

文章编号:1671-8879(2019)02-0047-10

# 基于热分析的阻燃沥青阻燃机理

熊剑平<sup>1,2</sup>, 彭文举<sup>3</sup>, 陈宇<sup>4</sup>, 禚炜安<sup>1</sup>

(1. 广西交通科学研究院有限公司 广西道路结构与材料重点实验室, 广西 南宁 530007; 2. 广西交通投资集团有限公司 博士后工作站, 广西 南宁 530028; 3. 中南安全环境技术研究院股份有限公司, 湖北 武汉 430051; 4. 广西北部湾投资集团有限公司, 广西 南宁 530028)

**摘 要:**为了研究阻燃沥青的阻燃机理,采用综合热分析法,对基质沥青、单体阻燃剂、复合阻燃剂及其制备的阻燃沥青和温拌阻燃沥青进行了测试。试验所用的 3 种单体阻燃剂分别为十溴二苯乙烷(DBDPE)、三氧化二锑( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ )、氢氧化铝(ATH),复合阻燃剂为自制的 DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  型和 DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ATH 型 2 种阻燃剂,阻燃沥青是采用高速剪切机搅拌各类阻燃剂和基质沥青制备得到,温拌阻燃沥青是在复合阻燃沥青中掺入 Sasobit 温拌剂制成。通过对比分析各类材料试样的热重(TG)、微商热重(DTG)、差热(DTA)等热分析曲线,提出在沥青中掺入阻燃剂和温拌剂的阻燃机理。研究结果表明:DBDPE 以气相阻燃机理为主,兼具凝聚相阻燃作用,主要是通过燃烧产生的溴化氢(HBr)气体消耗沥青反应热解的自由基,从而抑制沥青的燃烧过程; $\text{Sb}_2\text{O}_3$  在 600 °C 左右升华吸热并分解形成蒸汽,形成毯子效应,发挥一定的气相阻燃作用,因此与 DBDPE 具有良好的协效阻燃效果,卤-锑复合阻燃沥青的放热曲线斜率较基质沥青有显著降低;ATH 主要为吸热阻燃机理,燃烧生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  具有一定的凝聚相阻燃效果与抑烟作用,阻燃效果在低掺量(掺量小于 8%,质量分数,下同)条件下并不明显,但可有效扩大 DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  复合体系的阻燃温度范围和促进沥青的成炭反应,因此 DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ATH 复合阻燃沥青的初始分解温度虽与基质沥青相当,但终止分解温度提高了约 100 °C,并具有 16.5% 的残炭率,阻燃效果良好;Sasobit 温拌剂掺入后会抑制沥青的成炭反应,对 DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ATH 复合阻燃剂的阻燃效果有不利影响。

**关键词:**道路工程;阻燃沥青;热分析;机理

中图分类号:U414.1

文献标志码:A

DOI:10.19721/j.cnki.1671-8879.2019.03.006

## Flame-retardant mechanism of flame-retardant asphalt based on thermal analysis

XIONG Jian-ping<sup>1,2</sup>, PENG Wen-ju<sup>3</sup>, CHEN Yu<sup>4</sup>, XU Wei-an<sup>1</sup>

(1. Guangxi Key Lab of Road Structure and Materials, Guangxi Transportation Research & Consulting CO., LTD., Nanning 530007, Guangxi, China; 2. Postdoctoral Workstation, Guangxi Communications Investment Group CO., LTD., Nanning 530028, Guangxi, China; 3. Central-Southern Safety & Environment Technology Institute CO., LTD., Wuhan 430051, Hubei, China; 4. Guangxi Beibu Gulf Investment Group CO., LTD., Nanning 530028, Guangxi, China)

**Abstract:** To study the flame-retardant mechanism of flame-retardant asphalt, a base asphalt,

收稿日期:2018-12-01

基金项目:国家自然科学基金项目(51878075);广西自然科学基金项目(2018GXNSFBA053158);

广西技术引导创新专项项目(桂科 AC16380111)

作者简介:熊剑平(1979-),男,安徽广德人,教授级高级工程师,工学博士,博士后,E-mail:250888913@qq.com。

single flame-retardants, composite flame-retardants, flame-retardant asphalt, and warm-mix flame-retardant asphalts which made by the two flame-retardants were studied, based on a comprehensive thermal analysis method. The three single flame-retardants were considered as follows, decabromodiphenyl ethane (DBDPE), antimonous oxide ( $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ), and aluminum hydroxide (ATH). The two composite flame-retardants applied were a self-developed DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  flame-retardant and a DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ATH flame-retardant. The flame-retardant asphalts were prepared by mixing the base asphalt and flame-retardants using a high-speed shearing machine. The warm-mix flame-retardant asphalt was prepared by adding a Sasobit warm-mixed agent to the composite flame-retardant asphalt. By comparing and analyzing thermogravimetric (TG), thermogravimetric derivative (DTG), differential thermal analysis (DTA), and other thermal analysis curves of various samples, a flame-retardant mechanism that adding a flame-retardant and a warm-mix agent into the asphalt was presented. The results show that DBDPE is dominated by the gas-phase flame-retardant mechanism, and the flame retardance in a solid phase also plays a role. Hydrogen bromide (HBr) gas is produced, consuming free pyrolysis radicals from the asphalt and restraining the combustion process of the asphalt.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  forms a blanket effect through sublimation heat absorption and steam formation at approximately  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , which acts as a gas flame-retardant.  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  and DBDPE achieve a good co-effective flame-retardant mechanism, and the heat curve slope of the  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -DBDPE flame-retardant asphalt decreases significantly compared with the base asphalt. ATH mainly shows a heat-absorbing flame-retardant mechanism. The  $\text{Al}_2\text{O}_3$  generated by ATH has a condensed phase flame-retardant effect and an anti-smoking effect. The flame-retardant effect of ATH under the conditions of a low dosage (less than 8%, mass fraction, the same below) is not clear. However, it can enlarge the flame-retardant temperature range of the DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$  composite flame-retardant and effectively promote a carbonizing reaction of the asphalt. The initial decomposition temperature of the DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ATH composite flame-retardant asphalt is similar to that of the base asphalt, although the final decomposition temperature increases by approximately  $100\text{ }^\circ\text{C}$  and retains 16.5% of the carbon residue. Therefore, the DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ATH composite flame-retardant shows a good flame-retardant effect. Sasobit is able to inhibit the carbonated reaction of the asphalt and has an adverse effect on the flame-retardant effect of the DBDPE- $\text{Sb}_2\text{O}_3$ -ATH flame-retardant. 3 tabs, 15 figs, 21 refs.

