

DOI:10.16799/j.cnki.csdqyfh.2023.05.053

# 表面改性纳米阻燃沥青最佳掺量及其性能表征

成元海

(甘肃公航旅石墨烯科技发展有限公司, 甘肃 兰州 700030)

**摘要:**为提高阻燃沥青的存储稳定性及降低其对性能的影响至最小化,选择纳米阻燃材料并对其进行表面处理制备了新型纳米阻燃沥青。通过沥青基本性能(针入度、软化点、延度)及沥青氧指数试验确定了阻燃沥青的最佳掺量7%;随后借用扫描电镜及热分析试验仪器对阻燃剂的阻燃机理及改性特征进行表征。电镜结果表明,对非表面改性阻燃材料与表面改性阻燃沥青的微观结构对比发现经过表面改性的阻燃剂具有更佳的分散特性。而基于SBS改性沥青及其阻燃沥青的热重分析可知,添加阻燃剂可提高SBS改性沥青的热稳定性,添加阻燃剂后的改性沥青成碳量增加,主要是因为阻燃剂有助于沥青燃烧过程中形成致密炭层,阻碍氧气输入及外界能量的进入,隔断气体挥发物的逸出,实现阻燃及抑烟的效果。

**关键词:**道路工程;阻燃剂;阻燃沥青;最佳掺量;微观结构;热重分析

**中图分类号:** U414.1

**文献标志码:** B

**文章编号:** 1009-7716(2023)05-0207-05

## 0 引言

沥青路面由于抗滑性能好,舒适降噪等优点已逐步取代水泥路面,其在隧道路面中的运用亦不例外。然而,沥青亦具有有机高分子材料的特性,其中之一的特性即为可燃性,易燃气体如氢、甲烷、苯等将在其燃烧过程中散发,将有助隧道沥青路面的火势,增长隧道路面的火灾严重程度,造成更为严重的伤亡事故<sup>[1-4]</sup>。近年来,隧道沥青路面火灾的报道造成的事故虽报道少但其发生后的严重程度远超普通沥青路面<sup>[5-6]</sup>。为此,需要对隧道沥青路面进行特殊处理,提高沥青材料的着火点或减少其燃烧过程中的烟雾排放,降低隧道沥青路面的安全隐患。

目前,常用的沥青阻燃剂按照化学类型和阻燃机理可分为化学阻燃剂、膨胀型阻燃剂、镁、铝的氢氧化物等无机填料型阻燃剂、消烟剂、纳米阻燃剂等,其阻燃机理基本涵盖吸热作用、覆盖作用、抑制链反应、不燃气体窒息作用<sup>[7-12]</sup>。其中氢氧化镁、氢氧化铝等物质运用于隧道路面已在实际工程运用中广泛报道,该类材料阻燃原理为受热时吸收大量的热分解出结合水,控制材料温度于热分解温度和着火点以下。此外,抑制燃烧的作用可降低燃烧过程中烟雾的产生<sup>[8,11-12]</sup>。然而,亦有报道表明,该种材料在沥青阻燃时用量大,易对沥青混合料的低温抗裂及抗

水损伤性能造成严重影响,而且其阻燃成本过高,难以全面推广<sup>[3,13]</sup>。因此,需要对此种改性技术进行改进。与此同时,近年来纳米技术的发展丰富了纳米阻燃体系,相较于传统阻燃剂,比表面积极大的纳米阻燃体系可在极少量材料的情况下达到显著降低材料可燃性的效果,而且纳米效应可提高材料的强度及韧性,代表之一即为近年来较为成熟的纳米氢氧化铝阻燃技术。但该类材料运用后对于沥青与阻燃材料间的相互作用影响甚微,近年来,为提高阻燃剂粒子的表面活性,改善阻燃剂与基体的相容性,对阻燃剂进行表面改性越来越受到研究人员的关注<sup>[11-13]</sup>。目前国内外对阻燃剂进行表面处理的改性剂主要有偶联剂、表面活性剂和有机高分子等,其中,偶联剂是最有效的处理方法,已广泛应用于塑料、橡胶、涂料、粘结剂等方面<sup>[14,15]</sup>。大量研究表明<sup>[16-17]</sup>,偶联剂通过与阻燃剂的化学作用可以降低阻燃剂的表面极性,增强阻燃剂的亲油性,改善无机粉体与有机体系的相容性。鉴于此,研究拟采用表面改性剂对纳米氢氧化镁、氢氧化铝的混合物进行表面改性,并基于基本性能对SBS改性沥青进行阻燃设计,随后采用SEM电镜对确定配方下阻燃沥青微观结构进行分析,与此同时,通过TGA热重分析仪对确定配方下的阻燃沥青进行热分析。

