

低密度固体阻燃材料的制备及与泡沫灭火剂复配应用研究

栾国华¹, 段绘州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:为提高 B 类火灾的灭火效率, 以空心玻璃微珠为基体, 聚磷酸铵为阻燃剂, 羟丙基甲基纤维素为阻燃协效剂, 制备了一种低密度固体阻燃材料, 并对材料形貌、极限氧指数、密度、体积电阻率、隔热等性能进行表征。结果表明, 材料的阻燃隔热性能优异[极限氧指数>60%, 导热系数<0.05 W/(m·K), 密度<0.41 g/cm³, 低于常规易燃液体], 抗静电能力强(体积电阻率<10⁶ Ω·m)。在与泡沫灭火剂复配使用中, 铺设一层阻燃浮力小球明显抑制原油燃烧火焰高度与强度, 有效降低原油储罐火灾的灭火时间(由 600 s 降低至 120 s), 明显提高灭火效率, 为应对油品储罐火灾提供了新思路。

关键词: B 类火灾; 泡沫灭火; 空心玻璃微珠; 储罐火灾实验

中图分类号: TB322

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2026)05-0120-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2026.05.021

Study on preparation of low-density solid flame-retardant materials and their combined application with foam fire-extinguishing agent

LUAN Guo-hua¹, DUAN Hui-zhou², 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: To improve the fire extinguishing efficiency of Class B fires, a low-density solid flame-retardant material using hollow glass microspheres as the matrix, ammonium polyphosphate as the flame retardant, and hydroxypropyl methylcellulose as a synergistic agent was prepared in this study. Morphology, limiting oxygen index (LOI), density, volume resistivity, and thermal insulation properties of material were characterized. Results showed that the material exhibits excellent flame-retardant and thermal insulation performance (LOI greater than 60%, thermal conductivity less than 0.05 W·m⁻¹·K⁻¹), low density (less than 0.41 g/cm³, lower than that of conventional flammable liquids), and strong anti-static capability (volume resistivity less than 10⁶ Ω·m). By combining with a foam fire-extinguishing agent, a layer of the flame-retardant buoyant microspheres significantly suppressed flame height and intensity during crude oil combustion, effectively reduced the fire-extinguishing time of crude oil storage tank fires (from 600 s to 120 s), and markedly improved fire suppression efficiency. This study provides a new approach for addressing fires in oil storage tanks.

Key words: class B fire; foam fire extinguishing; hollow glass microspheres; storage tank fire test

目前扑灭如原油等易燃液体(B类)火灾主要采用泡沫灭火剂^[1-2],但在强热辐射的条件下,泡沫易破裂蒸发,难以实现快速有效灭火^[3-6]。开发在易燃液体表面稳定覆盖并能与泡沫灭火剂高效协同的固体阻燃浮力材料,是提高灭火效能的关键途径之一^[7-8]。近年来国内外研究者展开了大量的研究:Liu等^[9]合成了一种阻燃聚丙烯材料,极限氧指数为31.7%,达到了UL-94 V-0的耐燃等级。但由于材料表面疏水,难以与泡沫灭火剂复配使用。Liu等^[10]设计了一种以聚氨酯为基体,亚甲苯膦酸盐为

阻燃剂的复合材料,极限氧指数达30.5%,但该种材料密度大(约为1.2 g/m³)浮于易燃液体表面。Lin等^[11]开发了一种阻燃硅橡胶材料,极限氧指数为31.2%,在垂直燃烧试验中达到了FV-0等级。密度虽然低于常规易燃液体(如原油),但由于硅橡胶材料存在大量贯通孔,无法在易燃液体表面形成稳定覆盖。

本研究以空心玻璃微珠为基体、聚磷酸铵为阻燃剂,羟丙基甲基纤维素为阻燃协效剂,制备了一种低密度固体阻燃材料,并对材料的阻燃、抗静电及隔

收稿日期:2026-01-06;修回日期:2026-03-06

基金项目:北京市科技新星计划(Z21110002121024);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,研究方向为油品储运安全,luanguohua@cnpc.com.cn;吴韬(1990-),男,博士,副教授,研究方向为阻燃材料合成,通讯联系人,wutao@bipt.edu.cn。

