

改性沥青阻燃技术研究进展与性能评价

向志亨*, 聂忆华, 刘庆, 张若溪

湖南科技大学土木工程学院, 湖南 湘潭

收稿日期: 2023年10月17日; 录用日期: 2023年11月20日; 发布日期: 2023年11月29日

摘要

为推动阻燃改性沥青技术的发展, 文章通过对沥青燃烧反应过程中组分变化的分析, 进一步探究了其阻燃机理; 通过对国内外阻燃改性沥青的原材料选配及制备流程的梳理和归纳, 探究了阻燃剂掺量和制备工艺对阻燃效果的影响; 从宏观角度调查了国内外阻燃改性沥青的基本性能评价方法; 基于各类阻燃材料的差异性, 对比评价了有机、无机阻燃剂与复合阻燃剂改性沥青的阻燃性能差异; 最后从微观角度, 对阻燃改性沥青的阻燃机理进行了阐述。

关键词

道路沥青, 阻燃改性, 技术性能, 评价方法

Research Progress and Performance Evaluation of Modified Asphalt Flame-Retardant Technology

Zhiheng Xiang*, Yihua Nie, Qing Liu, Ruoxi Zhang

School of Civil Engineering, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan Hunan

Received: Oct. 17th, 2023; accepted: Nov. 20th, 2023; published: Nov. 29th, 2023

Abstract

In this paper, in order to promote the development of flame-retardant modified asphalt technology, the flame-retardant mechanism was further explored through the analysis of the change of components in the combustion reaction process of asphalt. Through the selection of raw materials and preparation process of flame-retardant modified asphalt at home and abroad, the influence

*第一作者。

of flame-retardant content and preparation process on the flame-retardant effect was explored. The basic performance evaluation methods of flame-retardant modified asphalt at home and abroad are investigated from the macroscopic point of view. Based on the difference of various flame-retardant materials, the flame-retardant properties of asphalt modified by organic flame retardant, inorganic flame retardant and composite flame retardant were compared and evaluated. Finally, the flame-retardant mechanism of flame-retardant modified asphalt is discussed from the microscopic point of view.

Keywords

Road Asphalt, Flame-Retardant Modification, Technical Performance, Evaluation Methods

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

沥青是一种复杂的化学物质，由饱和分、芳香分、胶质和沥青质等四个组分组成。龚景松等[1]研究指出，沥青主要在 250~530℃ 受热产生质量损失，一旦沥青燃烧，将分解氢、甲烷、苯及烷烃类易燃气体，这些气体的燃烧又进一步加快了沥青的热分解；在长大隧道中，空气流通不畅，这种现象体现得尤为突出。鉴于此，目前可采用添加各类阻燃剂的阻燃沥青来减少沥青燃烧所带来的经济损失和人员伤亡。

当前阻燃改性沥青相关研究主要集中于材料掺配、工艺制备、相关阻燃效果评价及技术指标验证等方面，合理的掺量与良好的制备工艺是保证阻燃协同性的前提和研究关注的重点。刘圣洁等[2]基于 MSCR 试验分析了不同沥青种类掺配温拌剂和复合阻燃剂的改性性能，进行了高温性能评价与分级，并得到最佳掺配方案；杨小龙等[3]利用综合指数法和热重(TG)法对复合改性沥青进行了优化设计，提高了协同阻燃效果。此外，阻燃改性沥青的燃烧特性、流变性能与微观状态、混合料路用性能评价也备受关注；付剑锋等[4]探究了表面改性纳米阻燃沥青流变性能与阻燃性能，结果显示，随阻燃剂量增加，高温流变性能改变显著，但对低温性能有不利影响，同时也改变了沥青的燃烧过程；何兆益等[5]采用 FTIR 及 FESEM 等分析了埃洛石纳米管协效阻燃改性沥青燃烧过程中的时程变化与阻燃机制；申爱琴等[6]探究了 ATH/MMT 阻燃剂对沥青混合料性能的影响，结果表明，ATH/MMT 阻燃剂改善沥青混合料的阻燃效果和混合料的路用性能明显。当前学者对阻燃改性沥青研究进展丰富，但现有研究成果逻辑化、体系化不强。为促进阻燃改性沥青研究与应用相契合，文章从材料选配、制备工艺及改性能规律与机理等方面进行整理分析，便于后续学者有指向性地进行相关研究。

2. 沥青燃烧与阻燃机理

2.1. 沥青燃烧

沥青是一种复杂的烃类和非烃类的混合物，主体元素包括氢、碳、氧和少量的氮、硫等。我国目前道路工程中使用最多的是石油沥青，通常将其划分为饱和分、芳香分、胶质和沥青质四组分，当沥青温度加热达到 300℃ 左右时，沥青便会被点燃，组分也随之变化，不同阶段产生的气态产物不同，但均以 CO₂ 和 H₂O 为主[7]。如图 1 所示，沥青热解按沥青燃烧温度可分为四个阶段，初始阶段少部分轻质组分

以气态形式挥发, 如: CO_2 、 SO_2 、 H_2O 等; 随着第二、三阶段温度不断提高, 沥青中以分子结构中弱化学键的断裂为主, 形成低分子烷烃和其他气体产物, 如: CH_4 、碳氢化合物、甲醛等, 在空气中燃烧产生大量黑烟和有毒气体乙醛及丙烷等[8] [9]; 最后阶段主要是沥青质和残炭燃烧。SBS 改性沥青是将基质沥青脱水, 加入 SBS 改性剂进行高速剪切制备而成, 但 SBS 改性沥青在空气中热解反应更剧烈、活性更强、更易燃烧[10]。目前, 可通过热重质谱(TG)的实验方法对材料质量变化进行监测, 从而推断燃烧过程; 也可通过流体动力学方面进行火灾动态模拟(FDS)来分析燃烧过程, 不仅可以描述烟雾流动, 还可以得到火灾点周围的温度和烟分布情况[11]。

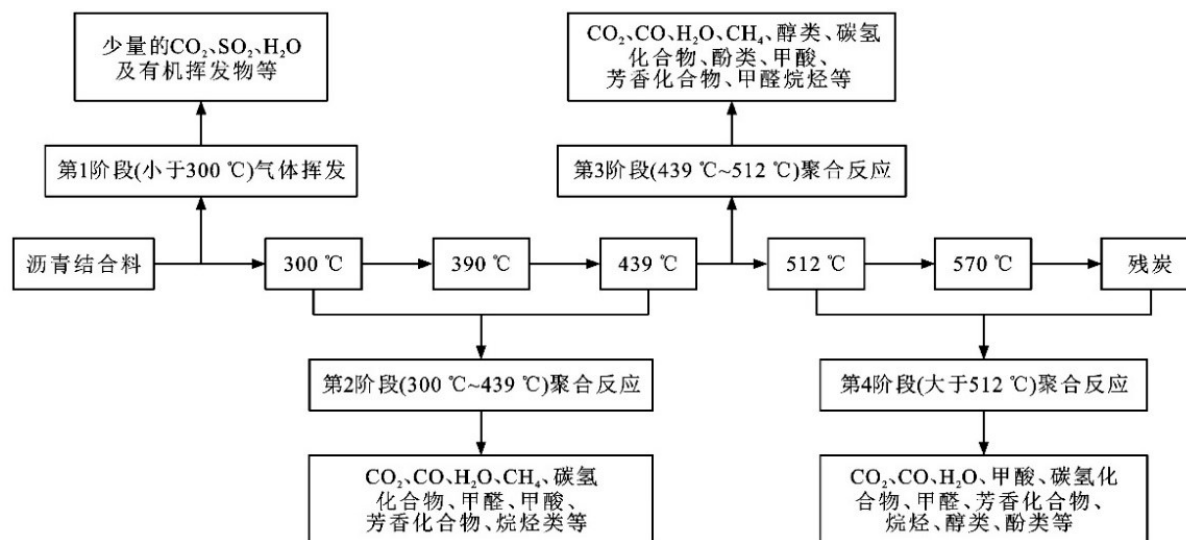


Figure 1. Combustion process of asphalt materials [12]

图 1. 沥青燃烧过程[12]

2.2. 阻燃机理

沥青聚合物燃烧是复杂的物理与化学作用过程, 与沥青种类、空气中氧含量、环境密闭程度等紧密联系, 目前研究通过添加阻燃剂对沥青燃烧的某一阶段或某几个阶段的控制或使其终止, 缩短燃烧时间实现沥青阻燃性能提高, 为灭火救援工作和减小社会经济损失起着至关重要的作用。通常有气相阻燃机理、自由基阻燃机理、凝聚相阻燃机理或中断热交换机理等。

3. 阻燃沥青改性材料

阻燃改性沥青的改性材料主要由沥青、温拌剂、阻燃剂、表面改性剂等组成, 不同类别的阻燃剂的化学成分及物理性质与改性沥青的掺配对阻燃效果大不相同。对此, 本文归纳整理现有研究中材料对阻燃效果的影响, 为后续研究打下基础。

3.1. 阻燃剂种类

目前, 常用的阻燃剂如表 1 所示。制备阻燃改性沥青的阻燃剂按其化学组成和类型可分为有机类与无机类阻燃剂, 有机类掺量少、效率高, 但发烟量大、燃烧过程中产生有毒气体, 现已很少使用; 无机金属类阻燃性能好、发烟量小, 但需掺配比例较大、影响沥青的物理力学性能; 无机纳米类阻燃剂可显著改善沥青的各项力学性能, 但要提高其阻燃效果需进行多种阻燃剂的复合掺配。李祖伟等[13]对有机阻燃剂和无机阻燃剂的阻燃机理进行了比较分析, 指出有机阻燃剂主要是自由基发生链式反应,

无机阻燃剂则是分解吸热释放惰性气体，两者机理不同但均能实现阻燃。杨小龙等[3]研究指出，无机纳米黏土可与沥青形成三维网状结构，改善沥青抗高温变形能力。Xia 等[14]研制了一种纳米复合阻燃剂(NCFR)，指出 NCFR 能有效抑制沥青和沥青混合料的燃烧行为，在沥青混合料表面上形成更紧凑和稳定的焦炭残留物，可以有效降低烟气混合物燃烧过程中冷凝相和气相的烟雾释放量和质量损失率，既起到阻燃又有抑烟作用，提高了沥青材料的防火安全性。为保证良好的阻燃效果，宜选用多种类型阻燃剂进行复掺。