**Key words:** road engineering; flame-retardant asphalt; thermal analysis; mechanism

## 0 引言

据统计,中国隧道内火灾的发生频率已达 0.33 veh/km,成为影响隧道行车安全的主要因素之一。隧道处于半封闭环境,隧道沥青路面施工及通车运营时发生火灾的后果严重。隧道阻燃沥青路面技术近年来发展较快<sup>[1-2]</sup>,而明确阻燃沥青的阻燃机理是开发更为环保高效的阻燃沥青技术的前提。

国内外已有许多学者对阻燃沥青技术进行了研究,其中以在沥青中掺加一种或几种化学阻燃剂,通过其不同的阻燃机理组合达到提高沥青的阻燃效率及抑烟效果的化学阻燃剂技术最为成熟<sup>[2]</sup>。阻燃沥

青的研究始于 20 世纪 60 年代的美国,美国、日本等国家在 70 年代相继开发了磷类、有机硅烷类、硼酸钙石、卤素类、氢氧化铝(ATH)类阻燃剂<sup>[3-6]</sup>。随着隧道沥青路面的推广,阻燃沥青也逐步受到中国工程界和学术界的关注。郭进存等对复合类阻燃沥青混合料的渗透性、抗滑性、水稳性、降噪性和高温稳定性等路用性能进行了研究,认为其路用性能可满足需求<sup>[7]</sup>。姚洪波对多类溴系阻燃剂/锑阻燃体系进行了研究,并确定其最佳配比<sup>[8]</sup>。秦先涛等采用 Burgers 模型对各沥青胶浆的蠕变过程进行模拟,分析了不同阻燃沥青纤维胶浆的高温性能,推荐了复合阻燃材料的最优复配比例<sup>[9]</sup>。贺海等开发了一

种无机沥青阻燃剂,认为其通过分解、释放水分、以及层状金属氧化物的吸附性能发挥阻燃作用<sup>[10]</sup>。王朝辉等的研究表明,阻燃剂的添加可以改善沥青抗车辙性能以及沥青胶浆的低温性能<sup>[11]</sup>。魏建国等分析了 4 种阻燃剂对沥青的阻燃性能和路用性能的影响,认为十溴二苯醚(DBDPO)溴类、十溴二苯乙烷(DBDPE)溴类和聚磷酸铵(APP)膨胀类阻燃剂阻燃效果也较好,ATH 无机类阻燃剂抑烟效果较好,阻燃剂的加入提高了沥青混合料的高温性能,但降低了其低温性能<sup>[12]</sup>。陈辉强等将阻燃沥青的阻燃机理模式分为凝聚相阻燃、气相阻燃、吸热阻燃以及中断热交换阻燃等模式<sup>[13-14]</sup>。综上,目前侧重于阻燃技术产品的开发,对阻燃机理研究较少,且当前普遍使用的复合阻燃剂的阻燃效果的实现是几种阻燃模式共同作用的结果,对其阻燃机理的研究也不是简单的机理分类工作。因此,对于特定的阻燃剂尤其是复合型阻燃剂,需要进行更为深入的个案和系统性研究,以获得对阻燃材料的深度开发具有指导意义的阻燃机理<sup>[15]</sup>。

为此,本文基于热分析方法,对单体、复合阻燃剂及其配制的阻燃沥青和温拌阻燃沥青进行测试,从质量和温度的关系解释阻燃沥青的阻燃机理以及温拌剂对阻燃效果的影响机理,以期对阻燃沥青的进一步开发提供理论依据。

## 1 试验材料与方法

较为常用的阻燃剂有卤系、磷系、铝系、镁系、锑系及硼系几类,在室内比选试验的基础上<sup>[16]</sup>,单体阻燃剂选择了卤系阻燃剂十溴二苯乙烷(DPDPE)、铝系阻燃剂氢氧化铝(ATH)、锑系阻燃剂三氧化二锑(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>),上述 3 种单体阻燃剂均在市场采购。基于上述 3 种单体阻燃剂配制了 2 种基于十溴二苯乙烷的沥青用复合阻燃剂,即卤-锑阻燃剂与卤-锑-铝阻燃剂,掺配比例分别为 DBDPE : Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 4 : 1 及 DBDPE : Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> : ATH = 4 : 1 : 1<sup>[17]</sup>。2 种复合阻燃剂的试验试样如图 1。温拌剂采用市购 Sasobit 温拌剂,技术性质满足相关要求,温拌剂的试验试样如图 2 所示。沥青选用 70# 道路石油沥青;温拌、阻燃沥青均采用高速剪切机制备。各单一阻燃剂(除 ATH 掺量为 20% 外,质量分数,下同)和复合阻燃剂在沥青中的掺量均为 8%,温拌剂掺量为 3%。试验所用基质沥青和不同类型阻燃沥青最重要的阻燃参数氧指数如表 1。试验所用基质沥青和不同类型阻燃沥青的各项指标均满足《路用阻燃改性沥青》

(NB/SH/T 0821—2010)的相关要求。

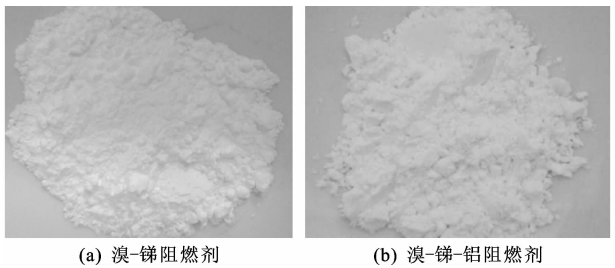


图 1 试验用试剂

Fig. 1 Test reagent

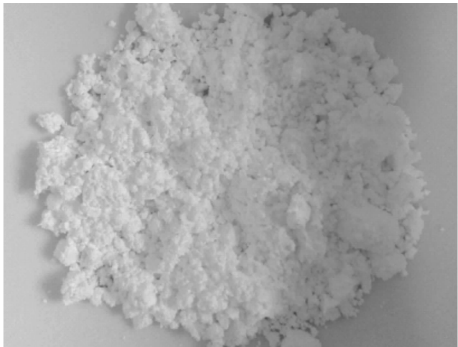


图 2 Sasobit 温拌剂

Fig. 2 Sasobit warm-mixed agent

表 1 基质沥青和各类阻燃沥青的氧指数参数

Tab. 1 Oxygen indexes of base asphalt and flame-retardant asphalt

试样	氧指数
基质沥青	20.7
基质沥青+DBDPE	22.9
基质沥青+Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	22.1
基质沥青+ATH	21.8
基质沥青+DBDPE+ATH(4:1)	22.0
基质沥青+DBDPE+Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +ATH(4:1:1)	24.1

