

文章编号:1671-8879(2012)06-0001-10

国内外路用阻燃沥青的研究现状与展望

任 梵, 张晓娇, 孙海斌, 陈俊峰, 张立群

(北京化工大学 先进弹性体材料研究中心, 北京 100029)

摘 要: 沥青作为一种优良的道路粘结材料应用于公路建设已有多年历史, 但沥青的易燃、燃烧难以扑灭、释放大量有毒有害浓烟等问题, 需要进行阻燃处理才能在隧道路面工程得到安全应用。主要介绍国内外阻燃沥青的研究现状及进展, 并分别介绍阻燃沥青阻燃机理以及阻燃剂和助剂的应用概况, 简述有关沥青阻燃性能测试方法及其存在问题, 论述了未来沥青阻燃剂正朝着无卤化、低烟化、低毒性和耐水性的方向发展。鉴于路用沥青材料的使用特点, 对沥青阻燃剂的选择要充分考虑来源丰富、价格低廉、热稳定性好和工艺简便, 不能严重影响沥青及其混合料的路用性能。

关键词: 道路工程; 沥青; 阻燃剂; 阻燃机理; 性能测试; 现状; 展望

中图分类号: U414.75

文献标志码: A

Research status and development trend of flame-retardant asphalt at home and abroad

REN Fan, ZHANG Xiao-jiao, SUN Hai-bin, CHEN Jun-feng, ZHANG Li-qun

(Center of Advanced Elastomer Materials, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: As a kind of excellent road bonding material, asphalt has been widely used in highway construction for many years. But asphalt is highly flammable and gives out a lot of smoke while burning. Its hazards cannot be ignored. To get safe application in the tunnel pavement engineering, we need flame retardant treatment on asphalt. The current research status of flame retardant asphalt at home and abroad was introduced and flame retardant mechanism of the flame retardant asphalt and the general application situation of the flame retardant agent and additives were introduced respectively. The testing methods of flame retardant performance and existing problems of them were described, and the future development trend of flame retardant asphalt was discussed which are no halogenated and low smoking with low toxicity and water resistance. Considering the use of asphalt on road, the flame retardant agents should be rich in source with low cost and good thermal stability. Preparation technology of the flame retardant asphalt should be simple and the flame retardant agents should not seriously influence the asphalt and its mixture performances. 4 tabs, 3 figs, 44 refs.

Key words: road engineering; asphalt; flame retardant; flame retardant mechanism; test; status; development

收稿日期: 2011-09-15

基金项目: 北京市交通委员会科技项目(2011130)

作者简介: 任 梵(1962-), 男, 四川成都人, 教授级高级工程师, 工学博士研究生, E-mail: Ren6208@126.com。

0 引言

自20世纪90年代以来,中国的道路交通、高层建筑的发展十分迅猛,而广泛用于公路建设、建筑物防水的沥青材料的应用技术也在不断发展;随着人们对生命财产安全、环境保护意识的增强以及国家安全、环保政策的出台,沥青作为基础建设材料的原料,其易燃特性是使用部门、建设单位不能忽视的安全隐患。沥青燃烧时不但会产生大量的热和热融物溢流扩散,还伴随着有毒有害浓烟的排放,并且难以扑灭,这不仅会带来路面毁坏,更会对人身及环境造成损害,因此,沥青路面的火灾危害性十分巨大。

制备沥青混凝土是沥青最大的应用领域,与传统的水泥混凝土路面相比,沥青混凝土路面具有噪音低、抗滑性好、易维修、无保养期、行车舒适等诸多优点,现已成为公路路面建设的主要材料。随着中国对高等级公路建设项目投入的不断增多,先进挖掘技术的应用和推行宽直道路设计,使得公路隧道的数量和规模也在增大,如2007年初建成的全长达18.02 km的秦岭终南山隧道,成为亚洲第一、世界第二长度的隧道。其他如二郎山隧道、中梁山隧道和九顶山隧道等著名隧道,以及深港海底隧道、胶州湾海底隧道、厦门海底隧道等相继建成,可以看出公路隧道在建设长度和应用领域方面的延伸。然而,出于火灾安全隐患的考虑,中国以往的公路隧道设计规范中曾经要求采用水泥路面。日本已建成的公路隧道多以水泥混凝土路面为主;中国目前公路隧道也多采用水泥混凝土路面,主要还是基于沥青易燃特点的考虑^[1]。公路隧道属于交通事故的多发地段,隧道内的光线和视线比较差,加之隧道内通风条件不好,如果发生交通事故后再引燃沥青路面,不但火势凶猛,还伴随着沥青燃烧时产生的大量浓烟,在有限的救援空间内,妨碍逃生人员的疏散和救助人员的救援,不易扩散的沥青有害浓烟还会导致人员伤亡。有关数据显示,沥青燃烧导致的火灾中,85%的人员伤亡是由于呼入有害气体窒息而死,而非烧伤致死^[2]。但从另外一方面来说,无论从抗湿滑性、抗噪音性和降低事故发生率等方面,还是从提高交通安全性、乘车舒适性考虑,水泥混凝土路面都不及沥青混凝土路面。

2004年中国新的公路隧道设计规范出台,规定了可采用水泥混凝土道面,在有条件的地方,可采用上层沥青混凝土和下层水泥混凝土的复合道面,在必须使用的地方,可采用阻燃性良好的沥青混凝土道面^[3]。今后,隧道工程量会越来越多,要克服水泥

混凝土路面存在的缺陷,必须对沥青进行阻燃处理后,才能在隧道路面工程中得以安全使用,所以隧道路面铺设采用阻燃沥青技术是必然的趋势及应用方向。

1 国外阻燃沥青的研究现状

在20世纪50年代,针对沥青防水材料的防火安全要求,国外就已经开展了阻燃沥青的研制工作,比如在沥青中掺入难燃矿物纤维,以减少沥青中可燃物的比重,使沥青受热流淌起到一定的阻碍作用,但阻燃效果较差。20世纪60年代后期,Hinds推出一种以硅酸钠、硼沙为主要成分的含膨胀粒子的阻燃沥青。这种阻燃沥青在受火时,膨胀粒子会发生受热膨胀而形成一种多孔物质,进而可以吸附流淌的沥青,阻止因沥青熔融而造成的火焰扩展。但由于这种膨胀粒子的膨胀体积有限,阻燃作用的发挥仍然需要添加额外的不燃成分,同时,这种产品也存在膨胀粒子膨胀层遇水失效的问题。所以直至20世纪60年代末期,基本上都是采用无机矿材料作为阻燃添加剂,对沥青的阻燃研究没有突破性进展。