热等性能进行表征。并进一步将该材料与泡沫灭火剂复配使用,开展原油储罐灭火实验。

1 实验部分

1.1 主要原料

空心玻璃微珠,K-15,美国3M公司;羟丙基甲基纤维素,工业级,上海麦克林生化科技有限公司;聚磷酸铵($n < 20$,溶解度 > 90 g/100 mL),分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;去离子水,自制;俄罗斯原油,新疆塔里木油田。

1.2 低密度固体阻燃材料的制备

将一定质量的羟丙基甲基纤维素、聚磷酸铵与去离子水混合,在室温下使用磁力搅拌器搅拌1 h,得到悬浮液;再加入一定质量空心玻璃微珠,室温下搅拌30 min,得到凝胶;放入球形模具中固化成型(温度为 100°C ,时间为5 h),冷却至室温,得到浮力小球。并将少量环氧值为0.45 eq/100 g的双酚A型环氧树脂、二缩水甘油醚、 N,N -二甲基苄胺混合液涂于浮力小球表面,得到固体阻燃浮力小球,记为SDF,不同样品的原料投料质量如下表1。

表1 样品各组分的投料质量

样品	空心玻璃微珠/g	聚磷酸铵/g	羟丙基甲基纤维素/g
SDF-1	1.0	0.15	0.15
SDF-2	1.5	0.15	0.15
SDF-3	2.0	0.15	0.15
SDF-4	1.5	0.30	0.15
SDF-5	1.5	0.30	0.25

1.3 性能测试与表征

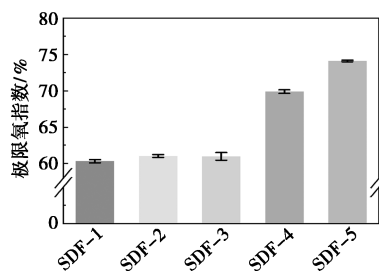
采用日立科学仪器有限公司生产的扫描电子显微镜(Hitachi Regulus8100)对阻燃浮力材料的形貌进行分析。材料的极限氧指数(LOI)依据GB/T 2406.2—2009标准,采用上海程思智能科技有限公司生产的极限氧指数仪(F101D)进行测定,样品尺寸为 $10\text{ mm} \times 6\text{ mm} \times 2\text{ mm}$ 。垂直燃烧性能按照GB/T 8333—2008标准,利用英国FTT公司生产的水平垂直燃烧仪(FTT0082)进行测试,样品尺寸为 $350\text{ mm} \times 40\text{ mm} \times 10\text{ mm}$ 。采用苏州晶格电子有限公司生产的电阻率仪(ST2643)在220 V测试电压下评价材料的抗静电性能。导热系数使用瑞典Hot Disk公司生产的导热系数仪(TPS2500S)进行测定。通过浸渍法测量材料的密度,并对其浮力性能进行表征。阻燃浮力小球与泡沫灭火剂复配灭火实验分别在直径50 cm和3 m的模拟储罐(高1 m)上进

行,采用俄罗斯原油作为易燃液体的模型油。

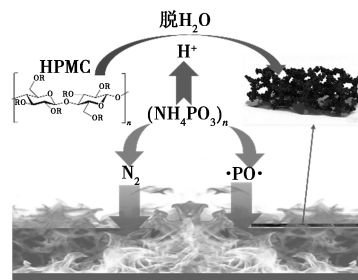
2 结果与讨论

2.1 阻燃性能

材料的极限氧指数测试结果如图1(a),所有样品的LOI均大于60%,表明其具有良好的阻燃性能。随着阻燃剂-聚磷酸铵与协效剂-羟丙基甲基纤维素比例的增加(如SDF-3、SDF-4、SDF-5),材料的LOI呈现显著上升趋势。这可能是由于聚磷酸铵与羟丙基甲基纤维素协同作用:聚磷酸铵受热释放含磷自由基及氮气等不燃气体同时,其分解生成的磷酸类物质可作为酸源,催化羟丙基甲基纤维素脱水成炭,形成致密、稳定的炭层。二者通过气-固相协同^[12-13],有效隔绝热量与氧气传递共同提升了阻燃效率[图1(b)]。样品SDF-5表现出最优的阻燃性能,其LOI为74%。



