影响。其中球状物为空心玻璃微珠,其直径为20~80μm。从图1(e)中可以看出,空心玻璃微珠是由絮状物交联在一起。从图1(f)、图1(g)、图1(h)中可以判定絮状物主要为

HPMC、微晶纤维素、植酸。微晶纤维素与空心玻璃微珠表面羟基基团发生脱水缩合,提高了材料的稳定性。

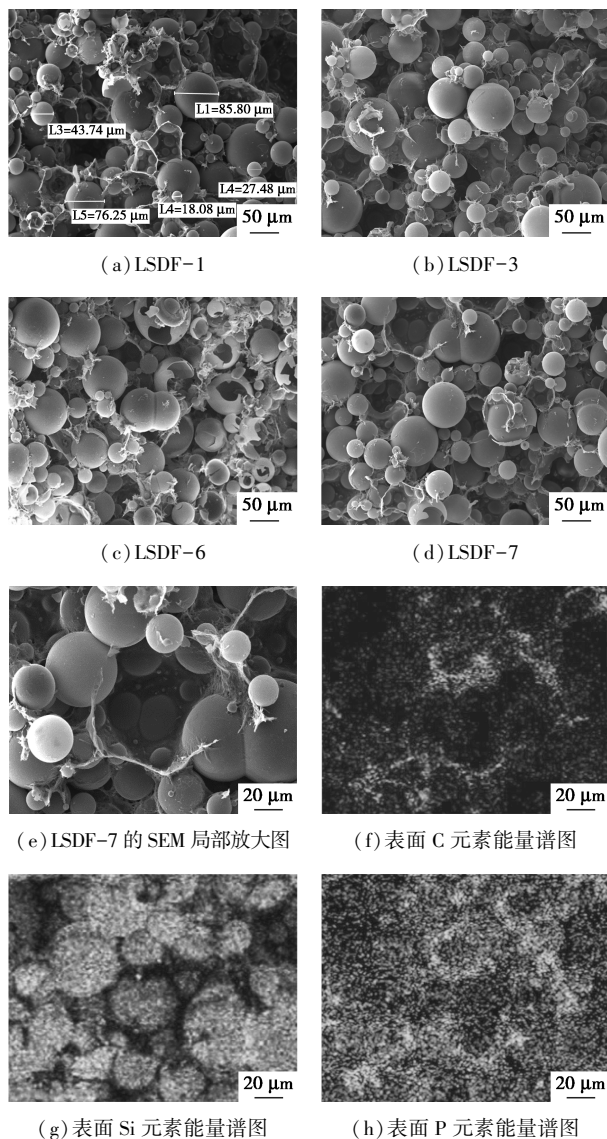


图 1 材料的 SEM 图及其表面 C、Si、P 元素能量谱图

2.2 材料的阻燃性能

2.2.1 极限氧指数

采用极限氧指数表征材料的阻燃性能,LSDF-1 至 LSDF-7 的极限氧指数平均值分别为 39.5%、41.7%、50.0%、43.1%、48.7%、52.2%、52.9%。结果表明,随着阻燃成分(PA 溶液与微晶纤维素)添加量的增加,材料的极限氧指数逐渐增大(LSDF-1、LSDF-2、LSDF-3)。对比 LSDF-5、LSDF-6 和 LSDF-7 的极限氧指数可以看出,材料的极限氧指数随 TEOS 的添加量增加而增加,LSDF-6 的极限氧指数最高,为 52.9%。这是由于 TEOS 的加入不仅

填补了材料的缺陷,还与生物质阻燃剂发生耦合作用(TEOS 水解后的产物 SiO_2 是阻燃协效剂),提高了材料的阻燃性能。

2.2.2 垂直燃烧

采用垂直燃烧模拟真实燃烧状态,测试样品性能并录制视频,截取第 1 次和第 2 次燃烧时间为 1、5 s 和 9 s 燃烧样品图像及燃烧结束后样品图像,结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在燃烧过程中[如图 2(b)~图 2(d)所示],随着燃烧时间的延长,材料表面的炭化面积不断增大。材料的表面由于受到火焰的热辐射,并在酸源的作用下发生炭化反应形成炭化物质。而火焰被移开后,材料表面只是呈现出炭化且伴有白色的烟飘出,并没有继续燃烧的趋势,表明该材料具有良好的自灭火性能。经过第 2 次燃烧后[如图 2(h)和图 2(i)所示],炭化面积有所增加,但增加速度明显降缓,即在燃烧作用下,其表面的炭化层能够有效地抵御燃烧的进一步蔓延。这是由于材料在燃烧过程中,PA 不仅作为酸源促使微晶纤维素形成致密炭层,从而隔绝热量和氧气传播,同时释放 $\text{PO}\cdot$ 和 $\text{PO}_2\cdot$ 等自由基阻止或延缓燃烧链式反应的进行,其过程机理如图 3 所示。