## 1 原材料及制备工艺

### 1.1 原材料

表1展示了研究中所用的SBS改性沥青基本性

收稿日期:2022-06-19

作者简介:成元海(1974—),男,工学学士,高级工程师,研究方向:设备机械及沥青材料。

质。复合阻燃剂由纳米氢氧化镁及氢氧化铝按照 1 : 2 比例混合而成,生产厂家为阿拉丁,表面改性剂则采用 KH550 硅烷偶联剂,生产厂家为广州泰瑞公司。图 1 为试验原材料图示。

表 1 SBS 改性沥青试验结果一览表

项目	结果	技术要求
针入度(25℃,100 g,5 s)/0.1 mm	63.1	60~80
针入度指数 PI	0.8	≥-0.4
软化点 TR&B/℃	86.0	≥75
135℃ 黏度/(Pa·s)	1.92	1.8~3.0
弹性恢复率(25℃)/%	97	≥85
离析软化点差/℃	1.5	≤2.5
低温延度(5℃,5 cm/min)/cm	37	≥35
RTFOT 后残留物		
质量变化/%	-0.015	±1.0
残留针入度比 25℃,不小于/%	80	65
低温*残留延度 5℃,不小于/cm	22	20



图 1 试验原材料图示

## 1.2 制备工艺

### 1.2.1 表面处理工艺

根据已有的文献资料得知,偶联剂的用量按纳米氢氧化铝量的 0.9%<sup>[8]</sup>,表面处理复合纳米材料工艺如下:

- (1)配置 20%的硅烷偶联剂-80%乙醇混合溶液;
- (2)用真空干燥箱在高温情况下干燥纳米氢氧化铝;
- (3)将干燥后的纳米氢氧化铝用硅烷偶联剂-乙醇混合溶液处理;
- (4)最后于真空干燥箱中高温烘干,并冷却至室温。

处理之后的产物命名为 ZR-Si 阻燃剂。

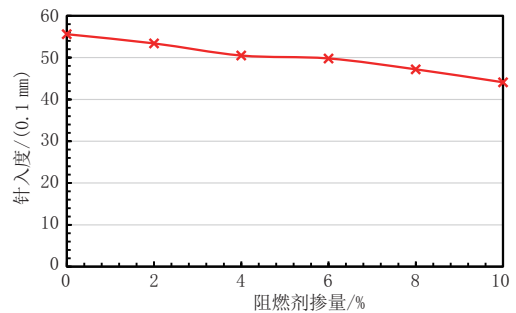
### 1.2.2 阻燃沥青制备工艺

为使得沥青阻燃剂有效分散于沥青中,研究中利用高速剪切机进行阻燃沥青的剪切乳化。事先在 110℃ 下对 SBS 改性沥青进行脱水处理,半小时后升温至 170℃,随后加入阻燃剂剪切 2~3 min。

