

# SBS 对克拉玛依基质沥青改性应用评价

张 健 胡炳星 (新疆佳宇恒能源科技有限公司, 新疆 克拉玛依 834032)

**摘要:** 本文研究了 PE 公司 SBS T6302 应用于克拉玛依基质沥青的改性情况, 结果表明, 通过调整产品分子量 SBS T6302 能够较好的应用于克拉玛依沥青。

**关键词:** SBS T6302; 改性; 克拉玛依基质沥青

## 1 前言

世界 SBS (热塑性丁苯橡胶) 产品工业化生产始于 20 世纪 60 年代。

1963 年美国 Philips 石油公司首次用偶联法生产出线型 SBS 共聚物, 商品名 Solprene。

1965 年美国 Shell 公司采用负离子聚合技术以三步顺序加料法开发出同类产品并实现工业化生产, 商品名 Kraton D。

1967 年荷兰 Philips 公司开发出星型 (或称放射型) SBS 产品, 1972 年美国 Shell 公司又开发出 SBS 的加氢产品 (SEBS)。

1980 年, Firestone 公司推出商品名为 Streon 的 SBS 产品, 该产品的苯乙烯结合量为 43%, 产品有较高的熔融指数, 主要用于塑料改性和热熔粘合剂。随后, 日本的旭化成公司、意大利的 Anic 公司、比利时的 Petrochim 公司等也相继开发出 SBS 产品<sup>[1]</sup>。

SBS 是热塑性橡胶的一种, 它是苯乙烯和聚丁二烯组成的双嵌段共聚物。在 SBS 的嵌段物中, 聚苯乙烯和聚丁二烯聚集在一起, 形成许多约束成分的物理交联区域, 因其中嵌段是柔软的聚丁二烯链段, 这就形成了网状结构。在道路沥青改性方面具有广泛应用<sup>[2]</sup>。

本文针对 SBS T6302 产品, 结合实验室研究, 使用中石油克拉玛依基质沥青进行了改性应用评价。

## 2 实验材料与研究方法

### 2.1 原料

表 1 原料

序号	原料名称	原料来源
1	SBS T6302	PE 公司工业化产品, 市售
2	克拉玛依基质沥青	克拉玛依石化公司研究院提供
3	SBS T6302B	独山子工业化产品
4	SBS T161B	独山子工业化产品
5	SBS T6302	PE 公司工业化产品, 市售
6	SBS T166	PE 公司工业化产品, 市售
7	SBS SBS T6302B	岳阳石化公司工业化产品, 市售
8	SBS YH188	岳阳石化公司工业化产品, 市售

### 2.2 分析与测试

①微观结构: 美国 PE 公司 FT-IR2000 型傅立叶红外光谱仪;

②分子量及分子量分布: 美国 Waters 公司 1525 型高效液相色谱仪。

其余测试根据国家标准或行业标准进行。

表 2 试验方法

序号	项目	分析方法
1	苯乙烯含量	Q/SY DS 04 107-2010
2	结构含量	DSZSH/YJ-642
3	分子量	ISO 11344-2004
4	灰分	GB/T 4498-1997
5	挥发份	Q/SY DS 0523
6	MFR	GB/T 3682-2000
7	拉伸强度	GB/T 528-2009
8	300% 定伸应力	GB/T 528-2009
9	硬度	GB/T 531-1999

### 2.3 SBS 性能测试

#### 2.3.1 力学性能比较

从表 3 数据可以看出 SBS T6302B 与 T6302 的 MFR、力学性能有一定的差别。

表 3 SBS 产品主要力学性能比较

序号	分析项目	SBS T6302B	YH188	T166	T6302	试验方法
1	硬度 / 邵尔 A	93	70~80*	75	77	GB/T531-1999
2	MFR/g (10min) <sup>-1</sup>	1.3	5~8*	7.2	0.05	GB/T3682-2000
3	拉伸 / 断裂强度 / MPa	25.7	13~15*	25.2	21.7	GB/T528-2009
4	300% 定伸强度 / MPa	3.7	/	/	2.5	GB/T528-2009
5	100% 定伸强度 / MPa	3.2	/	/	/	GB/T528-2009
6	扯断伸长率, %	731	670~710*	865	734	GB/T528-2009
7	充油率, %	0	0	0	0	试验方法