Table 1. Type of flame retardants [12]

表 1. 阻燃剂种类[12]

类别	名称	化合物名称	反应的状态	优点	缺点
有机类	有机卤系	十溴二苯乙烷(DBDPE)、 十溴二苯醚(CBrO)	固相	掺量少， 阻燃效能高	发烟量大、易产生有毒 气体、易于水解和热稳 定性较差等
	磷系	红磷(P)、 聚硫酸铵(APP)			
无机金属类	锑(Sb)	三氧化二锑(Sb ₂ O ₃)	气相	热稳定性好，不产 生腐蚀性气体	单掺阻燃效能较差、锑 资源有限、存在毒性
	硼(B)	硼酸锌(ZB)	液相、固相	热稳定性好，毒性 低，消烟	与沥青的相容性较差
	铝(Al)	氢氧化铝(ATH)	固相、气相	资源丰富，价格低 廉、具有阻燃、填 充和抑烟三重功能	其添加量较大，影响沥 青的物理力学性能，与 材料的相容性差
	镁(Mg)	氢氧化镁(MH)	固相、气相		
	钙(Ca)	氢氧化钙(HL)	固相、气相		
无机纳米类	纳米材料	蒙脱土(MMT)、 有机蒙脱土(OMMT)	固相	资源丰富、制备简 单，提高沥青物理 力学性能显著	阻燃效果一般，存在一 定的技术问题
	纳米纤维	碳纳米管、海泡石、 石墨烯等	固相	可显著改善沥青材 料的各项物理力学 性能	阻燃效果不佳

3.2. 阻燃剂表面改性

通过对阻燃剂添加改性剂进行表面改性，改善阻燃剂与沥青之间界面相容性，显著提高其阻燃性能。表面改性工艺可分为配制改性剂、阻燃剂高温加热、改性剂与阻燃剂拌合。常用的方法有表面活性剂处理、偶联处理以及有机高分子处理等[15]，目前研究中多以偶联处理，常用的有硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂、酸酯偶联剂等。盛燕萍等[16]用硅烷偶联剂对复合阻燃剂改性展开研究，指出改性之后团聚现象不显著，改善了沥青与阻燃剂界面状况，提高了阻燃沥青的热稳定性与低温性能。Tan 等[17]探究了 NCFR 在 4 种表面活性剂下沥青的燃烧特性，结果表明，表面活性剂通过改变分子间化学键和作用力包裹在 NCFR 表面来提高其与沥青的相容性。阻燃剂表面改性效果优劣是受多因素作用的，在掺配时需全面考虑改性工艺、材料掺量、物理或化学反应的影响。

3.3. 阻燃剂粒度

阻燃剂粒度对阻燃改性的影响主要体现在与沥青的团聚现象，目数合适的阻燃剂易与沥青协同形成

良好的阻燃效果，从而提高沥青的高温稳定性与低温抗裂性，防止出现粒度过大导致离析现象，降低道路的阻燃性和路用性能。本文对不同类别阻燃剂所用粒度进行了梳理，见图 2。

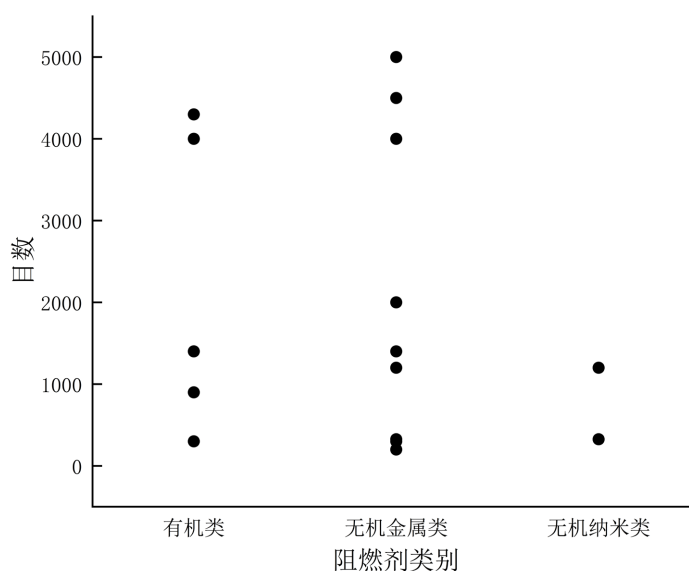


Figure 2. Mesh number of flame retardants [3] [4] [6] [15]-[36]

图 2. 阻燃剂目数[3] [4] [5] [15]-[36]

分析图 2 可知，无机金属类阻燃剂多为 200~5000 目，有机类阻燃剂多为 300~4000 目，无机纳米类阻燃剂多为 325~1200 目。阻燃剂目数越高，表征阻燃剂粒度越小，阻燃效果越好，但生产成本也随之增加，过大的目数会导致沥青与阻燃剂表面自由能升高，颗粒易重新凝聚产生离析现象，不利于内部结构的稳定性。相关研究表明，沥青阻燃剂用量相同的前提下，合理的阻燃剂粒度(1500~2000 目，不超过 2500 目)对阻燃沥青的综合性能最佳[20]。

3.4. 温拌剂

温拌剂和阻燃剂常作为外加剂添加进沥青，起降低施工拌合温度、减少能耗、提高路面阻燃的效果。温拌阻燃沥青制备中常用的温拌剂主要是 Sasobit、EWMA-1、Evotherm 等。Sasobit 温拌剂能有效提高 SBS 改性沥青高温性能，但低温性和抗水毁下降明显。熊剑平等[24]研究表明，Sasobit 掺入沥青减缓了阻燃过程中成炭反应，降低了 DBDPE-Sb₂O₃-ATH 复合阻燃剂的阻燃效果；EWMA-1 与 Sasobit 相反，掺入对沥青渗透性影响小，高温性能有所降低，但低温和抗疲劳性好。王圆[26]研究表明，EWMA-1 温拌剂在混合料中产生起润滑作用的结构水膜，降低混合料拌合温度；Evotherm 温拌剂属于表面活性剂类易分散在胶浆中。帕尔哈提·肉孜[27]探究发现，Evotherm 温拌剂在混合料中起接触润滑作用，对阻燃改性沥青混合料低温性破坏应变提高显著。当前研究表明，各类温拌剂与复合阻燃剂配伍性有待进一步探索。

4. 阻燃改性沥青改性工艺调查与评价

阻燃改性沥青制备常采用高速剪切法，操作方法为加热沥青至熔融状态(170~180℃)将阻燃剂倒入搅拌发育，通过高速剪切作用使阻燃剂均匀分散至沥青中获得阻燃改性沥青。郭寅川等[29]探究了在此过程中阻燃剂与沥青发生反应，形成耐火阻燃的复合阻燃隔层。此外，也有部分相关研究采用制备时添加温拌剂与阻燃沥青协同，一方面可提高阻燃性能与力学性能，减少沥青老化作用影响，除此之外，

也降低了混合料施工温度、扩大适用范围。

为说明阻燃改性沥青制备工艺，综合梳理国内外研究成果，本文重点从 SBS 改性沥青与材料掺量、制备工艺对常规性能和阻燃效果进行总结与分析。

4.1. 阻燃剂掺量

阻燃剂掺量过大会降低阻燃剂与沥青的相融作用导致物理作用下降，低温性能下降明显。不同类型阻燃剂化学成分存在差异，掺入少量有机阻燃剂可保证沥青基本性能基础上明显提高阻燃性能，而无机阻燃剂则相反，掺量大都大于 10% 以上才能满足阻燃要求，对混合料路用性与耐磨性影响较大，严重影响道路实际使用寿命。王昊武[31]的研究显示，阻燃剂掺量与黏度值正相关，但随着阻燃剂掺量增大，当阻燃剂添加量超过 14% 时，其黏度可能超过规范 3 Pa·s 的要求。因此，材料掺量应控制在合理范围。为探究不同阻燃剂最佳掺量及相关性能指标，进一步汇总整理目前国内外研究制备阻燃改性沥青中阻燃剂种类与掺配比例，如图 3 所示。