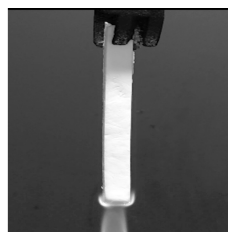
(a) 极限氧指数测试结果



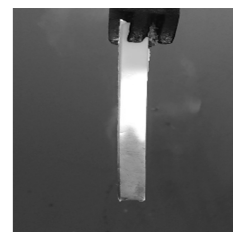
(b) 聚磷酸铵与羟丙基甲基纤维素协同阻燃机制

图1 极限氧指数测试及协同阻燃机制

为进一步确定SDF-3的阻燃性能,进行垂直燃烧测试,结果如图2。随燃烧时间延长,材料表面炭化面积逐渐扩大,这是由于火焰热辐射引发了表面物质炭化。移开火焰后,材料仅保持炭化状态并伴



(a) 一次点燃



(b) 一次火焰移开

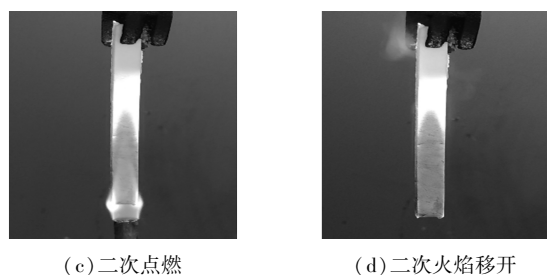


图 2 垂直燃烧过程图

随白烟释放,未发生持续燃烧,表明具有良好的自熄性。第二次燃烧后,炭化面积虽继续增加,但增速明显减缓,说明材料表面形成的炭层能够有效维持阻燃性能。

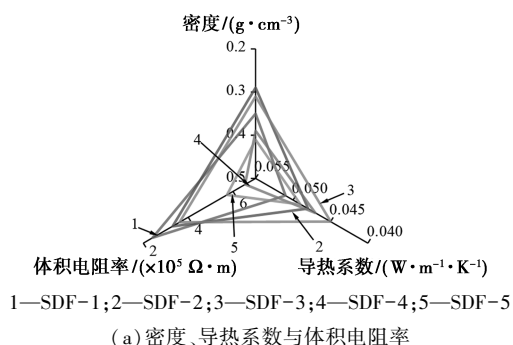
2.2 材料浮力、隔热、抗静电性能

针对油类火灾对表面漂浮材料的性能需求,对系列材料的密度、抗静电性及隔热性能进行了表征。SDF 材料的体积电阻率为 $2.425 \times 10^5 \sim 8.62 \times 10^5 \Omega \cdot m$,均满足油品储运设备的防静电要求^[14],如图 3(a)所示。材料导热系数均低于 $0.050 W/(m \cdot K)$,表明其具有优异的隔热性能。这是由于材料的主体为空心玻璃微珠,且隔热性能随空心玻璃微珠比例增加而提升,其中 SDF-3 导热系数最低仅为 $0.043 W/(m \cdot K)$ 。为进一步直观展示材料的隔热性能,将 SDF-3 和 SDF-5 与聚氨酯材料(厚度均为 1 cm 的正方形板材)放置在 $150^\circ C$ 平台上加热 30 min,材料表面温度如图 3(c)所示,SDF 材料表面温度明显低于聚氨酯材料,其中 SDF-3 表面温度仅为 $36.1^\circ C$,展现出最佳的隔热效果。所有样品的密度($0.28 \sim 0.41 g/cm^3$)均小于市面大部分隔热材料和典型油品密度(约 $0.8 g/cm^3$)^[15],如图 3(b)所示^[16-18]。