自20世纪70年代以后,随着PE、PP等合成塑料的发展,国外研究人员通过引入聚合物材料的阻燃技术,将聚合物材料用的阻燃剂产品添加到沥青中,并形成了阻燃沥青的生产技术路线,也开发出了很多类似的阻燃技术。如美国Tamko沥青制品公司采用磷酸及硫酸铵盐、有机硅烷制成复合阻燃剂用于SBS改性沥青中。美国GAF建筑材料公司发明了添加硬硼酸钙石制备适用于屋面的阻燃沥青的方法。英国的Robert采用了在沥青中添加含氯有机物、无机填料等制备阻燃沥青的技术。1986年,日本Asahi Rekisei公司公开了一项难燃沥青制备专利,虽然阻燃效果显著,但阻燃剂成分复杂、用量大,且价格昂贵;后又推出氢氧化铝等无机阻燃剂,降低了成本,但由于氧指数不高,阻燃性能十分有限^[4]。Walter于1987年公开的防火油毡用阻燃改性沥青专利,采用的是磷酸铵盐、卤素和红磷等阻燃剂,或适量加入金属氢氧化物,将SBS改性沥青加热至176℃,然后将混合阻燃剂加入,再用高速搅拌机混合均匀,试样显示了较好的阻燃性能,根据ASTM E-108标准达到Class A级别^[5]。Jolitz于1989年公开的SBS阻燃改性沥青专利技术,主要采用了有机溴柠檬酸钾、铵类等具有协效作用的阻燃剂;1992年又进一步公开了一项专利,采用硫酸铵和含硅聚合物作为阻燃剂,制备的阻燃沥青在UL 790条件下由UL测试,获得了Class A级别^[6-7]。

自 20 世纪 90 年代以后,随着对阻燃沥青产品需求的增长,对阻燃沥青的研究也取得了很大进展,Hageman 于 1990 年公开的阻燃沥青油毡加入碳酸氢钠来加速固化,意外发现加入碳酸氢钠的同时还可以降低沥青可燃性,可能是由于受热时碳酸氢钠分解产生二氧化碳使火焰窒息^[8]。Grube 于 1991 年公开的阻燃沥青专利采用了硼酸盐阻燃剂^[9]。Slusher 于 1996 年公开的阻燃改性沥青专利采用了膨胀阻燃剂^[10]。在 2001 年,Brown 公开了采用铝矾土、水镁石等无机阻燃剂的阻燃沥青专利技术,并根据锥形量热仪测试结果,指出其效果优于传统无机阻燃剂——氢氧化铝^[11]。Joseph 的阻燃沥青专利都是采用卤素阻燃剂^[12]。

综上所述,到目前为止,国外公开的专利技术及研究成果主要具有以下特点:①专利技术公开时间较早,大多集中在 20 世纪 50 年代,以美国申报公开的数量居多;②研究对象大多集中在沥青油毡、沥青涂层等建筑业防水材料的阻燃,未涉及路面沥青的阻燃改性;③理论研究成果较少,侧重于阻燃技术产品,对沥青阻燃机理的研究极少。

2 中国阻燃沥青的研究及进展

中国对阻燃沥青的研究最早可以追溯到 1989 年武汉工业大学吴国南《对阻燃油毡及阻燃沥青流变学研究》的硕士论文。直到近十多年,随着沥青路面的优良特性的显现,使阻燃改性沥青才逐渐受到关注。从中国阻燃沥青的研究进展来看,目前阻燃沥青的研究方法大多是基于聚合物材料的阻燃研究基础,机理研究和应用研究也极为近似,只是在考察沥青的燃烧特性方面有所不同。

2.1 沥青阻燃机理及阻燃性能

沥青是一种温敏性材料,在 40 ℃ 较低的温度下就能软化,90 ℃ 以上就具有很好的流动性,所以沥青受热易流淌的特性决定了与其他多数有机聚合物的燃烧过程有所不同。沥青一旦被点燃,很快就能融化、滴落,形成燃烧的小熔珠向四周扩散酿成大面积的火灾。沥青在燃烧时,受热的作用分解出氢气、烷烃、苯及甲苯等可燃气体,以及难燃气体、烟雾。其中,可燃气体与空气中的氧气发生作用而继续燃烧,这些气体的燃烧又进一步加速了熔融沥青的热分解,产生大量的火焰和热量,热量又促进沥青中的可燃性气体的分解,如此循环反复,在空气中发生一系列的自由基链式反应;要使沥青具有阻燃特性,就要消灭沥青热分解产生的自由基,抑制链式反

应的发生^[13]。首先,应使沥青受热时不易熔滴、流淌,表面形成炭化层,抑制热量、氧气向沥青内部传递;其次,要增加沥青受热分解出的气体中的不燃成分和炭化层中的抑制成分,这些措施都可以阻止沥青的进一步燃烧,并抑制烟尘产生,提高沥青的使用安全性。因此,从目前研究的沥青阻燃机理所取得的进展来看,主要还是归结为吸热作用、覆盖作用、抑制链反应及不燃气体阻隔 4 种作用机理^[14]。

2002 年,重庆交通科研设计院的陈辉强、牟建波、陈仕周与重庆北方高速公路发展有限公司的李祖伟合作对沥青阻燃技术进行了研究,并探讨了阻燃机理;他们采用了自由基捕捉剂和 C¹³ 跟踪原子对卤素阻燃作用进行了研究,采用氧指数作为主要阻燃判断依据进行测试;最终结果表明,阻燃剂对 SBS 改性沥青的性能影响较小(见表 1,其中含量为质量分数),且有机阻燃剂是通过自由基链式反应实现阻燃,无机阻燃剂主要通过分解吸热达到阻燃作用^[15]。

表 1 SBS 阻燃改性沥青和 SBS 改性沥青性能比较
Tab. 1 Performances comparison between SBS modified flame retardant asphalt and SBS modified asphalt

技术指标	SBS 改性沥青	SBS 阻燃改性沥青
SBS 含量/%	7.0	7.0
阻燃剂及助剂含量/%	0	8.0
针入度(15 ℃)/0.1 mm	21.6	18.5
针入度(25 ℃)/0.1 mm	47.5	37.4
针入度(30 ℃)/0.1 mm	64.1	51.1
针入度指数	1.7	2.1
软化点/℃	92.0	90.2
氧指数/%	19.0	23.0
延度(25 ℃)/cm	21.6	22.1
25 ℃ 弹性恢复/%	90.2	91.0
闪点/℃	298.0	300.0
135 ℃ 粘度/ (10 ⁻⁶ m ² · s ⁻¹)	2 390.0	1 225.4
RTFOT 的质量损失/%	0.030 0	0.078 5
后残留物的针入度比/%	75.5	74.5
延度(5 ℃)/cm	21.0	21.0