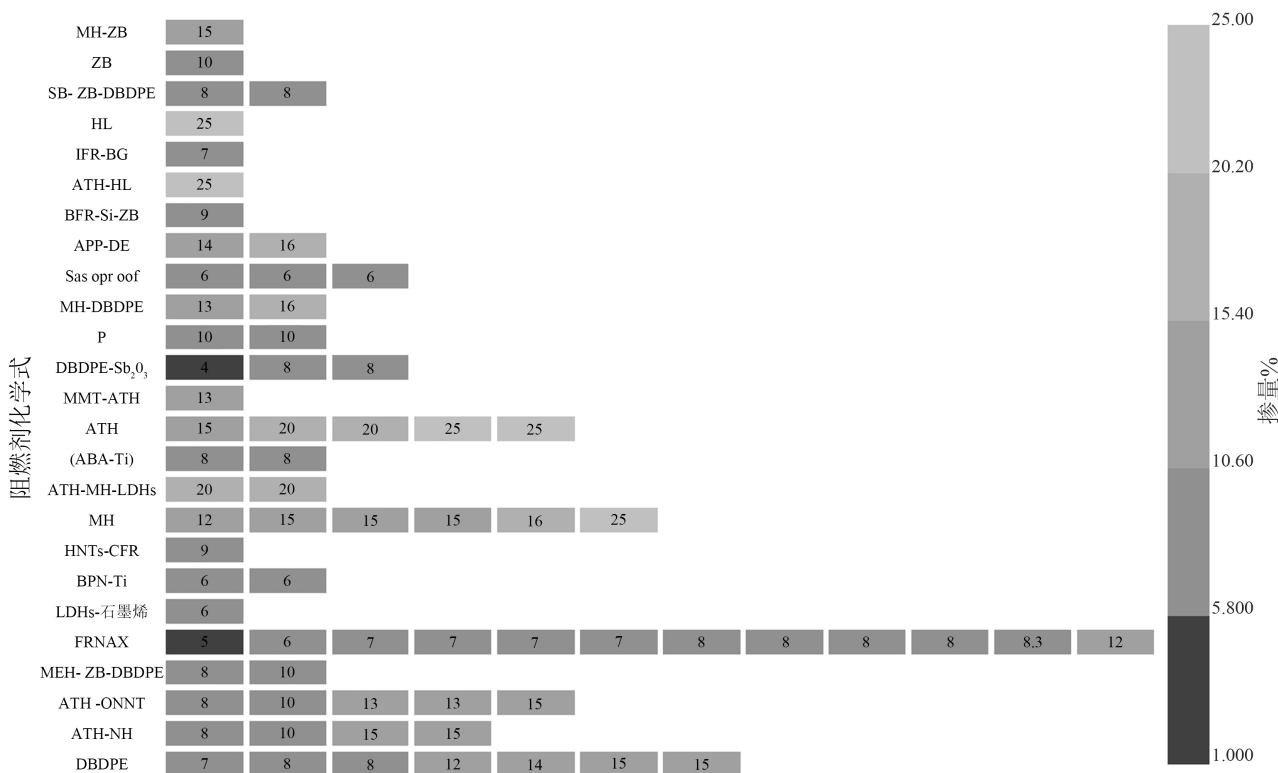


Figure 3. Content of different flame retardants [3] [4] [5] [6] [13] [29]-[49]
图 3. 不同阻燃剂掺量[3] [4] [5] [6] [13] [29]-[49]

由图 3 可知，阻燃改性沥青材料掺量因阻燃剂类型和化学组成不同存在巨大差异，单掺无机阻燃剂，掺量多为 15%~25%，复合阻燃剂掺量多在 15% 以下，最低为 4%。现有研究多通过氧指数分析、热重分析等试验进行阻燃剂掺量的确定。

4.2. 制备工艺

阻燃改性沥青室内制备时需重点关注剪切时间、制备温度、剪切速率等。搅拌时间长，可使阻燃剂与沥青充分混合，但制备温度高、剪切速率快使搅拌中产生气泡，且时间过长会导致沥青老化。制备温

度越高,阻燃剂与沥青混合均匀性越好,阻燃改性沥青随着温度的增高,针入度和软化点呈先增大后减小的规律[32]。高剪切速率虽可使搅拌更均匀,但易产生更多气泡,加大沥青老化速率,使针入度增大;且速度过高影响阻燃剂与沥青的分子排列作用,最终影响阻燃效果。为探究不同制备工艺对阻燃效果的影响,本文整理了现有研究中 SBS 阻燃改性沥青剪切时间、剪切温度、剪切速率对阻燃效果的影响,由图 4 可知,阻燃改性沥青剪切时间分布在 10~50 min 范围内,集中在 30 min 附近;剪切温度分布在 165~180℃ 范围内,集中在 175℃ 附近,这与 SBS 改性沥青加热温度相一致;剪切速率分布在 3000~5000 $r \cdot \text{min}^{-1}$ 范围内,集中在 5000 $r \cdot \text{min}^{-1}$ 。因此,改性工艺优良对沥青性能和阻燃效果有明显影响。

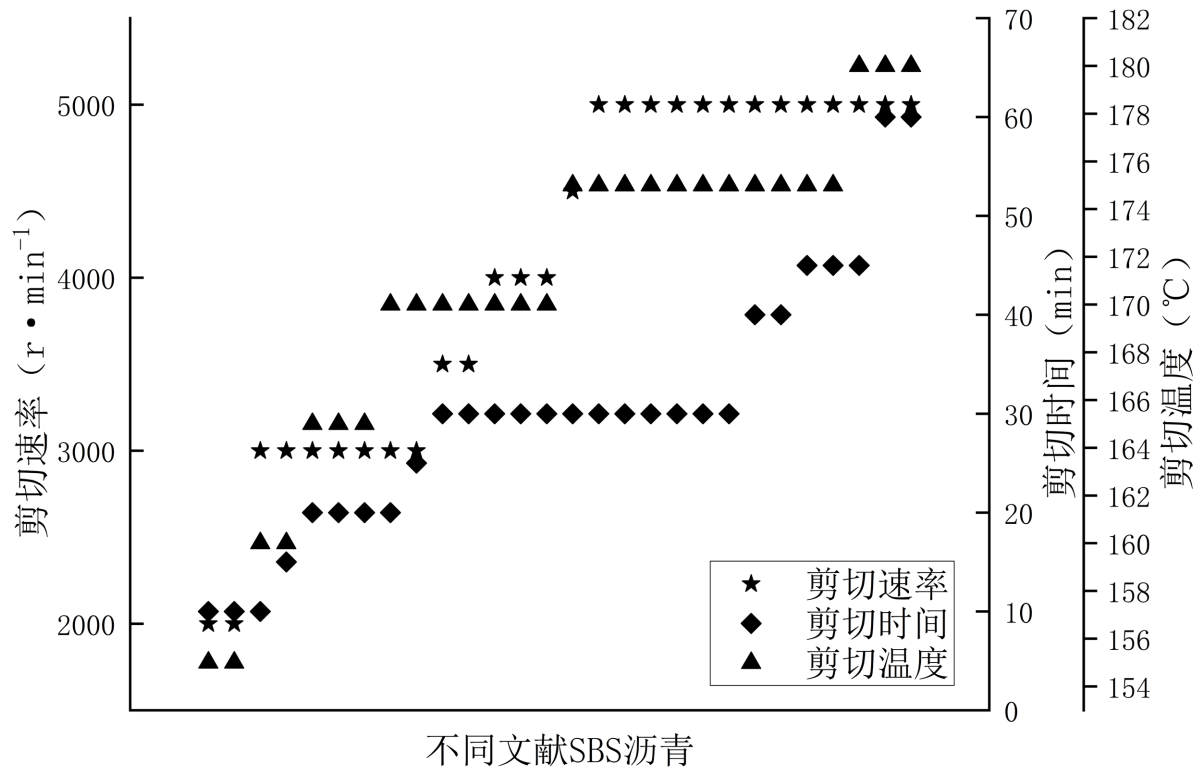


Figure 4. Preparation technology [3] [4] [5] [6] [12] [20] [21] [22] [23] [24] [33] [39]-[55]

图 4. 制备工艺[3] [4] [5] [6] [12] [20] [21] [22] [23] [24] [33] [39]-[55]

5. 阻燃改性沥青性能评价

阻燃改性沥青性能分为物理性能与流变性能,阻燃改性效果对沥青混合料性能及后期路用性能有较大的影响,汇总国内外阻燃改性沥青性能,综合探究性能的规律性。

5.1. 物理性能

图 5、图 6、图 7 分别汇总了国内外阻燃改性沥青针入度、软化点和延度在阻燃剂添加前后数值变化情况。由图 5~7 可知,阻燃剂对提高改性沥青软化点呈正相关能显著改善原有沥青的高温性能,与延度和针入度均呈负相关,表明低温开裂性和变形性与原有沥青相比有所下降,应用在冬季温度小于 0℃ 的路面是不利的,其原因是分散在沥青中的部分化学成分在高温反应过程中能起到抑制作用,使其高温性能提高;但阻燃剂与沥青只是物理相融,使沥青变黏稠、变硬针入度变小,这也使沥青界面张力变大易出现应力集中而发生断裂,延度减小。

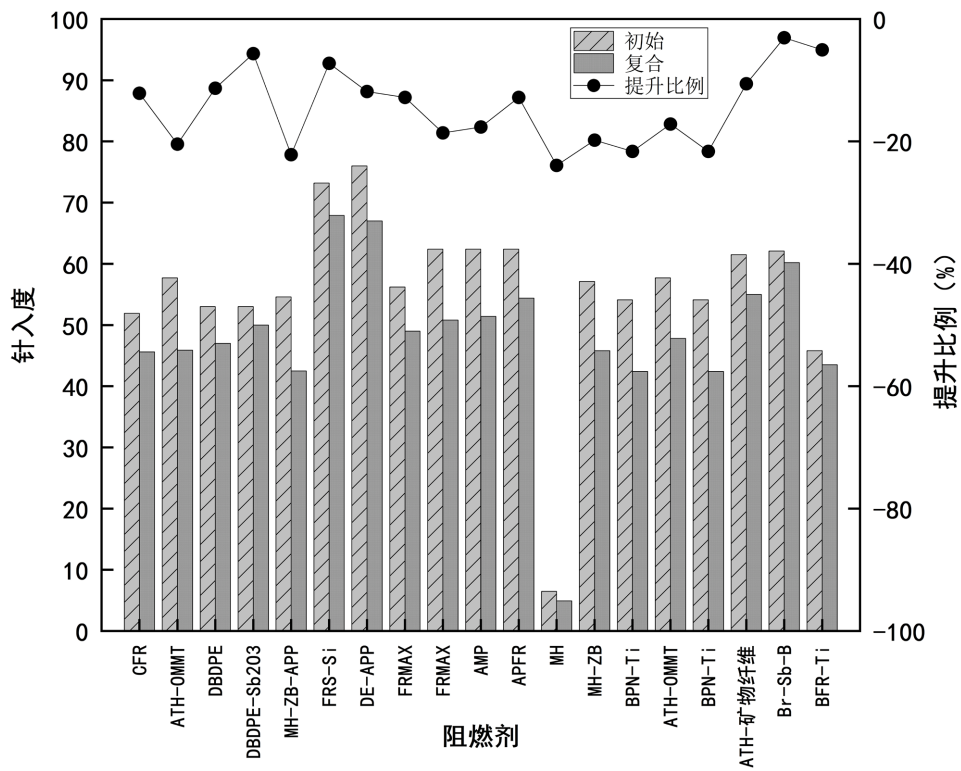


Figure 5. Needle penetration change [17] [22] [54]-[70]

图 5. 针入度变化[17] [22] [54]-[70]