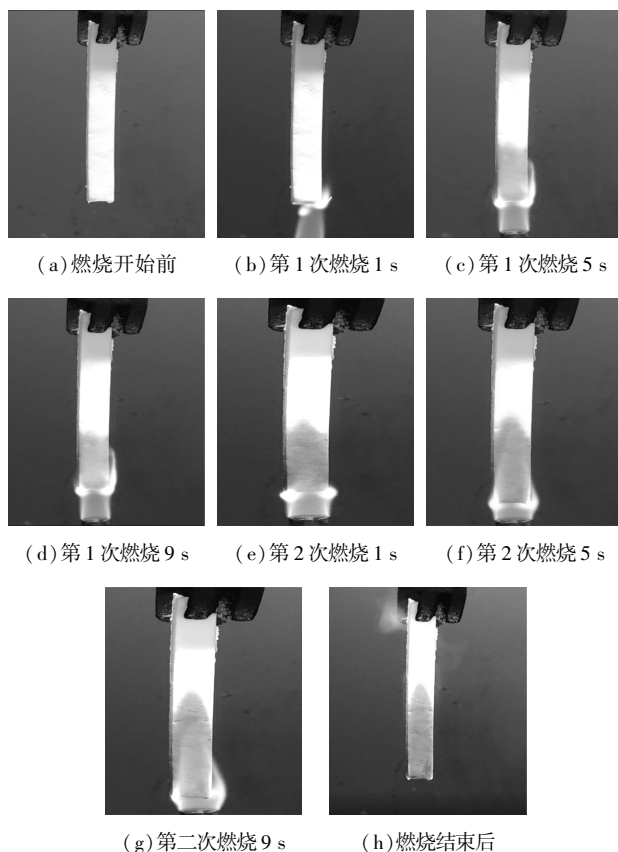


图 2 垂直燃烧过程图

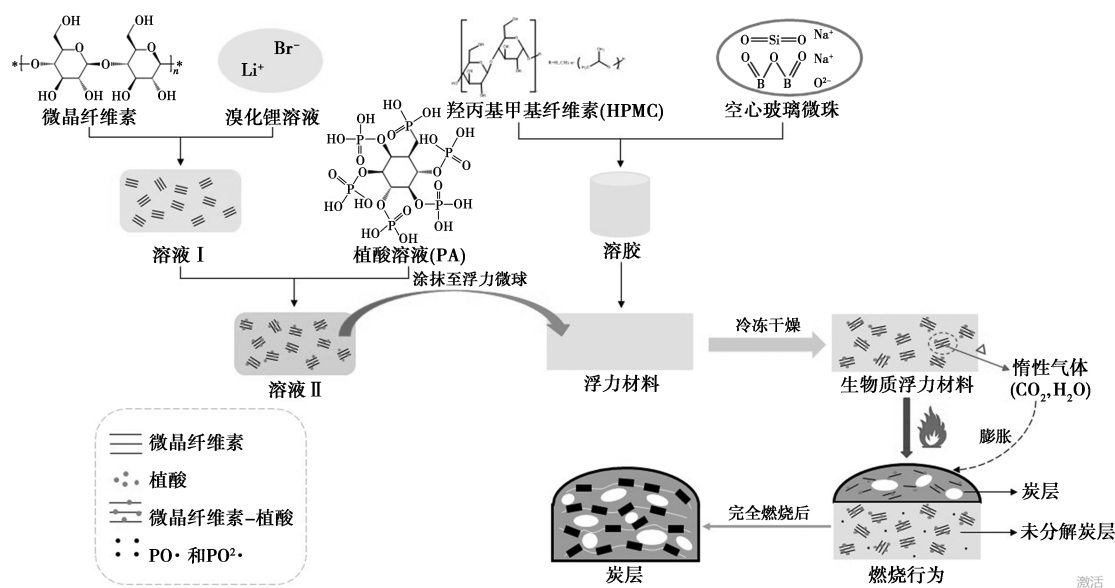


图3 材料的合成与燃烧机理

2.3 材料的抗静电性能、浮力性能、机械强度和隔热性能

材料的抗静电性主要通过体积电阻率来表征,体积电阻率越低,材料的抗静电性能越好。材料的抗静电性能、浮力性能、机械强度以及导热系数表征结果如表 2 所示。由表 2 中可以看出,LSDF-1、LSDF-2、LSDF-3、LSDF-4 和 LSDF-5 体积电阻率差别不大,主要是由于材料的基体成分差别不大。而 TEOS 的加入(LSDF-5、LSDF-6 和 LSDF-7),抗静电性能明显提高,这是由于 TEOS 水解产生的无定型二氧化硅涂层降低了材料的导电性。值得注意的是,上述材料的体积电阻率均满足油品储运设备对抗静电性能的要求(体积电阻率小于 $10^9 \Omega \cdot \text{m}$)。