热分析试验设备采用德国 NETZSCH STA 409 PC/PG 同步热分析仪<sup>[15]</sup>,利用微天平与高精传感器对材料在给定环境下质量、质量变化速率以及吸(放)热量等数据进行采集。采用形成的 TG(热重,质量随温度变化曲线)、DTG(热重微商,TG 曲线导函数图像,表征材料质量随时间或温度的变化速率)、DTA(差热,表征材料吸、放热量的变化,取向上为放热)曲线联合分析。选取表 2 中组合参数进行试验<sup>[18]</sup>,试验装置如图 3 所示。

表 2 热分析试验条件

Tab. 2 Test conditions of thermal analysis

气氛	气氛流量/ (mL · min <sup>-1</sup> )	升温速率/ (℃ · min <sup>-1</sup> )	阻燃剂 质量/mg	沥青质 量/mg	温度
空气	20	10	3~5	10~20	室温~800℃ (部分阻燃剂 为 1 000℃)

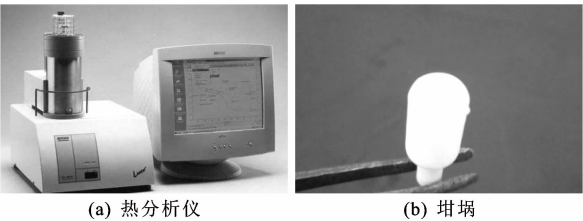


图 3 热分析仪和盛样坩埚

Fig. 3 Thermal analyzer and sample crucible

2 单体阻燃剂及其阻燃沥青热分析

2.1 基质沥青

为对比分析,首先对 70<sup>#</sup> 基质沥青进行热分析测试,结果如图 4 所示。

由图 4 可知,基质沥青从 255 ℃ 时开始分解,对应的初始分解温度  $T_i$  (试样质量损失率为 1% 时的

温度)为 288 ℃,终止分解温度  $T_f$  (试样完全分解时的温度)为 690 ℃,最大失重温度  $T_m$  为 438 ℃。各热解参数见表 3,其中第 2、3 热解峰由于温差较小可视为一个分解阶段。

由试验结果和文献[19]可知:基质沥青从 255 ℃ 时开始分解,此时主要发生一些弱键的断裂,包括外围官能团的脱落及杂原子键的断裂,同时伴有低分子烃类的物理挥发,此过程试样的质量损失率为 9.3%,损失率较小;第 2 阶段试样质量大幅减少,DTA 曲线的斜率急剧增大,表明此时试样放热量显著,沥青分解反应速率加剧,该阶段第 2、3 热解峰的累计质量损失率高达 59.1%;第 3 阶段试样的放热更加剧烈,且放热温度范围加大,至 700 ℃ 左右时沥青才分解完全,此阶段的质量损失率达 31.6%,推测其主要为第 2 阶段分解产生残炭的再分解。

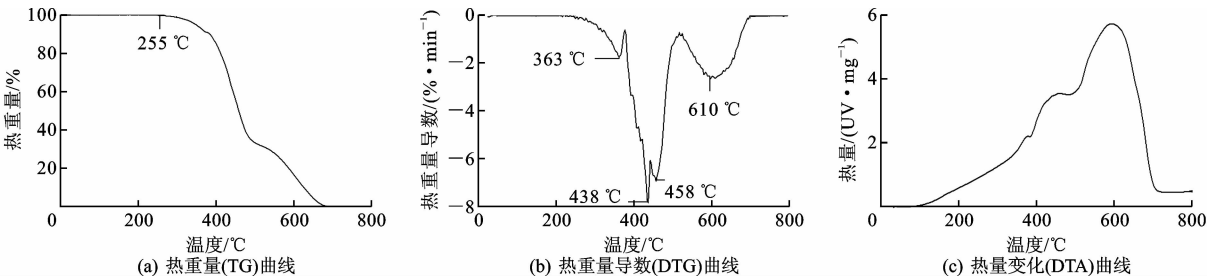


图 4 基质沥青热分析曲线

Fig. 4 Thermal analysis curves of base asphalt

表 3 基质沥青热解参数

Tab. 3 Pyrolytic parameters of base asphalt

参数	第 1 阶段	第 2 阶段		第 3 阶段
	第 1 热解峰	第 2 热解峰	第 3 热解峰	第 4 热解峰
温度区间/℃	255~378	378~443	443~518	518~703
温度宽度/℃	123	65	75	185
峰值温度/℃	363	438	458	610
质量损失率/%	9.3	29.5	29.6	31.6
累计质量损失率/%	9.3	38.8	68.4	100.0

2.2 十溴二苯乙烷(DBDPE)及其阻燃沥青

DBDPE 单体及其阻燃沥青热分析曲线如图 5、

图 6 所示。

由图 5、图 6 可知,DBDPE 在 350 ℃ 左右熔化吸热(熔点为 340 ℃ 左右),质量也开始下降,表明其逐渐开始分解,至 450 ℃ 时失重速率最大。DBDPE 阻燃沥青的初始分解温度  $T_i$  与终止分解温度  $T_f$  分别较基质沥青提高约 10 ℃ 与 40 ℃,即在 10 ℃/min 的升温速率和达到相同分解程度时,DBDPE 阻燃沥青较基质沥青要推迟 1 和 4 min。同时,DBDPE 掺入后,由于自身分解以及分解产物与沥青反应,导致沥青的热解峰增多、分解过程变得更加复杂。