在 2005 年,何唯平等公开了一项阻燃沥青的科研成果,此技术指出了制备阻燃沥青过程中,“阻燃”和“抑烟”同等重要。辽宁石油化工大学的郭进存等也进行了沥青阻燃技术的研究,试验过程中对包括含卤阻燃剂在内的多种阻燃材料进行测试和对比,试验发现,在沥青中的阻燃材料之间也存在协同效应(下页表 2),从中还发现了 Al(OH)₃ 的抑烟性能和阻燃作用^[16]。

表2 阻燃剂的协同效应对沥青阻燃性能的影响

Tab.2 Synergistic effect of flame retardants on flame retardant asphalt

十溴联苯醚/g	三氧化二锑/g	氧指数/%
5	0	30.5
10	0	33.0
5	10	36.0
0	10	29.0
0	15	29.0

注:本试验主要考察三氧化二锑(Sb_2O_3)和十溴联苯醚(DBPDO)之比为2时,协同效应对沥青阻燃性能的影响。

在2006年,武汉理工大学的丛培良等针对阻燃沥青的流变特性进行了研究,采用了DSR和布式粘度法进行试验,对阻燃沥青的性能进行了研究,并采用不同方法对试验结果进行了分析;结果表明,阻燃沥青的弹性性能对温度敏感性大于基质沥青(图1),而老化后流变性能对温度敏感性下降,粘度升高^[17]。图1中,RTFOT为旋转薄膜烘箱,TFOT为薄膜烘箱。

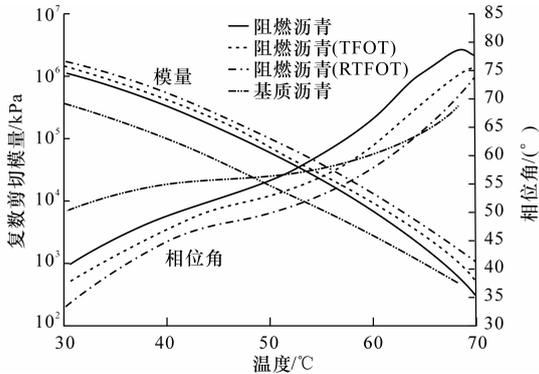


图1 沥青剪切流变性能试验结果

Fig.1 Test results of asphalt shear rheological properties

在2007年,东南大学的屈言宾等采用氢氧化铝(ATH)与氢氧化镁(MH)作为阻燃剂,进行了研究,考察了阻燃剂用量对沥青三大指标的影响(表3);试验中还采取了TG测量方法进行分析,分析结果表明,沥青中加入ATH和MH之后,降低了沥青的热分解温度,氢氧化物的分解形成了隔离层,使沥青的阻燃性能有了很大的改善,且具有一定的抑烟性^[18]。

表3 阻燃剂对沥青三大指标的影响

Tab.3 Effect of flame retardants on three main properties of asphalt

测试项目	阻燃剂	阻燃剂不同掺量/%			
		0	5	15	25
针入度(25℃)/ 0.1 mm	ATH	64.7	57.1	49.2	45.2
	MH		56.4	53.7	44.8
软化点/℃	ATH	92.6	92.8	95.3	98.6
	MH		95.4	98.2	99.5
延度(25℃)/cm	ATH	>100	>100	85.5	74.8
	MH		97.2	89.2	77.7

注:ATH为氢氧化铝,MH为氢氧化镁。

由于ATH在沥青阻燃、抑烟方面的性能比较突出,成为了研究阻燃沥青的一个重要方面,2008年,武汉理工大学的丁庆军等针对ATH沥青阻燃体系进行了系统分析。试验中除了用常规的氧指数作为阻燃性的表征方法外,还采取了DSC检测作为ATH与MH是否有协同作用进行了判断;试验结果表明,ATH适于沥青阻燃,单独使用的效果并不十分理想,而ATH与MH具有一定的协同作用(图2),拓宽了金属氧化物阻燃剂的分解温度区域,使沥青的阻燃性能得到了很大提高^[19]。2008年,浙江大学、浙江省交通投资集团公司、浙江交工路桥建设有限公司的李群等采用TG为测试依据,分析了沥青的燃烧机理,试验结果表明,目前阻燃技术对SBS改性沥青的自燃点影响不大,其主要作用在于减缓沥青的燃烧速度;从其试验结果可知,阻燃SBS改性沥青燃烧速率较未加阻燃剂时的要低50%左右^[20]。辽宁石油化工大学的赵华等研究了阻燃沥青的老化过程中沥青四组分的变化,结果表明,老化的温度越高、时间越长,阻燃沥青的抗老化性能越差^[21]。

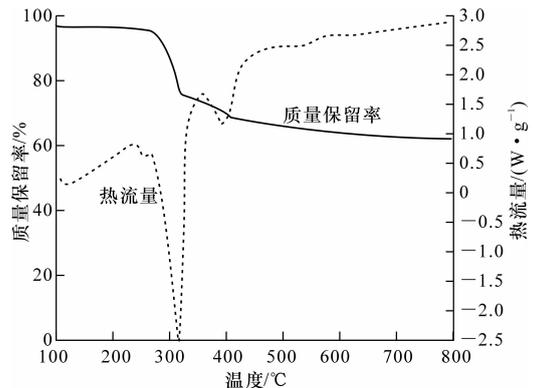


图2 ATH与MH混合的差热分析曲线

Fig.2 DSC curves of ATH and MH modified asphalt

从以上分析可看出,中国在2002年就已开始对沥青阻燃机理进行了探讨,在沥青性能方面的研究工作,主要是阻燃SBS沥青材料的性能研究,测试了多种阻燃材料的协同性,开始关注沥青的抑烟性和MH、ATH的应用;在对阻燃沥青的粘度等流变学行为表征、三大指标的影响、老化性能等发面的研究也展开了工作,但对沥青阻燃机理的研究还是较少。

2.2 沥青阻燃剂及助剂的应用

高聚物阻燃技术发展至今,已经成了一门比较成熟的科学,而沥青阻燃剂的发展也是伴随着聚合物阻燃技术发展而不断取得进展,研究人员往往也是借鉴在高聚物领域中取得的成功经验,把聚合物