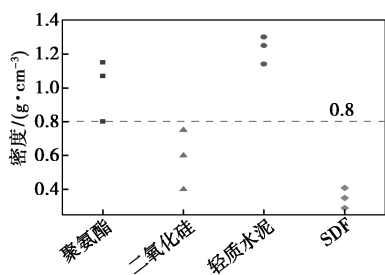
心玻璃微珠,且隔热性能随空心玻璃微珠比例增加而提升,其中 SDF-3 导热系数最低仅为 $0.043 W/(m \cdot K)$ 。为进一步直观展示材料的隔热性能,将 SDF-3 和 SDF-5 与聚氨酯材料(厚度均为 1 cm 的正方形板材)放置在 $150^\circ C$ 平台上加热 30 min,材料表面温度如图 3(c)所示,SDF 材料表面温度明显低于聚氨酯材料,其中 SDF-3 表面温度仅为 $36.1^\circ C$,展现出最佳的隔热效果。所有样品的密度($0.28 \sim 0.41 g/cm^3$)均小于市面大部分隔热材料和典型油品密度(约 $0.8 g/cm^3$)^[15],如图 3(b)所示^[16-18]。

2.3 材料结构表征

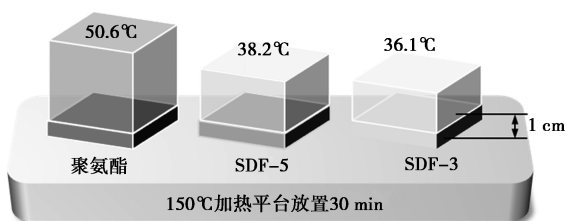
采用扫描电子显微镜对材料进行形貌表征,结果如图 4 所示。从图 4(a)、(b)可以看出,材料主要由球状颗粒通过状网络纤维连接而成,球状颗粒粒径范围为 $20 \sim 80 \mu m$,与空心玻璃微珠的粒径范围一致,可知球状颗粒为空心玻璃微珠。为进一步确定材料的化学组成,采用能谱对 SDF-3 样品进行了元素分析,结果如图 4(d)和图 4(e)所示。Si 元素集中分布于球状颗粒,材料中空心玻璃微珠含有大量 Si 元素,进一步证实球状颗粒为空心玻璃微珠。



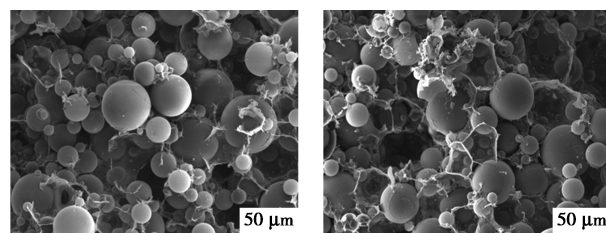
1—SDF-1;2—SDF-2;3—SDF-3;4—SDF-4;5—SDF-5
(a) 密度、导热系数与体积电阻率