注: 文中带 \* 数据为文献值, 以供参考

#### 2.3.2 SBS 样品 GPC 表征分析

典型 SBS 试验样品 GPC 谱图见图 1~ 图 4。

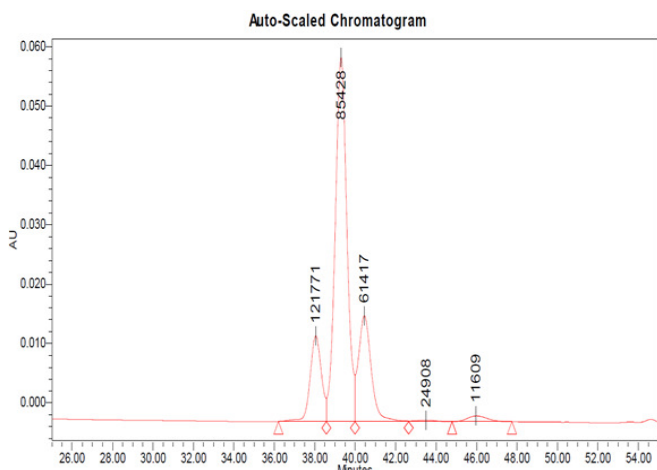


图 1 批次 1 GPC 谱图

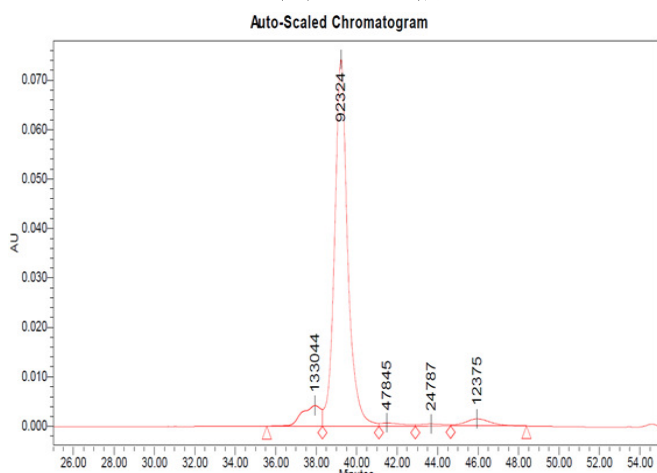


图 2 批次 2 GPC 谱图

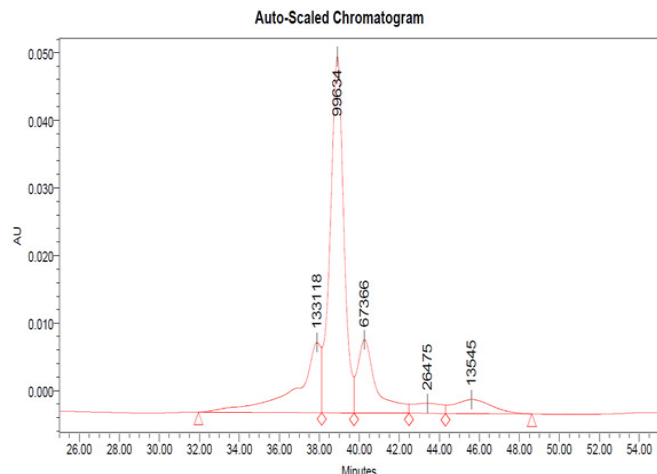


图 3 批次 3 GPC 谱图

### 2.3.3 4 批次样品性能对比

通过对 4 个批次批次的分析, 发现其主要性能均达到了技术考核指标要求, 见表 4。说明胶粘剂用 SBS 线型专用料技术指标是可行的。

表 4 批次 4 主要理化性能与技术指标对比

	分析项目	技术指标	批次 4	试验方法
1	苯乙烯, wt%	36~38	36.6	DSZSH/YJ-642

2	MW, $d*10^4$	7~9	8.7	GPC 法
3	SB 含量, wt%	$\geq 13$	6.7	MA 02225
4	MFR, g/10min	$\leq 1.0$	1.9	GB/T3682-2000
5	300% 定伸应力 /MPa	$\leq 3.0$	4.5	GB/T528-92
6	拉伸强度 /MPa	$\leq 22.0$	31.9	GB/T528-2009
7	扯断伸长率, %	$\leq 700$	710	GB/T528-92