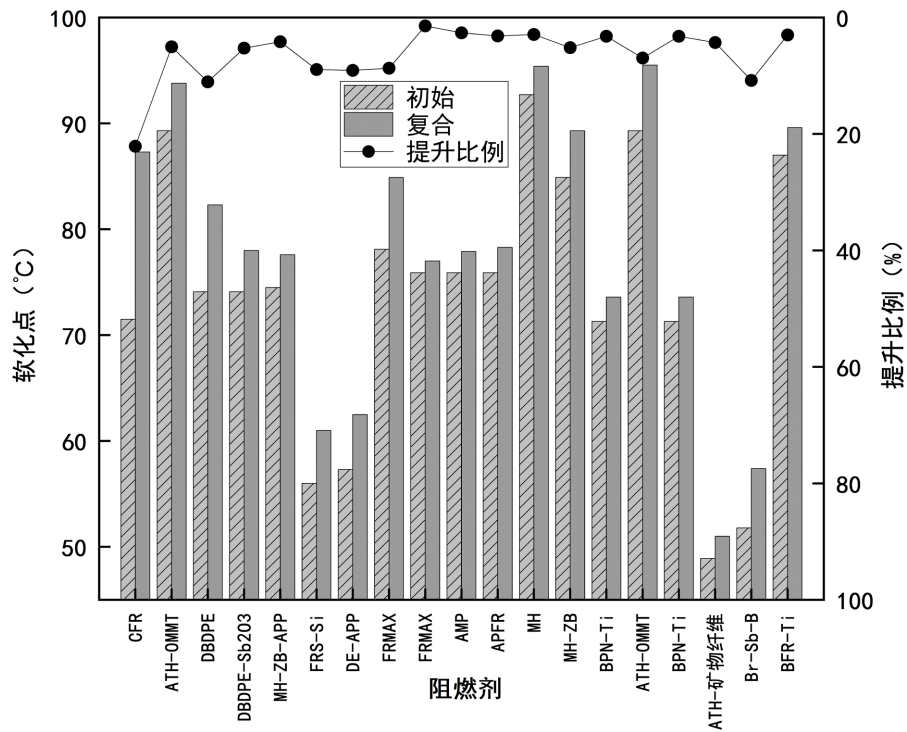


Figure 6. Softening point change [17] [22] [54]-[70]

图 6. 软化点变化[17] [22] [54]-[70]

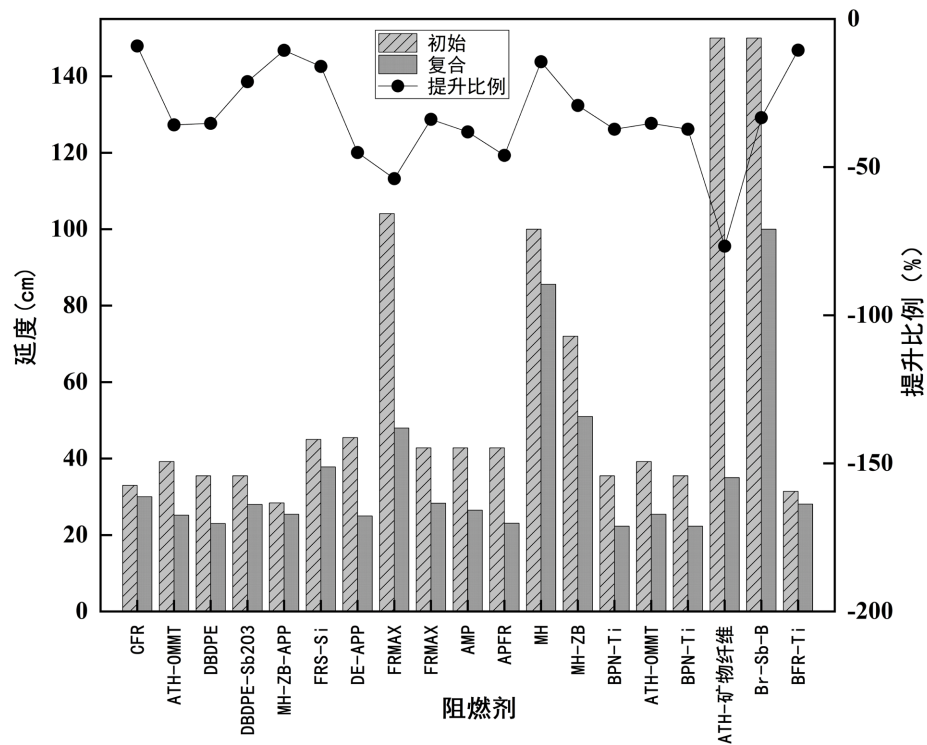


Figure 7. Ductility change [17] [22] [54]-[70]
图 7. 延度变化[17] [22] [54]-[70]

5.2. 流变性能

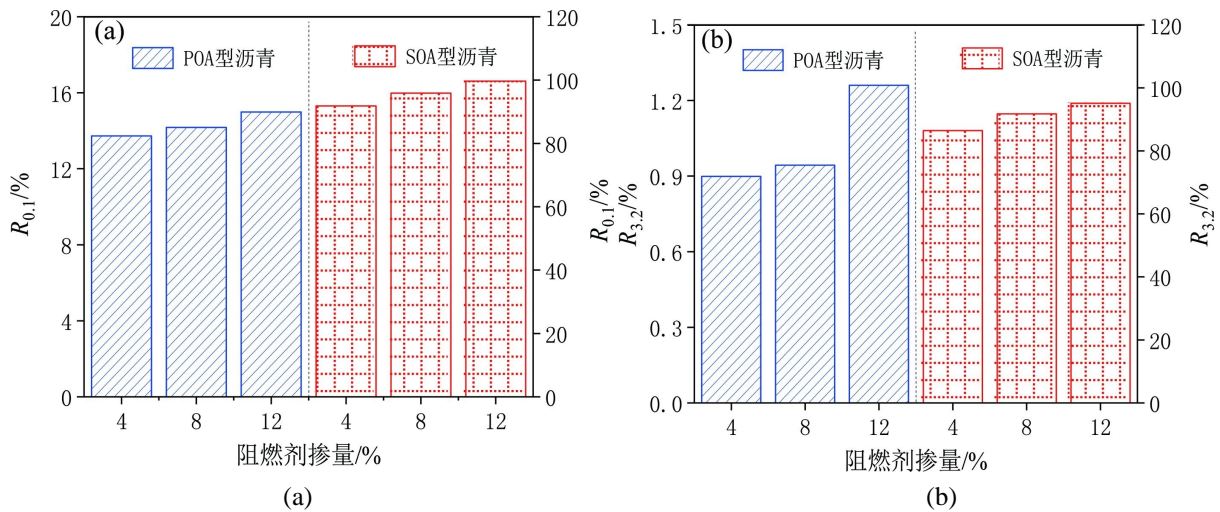


Figure 8. R values of the two types of asphalt at different flame retardant contents [2]: (a) 0.1 kPa, (b) 3.2 kPa
图 8. 不同阻燃剂掺量下两种沥青的 R 值[2]: (a) 0.1 kPa, (b) 3.2 kPa

沥青是一种具有粘弹性的物质，理想的工作状态应是弹性，具有较好的变形能力和较小的疲劳因子。SHRP 计划指出采用弯曲梁流变实验(BBR)和动态剪切流变试验(DSR)评价沥青的流变性能，DSR 试验用抗车辙因子 $G^*/\sin\delta$ 表征沥青抵抗高温变形能力，抗车辙因子越大，沥青弹性性质越明显，但是因其无法准确地评价改性沥青的高温性能而受质疑；基于此，采用 MSCR 试验能更好地反映沥青的高温流变性能，

从中可以得到两个主要参数：不可恢复蠕变柔量 J_{nr} 和蠕变恢复率 R ，根据两种应力水平(0.1 kPa、3.2 kPa)可获得六个评价指标，分别是 $J_{nr0.1}$ 、 $J_{nr3.2}$ 、 $R_{0.1}$ 、 $R_{3.2}$ 、 R_{diff} 和 $J_{nr diff}$ 。刘圣洁等[2]通过 MSCR 试验进行研究，得出 POA 沥青与阻燃剂改性后，加载过程中的蠕变变形类型主要是粘性流动变形；相比 POA 沥青，SOA 沥青与阻燃剂复合后，在加载过程中的蠕变变形类型主要是延迟弹性变形。SOA 型沥青的 R 值远大于 POA 型沥青， J_{nr} 值、 $J_{nr diff}$ 值和 R_{diff} 值小于 POA 型沥青(4%阻燃剂掺量下的 $J_{nr diff}$ 值除外)，表明 SOA 型沥青的高温性能优于 POA 型沥青，见图 8~10；BBR 试验用低温蠕变劲度模量(s)和蠕变速率(m)表征低温性能存在一定片面性，有研究引入蠕变速率劲度比(m/s)来综合评价阻燃沥青低温流变规律[45]。金雷等[34]通过 BBR 试验对比不同掺量 DBDPE 复合阻燃改性沥青流变性能，探究指出阻燃剂加入显著提高 SBS 改性沥青的低温蠕变劲度，也显著降低了 SBS 改性沥青低温蠕变速率，这表明阻燃剂掺量影响沥青的低温抵抗变形和开裂的能力，见图 11、图 12。

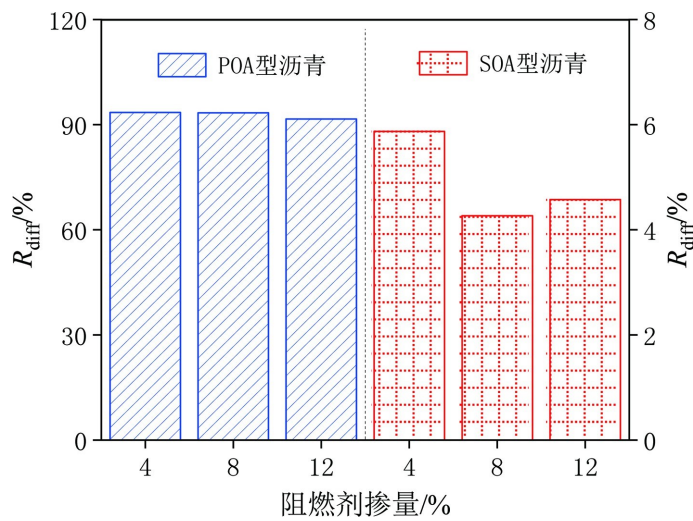


Figure 9. Change of R_{diff} value with the use level (by mass) of flame retardant [2]