(b) 与其他材料密度对比

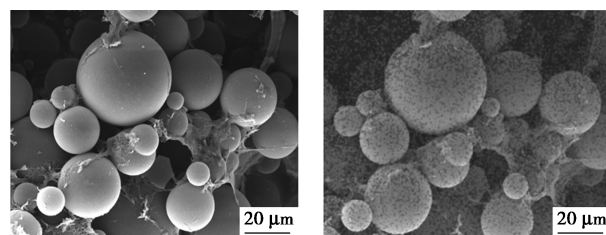


(c) $150^\circ C$ 加热 30 min 材料表面温度



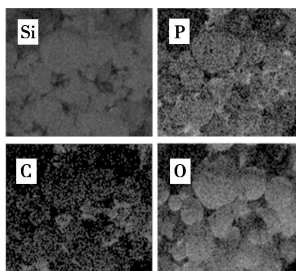
(a) SDF-3

(b) SDF-5

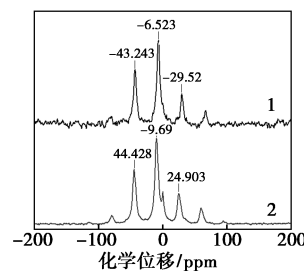


(c) SDF-3 局部放大

(d) SDF-3 表面元素



(e) SDF-3 表面 Si、P、C、O 分布



1—聚磷酸铵;2—SDF-3
(f) ^{31}P 核磁结果

图 3 SDF 系列材料浮力、隔热、抗静电性能

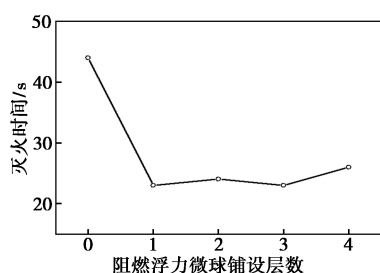
图 4 不同样品的扫描电镜和固态核磁扫描结果

C元素主要集中在网状纤维中,结合材料的配方组成可以确定网状纤维为具有粘结剂作用的羟丙基甲基纤维素。P元素则分布在球状颗粒表面,表明聚磷酸铵可能与材料发生了化学键合。

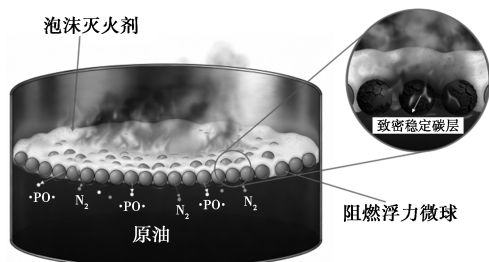
为了进一步确定聚磷酸铵在材料中所处的化学环境,采用 ^{31}P 固体核磁分别对聚磷酸铵试剂和SDF-3样品进行表征,结果如图4(f)。聚磷酸铵的 ^{31}P NMR谱显示3个特征峰: -44.428 ppm (归属为链状聚磷酸铵的桥接磷, $\text{P}-\text{O}-\text{P}$)、 -9.69 ppm (中间磷, $\text{O}-\text{P}-\text{O}$)及 24.903 ppm (端基磷, $\text{P}=\text{O}$)^[19-20]。SDF-3样品的谱图聚磷酸铵的特征峰,但这些峰均发生显著高场位移。这可能是由于聚磷酸铵中的磷氧键与空心玻璃微珠表面硅羟基(SiOH)发生脱水缩合^[21-22],形成 $\text{P}-\text{O}-\text{Si}$ 键。

2.4 泡沫灭火剂复配灭火实验

为探究材料与泡沫灭火剂复配灭火效能,选取SDF-3阻燃浮力小球(直径为1 cm)开展灭火实验。结果如图5所示,在油品表面仅铺设一层阻燃浮力小球,火焰高度从200 cm快速降低至160 cm;当阻燃浮力微球与泡沫灭火剂复配使用时,灭火时间由44 s(仅使用泡沫灭火剂)缩短至23 s,证明阻燃浮力小球与泡沫灭火剂复配后,明显提高了灭火效率,这可能是由于阻燃浮力小球在油品表面形成致密的覆盖层,当油品燃烧时,阻燃浮力小球快速释放磷氧自由基和氮气等不燃气体,抑制燃烧反应^[23],并与泡沫灭火剂协同隔绝油品与空气接触,同时阻燃浮



(a) 层数对灭火时间的影响



(b) 协同泡沫灭火剂灭火机理

图5 阻燃浮力小球层数对灭火时间的影响及协同泡沫灭火剂灭火机理

力小球形成的碳层有效阻隔热辐射,提高了泡沫的稳定性,显著提高灭火效果,如图5(b)所示。而进一步提高阻燃浮力小球铺设层数,灭火效果改变不明显,这可能是由于小球层数过多导致泡沫无法有效渗透至油面,从而削弱了泡沫的冷却与窒息作用,降低了协同灭火的效果。