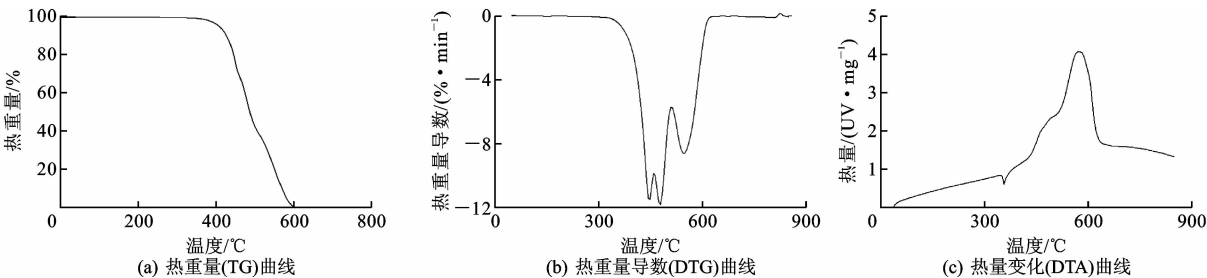


图 5 DBDPE 单体热分析曲线

Fig. 5 Thermal analysis curves of DBDPE

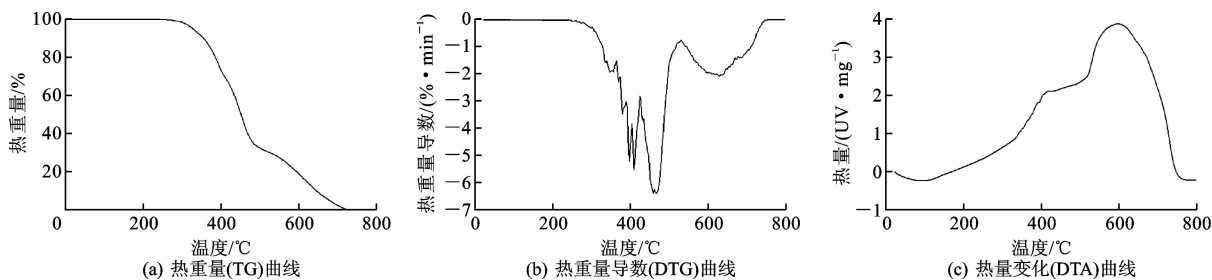


图 6 DBDPE 阻燃沥青热分析曲线

Fig. 6 Thermal analysis curves of DBDPE flame-retardant asphalt

由图 4(a)和图 5(a)TG 曲线对比可知,DBDPE 在一定温度范围内加速了沥青的热失重,表现为在 333 ℃~438 ℃区间内 DBDPE 阻燃沥青的失重率要大于基质沥青<sup>[20]</sup>;这是因为 DBDPE 分解产生了溴化氢(HBr),消耗了沥青热解产生的自由基。对比分析图 4(c)和图 5(c)DTA 曲线还可知,低于 668 ℃时 DBDPE 阻燃沥青的放热量小于基质沥青,在 400 ℃~500 ℃温度区间内尤为明显;这是由

于 DBDPE 分解产生了致密的硬质薄膜,延缓了沥青的分解过程<sup>[21]</sup>,但主要机理仍为反应产生的 HBr 气体产生了气相阻燃作用,即 HBr 和火焰中的游离基·OH、·O·等发生反应,使得游离基浓度减低,最终形成终止或者减缓燃烧过程的链式反应。

### 2.3 三氧化二锑(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)及其改性沥青

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单体及其阻燃沥青热分析曲线如图 7、图 8 所示。

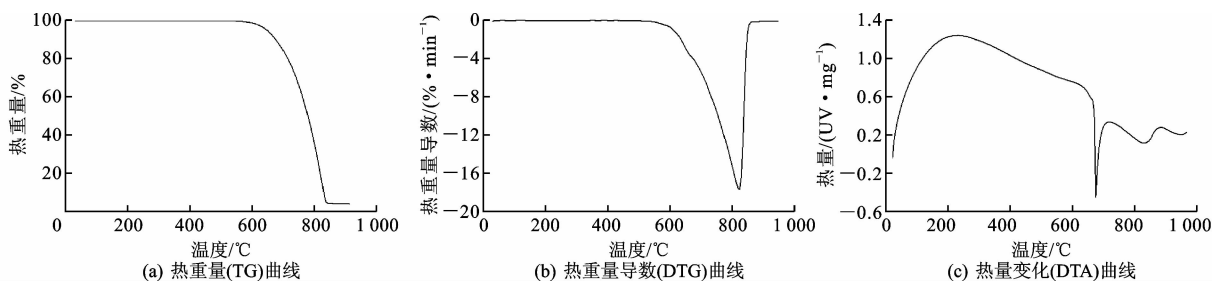


图 7 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 单体热分析曲线

Fig. 7 Thermal analysis curves of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

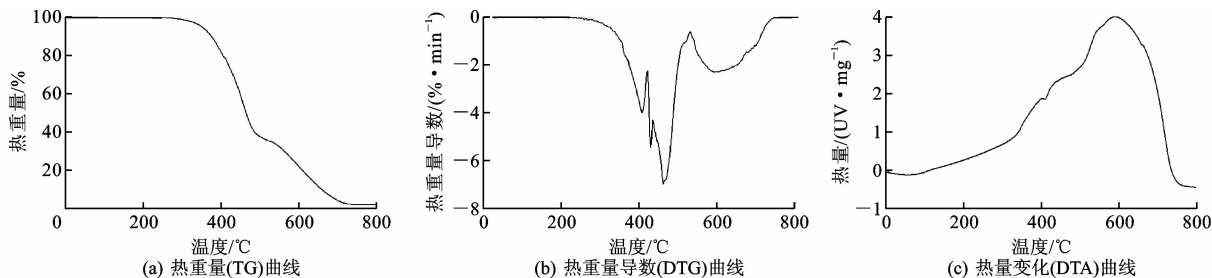


图 8 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃沥青热分析曲线

Fig. 8 Thermal analysis curves of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame-retardant asphalt

由图 7、图 8 可知,Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的初始分解温度  $T_i$  为 589 ℃,未达到熔点温度(626 ℃),在此过程中 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 发生升华反应伴随着吸热。Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 阻燃沥青初始分解温度  $T_i$  与终止分解温度  $T_f$  分别较基质沥青提高 10 ℃与 50 ℃,这是由于气态的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的分子量约为空气(或氧气)的 10 倍,高密度的 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 蒸汽能够较长时间停留在燃烧区,发挥稀释和阻止氧气进入的毯子效应<sup>[14]</sup>,因此具有一定的气相阻燃

作用。

Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 虽然具有一定的阻燃作用,但其单价为 DBDPE 等卤系阻燃剂的 1.7 倍、为 ATH 等常用无机阻燃剂的 14 倍,因此,一般不将 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 作为单一阻燃剂使用。