图 9. R_{diff} 值随阻燃剂掺量的变化[2]

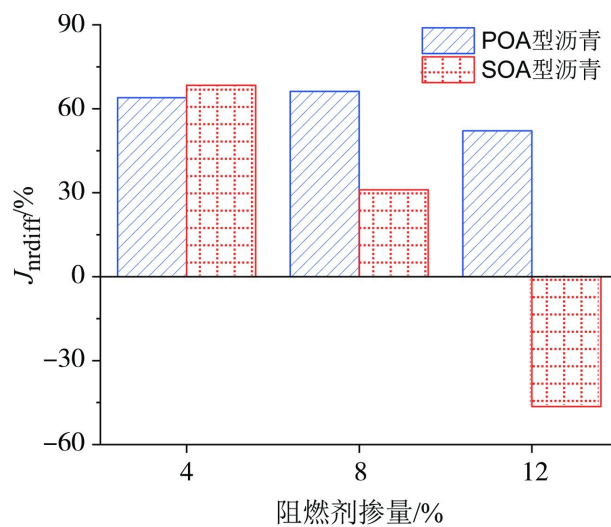


Figure 10. Change of $J_{nr diff}$ value with the use level (by mass) of flame retardant [2]

图 10. $J_{nr diff}$ 值随阻燃剂掺量的变化[2]

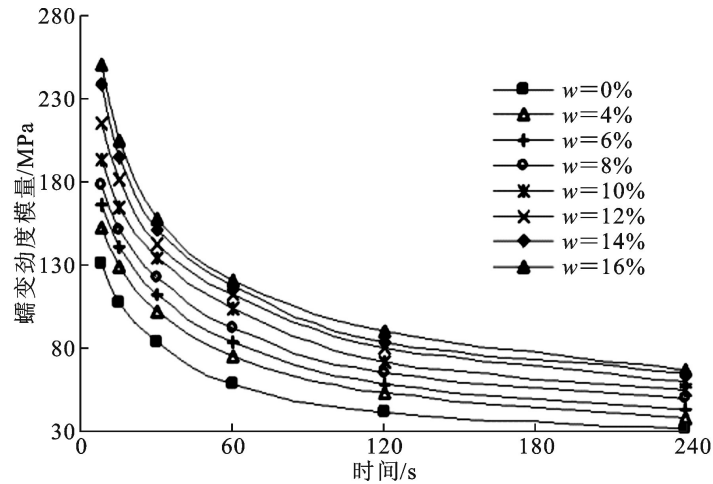


Figure 11. Modulus of creep stiffness of asphalt under different contents [34]

图 11. 不同掺量下沥青蠕变劲度模量[34]

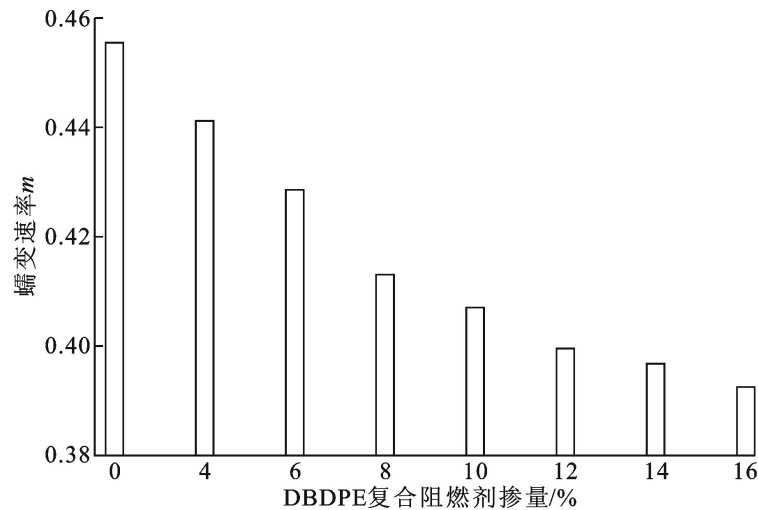


Figure 12. Creep rate of asphalt under different contents [34]

图 12. 不同掺量下沥青蠕变速率[34]

综上所述, 阻燃剂在阻燃改性沥青物理性能和高温性能方面效果显著, 但低温变形性能下降明显, 使用时要控制其掺量保证能满足现有规范要求, 使其工作性和耐久性能得到满足。

6. 阻燃改性沥青微观机理分析

当前对改性沥青机理的研究主要是采用微观手段进行评析, 主要方法有热重分析、红外光谱分析、扫描电镜等。

6.1. 热重分析

基于热重分析可直观反映添加阻燃剂后, 沥青燃烧过程中吸放热时间、峰值大小、变化速率等数值趋势。熊剑平等[24]对不同类型单掺和复合阻燃剂与基质沥青进行热分析, 见图 13~18, 分析得出单掺 DBDPE 阻燃剂其反应主要是利用燃烧过程中产生不易燃烧气体 HBr 消耗热解产生的自由基、单掺 Sb_2O_3 其反应主要是利用燃烧后分解的蒸汽隔绝氧气、ATH 阻燃剂则吸热反应生成热稳定性好的三氧化二铝, 具有一定抑烟能力; 卤-锑复合阻燃沥青放热曲线较基质沥青下降明显, 其燃烧分解产物具有稀释可燃

气体与气相阻燃作用, 卤-锑-铝复合阻燃沥青分解温度较基质沥青相当, 但提高终止分解温度约 100℃。付剑锋[4]等通过热分析指出阻燃剂能有效增加原样沥青热解温度, 降低燃烧过程中热量释放, 增加热解过程复杂性。武斌[32]研究发现, 复掺阻燃剂相比较单一阻燃剂增加了失重峰数量, 减少了沥青挥发分燃烧释放的热量, 控制了沥青燃烧程度, 实现了阻燃目的。

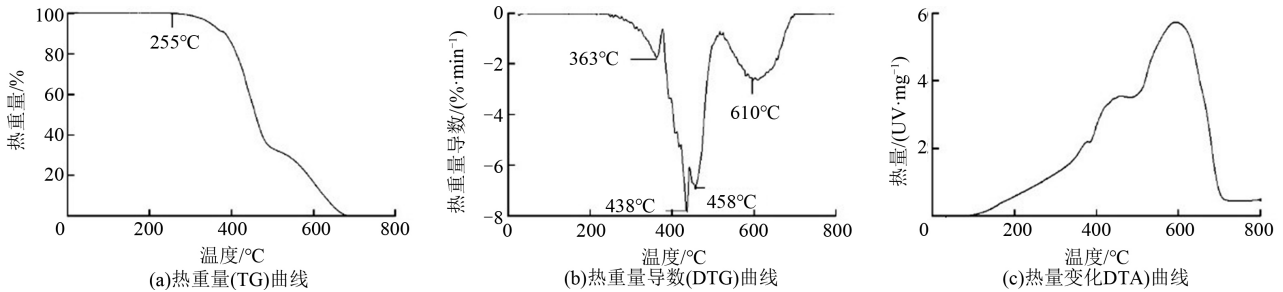


Figure 13. Thermal analysis curves of base asphalt [24]

图 13. 基质沥青热分析曲线[24]

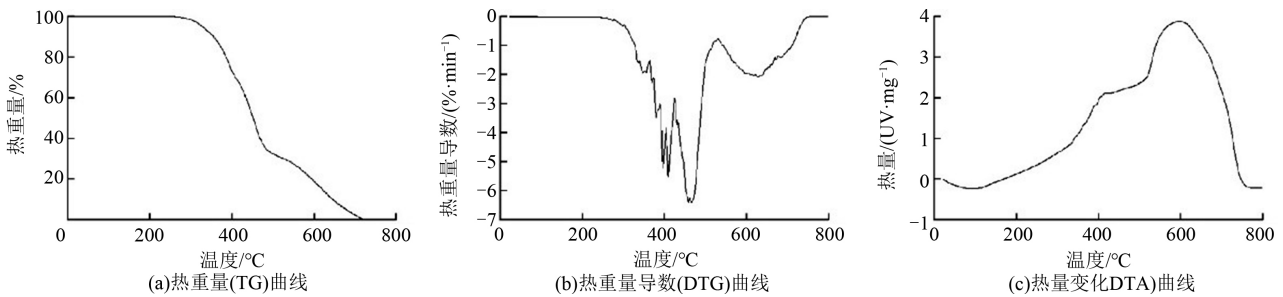


Figure 14. Thermal analysis curves of DBDPE flame-retardant asphalt [24]

图 14. DBDPE 阻燃沥青热分析曲线[24]

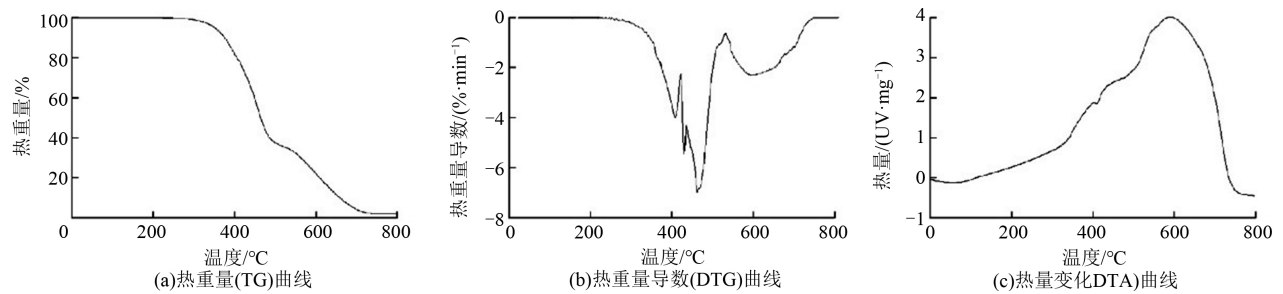


Figure 15. Thermal analysis curves of Sb_2O_3 flame-retardant asphalt [24]