常用到的阻燃剂用于对沥青的阻燃。清华大学龚景松等对多个牌号的道路用基质沥青进行了热重分析,发现不同牌号的基质沥青的质量损失主要发生在 250 ℃~530 ℃温度区间,热失重曲线的变化和质量峰值基本一致;即各种沥青的热分解温度很相似,可以利用热失重、差热扫描等分析手段,为选择沥青合适的阻燃剂提供参考^[22]。

对沥青材料而言,实现阻燃的手段主要还是在沥青中添加适合的阻燃剂、抑烟剂等,从已经得到应用和用于研究沥青阻燃处理技术的阻燃材料,大致可分为添加剂、阻燃剂和抑烟剂等。按使用方法可分为反应型、添加型两大类,前者因技术复杂、成本高、种类少而较少使用,目前沥青用阻燃剂使用最为广泛的还是添加型。阻燃剂按化学组成成分又可归纳为两大类:有机阻燃剂与无机阻燃剂;如果按照系列来划分,具有代表性的阻燃剂系列有磷系、卤系、氮系、铝镁系等,它们即可单独使用,也可几种配合起来使用,也就是常说的协同效应阻燃体系^[23]。

早在 2002 年,中国就已开展了阻燃剂的应用研究,并把卤素阻燃剂用在 SBS 改性沥青里,对包括含卤阻燃剂在内的多种阻燃材料进行测试和对比。2005 年,余剑英等公开了通过加入磷系、氮系阻燃材料对沥青进行阻燃的技术。在阻燃剂的应用初期,还是以卤素、磷系等有环境污染的阻燃剂为主。2006 年,深圳海川工程科技公司的张萍等采用了自制的环保型 FRMAX 阻燃改性剂作为阻燃剂进行阻燃试验,结果表明,自制阻燃剂有良好的阻燃效果,而且简化了生产工艺,可直接添加到沥青混合料中,具有加工成本低的特点^[24]。湖北沪蓉西(上海—重庆)高速公路建设指挥部的张厚记提出了添加碱性矿粉和阻燃纤维制备 SMA 阻燃沥青混合料的方法,并发现,当碱性矿粉添加量达到沥青的 1.5 倍时,SMA 混合料会自动熄灭^[25]。在 2007 年,针对公路隧道的沥青路面对阻燃材料的特殊要求,新型无卤阻燃沥青的研究成为热点,金属氧化物类的阻燃剂的应用引起了很多人的关注,特别在发现 MH 和 ATH 具有抑烟性后,为解决添加量大和分散性差的问题,研究了通过表面改性、接枝技术等改善分散性,提高阻燃效果。2009 年,长安大学的陈辉强等采用硅烷偶联剂来改性沥青阻燃剂,以达到阻燃性能的提升,结果表明,硅烷偶联剂可以降低沥青阻燃剂表面极性,以改善分散性,并且可提高阻燃材料的稳定性和与沥青的相容性^[26]。

从 2010 年至今,金属氧化物类、新型复合阻燃剂的研究引起越来越多的关注,研究深度也逐渐增

加,但具有突破性的研究进展不多。2011 年,甘肃路桥建设集团有限公司与兰州交通大学合作,由姜敏等制备新型高效沥青阻燃剂;阻燃剂由 ATH、MH 和聚磷酸铵(APP)3 种作为原材料,制备中间体经过钛酸酯偶联剂表面活化,制备成称之为 ZFR-Ti 的改性复合阻燃剂;阻燃剂经表面处理后,提高了在沥青中的分散性,但研究表明,该种阻燃体系对沥青的低温延度有明显影响,而其他指标影响很小^[27]。由此可看出,沥青阻燃剂的应用出现了改性、复配使用的趋势,开始关注环保性的阻燃剂的应用研究,特别是 MH、ATH 等无机阻燃剂。

2.3 阻燃沥青混合料及道面的应用

阻燃沥青的最大用途是制成阻燃沥青混合料进行道路铺装。早在 2002 年,重庆市在渝合(重庆—合川)高速公路的两条隧道内,就已经成功铺筑了总长为 6.2 km 的中国第一条 SBS 阻燃沥青路面,展现了阻燃沥青隧道路面的应用前景,也使阻燃沥青开始在实体工程中得到应用。研究人员通过点燃混合料试样进行燃烧性能试验,结果表明,沥青混合料本身就具有一定的阻燃性,混合料里的石料、矿粉等就能发挥作用,可使沥青不易流淌和带走沥青燃烧时的部分热能,添加阻燃剂是为进一步提高沥青的阻燃性能,所以,对阻燃沥青的研究逐渐开始转向对阻燃沥青混合料的研究。为解决金属氧化物类阻燃剂添加量大的问题,有研究者将 MH 和 ATH 替代部分矿粉直接加入到沥青混合料里,同样起到了很好的阻燃作用,而且 MH 和 ATH 属于碱性物质,不影响沥青与石料的粘结性能。

2005 年,同济大学与新疆克拉玛依石油化工研究院的杨群等针对阻燃多孔沥青混凝土进行研究,从多种角度分析 OGFC 级配混合沥青性能,发现沥青中加入无机阻燃剂不会对整体性能产生很大影响,而且 OGFC 混合料更适应隧道路面^[28]。2006 年,黄绍龙等公开了制备 SMA 阻燃沥青混合料的应用成果;武汉理工大学的丁庆军等也公开了一项涉及到 OGFC 路面结构设计的阻燃技术,并在 2009 年对 ATH 沥青阻燃体系下进行开级配沥青磨耗防火层的研究,试验结果表明,ATH 与 MH 按一定比例互配可以达到很好的阻燃效果,而 OGFC 性能优良,加入阻燃剂有很强的阻燃和抑烟效果,且空隙率达到 20% 的时候阻燃效果最佳^[29]。江西省高等级公路管理局的陈荣芬等将复合阻燃剂(APFR)和温拌沥青混合料(WMA)引入到公路长隧道沥青路面施工,降低了热量和有害气体的排放,改善了洞内施工环境,为阻燃剂和温拌剂在隧道沥青路面施工中

的配合使用提供了应用的实例,对创建安全环保的路面施工具有重要的现实意义^[30]。

从上述十多年来中国开展阻燃沥青的研究可看出,对沥青用阻燃剂的研制和应用的实例较多,也进行了各种类型的混合料的性能研究,但由于缺乏专门针对阻燃沥青性能进行评价的方法,所以其应用和推广都受到一定的局限。随着高性能路面设计的应用越来越多,聚合物纤维、抗车辙剂、温拌技术、轮胎胶粉用于改性沥青等新材料和新工艺的涌现,对用于隧道的阻燃沥青的性能也提出了不同的技术要求。为此,对阻燃沥青混合料的开发、阻燃性能评价的方法研究等工作依然任重道远。