### 2.4 氢氧化铝(ATH)及其改性沥青

ATH 单体及其阻燃沥青的热分析曲线如图 9、图 10 所示。

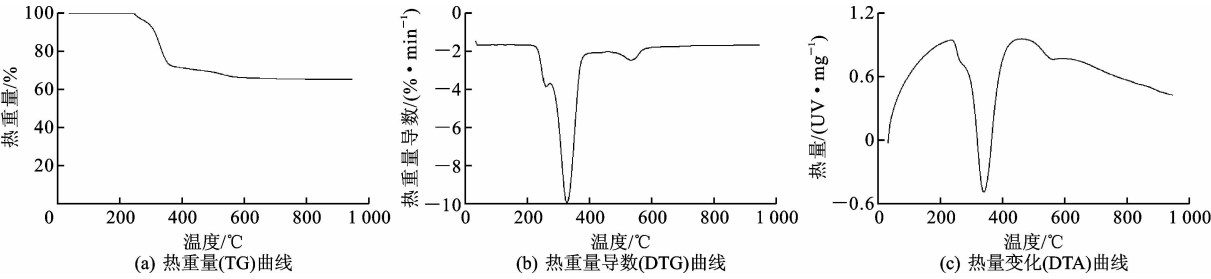


图 9 ATH 单体热分析曲线  
Fig. 9 Thermal analysis curves of ATH

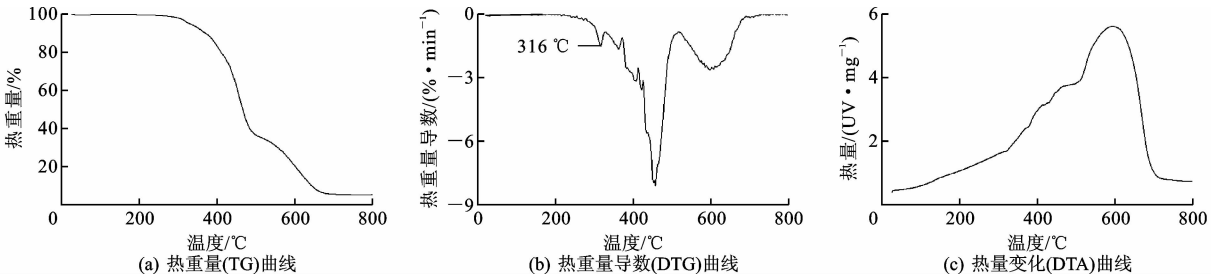


图 10 ATH 阻燃沥青热分析曲线  
Fig. 10 Thermal analysis curves of ATH flame-retardant asphalt

由图 9、图 10 可知,ATH 在 218 °C 时开始分解,598 °C 时分解完全,此时失重率达 33.8%。该测试结果与化学方程式的理论计算结果基本一致,表明残余物全部为  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,失重物为  $\text{H}_2\text{O}$ ,而水蒸气能够起到降低环境温度、稀释空气的气相阻燃作用,残余物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  热稳定性极好,也可以起到一定的凝聚相阻燃作用。ATH 的燃烧失重释放产物仅含水蒸汽而无其他有毒有害气体,因此 ATH 是一种相对绿色的阻燃剂。

ATH 阻燃沥青的初始分解温度  $T_i$  与终止分解温度  $T_f$  分别较基质沥青提高约 20 °C 和 40 °C,此时仍有 4.8% 的残炭量。

分析图 4(c)、图 9(c)、图 10(c) DTA 曲线可知,ATH 分解反应吸热减少了沥青分解释放的热量,导致阻燃沥青的总放热量减少。ATH 的分解

使 DTG 曲线主要在 284 °C ~ 333 °C 和 398 °C ~ 463 °C 区间发生变化,分解反应使沥青的最大失重温度由 438 °C 延后到 453 °C,起到了阻燃效果。从 DTA 曲线可看出,ATH 阻燃沥青的放热量较基质沥青并未显著降低,因此,较低 ATH 掺量条件下不能起到较好的阻燃效果,但较高掺量时(橡胶、塑料中 ATH 的掺量通常达到 20%<sup>[21]</sup>)又会影响到沥青的路用性能指标,鉴于 ATH 独特的环保、抑烟及协同阻燃效应,一般将 ATH 作为协助阻燃剂复配使用。

3 复合阻燃剂及其阻燃沥青热分析

3.1 卤-锑复合阻燃剂

卤-锑复合阻燃剂及对应的阻燃沥青热分析曲线如图 11、图 12 所示。

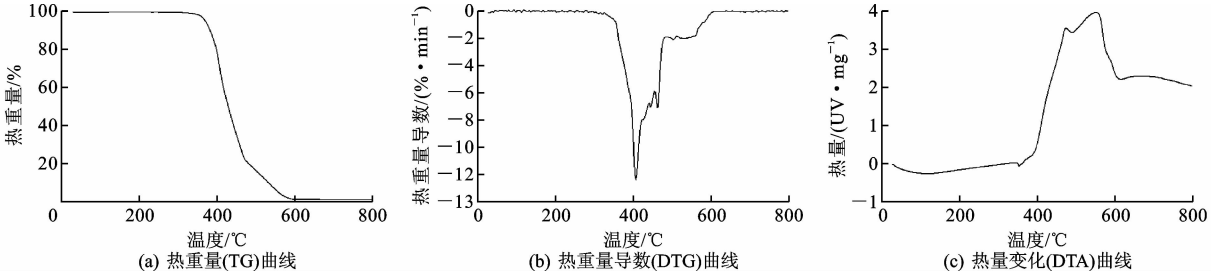


图 11 卤-锑阻燃剂单体热分析曲线  
Fig. 11 Thermal analysis curves of DBDPE-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

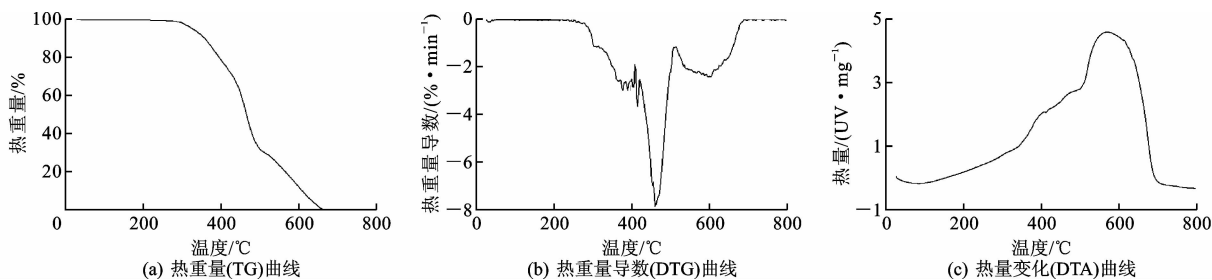


图 12 卤-锑阻燃剂阻燃沥青热分析曲线

Fig. 12 Thermal analysis curves of DBDPE-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> flame-retardant asphalt

由图 11、图 12 可知,DBDPE 在 350 ℃左右熔化,对应于 DTG 曲线上出现微小的吸热峰;在 350 ℃~480 ℃区间,阻燃剂剧烈反应,最终失重率达到 80%;DTG 曲线在 490 ℃~550 ℃时较为平缓,表明其质量持续稳定降低,并伴随有放热反应。这是因为 DBDPE 分解产生的 HBr 气体不仅自身具备气相阻燃作用,还可与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 反应生成沸点约为 280 ℃的 SbBr<sub>3</sub>,其在很长一段时间内停留在燃烧区内,并作为一种稀释剂冲淡可燃气体。因此,DBDPE 与 Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 复配使用时可以获得更佳的阻燃效果。