为进一步证实阻燃浮力材料与泡沫灭火剂的协同作用,在直径3 m的油品储罐中开展灭火实验。实验结果如图6所示,在灭火剂开始施加后的10 s时,未铺设阻燃浮力小球的油罐仍处于猛烈燃烧状态;与此同时,在阻燃浮力微球与泡沫的协同作用下,火势已得到有效控制,明火高度与范围急剧缩小。在持续作用120 s后,未铺设阻燃浮力小球的油罐仍有余焰持续燃烧,灭火效率不佳,这是由于火焰温度高,泡沫不能长时间稳定存在;相比之下,铺设了一层阻燃浮力小球的油罐已实现完全灭火,未铺设阻燃浮力微球的油罐在600 s才彻底熄灭。

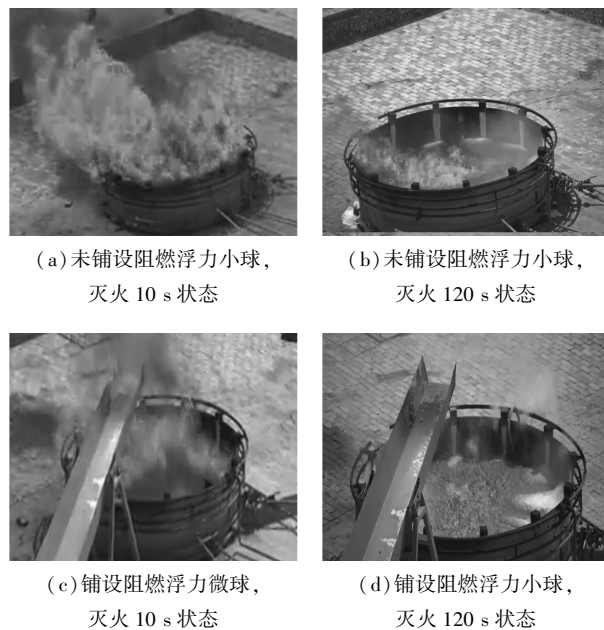


图6 阻燃浮力小球与泡沫灭火剂协同灭火实验

3 结论

本研究以空心玻璃微珠为主要原料、聚磷酸铵为阻燃剂、羟丙基甲基纤维素为协效剂制备了一种固体阻燃浮力材料。材料的阻燃隔热性能优异[极限氧指数均大于60%,导热系数小于 $0.05\text{ W}/(\text{m}\cdot\text{K})$],密度(小于 $0.41\text{ g}/\text{cm}^3$)低于常规易燃液体、抗静电能力强(电阻率小于 $10^6\ \Omega\cdot\text{m}$),符合原油储罐对防静电性能要求。