3 沥青阻燃剂的研究展望

随着阻燃技术及市场发展趋于多样化、功能化,阻燃剂的安全、环保问题越来越引起人们的关注,对沥青用阻燃剂的使用也会提出相应的要求,特别是用于公路隧道这种安全环保问题突出的地方。以往认为协同阻燃作用非常理想的复合阻燃剂,如卤系和无机阻燃剂的复合,存在成本高、不环保等方面的问题;用量少、阻燃效率高的溴系阻燃剂也被证实燃烧产物中含有致癌物质而被禁止使用;使用无卤系列的阻燃剂已成为一种趋势^[31]。无数起特大火灾事故鉴定结果证实,多数人死亡是浓烟雾导致窒息造成的。沥青在燃烧过程中本身就会产生浓烟和有毒的气体,大量被采用的阻燃效率高的红磷阻燃剂,因烟雾大,在沥青中使用显然是不合适的;降低烟气浓度和减少烟气,使用抑烟性好的阻燃剂是阻燃沥青的发展方向。沥青混合料是一种高温施工的建筑材料,阻燃沥青除了在阻燃过程中释放出有毒物质使人中毒外,在施工工程中阻燃剂的分解也会造成对施工人员健康的威胁。传统型的卤系和磷系阻燃剂、三氧化二锑(Sb_2O_3)协效剂等都存在一定的毒性或腐蚀性,所以阻燃沥青材料的毒性问题不容忽视。另外,在公路隧道内,出现水渗漏的问题时常发生,雨天、地下水等都会给沥青面层带来不利的影响。所以,制备阻燃沥青,其添加的阻燃剂应具有很好的耐水性,否则既影响阻燃剂的应用效能,也会给沥青混合料带来有害的影响。

目前认为较为安全的阻燃材料,主要集中在氮系、铝镁系和膨胀型阻燃剂(IFR)等^[32]。金属氢氧化物和氮系阻燃剂不会产生有毒的腐蚀性气体,被称为环保型的阻燃剂,但由于掺量大或效能低而没有得到很好的应用,现已引起了业内研究者的重视,通过表面改性、超细化处理、微胶囊化、接枝技术等

改善阻燃效果。近十几年来发展起来的膨胀型阻燃剂(IFR),属于以磷、氮和碳元素构成的新型复合阻燃剂,具有环境友好及阻燃效率高等优点。膨胀型阻燃剂通常由酸源(脱水剂或碳化促进剂)、碳源(成碳剂)和气源(膨胀剂)3个基本要素组成。目前开发出的膨胀型阻燃剂在热稳定性方面还有欠缺,还存在必须同所阻燃的聚合物相匹配才能发挥阻燃作用的问题,所以目前在沥青材料中还没有实际应用的例子。硅系阻燃剂也是近几年来发展起来的一种新型的环保阻燃剂,阻燃剂在表面形成炭层保护层,并生成游离基捕获活性中间体达到阻燃目的。另外还有 DOPO 衍生物、可膨胀石墨阻燃剂等几类新型的无卤阻燃剂,已经成为了符合国际安全标准的新产品^[33]。

中国现有的市场量大的阻燃剂仍以低水平、低效能、毒性较大的产品居多,绿色阻燃剂的研究开发尚属起步阶段。随着国家对涉及到环境保护、人身安全等阻燃材料和阻燃技术要求的提高,凭借得天独厚的资源优势及良好的市场前景,相信很快就能有性能更优异、效果更好、更环保的新型阻燃技术和产品的出现,也会有符合沥青阻燃要求的无卤、低烟、无毒、耐水性良好的阻燃产品问世,阻燃沥青混合料的研究和应用也会朝着无卤、抑烟、低毒和耐水性方面发展。同时,由于路面沥青材料的使用特点,对阻燃剂的选择也会更加注重考虑资源丰富、价格低廉和工艺简便,不能严重影响沥青及其混合料的路用性能,这也将成为今后沥青阻燃剂研究的主要方向。

4 沥青阻燃性能的检测方法

中国阻燃剂及阻燃材料起步较晚,但发展十分迅速,使用阻燃材料的领域越来越多,规模也越来越大,阻燃测试方法和标准也日趋完善,但对沥青的阻燃研究也才是近十年来的事。目前,还没有出台有关沥青阻燃性能及极限氧指数、水平垂直燃烧、锥形量热仪等相关标准,所以对阻燃沥青的技术评价仍没有专门的技术规范。到目前为止,阻燃沥青的阻燃性能的评价还在借鉴化工材料、聚合物材料等行业的测试标准和规范,采用的测试方法和检测仪器也相同,如水平垂直燃烧法(UL94)、极限氧指数法(LOI)、锥形量热仪(CONE)法和红热重联用分析等方法。

水平垂直燃烧法(UL94)是源自于美国一种叫 UL94 法的试验方法。该方法现已成为美国国家标准(ANSI/UL94-1985);中国的国家标准 GB/

T2408 与 UL94 法的部分内容基本相同^[34-35]。水平垂直燃烧法是通过观察点燃后的试样进行阻燃性能的判断,由于火焰的控制和燃烧过程的观察带有人为因素,带有较大的主观性,观测技术和操作者的不同,就有可能得出不同的燃烧速度,因此试验误差和获得的结果出入较大。特别是作为沥青材料,燃烧过程中样条软化变形,熔滴现象严重,基本上只能做定性检测和分析。