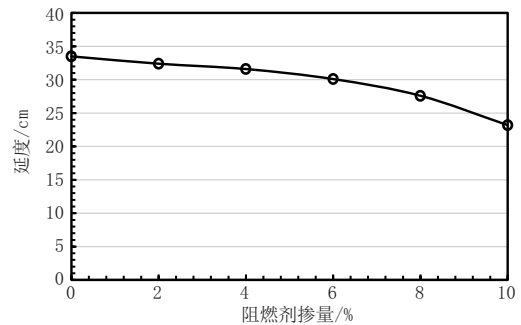
## 2 阻燃沥青配方确定

### 2.1 阻燃剂对沥青三大指标的影响

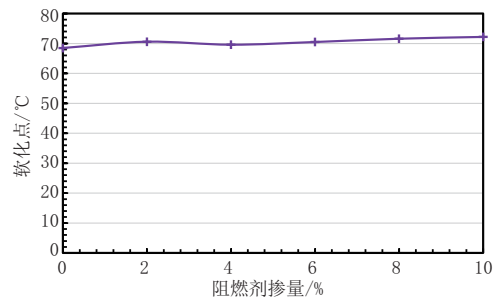
研究为评价粉末状阻燃剂对沥青的基本性能的影响,研究了不同用量(2%、4%、6%、8%、10%)阻燃剂 ZR-Si 对 SBS 改性沥青针入度、软化点及延度的影响,试验结果如图 2 所示。



(a) 25℃ 针入度



(b) 5℃ 延度



(c) 软化点

图 2 沥青基本性能随阻燃剂掺量的变化情况图示

从图 2 展示的沥青基本性能随掺量变化曲线可知:

(1)阻燃剂的掺入对沥青的基本性能有一定的影响,而且影响随着掺量的不断增加而显著,但各指标之间具有差异。相对针入度及软化点,沥青低温延度随着阻燃剂掺量的变化最为敏感,而针入度和软化点变化平缓。

(2)针入度的变化曲线表明,相对于改性沥青,阻燃剂的加入降低了阻燃沥青的针入度,且这种下降趋势随着沥青阻燃剂用量的增大而略有增大,这与纳米氢氧化铝为无机物,其硬度较大有关。

(3)软化点的变化曲线表明,阻燃剂的掺量增加几乎未对沥青的软化点产生差异,说明纳米氢氧化铝对沥青高温性能基本不存在影响。

(4)低温延度的变化曲线表明,阻燃沥青的延度随着掺量的增加降低更为明显,这种降低程度随着沥青阻燃剂用量增加呈现加剧的趋势,当掺量超过6%后,对延度的下降明显加快,这可能是因为阻燃剂于沥青之间为简单共混,当沥青阻燃剂的用量比较大时,少量的沥青阻燃剂分散不均,形成应力集中点所致,故而阻燃剂掺量加大后的影响会更加明显。

## 2.2 阻燃剂掺量对阻燃特性影响

由于公路行业中关于阻燃沥青的规范尚未正式出版,研究中针对文献调研结果,采用目前较为流行的极限氧指数法对阻燃沥青进行燃烧性能测试,采用了YG-813型氧指数试验仪进行测试,如图3所示,试验结果如图4所示。



图3 YG-813型氧指数试验仪图示

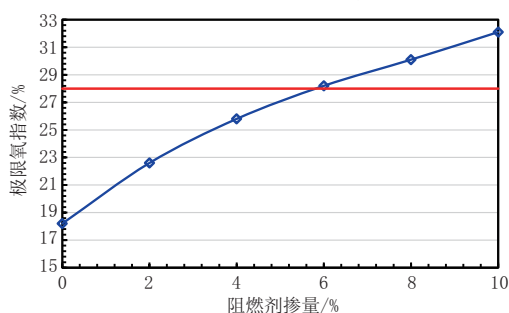


图4 沥青极限氧指数随阻燃剂掺量的变化曲线图(单位:%)

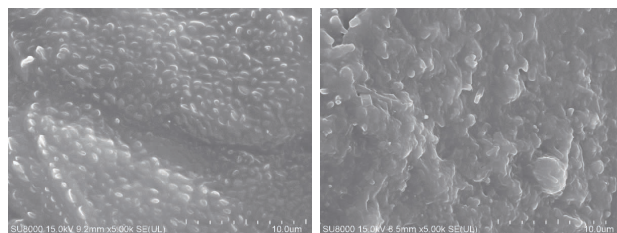
从图4可以看出,阻燃沥青的极限氧指数随着ZR-Si阻燃剂用量的增加呈现稳步上升的变化趋势。按照现阶段难燃2级的标准(极限氧指数 $\leq 27\%$ ),要求ZR-Si的用量 $\geq 6\%$ ,即6%为ZR-Si产生阻燃效应的用量下限。

根据沥青的基本性能——三大指标试验结果可知,阻燃沥青的基本性能随着阻燃剂的用量产生变化,但各指标的影响程度不同,其中阻燃沥青低温延度的最为明显,尤其是在掺量超过6%后,对延度的