图 15. Sb_2O_3 阻燃沥青热分析曲线[24]

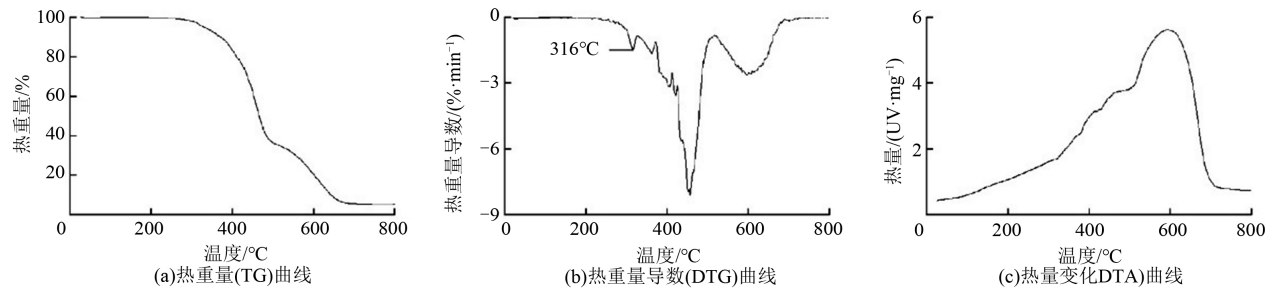


Figure 16. Thermal analysis curves of ATH flame-retardant asphalt [24]

图 16. ATH 阻燃沥青热分析曲线[24]

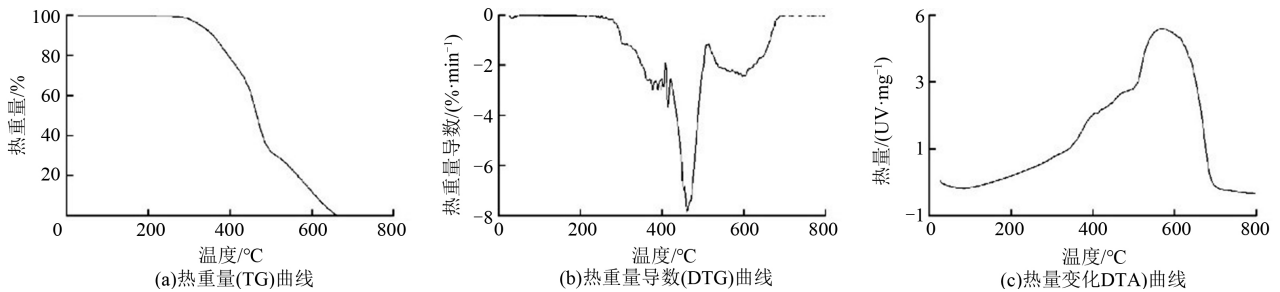


Figure 17. Thermal analysis curves of DBDPE-Sb₂O₃ flame-retardant asphalt [24]

图 17. 卤 - 锑阻燃剂阻燃沥青热分析曲线[24]

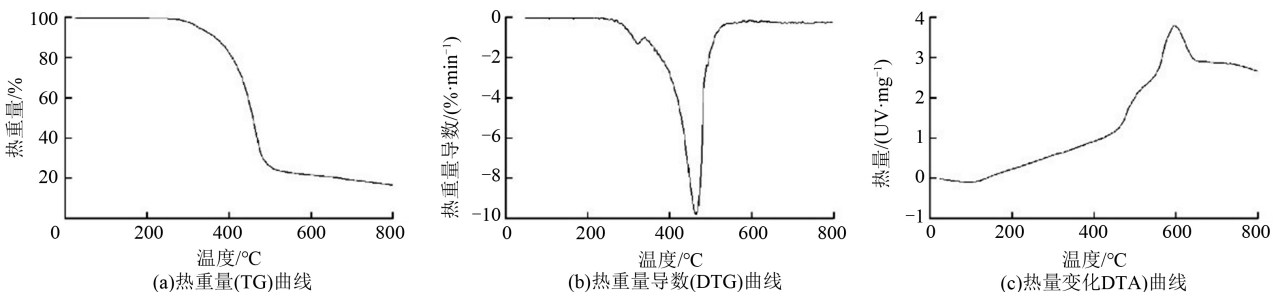


Figure 18. Thermal analysis curves of composite flame-retardant asphalt [24]

图 18. 复合阻燃剂阻燃沥青热分析曲线[24]

6.2. 红外光谱分析

红外光谱是基于特征基团在光谱图中出现不同吸收峰进行官能团定性分析和结构分析。王平[38]研究表明,有7处反应型阻燃沥青与常温沥青吸收峰基本对应,阻燃剂加入沥青是物理混融没有产生化学反应产生新的官能团,相容性好,与图19李九苏等[33]的研究结论一致。此外,沥青被阻燃剂改性后吸光度与波数有较大变化,阻燃改性后波数范围增大,部分吸收峰经阻燃改性后消失,王俊天[39]研究印证了这一观点,进一步结果发现,阻燃沥青随阻燃剂掺量增加相应峰强会随之改变,与原样沥青特征峰的位置大致相同。综上归纳,阻燃剂与沥青多是物理混合,没有产生强烈的化学反应引起内部架构产生较大变化。

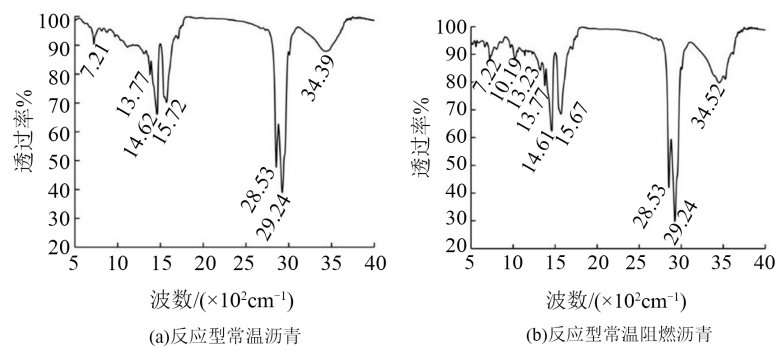


Figure 19. Infrared spectrum contrast [33]

图 19. 红外光谱对比[33]

6.3. 扫描电镜

扫描电子显微镜(SEM)与环境扫描电镜(ESEM)相比较普通光学显微镜具有更高的分辨率,能更直观、准确地对沥青分子结构排列、微观形貌和组成成分进行分析,比较改性沥青相容效果,从而确定阻燃剂的

最佳掺量。其工作原理是高能电子束扫描试样，调整入射和反射信号，最终呈现出试样形貌的扫描图像，通过调整放大倍数观察试样表面微观形貌、结构成分进行观察。盛燕萍等[16]对制备阻燃剂表面改性和沥青燃烧前后 SEM 进行了分析表征，如图 20、图 21 所示，图 20(a)未改性阻燃剂团聚现象明显，通过与硅烷偶联剂表面改性阻燃剂团聚现象有所改善，有利于提高与沥青的相容性，如图 20(b)所示；从图 21(a)中可看出，在高温下，SBS 改性沥青形成了平整光滑且具有一定厚度的炭层，表面分布大小各异的孔洞，表明在高温下沥青发生了剧烈的热解反应，产生大量的气体挥发物，从图 21(b)中可见阻燃沥青燃烧后阻燃剂包裹在沥青表面形成阻隔层，一方面阻止了沥青气体挥发，另一方面阻止了沥青与外界热量交换。此外，李梦林[40]探究了单掺与复合阻燃剂，指出残留物层状结构明显程度、层间距大小、炭层致密程度是影响阻燃效果的关键因素。通过以上扫描电镜相关结论也能与 5.2 红外光谱中阻燃剂与沥青多是物理混合相互印证。

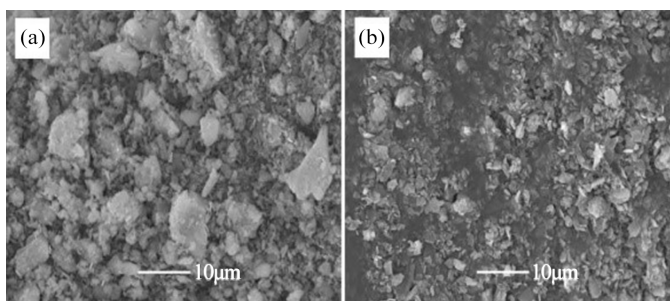


Figure 20. SEM images of flame retardant [16]

图 20. 阻燃剂 SEM 照片[16]

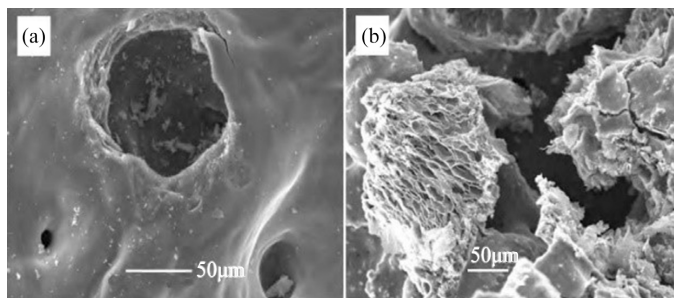


Figure 21. SEM images of high temperature residue of flame-retardant asphalt [16]

图 21. 阻燃沥青高温残留物 SEM 照片[16]

综上可知，在高温、高速剪切作用下阻燃改性沥青以阻燃剂物理分散与沥青形成改性作用，沥青内部结构发生结构变化。沥青轻质组分在燃烧过程逐渐消耗殆尽过渡为沥青质组分参与反应，此过程使用不同类型阻燃剂反应不尽相同，使用单一手段无法充分说明复合改性沥青的阻燃机理，后续宜加强分子结构排列进行化学机理分析，深入探究复合改性机理。