极限氧指数法(LOI)是根据试样在氧气和氮气的混合气流中恰好保持平稳燃烧状态所需的最低氧气浓度而进行阻燃性判定的一种检测方法。由于空气中的氧气浓度大约为 21%,所以一般认为 LOI 大于 27%时,该材料在火中可以自行熄火。很多国家和国际组织都将 LOI 作为评价材料燃烧难易程度的指标;中国的国家标准有 GB/T2406 和 GB/T10707^[36-37]。LOI 试验方法以判定聚合物材料在空气中与火焰接触时的燃烧特性为依据,用来给材料的燃烧性进行分级,被认为是一种较为有效的定量试验方法,试验设备简单,操作方法简便。对沥青路面来说,如果遇到了火灾,沥青燃烧正好是由上而下传播的,与 LOI 试验方法很相似,加之得到试验数据精确度较高,重现性好,与其他燃烧性能试验的相关性比较好,用于沥青的燃烧性能的测试,研究阻燃剂的作用、阻燃剂之间的协同性还是适宜的。同样由于沥青受热后极容易滴落、流淌,其制样与其他聚合物相比要难得多,而且制样方法、试样尺寸和测试操作的不同,得到的测试结果也大相径庭。目前,有关文献上介绍的制样方法主要有:玻璃毛毡法和矿粉制样法。毛毡和矿粉对检测数据有一定的干扰,数据的可靠性和可比性还是存在一定的问题^[38-39]。研究人员曾采用 5 种不同的制样方法研究沥青的阻燃性能,研究结果显示,不同制样方法,所测得的氧指数均不同,有的相差达 4 个氧浓度,所以氧指数样条的制备是一项关键技术^[21]。2004 年,同济大学与解放军理工大学的樊军等对沥青采用氧指数的试验方法进行了评估,对试样的点燃前的预热温度、样条总量、氧气与氮气的气流总量 3 个方面进行了试验分析和测试;结果表明:沥青预热温度越高,沥青比热越大,燃烧的时间就越长;而样条的质量对氧指数无明显影响,影响测试最大的因素为气体总流量(表 4);因而针对沥青的特殊性,希望能够提出相关的氧指数指标,需要改进氧指数测试设备,这样才有利于对沥青阻燃性能的评价^[40]。在 2007 年,同济大学与厦门市公路局的杨群等针对沥青阻

燃性能无标准评价依据进行试验,分析了阻燃剂对沥青性能指标的影响因素;试验表明:添加阻燃剂后,得到的阻燃沥青的燃点和闪点的改善效果不是十分不明显;但添加阻燃剂后,不论是由哪种牌号的基质沥青制备阻燃沥青,其氧指数均有所增加。图 3 为试验结果,从另外一个角度也验证了用氧指数法评价沥青阻燃性的合理方面^[41]。

表 4 不同气体流量的沥青燃烧时间

Tab. 4 Combustion time under different gas flows

氧气浓度/%	气体总流量/(L·min ⁻¹)	燃烧时间/s
19.4	12.4	26.5
19.4	9.3	114.0
18.8	11.7	21.0
18.6	8.6	65.0

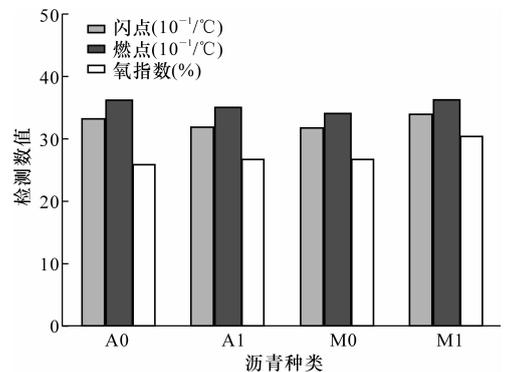


图 3 各种沥青的闪点、燃点和氧指数对比

Fig. 3 Comparison of flash points, burning points and LOIS of different asphalts

注:A0 为基质沥青;A1 为基质沥青加阻燃剂;M0 为改性沥青;M1 为加阻燃剂的改性沥青。

锥形量热仪(CONE)也是一种源自于美国的新型聚合物燃烧特性测定仪,被认为是近年来在燃烧测试方面有重要技术性突破的试验方法,它的出现大大地改进了对阻燃材料的研究和评价工作^[42]。为此,在 1990 年,美国专门制定了相应的试验标准 ASTM E1354-90;而国际标准化组织(ISO)在 1993 年也正式出版了用锥形量热仪测试材料火灾特性的国际标准 IS05660;中国针对建筑材料热释放速率出台了 GB/T16172 标准^[43]。与传统的测试方法相比,CONE 的燃烧环境类似于真实的燃烧环境,它能客观评价真实火灾状况下可燃物和易燃物的燃烧性能,而且测得的试验结果与大型的模拟火灾试验存在很好的相关性,测得的数据多样化;不但可以进行阻燃机理和抑烟方面的研究,还能将所得的试验数据用于计算机模拟,为预防火灾、火灾建模和材料设计等提供可靠的参考数据,现已成为阻燃技术和火灾科学研究领域重要的大型试验仪器。虽然应用

CONE 试验方法进行火性能测定具有较为理想的效果,但由于锥形量热仪使用成本较高,试验前的调试时间长,操作复杂,不适合小范围的试验检验和抽检检查,目前还不宜于该方法的普及推广^[44]。

综上所述,有关阻燃沥青的阻燃性能检测方法,通过几年的研究和探索,沥青阻燃性能的评价最为普遍实用的还是极限氧指数法。但由于测试方法没有规范可依,造成了不同部门或不同测试者获得的氧指数数据相差较大,甚至出现了测得的纯沥青氧指数比阻燃沥青氧指数还要大的结果。因此,有必要制订标准,规范沥青氧指数的测定,使各研究者的科研成果或研究结论具有可比性。同时,极限氧指数检测沥青还有一些需要改进的地方,如因沥青熔滴影响试验数据的测定。锥形量热仪法虽然能够全面观测燃烧过程,获得的试验数据能客观反映材料燃烧的真实状况,但也存在不能反映沥青中杂原子对燃烧材料的影响,没有考虑沥青非氧化反应的热效应等问题。2006年,中国石油大学重质油研究所的付永然等对当时中国沥青阻燃的进展进行了分析和总结,指出了存在的问题,并提出了相应的建议;其中,提到了可用锥形量热仪(CONE)对阻燃沥青进行阻燃性的判断,制定阻燃沥青材料的测试标准,统一阻燃沥青样本的制作方法和测试方法,以此更准确地对沥青的阻燃性能进行评估^[14]。

5 结 语

(1)由于沥青本身性质的复杂性,有关沥青的本质特性、真正的燃烧机理和过程的研究目前还不够深入,所以中国对阻燃沥青的研究还处在一个较为基础的阶段,尽管有了应用实例,对阻燃沥青混合料的研究、沥青阻燃剂的应用也起得了一些进展,但研究方法的种类比较少,并且存在很多不利的影响因素,对沥青的燃烧性能也没有确定的评价方法和标准。

(2)对沥青阻燃的助剂应用研究还停留在聚合物材料的常用助剂领域,随着人们安全、环保意识的逐渐增强,沥青的使用安全性必然成为大家关注的焦点,中国有必要尽快出台与阻燃沥青相关的检测标准和规范,不断完善现有的测试方法;制成性能良好并且满足无卤、低烟、无毒要求的阻燃沥青,这将是今后的发展方向。

参考文献:

References:

[1] JTJ 026—90,公路隧道设计规范[S].