表 2 样品的抗静电性能、浮力性能和机械强度性能

样品	电阻率/ ($\times 10^7 \Omega \cdot \text{m}$)	密度/ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	抗压强度/ kPa	导热系数/ ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)
LSDF-1	3.164	0.560	201	0.0431
LSDF-2	3.322	0.543	258	0.0423
LSDF-3	3.347	0.541	355	0.0415
LSDF-4	3.451	0.540	245	0.0432
LSDF-5	3.532	0.499	237	0.0439
LSDF-6	7.514	0.520	382	0.0448
LSDF-7	7.557	0.530	512	0.0467

采用密度作为材料浮力性能的评价指标。从表 2 中的数据可知,LSDF-1 的密度值最大,为 0.56 g/cm^3 ,这是因为该组样品中空心玻璃微珠的加入质量分数

最小。随着空心玻璃微珠的加入质量分数的逐渐增加,LSDF-1、LSDF-2、LSDF-3 的密度逐渐减小。而对于 LSDF-4、LSDF-5、LSDF-6,空心玻璃微珠配比变化不大,样品的密度差别不大。需要指出的是,本系列样品的密度均显著小于原油的密度(约为 $0.8 \sim 1.0 \text{ g/cm}^3$)。

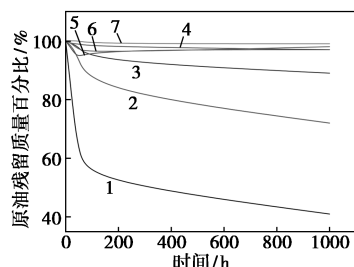
从材料的抗压强度数据可以看出,LSDF-7 的机械强度最高,约为 512 kPa 。为了更直观展示抗压强度结果,实验中采用 55 kg 的成年人站在材料 (188.85 g) 上,材料的厚度未发生明显的变化,表明该材料可以承受约 291 倍于自身的质量。由此可以说明,该材料具有较好的抗压缩性和韧性,符合油品储运过程中对表面覆盖物的强度要求。

从导热系数的结果可知,材料的导热系数较低,具有较好的隔热性能,这是由于材料的基体为空心玻璃微珠,含有大量空腔,可以有效隔绝热量传播。其中,LSDF-7 的导热系数最大 [$0.0467 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$],与导热系数最小的 LSDF-3 [$0.0415 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$] 差别不大,主要是由于空心玻璃微珠的含量差别不大。

2.4 材料的抑制油品挥发性能

LSDF-3 和 LSDF-7 抑制油品挥发性能的测试结果如图 4 所示。从图 4 中曲线 1 和曲线 3 可以看出,覆盖阻燃浮力材料可以抑制原油的挥发。同时从图 4 中曲线 2、3、4 可以看出,随着材料覆盖厚度的增加,抑制油品挥发性能越好。对比 LSDF-3 与 LSDF-7 的抑制油品挥发性能(图 4 中曲线 2 和 5、曲线 3 和 6、曲线 4 和 7),LSDF-7 表现出更好的抑制油品挥发性能,覆盖 3 cm LSDF-7, 1000 h 后原

油只挥发了1%。这是由于TEOS水解产生的二氧化硅填补了LSDF-7材料的缺陷,减小堆积材料的孔隙率,从而有效抑制了原油的挥发。



1—未覆盖材料;2—覆盖1 cm厚的LSDF-3;
3—覆盖2 cm厚的LSDF-3;4—覆盖3 cm厚的LSDF-3;
5—覆盖1 cm厚的LSDF-7;6—覆盖2 cm厚的LSDF-7;
7—覆盖3 cm厚的LSDF-7

图4 材料覆盖对油品挥发性能
随时间变化的影响

3 结论

(1)制备了一系列生物质固体阻燃浮力材料,其极限氧指数为39%~53%,其中LSDF-7极限氧指数最高,为52.9%;材料导热系数为0.041 5~0.046 7 W/(m·K),LSDF-3导热系数最小,为0.041 5 W/(m·K);材料的阻燃隔热性能较好。材料的抗压强度为-521 kPa,密度为0.53 g/cm³。满足油品储运过程中对表面覆盖物的要求。