7. 阻燃改性沥青工程应用评价

通常阻燃沥青混合料有两种拌合方法：一种是直接将阻燃剂与集料和沥青一起搅拌至均匀状态；另一种方法是掺入比例的阻燃剂与沥青按要求进行拌合形成沥青胶体，然后按常规沥青混合料拌合方式拌合。阻燃改性沥青应用在实际工程中，一方面可有效减少路面起火燃烧时间，为人员逃生提供宝贵时间；另一方面与温拌剂结合使用时可降低施工、运输和拌合温度，大大减少有害气体的排放，保护施工人员的身体健康。本文通过列举现有工程案例说明阻燃改性沥青在实际应用中的提升效果，见表 2。

Table 2. Application of flame retardants in practical engineering
表 2. 阻燃剂在实际工程中的应用

工程名称	阻燃剂类型	掺量(%)	提升效果	文献来源
平益高速红花尖隧道	十溴二苯乙烷	6	阻燃沥青的极限氧指数与普通 SBS 沥青相比增加了 4.5%，烟密度等级降低了 8.3%，提升了沥青的阻燃性和抑烟性能，在隧道发生火灾情况条件下，可为人员的逃生创造有利条件；阻燃沥青混合料动稳定度较常规沥青混合料增加了 46.1%，阻燃沥青路面具高温稳定性提升明显，可有效延长隧道路面使用寿命。	[71]
昆明西北绕城高速公路	FRMAX 高效型阻燃剂	7	温拌阻燃沥青中 CO、NO、SO ₂ 等有害气体较热拌沥青下降 50%，减少对空气质量的影响，有利于保护施工现场操作人员身体健康。	[72]
G35 鹰瑞高速公路赤水隧道	AMP	5	阻燃沥青混合料相较普通沥青混合料燃烧时间短，大孔隙沥青混合料(OGFC)可以有效的排除泄露在路面上可燃气体，渗水、构造深度、摩擦系数等实验均能达到设计要求。	[73]
丹通高速公路隧道路面	LK 阻燃剂	5	阻燃剂掺量低，且各项路用性能不低于 SBS 改性沥青，与普通沥青阻燃剂相比，明显提高了阻燃沥青的低温性能，应用阻燃温拌技术，可使施工温度比热拌沥青混合料降低 30℃ 以上，可减少有毒气体的排放，保证施工人员的身体健康。	[74]

8. 结论与展望

通过对阻燃沥青现有大量文献进行调研分析，可得到以下结论：

1) 阻燃改性沥青的阻燃机理主要有自由基阻燃机理、凝聚相阻燃机理、气相阻燃机理和中断热交换机理，采用不同类型阻燃剂的不同反应机理，复合型阻燃剂可同时存在多种阻燃机理。通常复合型阻燃剂需要进行表面改性，改善沥青与阻燃剂之间的界面相容性，从而提高阻燃效果。

2) 阻燃剂粒度通常会影响到沥青的团聚现象，沥青阻燃剂用量相同的前提下，合理的阻燃剂粒度(1500~2000 目，不超过 2500 目)对阻燃沥青的综合性能最佳。

3) 阻燃剂掺量对阻燃效果有较大的影响，单掺无机阻燃剂，掺量多为 15%~25%，复合阻燃剂掺量多在 15% 以下，最低为 4%，目前常采用氧指数分析、热重分析等试验进行阻燃剂掺量的确定。

4) SBS 阻燃改性沥青制备过程中剪切时间、制备温度、剪切速率对阻燃改性效果差异较大，现有研究剪切时间分布在 10~50 min 范围内，集中在 30 min 附近；剪切温度分布在 165℃~180℃ 范围内，集中在 175℃ 附近，剪切速率分布在 3000~5000 r·min⁻¹ 范围内，集中在 5000 r·min⁻¹。

5) 阻燃改性沥青物理性能中高温性能随掺量增加提升明显，但低温性能随之下降，通过分析添加不同类型阻燃剂的阻燃沥青与基质沥青 TG 和 DTG 相比变化明显，表明阻燃剂增加了热解过程复杂性。

6) 微观分析表明，阻燃剂与沥青只是物理混合，没有产生化学反应引起内部架构产生较大变化。

通过研究发现，阻燃沥青低温性能改善、复合阻燃剂配合比、沥青阻燃性能评价方法、沥青混合料烟气控制等应作为阻燃沥青材料未来的重点研究方向进行深入研究。

基金项目

湖南省自然科学基金面上项目(2022JJ30259)。

参考文献

- [1] 龚景松, 傅维德. 沥青燃料的热解特性研究[J]. 冶金能源, 2002, 21(4): 36-38+58.

- [2] 刘圣洁, 林钰, 李梦然, 等. 基于 MSCR 试验的温拌阻燃沥青高温性能评价与分级[J]. 材料导报, 2023, 37(9): 146-151.
- [3] 杨小龙, 申爱琴, 刘贵勇, 等. 考虑隧道阻燃的纳米黏土/ATH 复合改性沥青优化设计[J]. 材料导报, 2022, 36(21): 96-103.
- [4] 付剑锋, 成元海. 表面改性纳米阻燃沥青流变及阻燃性能[J]. 市政技术, 2022, 40(11): 182-190+195.
- [5] 何兆益, 谭洋伟, 李家琪, 等. 埃洛石纳米管协效阻燃改性沥青性能及机理研究[J]. 材料导报, 2022, 36(2): 72-79.
- [6] 申爱琴, 苏宇轩, 杨小龙, 等. ATH/MMT 阻燃剂对沥青混合料性能的影响[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2020, 40(2): 1-9.
- [7] 王云鹤. 基质沥青热解燃烧特性与物质变迁规律研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 中国计量大学, 2020.
- [8] Xia, W.J., Xu, T. and Wang, H. (2019) Thermal Behaviors and Harmful Volatile Constituents Released from Asphalt Components at High Temperature. *Journal of Hazardous Materials*, **373**, 741-752. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.04.004>
- [9] Xia, W.J., Xu, T., Wang, H., et al. (2019) Combustion Kinetics of Asphalt Binder Components and the Release Processes of Gaseous Products. *Combustion and Flame*, **206**, 322-333. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2019.05.009>
- [10] 黄亚东, 冯丹丹, 吴珂, 等. 沥青燃烧特性的实验研究[J]. 消防科学与技术, 2011, 30(6): 473-476.
- [11] 林海成, 路建强, 杜傲伟, 等. 阻燃沥青的燃烧特性及动力学分析[J]. 内蒙古科技大学学报, 2022, 41(1): 93-98.
- [12] 杨小龙, 申爱琴, 蒋宜馨, 等. 基于阻燃抑烟的纳米黏土改性沥青综述[J]. 交通运输工程学报, 2021, 21(5): 42-61.
- [13] 李祖伟, 陈辉强, 牟建波, 等. 沥青阻燃改性技术研究及其阻燃机理[J]. 长沙交通学院学报, 2002, 18(4): 44-47.
- [14] Xia, W., Wang, S., Xu, T., et al. (2021) Flame Retarding and Smoke Suppressing Mechanisms of Nano Composite Flame Retardants on Bitumen and Bituminous Mixture. *Construction and Building Materials*, **266**, Article ID: 121203. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.121203>
- [15] Shen, T.S., Huang, Y.H. and Chien, S.W. (2008) Using Fire Dynamic Simulation (FDS) to Reconstruct an Arson Fire Scene. *Building and Environment*, **43**, 1036-1045. <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2006.11.001>
- [16] 盛燕萍, 乔云雁, 薛哲, 等. 阻燃剂表面改性对阻燃沥青性能的影响[J]. 硅酸盐通报, 2018, 37(3): 961-966.
- [17] Tan, Y., Xie, J., Wang, Z., et al. (2023) Effect of Surfactant Modified Nano-Composite Flame Retardant on the Combustion and Viscosity-Temperature Properties of Asphalt Binder and Mixture. *Powder Technology*, **420**, Article ID: 118188. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.118188>
- [18] 马建兵, 李波, 王强. 新型高效沥青阻燃剂燃烧试验分析[J]. 中国建材科技, 2011, 20(5): 44-47.
- [19] Ren, F., Zhang, X., Wei, Z., et al. (2013) Effect of Particle Size and Content of Magnesium Hydroxide on Flame Retardant Properties of Asphalt. *Journal of Applied Polymer Science*, **129**, 2261-2272. <https://doi.org/10.1002/app.38960>
- [20] 许云, 王海春, 田泽宇, 等. 路面沥青阻燃性试验研究[J]. 青海大学学报(自然科学版), 2011, 29(6): 20-22.
- [21] Chen, R., Gong, J., Jiang, Y., et al. (2018) Halogen-Free Flame Retarded Cold-Mix Epoxy Asphalt Binders: Rheological, Thermal and Mechanical Characterization. *Construction and Building Materials*, **186**, 863-870. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.08.018>
- [22] Jiang, Q., Li, N., Yang, F., et al. (2021) Rheology and Volatile Organic Compounds Characteristics of Warm-Mix Flame Retardant Asphalt. *Construction and Building Materials*, **298**, Article ID: 123691. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.123691>
- [23] Pang, Q., Li, J., Gao, L., et al. (2020) Preparation and Evaluation of Composite Flame Retardant Asphalt in Tunnel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **741**, Article ID: 012029. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/741/1/012029>
- [24] 熊剑平, 彭文举, 陈宇, 等. 基于热分析的阻燃沥青阻燃机理[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2019, 39(2): 47-56.
- [25] Yang, X., Shen, A., Jiang, Y., et al. (2021) Properties and Mechanism of Flame Retardance and Smoke Suppression in Asphalt Binder Containing Organic Montmorillonite. *Construction and Building Materials*, **302**, Article ID: 124148. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.124148>
- [26] 王圆. 温拌剂和阻燃剂对 SBS 改性沥青性能的影响[J]. 四川建材, 2019, 45(1): 142-143.
- [27] 帕尔哈提·肉孜. 温拌阻燃沥青及其混合料性能研究[J]. 福建交通科技, 2018(3): 24-26.
- [28] Ruzi, P. (2018) Study on Properties of Warm Mixed Flame Retardant Asphalt and Its Mixtures. *Fujian Transportation Technology*, No. 3, 24-26.