JTJ 026—90, Highway tunnel design standard[S]. (in Chinese)

[2] 张 锐,黄晓明.新型无卤阻燃沥青的开发与性能试验[J].公路交通科技,2007,24(11):40-44.

ZHANG Rui, HUANG Xiao-ming. Development and performance test of fire resistant asphalt without halogen[J]. Journal of Highway and Transportation Research and Development, 2007, 24(11): 40-44. (in Chinese)

[3] JTG D70—2004,公路隧道设计规范[S].

JTG D70—2004, Highway tunnel design standard [S]. (in Chinese)

[4] 余剑英.国外阻燃油毡研究与进展[J].化学建材,1995(6):271-272.

YU Jian-ying. Development and research of overseas flame-resistant linoleum[J]. Journal of Chemistry and Building Materials, 1995(6): 271-272. (in Chinese)

[5] Walter R B. Flame retarded asphalt blend composition;US,845712[P]. 1986-03-28.

[6] Jolitz R J. Flame retardant asphalt composition;US, 173437[P]. 1989-03-25.

[7] Jolitz R J. Flame retardant asphalt composition;US, 430117[P]. 1992-11-01.

[8] Hageman J P. Flame retardant asphalt coating;US, 276517[P]. 1990-05-15.

[9] Grube L L. Flame retardant bitumen;US,394892[P]. 1991-03-07.

[10] Slusher C C. Flame retardant modified asphalt-based material and products therefrom; US, 430082 [P]. 1996-05-14.

[11] Brown S. Bauxite flame-retardant fillers for insulators or sheathing;US,09/254372[P]. 2001-06-26.

[12] Joseph G. Intumescable fire-retardant product;US, DE3069497[P]. 1984-11-29.

[13] 杨树人,李 力,张 宏.路用阻燃沥青的研究现状[J].中国水运,2007,7(9):111-112.

YANG Shu-ren, LI Li, ZHANG Hong. Research situation of flame-resistant asphalt by road[J]. China Water Transport, 2007, 7(9): 111-112. (in Chinese)

[14] 付永然,林元奎.阻燃沥青的研究进展与建议[J].石油沥青,2006,20(6):69-71.

FU Yong-ran, LIN Yuan-kui. Research progress of flame-resistant asphalt[J]. Petroleum Asphalt, 2006, 20(6): 69-71. (in Chinese)

[15] 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): 1-4.

LI Zu-wei, CHEN Hui-qiang, MU Jian-bo, et al. Study on technology to improve flame-resistant SBS modified bitumen and its mechanism[J]. Journal of Chang-

- sha Communications University, 2002, 18(4): 1-4. (in Chinese)
- [16] 郭进存, 廖克俭, 戴跃玲. 阻燃沥青的研制[J]. 辽宁石油化工大学学报, 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. (in Chinese)
- [17] 丛培良, 吴少鹏, 余剑英, 等. 阻燃沥青流变特性研究[C]//中国化学学会. 第八届全国流变学学术会议论文集. 北京: 中国化学学会, 2006: 367-372.
CONG Pei-liang, WU Shao-peng, YU Jian-ying, et al. Rheological properties of flame retardant asphalt binder[C]//China Chemical Society. Collection of the 8th National Rheology Academic Conference. Beijing: China Chemical Society, 2006: 367-372. (in Chinese)
- [18] 屈言宾, 张道义, 赵永利. 阻燃沥青的制备及性能研究[J]. 石油沥青, 2007, 21(6): 11-15.
QU Yan-bin, ZHANG Dao-yi, ZHAO Yong-li. Preparation and properties of flame-resistant asphalt[J]. Petroleum Asphalt, 2007, 21(6): 11-15. (in Chinese)
- [19] 丁庆军, 刘新权, 沈 凡, 等. ATH 沥青阻燃体系试验及机理分析[J]. 中国公路学报, 2008, 21(5): 10-14.
DING Qing-jun, LIU Xin-quan, SHEN Fan, et al. Test and mechanism analysis of ATH asphalt flame-retarding system[J]. China Journal of Highway and Transport, 2008, 21(5): 10-14. (in Chinese)
- [20] 李 群, 陈继禹, 梅劲松, 等. 沥青燃烧机理的热分析试验[C]//中国公路学会. 第三届华东公路发展研讨会论文集: 材料与机具篇. 北京: 中国公路学会, 2008: 383-384.
LI Qun, CHEN Ji-yu, MEI Jin-song, et al. Thermal analysis test of asphalt burning mechanism[C]//China Highway Society. Collection of the 3th China-east Highway Development Conference: Material and Mechanical Tools. Beijing: China Highway Society, 2008: 383-384. (in Chinese)
- [21] 赵 华, 李会鹏, 廖克俭. 阻燃沥青热老化过程中族组成变化研究[J]. 化学与黏合, 2011, 33(6): 39-41.
ZHAO Hua, LI Hui-peng, LIAO Ke-jian. Study on the changes in group composition of flame retardant asphalt during aging process[J]. Chemistry and Adhesion, 2011, 33(6): 39-41. (in Chinese)
- [22] 龚景松, 傅维镛. 沥青燃料的热解特性研究[J]. 冶金能源, 2002, 21(4): 31.
GONG Jing-song, FU We-biao. A study on the pyrolysis of asphalt[J]. Metallurgy Energy, 2002, 21(4): 31. (in Chinese)
- [23] 王建祺. 无卤阻燃聚合物基础与应用[M]. 北京: 科学出版社, 2005.
- WANG Jian-qi. Foundation and application of halogen free flame-resistant polymer[M]. Beijing: Science Press, 2005. (in Chinese)
- [24] 张 萍, 何唯平. 隧道沥青路面阻燃新技术研究[C]//中国公路学会. 第七届全国路面材料及新技术研讨会论文集. 北京: 中国公路学会, 2006: 110-114.
ZHANG Ping, HE Wei-ping. Study of new flame-resistant technology on tunnel bituminous pavement [C]//China Highway Society. Collection of the 7th National pavement Materials and New Technology Conference. Beijing: China Highway Society, 2006: 110-114. (in Chinese)
- [25] 张厚记. 阻燃沥青路面研究新思路[C]//中国公路学会. 第三届全国公路科技创新高层论坛论文集: 下册. 北京: 中国公路学会, 2006: 648-652.
ZHANG Hou-ji. New research way of flame-resistant bituminous pavement [C]//China Highway Society. Collection of the 3th National Highway High-level Forum on Science and Technology Innovation: 2nd Vol. Beijing: China Highway Society, 2006: 648-652. (in Chinese)
- [26] 陈辉强, 郝培文. 硅烷偶联剂表面改性沥青阻燃剂[J]. 土木建筑与环境工程, 2009, 31(3): 136-141.
CHEN Hui-qiang, HAO Pei-wen. Surface modification of fire-retardant asphalt with silane coupling agent[J]. Journal of Civil Architectural & Environmental Engineering, 2009, 31(3): 136-141. (in Chinese)
- [27] 姜 敏, 李 波, 王 强. 新型高效沥青阻燃剂的制备[J]. 中国建材科技, 2011, 19(4): 38-41.
JIANG Min, LI Bo, WANG Qiang. Preparation of new and efficient flame-retardant asphalt[J]. China Building Materials Science and Technology, 2011, 19(4): 38-41. (in Chinese)
- [28] 杨 群, 郭忠印, 蔺习雄. 隧道路面阻燃多孔沥青混凝土性能研究[J]. 同济大学学报: 自然科学版, 2005, 33(3): 317-320.
YANG Qun, GUO Zhong-yin, LIN Xi-xiong. Research on fire-retarded open-graded friction course used in road tunnel[J]. Journal of Tongji University: Natural Science, 2005, 33(3): 317-320. (in Chinese)
- [29] 丁庆军, 沈 凡, 黄绍龙. 基于氢氧化铝阻燃体系的开级配沥青磨耗层防火面层研究[J]. 中南大学学报: 自然科学版, 2007, 40(4): 932-939.
DING Qing-jun, SHEN Fan, HUANG Shao-long. Flameproof road surface of open-graded asphalt friction course based on ATH flame-retarding system [J]. Journal of Central South University: Natural Science, 2007, 40(4): 932-939. (in Chinese)
- [30] 陈荣芬, 吕海燕. 温拌及阻燃沥青混合料技术在大长