(2)覆盖阻燃浮力材料可以抑制原油的挥发,覆盖3 cm LSDF-7,1 000 h后俄罗斯原油只挥发了1%。

目前关于用于油品储运过程中的固体阻燃浮力材料研究较少,但其的高效应用对提高油品储运过程中的安全性、降低火灾事故至关重要。

参考文献

- [1] 沈国光,沈海涛,沈显东,等.国内石油化工行业储罐事故统计分析及对策研究[J].石油化工安全环保技术,2016,32(3):35-39.
- [2] 杨德泽,任佳亮,王栋,等.石油化工企业危险源火灾爆炸事故智能消防设计研究[J].科学技术创新,2021,20:15-16.
- [3] Zhang L Q,Zhang M,Hu L H,et al.Synthesis of rigid polyurethane foams with castor oil-based flame retardant polyols[J].Industrial Crops and Products,2014,52:380-388.
- [4] 罗维志.泡沫玻璃的研究综述[J].山东陶瓷,2022,45(3):63-69.
- [5] 谢超,秦岩,黄志雄,等.空心玻璃微珠对膨胀阻燃硅橡胶复合材料性能的影响[J].复合材料科学与工程,2020,312(1):95-100.
- [6] 赵宏阳,周建国,王际童,等.低密度碳空心微球的制备及酚醛树脂空心微球复合材料的性能[J].材料科学与工程学报,2017,35(4):582-586,642.
- [7] 曹成昊,郭安然,刘家臣,等.复合树脂/空心微珠耐高温浮力材料的制备及性能[J].材料导报,2021,35(2):02185-02190,02212.
- [8] 孙珂,徐子涵,张贺.生物质阻燃材料发展现状与趋势[J].绿色科技,2018,(18):217-219.
- [9] Jens R,Lara G,Philipp K,et al.Efficient flame retardant interplay of unsaturated polyester resin formulations based on ammonium polyphosphate[J].Polymer Degradation and Stability,2020,178:109134.
- [10] Ajalesh B N,Nisha N,Ayswarya E P,et al.Ethylene-propylenediene (5-ethylidene-2-norbornene) terpolymer/aluminium hydroxide nanocomposites:Thermal,mechanical and flame retardant characteristics[J].Materials Today:Proceedings,2023,72:3093-3099.
- [11] Taher R A,Zahra S,Minna H,et al.Nitrogen and phosphorous doped graphene quantum dots:Excellent flame retardants and smoke suppressants for polyacrylonitrile nanocomposites[J].Journal of Hazardous Materials,2020,381:121013.
- [12] Pei M,Wei K,Zhang D H,et al.Poly(lactic acid) flame-retardant composite preparation and investigation of flame-retardant characteristics[J].Polymer Engineering & Science,2023,63(3):880-894.
- [13] 杨英才,杨华维,闵祥,等.聚磷酸酯阻燃剂的制备及其阻燃环氧树脂的性能研究[J].化工新型材料,2024,52(1):156-160.
- [14] 尚新宇,毕晓柯,谭海彦,等.木质素和焦磷酸咪唑复合膨胀型阻燃剂对环氧树脂材料阻燃性能的影响[J].东北林业大学学报,2023,51(6):140-149.
- [15] Chen H B,Li X L,Chen M J,et al.Self-cross-linked melamine-formaldehyde-pectin aerogel with excellent water resistance and flame retardancy[J].Carbohydrate Polymers,2019,206:609-615.
- [16] Cao M,Liu B W,Zhang L,et al.Fully biomass-based aerogels with ultrahigh mechanical modulus,enhanced flame retardancy,and great thermal insulation applications[J].Composites Part B:Engineering,2021,225:109309.
- [17] Xu L J,Wang W,Yu D.Durable flame retardant finishing of cotton fabrics with halogen-free organophosphonate by UV photoinitiated thiol-ene click chemistry[J].Carbohydrate Polymers,2017,172:275-283.
- [18] 张玉彤,刘云,董朝红,等.纳米纤维素基阻燃材料的制备及其应用进展[J].精细化工,2024,41(5):951-959.
- [19] Lv J T,Li Z C,Dong R T,et al.Highly flame-retardant materials of different divalent metal ions alginate/silver phosphate:Synthesis,characterizations,and synergistic phosphorus-polymetallic effects[J].International Journal of Biological Macromolecules,2023,247:125834.
- [20] Yin G Z,Yang X M,Díaz P J L,et al.Phytic acid as a biomass flame retardant for polyrotaxane based phase change materials[J].Journal of Energy Storage,2022,56:105853.
- [21] Liu Y,Zhang A S,Cheng Y M,et al.Recent advances in biomass phytic acid flame retardants[J].Polymer Testing,2023,124:108100. ■