由图 4(a)、图 12(a)可见,除 433 ℃~485 ℃区间外,其他温度区间中卤-锑阻燃沥青的失重量均大于基质沥青。综合分析图 4(b)、图 12(b)

DTG 曲线可知,失重前期(390 ℃之前)卤-锑阻燃沥青的失重率显著大于基质沥青,这是因为卤-锑阻燃剂分解产生了具有气相阻燃作用的气体,以及沥青分解产生的自由基反应消耗了沥青所致。由图 4(c)、图 12(c)DTA 曲线可知:在 100 ℃~400 ℃区间,阻燃沥青较基质沥青升温速率略低,表明阻燃剂的掺入虽然促进了沥青的分解,但沥青的实际放热量却在减小,达到了阻燃目的;当温度区间为 400 ℃~500 ℃时,阻燃沥青试样的放热曲线斜率较基质沥青显著减小,表明此阶段为卤-锑阻燃剂的主要作用阶段。

### 3.2 卤-锑-铝复合阻燃剂

卤-锑-铝复合阻燃剂及其阻燃沥青热分析曲线如图 13、图 14 所示。

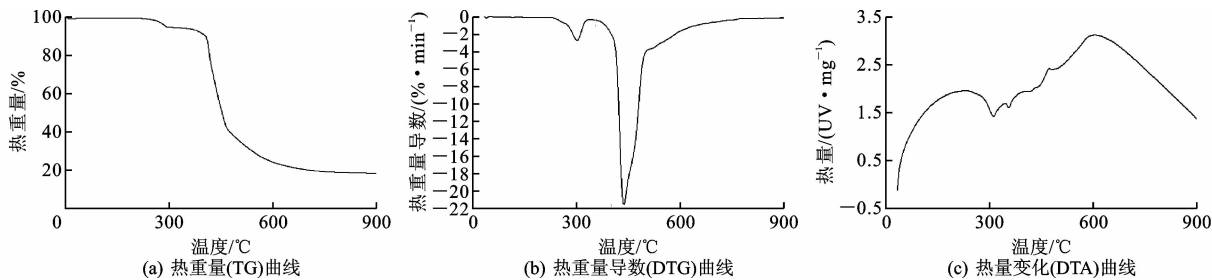


图 13 复合阻燃剂单体热分析曲线

Fig. 13 Thermal analysis curves of composite flame-retardant

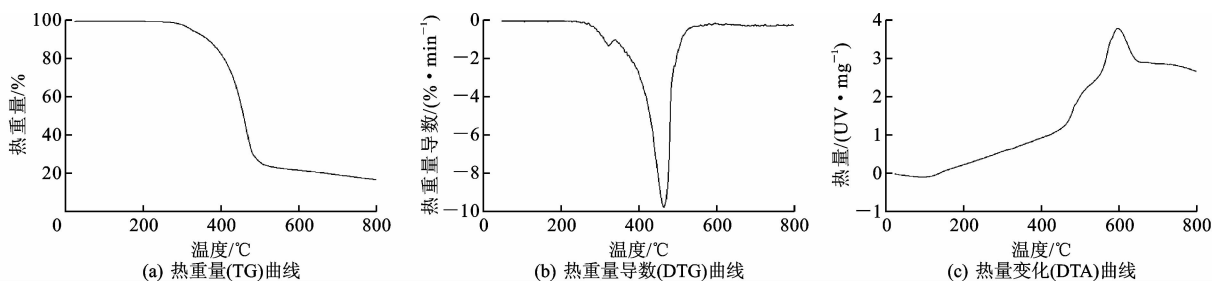


图 14 复合阻燃剂阻燃沥青热分析曲线

Fig. 14 Thermal analysis curves of composite flame-retardant asphalt

由图 13、图 14 可知:卤-锑-铝复合阻燃剂在 226 ℃时开始分解,此时 DTG 曲线出现了一个较小的失重峰,同时 DTA 曲线出现了一个明显的吸热

峰,此时 ATH 开始分解;320 ℃~370 ℃时 TG、DTG 曲线均较为平缓,但在 350 ℃左右 DTA 曲线出现微小的吸热峰,在此温度区间除 DBDPE 熔化

外,其他 2 种阻燃剂均未发生显著相变;370 ℃ 至反应结束时,复合阻燃剂出现剧烈失重现象并大量放热,此时 DBDPE 与  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  开始反应。

复合阻燃沥青初始分解温度  $T_i$  为 287 ℃,与基质沥青基本一致;至 800 ℃ 时试样仍以较小失重速率分解,残炭率为 16.5%,此时试样共经历一大一小 2 个失重阶段。复合阻燃剂的 18% 残炭率表明,复合阻燃沥青中的残留物含有沥青的分解物,复合阻燃剂可促进沥青的成炭反应,阻燃效果良好。

由图 4(a)、图 12(a)、图 14(a) TG 曲线可见,卤-锑-铝复合阻燃沥青的初始失重量大于基质沥青,这是由于含卤阻燃剂与沥青反应后加速了其分解;但对比图 4(c)、图 12(c)、图 14(c) DTA 曲线可知,含卤阻燃剂的掺入促使沥青的分解放热量相应减少,表明阻燃剂分解产物与沥青分解产物间的反应放热量远小于沥青燃烧的放热量,阻燃剂起到了阻燃作用。

由图 4(b)、图 12(b)、图 14(b)可知,卤-锑-铝复

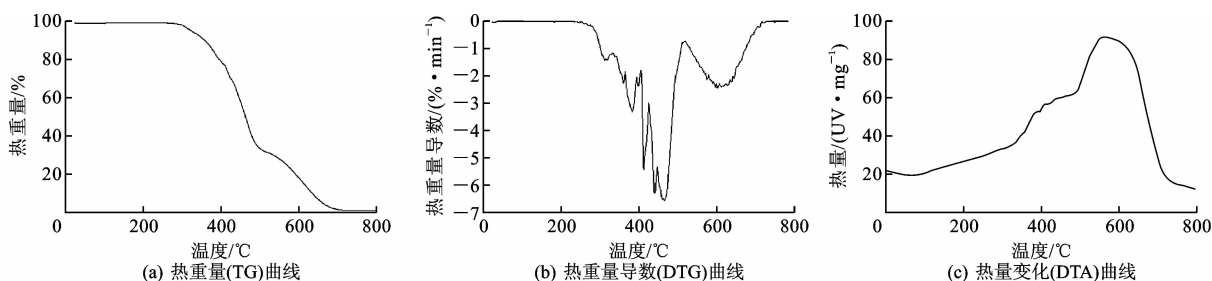


图 15 Sasobit 复合阻燃沥青热分析曲线

Fig. 15 Thermal analysis curves of Sasobit-composite flame-retardant asphalt

由图 15 可知:Sasobit 复合阻燃沥青的初始分解温度  $T_i$  为 296 ℃,较基质沥青与卤-锑-铝复合阻燃沥青均提高约 10 ℃;终止分解温度  $T_f$  为 730 ℃,较基质沥青提高了约 40 ℃,但较卤-锑-铝复合阻燃沥青有所减小,此时残炭率为 1.2%,较复合阻燃沥青(残炭率 16.5%)大幅降低。由于掺入 Sasobit,沥青的热解峰发生较大变化,主要表现为在 400 ℃ 左右温度区间内 DTG 峰的峰宽较小。