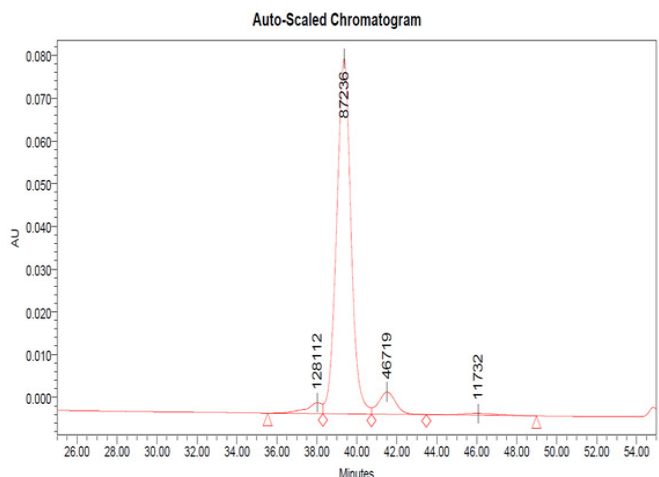


图 4 批次 4 GPC 谱图

## 3 实验部分

### 3.1 改性沥青试验

将 SBS 加入到克拉玛依基质沥青中进行改性试验。试验结果见表 5。

表 5 SBS 改性试验结果

项目		样品 1	样品 2	样品 3
反应后性质分析	针入度 25°C, 0.1mm	72	70	71
	软化点 /°C	61.1	60.1	57.5
	延度 5°C /cm	63	62	61
	弹性恢复 25°C, %	73	72	74
陈化后性质分析	针入度 25°C, 0.1mm	69	68	70
	软化点 /°C	63.2	59.7	59.2
	延度 5°C /cm	52	54	52
弹性恢复 25°C, %		71	72	72
陈化后样品外观				

由表 3 数据, 不同批次 T6302 产品测试出的改性数据基本一致, 说明 SBS T6302 性能稳定。

### 3.2 SBS 改性剂分析

对不同 SBS 进行微观结构分析。微观结构分析数据见表 6。

表 6 SBS 微观结构分析

项目	样品 1	样品 2	样品 3
苯乙烯含量, %	28.5	29.5	30.6
苯乙烯自聚物 $M_p, \times 10^4$	1.15	1.13	1.13
苯乙烯自聚物含量, %	0.79	0.60	0.30
SB 段聚合物 $M_p, \times 10^4$	5.85	5.75	5.49
SB 段聚合物含量, %	11.85	12.83	17.25
SBS 聚合物 $M_p, \times 10^4$	10.91	10.70	10.43
SBS 聚合物含量, %	80.79	80.18	71.16

大分子峰 Mp, $\times 10^4$	16.28	15.97	15.90
大分子峰含量, %	6.57	6.39	11.29
偶合度	1.86	1.86	1.90
偶联效率, % (mol/mol)	87.21	86.21	80.49
聚合物 Mn, $\times 10^4$	9.41	9.31	8.89
聚合物 Mw, $\times 10^4$	10.81	10.53	10.39
聚合物分子量分布	1.15	1.13	1.17

从以上数据可以看出,不同SBS改性剂的苯乙烯含量存在差异,但结合表5的数据,认为针对克拉玛依基质沥青,SBS苯乙烯含量对改性沥青性能没用明显影响。

### 3.3 SBS 微观结构及改性沥青试验分析

根据前期测试数据及改性沥青试验结果,分析认为SBS聚合物分子量对克拉玛依基质沥青改性后稳定性有较大影响,选择不同分子量的SBS用于克拉玛依基质沥青改性试验,结果见表7。