该材料可与泡沫灭火剂复配使用,有效提高B

类火灾的灭火效率,明显缩短灭火时间(3 m 直径原油储罐,灭火时间由 600 s 降低至 120 s)。对快速扑灭原油储罐火灾具有重要的参考价值。

参考文献

- [1] 罗慧中,邓艳丽,何同继,等.油罐火灾高、低倍数泡沫灭火特性比较研究[J].消防科学与技术,2017,36(3):339-341.
- [2] Nam S, Cho Y S, Lee K, *et al.* An empirical study on the fire behavior and emergency response technique in gasoline storage tank[J]. Journal of Loss Prevention in the Process Industries, 2026, 99: 105792.
- [3] 周日峰,杨转,郎需庆,等.氮气泡沫灭火技术发展现状[J].安全、健康和环境,2019,19(3):1-6.
- [4] 应伟波,谈龙妹,王俊杨,等.罐区固定式泡沫灭火系统及应用[J].安全、健康和环境,2017,17(4):17-19.
- [5] Kang W D, Zhang Z B, Zhou Q Y, *et al.* Preparation of environmental-friendly foam extinguishing agent based on inorganic salt and polysaccharide mixtures for firefighting diesel pool fire[J]. Journal of Building Engineering, 2025, 102: 111992.
- [6] Telmadarreie A, Trivedi J. Evaluation of foam generated with the hydrocarbon solvent for extra-heavy oil recovery from fractured porous media: Pore-scale visualization[J]. Journal of Petroleum Science and Engineering, 2017, 157: 1170-1178.
- [7] Li Y Y, Jing Q, Zhang Y H, *et al.* Experimental study on the inhibitory effect of low-density solid spheres on crude oil boilover fires and combined fire suppression with foam solution[J]. Proceedings of the Combustion Institute, 2025, 41: 105921.
- [8] Tao J L, Gou H W, Chen Y C, *et al.* Preparation of a three-phase aqueous film foam extinguishing agent with high foam stability based on silica aerogel[J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2025, 717: 136838.
- [9] Liu J C, Xu M J, Lai T, *et al.* Effect of surface-modified ammonium polyphosphate with KH550 and silicon resin on the flame retardancy, water resistance, mechanical and thermal properties of intumescent flame retardant polypropylene[J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2015, 54(40): 9733-9741.
- [10] Liu L, Wang Z Z, Zhu M H. Flame retardant, mechanical and thermal insulating properties of rigid polyurethane foam modified by nano zirconium amino-tris-(methylenephosphonate) and expandable graphite[J]. Polymer Degradation and Stability, 2019, 170: 108997.
- [11] Lin T, Shang K, Lin G D, *et al.* Enhanced flame retardancy and smoke suppression of the silicone rubber foam with low loading of modified expandable graphite[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2025, 142(20): e56885.
- [12] 李培,傅海,赵欧,等.聚磷酸盐阻燃剂与聚磷酸铵对环氧树脂的影响[J].高等学校化学学报,2017,38(2):294-302.
- [13] Song W M, Wang B H, Fan R Y, *et al.* Inspired by traditional printing pastes: Green eco-design of phytic acid-modified starch and durable flame-retardant cellulose-based fabrics[J]. Chemical Engineering Journal, 2025, 523: 168366.
- [14] 游佩林.轻质油品安全静止电导率的研究[J].石油学报(石油加工),1992,(4):106-111.
- [15] Mytareva A I, Torkhovskii V N. Empirical relationships between crude-oil characteristics[J]. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, 2012, 48(5): 403-408.
- [16] 李德伟.1.25~1.30 g/cm³ 低密高强度水泥浆体系研究与应用[J].西部探矿工程,2021,33(3):101-104.
- [17] 张文雅,周健,李辉,等.轻质玄武岩纤维高延性水泥基复合材料研制及导热性能研究[J].材料导报,2023,37(20):277-282.
- [18] Yadav A, Singh V P, Kumar A, *et al.* Study the properties of high-density polyethylene with nano particles silica composite[J]. Journal of Materials Science and Technology, 2022, 1: 28-36.
- [19] 刘宜娜,杨荣杰,李定华,等.高聚合度聚磷酸铵中特征磷的³¹P 核磁共振分析[J].高等学校化学学报,2020,41(12):2832-2837.
- [20] Qu H Q, Hao J W, Wu W H, *et al.* Optimization of sol-gel coatings on the surface of ammonium polyphosphate and its application in epoxy resin[J]. Journal of Fire Sciences, 2012, 30(4): 357-371.
- [21] Zuo J D, Liu S M, Sheng Q. Synthesis and application in polypropylene of a novel of phosphorus-containing intumescent flame retardant[J]. Molecules, 2010, 15(11): 7593-7602.
- [22] Sut A, Greiser S, Jäger C, *et al.* Aluminium diethylphosphinate versus ammonium polyphosphate: A comprehensive comparison of the chemical interactions during pyrolysis in flame-retarded polyolefine/poly(phenylene oxide)[J]. Thermochimica Acta, 2016, 640: 74-84.
- [23] Fei Y, Pokalai K, Johnson R, *et al.* Experimental and simulation study of foam stability and the effects on hydraulic fracture proppant placement[J]. Journal of Natural Gas Science and Engineering, 2017, 46: 544-554. ■

欢迎订阅《现代化工》杂志,邮发代号 82—67。