下降明显加快,这可能是因为阻燃剂于沥青之间为简单共混,当沥青阻燃剂的用量比较大时,沥青阻燃剂分散不均,在沥青胶体中形成了部分应力集中点,故而阻燃剂掺量加大后的影响会更加明显。而对针入度和软化点的影响较小。但是其对针入度及软化点的影响基本可忽略。结合阻燃沥青的阻燃效果评价可知,复合阻燃剂用量不得低于6%,推荐复合阻燃剂的大致用量范围均为:6%~8%,研究推荐掺量为7%,如使用地区对低温性能要求较高,则建议增加低温弯曲流变试验验证其低温等级,以同时满足低温等级及阻燃要求的掺量进行最佳掺量选择,若无法满足要求,则推荐使用低温性能更为优良的SBR改性沥青。

## 3 阻燃SBS改性沥青微观结构表征

基于确定的阻燃沥青配方,采用进口的场发射扫描电镜对阻燃沥青进行微观结构观察,图5(a)、(b)分别为表面改性及非表面改性的阻燃沥青微观形貌图。根据图5可知,表面改性后的纳米阻燃剂制备的阻燃沥青表面具有有序的改性剂排列,表明此时阻燃剂分散较为均匀;而非改性的纳米阻燃剂则表面混杂,存在些许的结团现象。分析其原因,针对阻燃剂进行表面改性,可以降低其与沥青之间的界面张力,提高其与沥青之间的相容性,这也可能是基于表面改性后的纳米阻燃沥青对其性能影响相对较小的重要原因。由此可知,针对阻燃剂进行表面改性是非常有必要的,其可提高阻燃沥青的稳定性,利于阻燃剂均匀分散于沥青中。



(a)表面改性

(b)未经表面改性

图5 阻燃剂对沥青微观结构的改变图示

## 4 阻燃SBS改性沥青的热重分析

研究利用Perkin-ElmerQ50型TGA分析仪进行阻燃沥青的热重分析,试验条件为氮气氛围,以 $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率在 $20\sim 800\text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围内进行热重分析。已有文献表明,不同种沥青在燃烧时会发生一定的炭化作用,改变燃烧过程中的残炭总量,而燃烧中残炭的形成会覆盖于沥青表面,阻碍氧气的

进入,阻止燃烧。由此可见,阻燃沥青在燃烧过程中的残炭量是一个有效表征阻燃效果的评价指标。研究中针对改性沥青、ZR-Si 阻燃沥青两种沥青的热重分析实验,分析对比二者的 TGA 曲线、DTG 曲线以及 DSC 曲线,分别见图 6~ 图 8 所示,分析数据如表 2 所列。

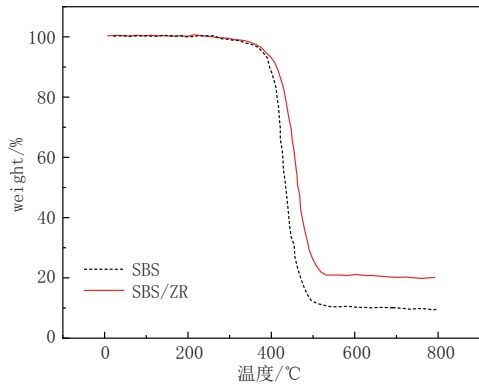


图 6 SBS 改性沥青及其阻燃沥青的 TGA 曲线图(单位:%)

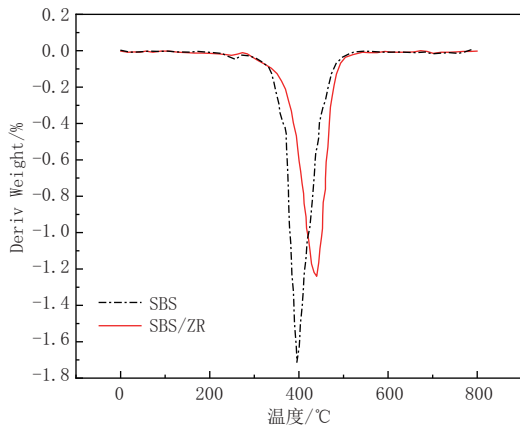


图 7 SBS 改性沥青及其阻燃沥青的 DTG 曲线图(单位:%)