表7 实验室合成SBS改性沥青试验

SBS 型号	13#	14#	15#	
苯乙烯含量, %	28.5	29.5	30.6	
苯乙烯自聚物 Mp, $\times 10^4$	未检出	未检出	未检出	
苯乙烯自聚物含量, %	—	—	—	
SB 段聚合物 Mp, $\times 10^4$	4.65	5.57	4.47	
SB 段聚合物含量, %	3.06	19.06	23.95	
SBS 聚合物 Mp, $\times 10^4$	8.95	8.73	7.95	
SBS 聚合物含量, %	93.31	79.51	74.89	
大分子峰 Mp, $\times 10^4$	16.35	15.93	11.17	
大分子峰含量, %	3.63	1.42	1.15	
偶合度	1.92	1.56	1.78	
偶联效率, % (mol/mol)	96.82	80.66	75.76	
聚合物 Mn, $\times 10^4$	8.69	7.84	6.64	
聚合物 Mw, $\times 10^4$	9.03	8.35	7.19	
聚合物分子量分布	1.04	1.07	1.08	
陈化后性质分析	针入度 25°C, 0.1mm	82	81	82
	软化点 /°C	54.2	55.0	52.8
	延度 5°C /cm	66	70	70
	弹性恢复 25°C, %	65	65	60
	离析 /°C	0.2	1.3	1.1

从表7数据,SBS分子量影响软化点,但离析指标合格,能够满足克拉玛依基质沥青的改性要求。认为适用于克拉玛依基质沥青的SBS改性剂分子量在7万~9万为佳。

### 3.4 工业化小分子量 T6302 验证试验

收集到分子量在8.8万(12030)、9.4万(12031)的工业化T6302产品,根据前期改性沥青的试验结果分析,对小分子量T6302及分子量为6万的SBS改性剂进行了沥青改性应用试验,结果见表8。

由表8数据,工业化小分子量T6302虽然分子量有所降低,但是在反应时间为3h的条件下是无法满足离析要求的,而且改性后软化点较低也说明了SBS

改性剂与沥青的相容性不好。

表8 工业化小分子量SBS改性试验改性数据对比表

项目	样品5	样品6	样品7	样品8	指标	
SBS	SBS分子量, w	8.8	9.4	5.9	8.8	
	SBS苯乙烯含量	29.7	29.9	31.8	29.7	
原料配比	SBS改性剂加入量, %	—	5			
	相容剂加入量	12	12			
	氧化沥青	83 (针: 53, 软: 55.6)				
改性工艺	反应温度 /°C	236±2	236±2	236±2	236±2	
	反应时间 /h	3	3	3	4	
反应后性质分析	针入度 25°C, 0.1mm	76	76	74	74	
	软化点, °C	59.1	61.3	57.1	68.9	
	延度 5°C /cm	56	62	58	46	
	弹性恢复 25°C, %	86	85	84	88	
陈化后性质分析	针入度 25°C, 0.1mm	69	69	68	74	60-80
	软化点 /°C	62.8	61	60.3	69.4	> 55
	延度 5°C /cm	62	63	55	53	> 30
	弹性恢复 25°C, %	86	84	84	79	> 65
	动力粘度 (135°C) /pa.s	—	—	1.852	3.798	
	离析 /°C	—	—	7.4 72.4/65.0	2.3 69.7/67.4	< 2.5
陈化样外观	上均有略厚离析胶层		表面略麻	表面光		
老化后性质	针入度 25°C, 0.1mm	—	—	62	59	> 60
	延度 5°C /cm	—	—	30	25	> 20

以上的应用结果也说明了克拉玛依基质沥青的特殊性,验证了前期的分析判断,若要将SBS T6302应用于克拉玛依基质沥青改性,降低产品分子量十分必要。

## 4 结论

降低产品分子量可以解决离析指标不合格的问题,降低产品平均分子量至9万左右,产品中SBS部分分子量应控制在8.5万左右,含量控制在90%左右,T6302产品可以满足克拉玛依基质沥青改性要求。

### 参考文献:

- [1] 李林萍, 秦拥军, SBS改性沥青在新疆地区道路的应用研究[J]. 路基工程, 2010(4):12-14.

### 作者简介:

张健(1970-), 男, 大学本科, 高级工程师, 从事合成橡胶合成与性能评价工作。