- [29] 郭寅川, 王涵, 申爱琴, 等. ATH/OMMT 复合改性沥青阻燃抑烟性能与机理分析[J]. 硅酸盐通报, 2020, 39(6): 1989-1997.
- [30] Zheng, N., Chen, X., Li, Z., *et al.* (2021) Effect of ATH/EG Composite Flame Retardant on Properties of High Viscosity Asphalt. *Journal of Physics: Conference Series*, **2044**, Article ID: 012025. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/2044/1/012025>
- [31] 王昊武. 复合阻燃剂制备与阻燃沥青混合料性能研究[D]: [硕士学位论文]. 重庆: 重庆交通大学, 2021.
- [32] 武斌. 复合氢氧化物沥青阻燃体系及其路用性能研究[D]: [硕士学位论文]. 杭州: 浙江大学, 2015.
- [33] 李九苏, 王平, 王争愿, 等. 十溴二苯乙烷阻燃反应型常温沥青的研究[J]. 长沙理工大学学报(自然科学版), 2020, 17(2): 26-32.
- [34] 金雷, 魏建国, 付其林, 等. DBDPE 复合阻燃剂对 SBS 沥青性能的影响[J]. 长安大学学报(自然科学版), 2020, 40(2): 47-55+65.
- [35] 付其林, 魏建国, 彭文举, 等. DBDPE-Sb₂O₃ 协同阻燃沥青的性能与机理[J]. 中国公路学报, 2020, 33(2): 44-55.
- [36] 陈辉强, 唐伯明, 郝培文. BFR-Ti 和 ZB 协同阻燃隧道路面沥青的阻燃性能及机理[J]. 重庆大学学报, 2013, 36(3): 53-58.
- [37] Yu, J.Y., Cong, P.L. and Wu, S.P. (2009) Investigation of the Properties of Asphalt and Its Mixtures Containing Flame Retardant Modifier. *Construction and Building Materials*, **23**, 2277-2282. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2008.11.013>
- [38] 王平. 反应型常温阻燃沥青研制及混合料性能研究[D]: [硕士学位论文]. 长沙: 长沙理工大学, 2020.
- [39] 王俊天. 隧道温拌阻燃沥青混合料性能研究[D]: [硕士学位论文]. 南京: 东南大学, 2021.
- [40] 李梦林. LDHs/氢氧化物复合改性沥青阻燃性能与机理研究[D]: [硕士学位论文]. 武汉: 武汉理工大学, 2019.
- [41] 陈辉强, 王雄, 李雁翔. 阻燃剂表面改性对温拌阻燃沥青燃烧特性及贮存稳定性的影响[J]. 中国科技论文, 2022, 17(4): 457-462.
- [42] Yang, X., Shen, A., Su, Y., *et al.* (2020) Effects of Alumina Trihydrate (ATH) and Organic Montmorillonite (OMMT) on Asphalt Fume Emission and Flame Retardancy Properties of SBS-Modified Asphalt. *Construction and Building Materials*, **236**, Article ID: 117576. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2019.117576>
- [43] 胡义成, 刘安刚, 刘青海, 等. 基于热重质谱联用技术的改性沥青阻燃抑烟性能分析[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2022, 46(4): 707-712.
- [44] 龙云霄, 陈辉强, 文中秋, 等. 基于表面改性的温拌阻燃沥青的制备及性能研究[J]. 公路, 2021, 66(10): 296-301.
- [45] 刘贤鹏, 奚文彬, 邹莹雪, 等. 阻燃温拌剂复合改性对沥青高低温性能影响[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2022, 46(3): 532-536.
- [46] 李啟荣, 许新权, 贾致远, 等. ABA-Ti 复合阻燃沥青的阻燃及路用性能研究[J]. 武汉理工大学学报(交通科学与工程版), 2021, 45(5): 971-975.
- [47] Gu, L.Z., Zhu, K., *et al.* (2019) Effect of Various Metal Hydroxide Flame Retardants on the Rheological Properties of Asphalt Binder. *Materials Science*, **25**, 348-355. <https://doi.org/10.5755/j01.ms.25.3.21572>
- [48] Li, Y.-X., *et al.* (2022) Combustion Characteristics and Flame Retardant Mechanism of Warm-Mixed Flame-Retardant Asphalt Based on Cone Calorimeter. *World of Mining-Surface & Underground*, No. 1, 74.
- [49] 苟宏伟, 杨晋雷, 黄亮, 等. 聚磷酸铵复合阻燃剂对沥青性能影响研究[J]. 甘肃科技纵横, 2020, 49(3): 20-23+63.
- [50] Sheng, Y., Ahmed, A.T., Jia, H., *et al.* (2022) Preparation and Characterization of Low Flammable Asphalt for Tunnel Pavements. *Construction and Building Materials*, **359**, Article ID: 129559. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129559>
- [51] Bonati, A., Merusi, F., Polacco, G., *et al.* (2012) Ignitability and Thermal Stability of Asphalt Binders and Mastics for Flexible Pavements in Highway Tunnels. *Construction and Building Materials*, **37**, 660-668. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.07.096>
- [52] Li, J., He, Z., Yu, L., *et al.* (2021) Multi-Objective Optimization and Performance Characterization of Asphalt Modified by Nanocomposite Flame-Retardant Based on Response Surface Methodology. *Materials*, **14**, Article 4367. <https://doi.org/10.3390/ma14164367>
- [53] Yu, S., Shen, S., Steger, R., *et al.* (2022) Effect of Warm Mix Asphalt Additive on the Workability of Asphalt Mixture: From Particle Perspective. *Construction and Building Materials*, **360**, Article ID: 129548. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2022.129548>
- [54] 王朝辉, 董彪, 高志伟, 等. 无机阻燃改性沥青结构表征及阻燃机理研究[J]. 功能材料, 2014, 45(13):

13045-13049+13055.

- [55] 贺海, 王朝辉, 刘志胜, 等. 新型无机阻燃改性沥青的制备与路用性能研究[J]. 公路交通科技, 2014, 31(7): 45-52.
- [56] 魏建国, 谢成, 付其林. 阻燃剂对沥青与沥青混合料性能的影响[J]. 中国公路学报, 2013, 26(6): 30-37.
- [57] 刘涛, 言志超, 刘祥. 聚磷酸铵阻燃沥青的研究[J]. 石油沥青, 2013, 27(5): 45-48.
- [58] 刘细军, 任艳. 氢氧化铝阻燃剂对沥青及沥青混合料性能的影响[J]. 石油沥青, 2013, 27(5): 54-57.
- [59] 陈辉强, 郝培文. 钛酸酯偶联剂对沥青阻燃剂表面改性的研究[J]. 武汉理工大学学报, 2009, 31(17): 66-69.
- [60] Xia, W., Zhou, X. and Yang, X. (2022) Suppressive Effects of Composite Flame Retardant on Smoke Release, Combustion Soot and Residue Constituents of Asphalt Mixture. *Journal of the Energy Institute*, **103**, 60-71. <https://doi.org/10.2139/ssrn.4068029>
- [61] Wang, S., Tan, L. and Xu, T. (2022) Synergistic Effects of Developed Composite Flame Retardant on VOCs Constituents of Heated Asphalt and Carbonized Layer Compositions. *Journal of Cleaner Production*, **367**, Article ID: 133107. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133107>
- [62] 李娜, 关甫洋, 徐希娟. 对含有不同阻燃剂的改性沥青胶浆的性能试验研究[J]. 中外公路, 2014, 34(3): 308-311.
- [63] Ren, Y., Chen, M., Yang, T., et al. (2021) Effect of Steel Slag Aggregate on Pavement and Flame-Retardant Performance of Warm-Mixed Flame-Retardant Asphalt Concrete. *Materials*, **14**, 635. <https://doi.org/10.3390/ma14030635>
- [64] 王朝辉, 李蕊, 赵娟娟, 等. 两种新型无机复合阻燃改性沥青的流变性能及其阻燃机制[J]. 复合材料学报, 2014, 31(6): 1597-1603.
- [65] Abdullah, M.E., Hainin, M.R., Yusoff, N.I.M., et al. (2016) Laboratory Evaluation on the Characteristics and Pollutant Emissions of Nanoclay and Chemical Warm Mix Asphalt Modified Binders. *Construction and Building Materials*, **113**, 488-497. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.03.068>
- [66] 秦先涛, 陈拴发, 祝斯月, 等. 沥青路面矿物纤维复合阻燃材料及其热重行为研究[J]. 公路交通科技, 2013, 30(12): 7-14.
- [67] 何立平, 申爱琴, 梁军林, 等. 阻燃沥青及沥青混合料的阻燃性能及路用性能[J]. 公路交通科技, 2013, 30(12): 15-22.
- [68] 王朝辉, 孙晓龙, 刘志胜, 等. 隧道沥青路面阻燃剂的现状与发展[J]. 筑路机械与施工机械化, 2013, 30(12): 41-48.
- [69] 李立寒, 邹小龙, 陈春羽. 复配阻燃沥青氧指数和路用性能研究[J]. 建筑材料学报, 2013, 16(1): 76-80.
- [70] 陈辉强, 郝培文. 阻燃改性沥青的研发及其混合料的性能评价[J]. 武汉理工大学学报, 2008, 30(12): 58-62.
- [71] 夏威. 阻燃沥青混合料在隧道路面中的应用研究[J]. 黑龙江交通科技, 2023, 46(4): 109-111.
- [72] 马加春, 李勇, 吴波, 等. 温拌阻燃沥青在昆明西北绕城高速公路上的应用研究[J]. 城市道桥与防洪, 2015(3): 167-170+184+17.
- [73] 吴喜荣, 李素贤. 温拌阻燃降噪沥青混合料在隧道路面的应用技术[J]. 水利与建筑工程学报, 2014, 12(6): 172-175.
- [74] 程毅, 南雪峰, 宋宪辉. 阻燃温拌沥青技术在丹通高速公路隧道路面中的应用[J]. 辽宁省交通高等专科学校学报, 2013, 15(4): 11-14.