由图 4、图 12、图 15 可知:在 440 ℃ 前 Sasobit 复合阻燃沥青的质量损失率较其他 2 种沥青要大;440 ℃~583 ℃ 时卤-锑-铝复合阻燃沥青的失重量最大,但放热量最小;583 ℃ 之后,卤-锑-铝复合阻燃沥青以较低失重速率进行分解,而基质沥青与 Sasobit 复合阻燃沥青则快速分解直至完全分解。在 100 ℃ 以内时 Sasobit 复合阻燃沥青的吸热量最大,这可能由于 Sasobit 的比热容较沥青大,在沥青与 Sasobit 的熔化过程中(Sasobit 熔点约为 99 ℃),

合阻燃沥青与其他试样的 DTG 曲线显著差别在于其成炭后(510 ℃)并未完全分解,对照其 DTA 曲线可见,该阶段残炭的分解伴随着大量放热,表明 ATH 反应生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  能够很好抑制沥青残炭的分解,具有较好的凝聚相阻燃作用。

各试样放热量从大到小依次为基质沥青、卤-锑阻燃沥青、卤-锑-铝复合阻燃沥青,表明 ATH 的加入对卤-锑阻燃剂具有一定的协效阻燃作用,同时由于生成的  $\text{Al}_2\text{O}_3$  也具有一定的抑烟能力,复合阻燃剂阻燃效果良好。

## 4 Sasobit 温拌剂对阻燃作用的影响

温拌-阻燃复合沥青技术近年来开始应用于在隧道沥青路面中,但中国已有研究主要集中在温拌-阻燃复合沥青的阻燃性能和路用性能指标上,对阻燃机理涉及不多。掺入 Sasobit 温拌剂的卤-锑-铝复合阻燃沥青(简称 Sasobit 复合阻燃沥青)试样的热分析结果如图 15 所示。

Sasobit 升温时的吸热量相较更大;在第 2、3 热解阶段即 333 ℃~426 ℃ 范围内,放热速率显著大于基质沥青与卤-锑-铝复合阻燃沥青,推测此阶段沥青和 Sasobit 都产生了解。Sasobit 的掺入对卤-锑-铝复合阻燃剂的阻燃效果有一定影响,其抑制了复合阻燃沥青的成炭反应,导致复合阻燃剂的阻燃效果下降。

## 5 结 语

(1) 3 种单体阻燃剂的阻燃机理各不相同。DBDPE 阻燃剂主要是通过燃烧后产生的 HBr 气体消耗沥青反应热解产生的自由基,抑制沥青的燃烧过程; $\text{Sb}_2\text{O}_3$  阻燃剂依靠燃烧后分解的蒸汽产生毯子效应隔绝氧气,从而具备一定的阻燃作用;ATH 阻燃剂则是通过分解吸热反应及生成热稳定性好的  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,达到一定的凝聚相阻燃效果与抑烟作用。



(2)卤-锑复合阻燃剂燃烧分解的产物同时具有气相阻燃作用和稀释可燃气体作用,由其改性的阻燃沥青的放热曲线斜率较基质沥青显著降低;卤-锑-铝复合阻燃沥青的初始分解温度和与基质沥青相当,但终止分解温度提高约 100 ℃,并具有 16.5% 的残炭率,因此具有较好的阻燃效果。

(3)Sasobit 温拌剂掺入卤-锑-铝复合阻燃沥青后,在一定温度区间内不利于复合阻燃沥青的成炭反应,对复合阻燃剂的阻燃效果有不利影响。

(4)本文研究成果均建立于室内试验基础之上,且仅选用了一种基质沥青,鉴于不同沥青产地、加工工艺以及成分的不同,其热分析参数可能会存在较大差异。因此,下一步需要开展更多来源的沥青和阻燃剂试验,探究更具普适性的阻燃规律。

## 参考文献:

## References:

- [1] 王大伟,罗根传,邓祥明,等. 温拌阻燃沥青与沥青混合料应用性能研究[J]. 中国公路学报,2017,30(5): 59-66.  
WANG Da-wei, LUO Gen-chuan, DEANG Xiang-ming, et al. Research on application performance of warm-mixed flame retardant asphalt and asphalt mixture[J]. China Journal of Highway and Transport, 2017,30(5): 59-66.
- [2] 任 梵,张晓娇,孙海斌,等. 国内外路用阻燃沥青的研究现状与展望[J]. 长安大学学报:自然科学版, 2012,32(6):1-10.  
REN Fan,ZHANG Xiao-jiao,SUN Hai-bin,et al. Research status and development trend of flame-retardant asphalt at home and abroad[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition, 2012, 32 (6): 1-10.
- [3] LIU D L, YAN Y Z, HUANG Y Y, et al. Study on flame-retardant properties of flame retardant asphalt mixture[J]. Applied Mechanics and Materials, 2013 (2):387-390.
- [4] 余剑英,罗小锋,吴少鹏,等. 阻燃 SBS 改性沥青的制备及性能[J]. 中国公路学报,2007,20(2):35-39.  
YU Jian-ying, LUO Xiao-feng, WU Shao-peng, et al. Preparation and properties of flame-retarded SBS modified asphalt[J]. China Journal of Highway and Transport, 2007,20(2):35-39.
- [5] BONATI A, MERUSI F, BICHICCHIO G, et al. Effect of nanoclay and conventional flame retardants on asphalt mixtures fire reaction[J]. Construction and Building Materials, 2013,47(10):990-1000.
- [6] BOURBIGOT S, CERIN O, DUQUESNE S, et al. Flame retardancy bitumen: A calorimetry study[J]. Journal of Fire Sciences, 2013,31(2):112-130.
- [7] 郭进存,廖克俭,戴跃玲. 阻燃沥青的研制[J]. 辽宁石油化学大学学报,2005,25(2):5-8.  
GUO Jin-cun, LIAO Ke-jian, DAI Yue-ling. Development of asphalt for flame retardancy[J]. Journal of Liaoning University of Petroleum & Chemical Technology, 2005,25(2):5-8.
- [8] 姚洪波. 路用阻燃沥青的性能与阻燃机理研究[D]. 长沙:长沙理工大学,2008.  
YAO Hong-bo. The research on flame retardant asphalt performance and flame retardant mechanism [D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology, 2008.
- [9] 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.  
QIN Xian-tao, CHEN Shuan-fa, ZHU Si-yue, et al. Composite flame retardant materials with mineral fiber for asphalt pavement and their thermogravimetric behaviors[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2013,30(12):7-14.
- [10] 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.  
HE Hai, WANG Chao-hui, LIU Zhi-sheng, et al. Study on preparation road performance of new inorganic fire-retardant modified asphalt [J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2014,31(7):45-52.
- [11] 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.  
WANG Chao-hui, LI Rui, ZHAO Juan-juan, et al. Rheological properties and retardant mechanisms of two types of new inorganic composite flame retardant modified asphalts[J]. Acta Materiae Coppositae Sinica, 2014,31(6):1597-1603.
- [12] 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.  
WEI Jian-guo, XIE Cheng, FU Qi-lin. Influence of flame retardant on technical performance of asphalt and asphalt mixture[J]. China Journal of Highway and Transport, 2013,26(6):30-37.
- [13] 陈辉强. 新型阻燃沥青的制备及其阻燃机理研究[D]. 西安:长安大学,2009.  
CHEN Hui-qiang. Research on preparation and flame-