- 隧道沥青路面施工中的应用[J]. 江西建材, 2009, 16(1): 37-39.
- CHEN Rong-fen, LU Hai-yan. Application of warm mix and flame-resistant asphalt mixing technology on large-long tunnel[J]. Jiangxi Building Materials, 2009, 16(1): 37-39. (in Chinese)
- [31] 中国阻燃学会. 十溴二苯醚与欧盟《关于电子电器设备中禁止使用某些有害物质指令》ROHS的关系[R]. 北京: 中国阻燃学会, 2005.
- China Fire-Retardant Society. Relationship of dbdpo and rohs(the restriction of hazardous substance in electrical and electronic equipment directive 2002/95/EC) [R]. Beijing: China Fire-Retardant Society, 2005. (in Chinese)
- [32] Ayad A, Bouet J, Fauvar Q J F. Comparative study of protonic conducting polymers incorporated in the oxygen electrode of the PEMFC[J]. Journal of Power Sources, 2005, 149: 66-68.
- [33] 叶春生, 陈连喜, 白向鸽, 等. 阻燃型含硅环氧树脂的研究进展[J]. 山西化工, 2009, 29(3): 33-37.
- YE Chun-sheng, CHEN Lian-xi, BAI Xiang-ge, et al. Recent developments of epoxy resin systems containing silicon[J]. Shanxi Chemical Industry, 2009, 29(3): 33-37. (in Chinese)
- [34] Underwriters laboratories Inc. UL94. Tests for flammability of plastic materials for parts in devices and appliances [R]. Chicago: Underwriters laboratories Inc, June 24, 2010.
- [35] GB/T 2408—2008, 塑料燃烧性能试验方法—水平法和垂直法[S].
- GB/T 2408—2008, Plastics-determination of burning characteristics-horizontal and vertical test [S]. (in Chinese)
- [36] GB/T 2406. 1—2008, 塑料燃烧性能试验方法—氧指数法[S].
- GB/T 2406. 1—2008, Plastics-determination of burning behaviour by oxygen index—part 1: guidance [S]. (in Chinese)
- [37] GB/T 10707—2008, 橡胶燃烧性能的测定[S].
- GB/T 10707—2008, Rubber-determination of the burning[S]. (in Chinese)
- [38] 余剑英, 罗小锋, 吴少鹏, 等. 阻燃 SBS 改性沥青的制备及性能研究[J]. 中国公路学报, 2007, 20(2): 35-40.
- 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): 35-40. (in Chinese)
- [39] 蔡丽丽, 徐世国, 何唯平. 一种沥青阻燃性能的测试方法: 中国, ZL200810067148[P]. 2009-11-18.
- CAI Li-li, XU Shi-guo, HE Wei-ping. A testing method of flame-retardant properties for asphalt: China, ZL200810067148[P]. 2009-11-18. (in Chinese)
- [40] 樊军, 杨群, 陈以清. 沥青氧指数测试方法[J]. 解放军理工大学学报, 2004, 5(6): 30-32.
- FAN Jun, YANG Qun, CHEN Yi-qing. Test method investigation of asphalt oxygen-index[J]. Journal of PLA University of Science and Technology, 2004, 5(6): 30-32. (in Chinese)
- [41] 杨群, 李望瑞. 沥青阻燃性能的评价方法与性能研究[J]. 建筑材料学报, 2008, 11(4): 431-434.
- YANG Qun, LI Wang-rui. Limit oxygen index evaluation method and performance of fire-retardant asphalt [J]. Journal of Building Materials, 2008, 11(4): 431-434. (in Chinese)
- [42] 徐晓楠. 新一代评估方法—锥形量热仪(CONE)法在材料阻燃研究中的应用[J]. 中国安全科学学报, 2003, 13(1): 19-22.
- XU Xiao-nan. Application of the new evaluation method in the research of flame-retardant[J]. China Safety Science Journal, 2003, 13(1): 19-22. (in Chinese)
- [43] GB/T 16172—2007, 建筑材料热释放速率试验方法[S].
- GB/T 16172—2007, Test method for heat release rate of building materials[S]. (in Chinese)
- [44] 王勇, 魏兆春, 黄鑫, 等. 阻燃 PVC 性能的锥形量热仪 CONE 研究[J]. 云南大学学报: 自然科学版, 2005, 27(3A): 367-371.
- WANG Yong, WEI Zhao-chun, HUANG Xin, et al. Study on the impact of the type of insulation on overall cable fire-retardancy by cone calorimeter[J]. Journal of Yunnan University: Natural Science, 2005, 27(3A): 367-371. (in Chinese)