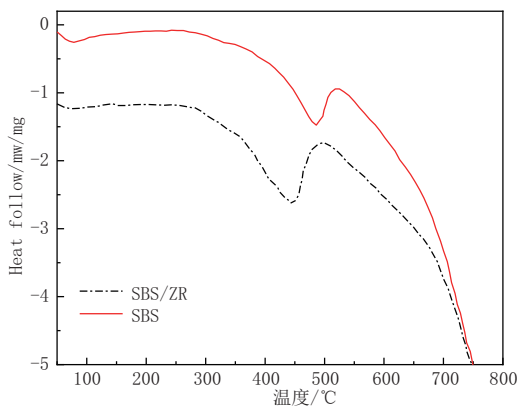


图 8 SBS 改性沥青及其阻燃沥青的 DSC 曲线图

从 SBS 改性沥青及其阻燃沥青的试验结果,分析如下:

(1)SBS 改性沥青及其阻燃沥青的起始分解温度( $T_{onset}$ )分别为 405.5℃和 408.7℃,而他们的最高分解温度  $T_p$  分别为 445.6℃和 485.7℃,两者均获得了提高,特别是最高分解温度增长超过 40℃。

表 2 SBS 及其阻燃沥青热分析数据表

样品种类	$T_{onset}/^{\circ}\text{C}$	$T_p/^{\circ}\text{C}$	$T_f/^{\circ}\text{C}$	各种分解温度下的残留物 1%			
				450℃	550℃	650℃	750℃
SBS 改性沥青	405.5	445.6	545.6	50.89	10.91	10.06	7.54
阻燃沥青	408.7	485.7	585.6	76.61	21.32	21.36	20.91

注: $T_{onset}$  为分解率达到 5.0wt% 的温度; $T_p$  为 DTG 曲线中的峰温; $T_f$  为分解完毕的温度。

(2)比较 550℃以后的两种改性沥青的残炭量可知,阻燃沥青在整个燃烧过程中的残炭量均高于改性沥青,这一现象表明纳米阻燃剂 ZR-Si 在燃烧过程中可加速成炭作用,改性沥青的成炭从 10.91% 在增加阻燃剂后提高至 20% 以上,从而达到了阻燃的目的。

## 5 结 语

(1)根据沥青的基本性能——三大指标试验结果可知,沥青阻燃剂的用量对阻燃沥青的三大指标都有一定的影响,但各指标的影响程度不同,其中沥青阻燃剂的用量对阻燃沥青低温延度的影响比较明显。结合阻燃沥青的阻燃效果评价可知,复合阻燃剂用量不得低于 6%,推荐复合阻燃剂的大致用量范围均为:6%~8%,推荐掺量为 7%。

(2)基于确定的阻燃沥青配方,采用扫描电镜对表面处理及非表面处理的阻燃沥青进行微观结构观察结果可知,对阻燃剂进行表面改性,可以降低其与沥青之间的界面张力,提高其与沥青之间的相容性,利于阻燃剂分散于沥青中,可提高阻燃沥青的热存储稳定性。此外,其也可能是基于表面改性后的纳米阻燃沥青对其性能影响相对较小的重要原因。

(3)基于 SBS 改性沥青及其阻燃沥青的热重分析可知,SBS 改性沥青掺入 ZR-Si 纳米阻燃剂后热稳定性得到提高,其最高热分解温度较 SBS 改性沥青明显上升;基于成炭量的分析可知,ZR-Si 纳米阻燃改性沥青燃烧中阻燃剂有助于致密炭层的形成,阻碍氧气及气体挥发物与外界的沟通,减轻燃烧,减少燃烧损伤度及烟气排放。

### 参考文献:

- [1] 杨彦海,南雪峰,陈晓雪.环保型阻燃沥青性能分析与评价[J].公路,2012(3):182-186.
- [2] Ranes F H A . Studies on traffic accidents in Norwegian road tunnels [J].Tunnelling and Underground Space Technology,2000.
- [3] 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.
- [4] 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