- retardant mechanism of fire-retardant asphalt[D]. Xi'an:Chang'an University,2009.
- [14] 骆建平. 温拌阻燃沥青混合料性能研究[D]. 长沙:长沙理工大学,2014.
- LUO Jian-ping. The research on the performance of warm mixed antflaming asphalt mixture[D]. Changsha: Changsha University of Science & Technology,2014.
- [15] 熊剑平,彭文举. 阻燃沥青用十溴二苯乙烷阻燃机理研究[J]. 交通世界,2016(7/8/9):182-183.
- XIONG Jian-ping, PENG Wen-ju. Flame retardant mechanism of DBDPE for asphalt[J]. Traffic World, 2016(7/8/9):182-183.
- [16] 徐圣,曾虹燕,赵策,等. 镁铝水滑石阻燃剂表面改性及其机理[J]. 硅酸盐学报,2013,41(4):527-533.
- XU Sheng, ZENG Hong-yan, ZHAO Ce, et al. Surface modification of Mg-Al hydrotalcite flame-retardant[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society,2013,41(4):527-533.
- [17] 魏建国,李平,付其林,等. 一种基于十溴二苯乙烷的沥青混合料用阻燃剂:中国,CN104058625A[P]. 2014-09-24.
- WEI Jian-guo, LI Ping, FU Qi-lin, et al. One flame retardant for asphalt mixture based on DBDPE:China, CN104058625A[P]. 2014-09-24.
- [18] 杨洋. 一种热分析仪器的专用气氛智能控制模块设计[J]. 计算机测量与控制,2015,23(1):67-69.
- YANG Yang. Design of a kind of specialized module applied for thermal analysis instruments[J]. Computer Measurement & Control,2015,23(1):67-69.
- [19] 吴珂. 长隧道火灾湍流燃烧模拟及结构防火安全研究[D]. 杭州:浙江大学,2008.
- WU Ke. Turbulent combustion modelling on long tunnel fires and structure fire safey[D]. Hangzhou: Zhejiang University,2008.
- [20] 李森,王雪,李洪成,等. 十溴二苯乙烷阻燃 SBR 热失重行为研究[J]. 世界橡胶工业,2014,41(3):24-28.
- LI Sen, WANG Xue, LI Hong-cheng, et al. Thermo-gravimetric behaviors of DBDPE flame retardant on SBR[J]. World Rubber Industry,2014,41(3):24-28.
- [21] 曹新鑫,吕东博,黄海龙,等. 氢氧化铝对聚氯乙烯阻燃抑烟改性研究进展[J]. 中国塑料,2014,28(2):6-11.
- CAO Xin-xin, LU Dong-bo, HUANG Hai-long, et al. Research progress in flame retardantion and smoke suppression of poly (viny lchloride) modified by aluminium hydroxide[J]. China Plastics,2014,28(2):6-11.
- (上接第 18 页)
- WANG Peng, DONG Ze-Jiao, TAN Yi-qiu, et al. Research on the formation mechanism of bee-like structures[J]. China Journal of Highway and Transport, 2016,29(3):10-16.
- [16] ALLEN R G, LITTLE D N, BHASIN A. Identification of the composite relaxation modulus of asphalt binder using AFM nano indentation[J]. Journal of Materials in Civil Engineering,2013,25(4):530-539.
- [17] 谭忆秋,郭猛,曹丽萍. 常用改性剂对沥青粘弹特性的影响[J]. 中国公路学报,2013,26(4):7-15.
- TAN Yi-qiu, GUO Meng, CAO Li-ping. Effect of common modifiers on viscoelastic properties of asphalt[J]. China Journal of Highway and Transport,2013,26(4):7-15.
- [18] ZHAO Y, GU F, XU J. Analysis of aging mechanism of SBS polymer modified asphalt based on Fourier transform infrared spectrum[J]. Journal of Wuhan University of Technology: Materials Science Edition, 2010,25(6):1047-1052.
- [19] ZHANG D, ZHANG H, SHI C. Investigation of aging performance of SBS modified asphalt with various aging methods[J]. Construction and Building Materials, 2017,145:445-451.
- [20] SHEN J, AMIRKHANIAN S N, LEE S J. HP-GPC characterization of rejuvenated aged CRM binders[J]. Journal of Materials in Civil Engineering,2007,19:515-522.
- [21] WOO J W, JACOB M H, CHARLES J G. Loss of polymer-modified binder durability with oxidative aging: Base binder stiffening versus polymer degradation[J]. Transportation Research Record,2007(1998):38-46.
- [22] 原健安,李玉珍,周吉萍. SBS 改性沥青的两种典型亚微观结构[J]. 长安大学学报:自然科学版,2005,25(5):19-24.
- YUAN Jian-an, LI Yu-zhen, ZHOU Ji-ping. Two typical microscope structures of SBS modified asphalt[J]. Journal of Chang'an University: Natural Science Edition,2005,25(5):19-24.