



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109370243 A

(43)申请公布日 2019.02.22

(21)申请号 201811356280.4

(22)申请日 2018.11.14

(71)申请人 山东建筑大学

地址 250101 山东省济南市临港开发区凤鸣路

(72)发明人 王鹏 翟飞 王立志 任瑞波  
王海朋 张小瑞 耿立涛 徐强  
周艳 刘西胤 高宾

(74)专利代理机构 济南舜源专利事务所有限公  
司 37205

代理人 赵斌 苗峻

(51)Int.Cl.

C08L 95/00(2006.01)

C08L 53/02(2006.01)

C08K 3/04(2006.01)

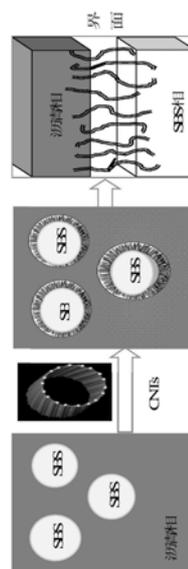
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种碳纳米管SBS复合改性剂及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及道路工程领域,提供一种碳纳米管SBS复合改性剂及其制备方法,特别是一种基于碳纳米管的SBS改性沥青界面结构增强的方法,以沥青和SBS为基质,借助特殊助剂,在不损伤SBS改性效果的前提下,将碳纳米管有效的富集到SBS颗粒表面,借助跨尺度增强设计,对SBS与沥青的界面进行增强,该方法的最大优点是规避了现有技术中因碳纳米管团聚而导致沥青性能衰减的问题,从而大幅度提高复合改性沥青的路面服役温度的粘度。



1. 一种碳纳米管SBS复合改性剂,其特质在于:其主要组分的重量份组成为:SBS聚合物50-75份,碳纳米管0.2-8份,乳化剂2-7份,分散剂2-9份,引发剂0.2-0.8份。

2. 根据权利要求1所述的碳纳米管SBS复合改性剂,其特征在于:所述的SBS聚合物为线性或星型苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,苯乙烯:丁二烯嵌段比为3:7,分子量为110-162kg/mol,挥发性物质 $\leq 0.3\text{wt}\%$ ;

所述的碳纳米管为羟基化多壁或单壁碳纳米管,其外径为20-40nm,径长 $>5\mu\text{m}$ ,羟基含量2.2-5.0wt%,纯度 $>97\%$ ,堆积密度0.08-0.12g/cm<sup>3</sup>。

3. 根据权利要求1所述的碳纳米管SBS复合改性剂,其特征在于:

所述的乳化剂为双季铵盐Gemini表面活性剂与非离子表面活性剂按照质量比2:1复配的混合物;

所述的分散剂为CP5马来酸丙烯酸共聚物、PA25CL丙烯酸均聚物、CP88聚羧酸酯钠盐、HP20聚乙烯亚胺乙氧基化合物中的一种或多种复合物;

所述的引发剂为过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二异丁基咪唑啉盐酸盐中的一种。

4. 一种碳纳米管SBS复合改性剂的制备方法,其特征在于:

具体步骤如下:首先,常温条件下将SBS聚合物加入到有机溶液中,溶解1h;再在高速剪切机上,向SBS/有机溶液中缓慢加入60-80℃的热水,剪切速率15000-18000r/min;加完水后再加入乳化剂,剪切速率保持在20000r/min,剪切时间20-40min,其后通过减压蒸馏脱除有机溶液,得到SBS乳液;

其次,通过超声震荡,依次将碳纳米管、分散剂加入到50-60℃的去离子水中,超声振荡30-40min,得到碳纳米管水溶液;

最后,利用高速乳化剪切机,缓慢将碳纳米管水溶液、引发剂加入上述SBS乳液中,剪切温度50-60℃,剪切速率15000-18000r/min,剪切时间20-40min,获得SBS/碳纳米管混合液;再通过破乳、离心分离、减压蒸馏至残留溶剂少于5%即可获得SBS/碳纳米管浓缩液,借助双螺杆机进行挤出造粒,获得功能化的SBS/碳纳米管跨尺度增强体,即碳纳米管/SBS复合改性剂。

5. 根据权利要求4所述的碳纳米管SBS复合改性剂的制备方法,其特征在于:溶解SBS的有机溶剂用量为SBS重量份的2.5-3.5倍,分散SBS的介质水用量为SBS重量份的2-3倍;而分散碳纳米管的去离子水用量为碳纳米管重量份的80-95倍。

6. 根据权利要求4或5所述的碳纳米管SBS复合改性剂的制备方法,其特征在于:有机溶液为甲苯、200号溶剂油中一种。

7. 根据权利要求4所述的碳纳米管SBS复合改性剂的制备方法,其特征在于:超声震荡采用中频,超声温度控制在60-80℃。

## 一种碳纳米管SBS复合改性剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及道路工程领域,具体涉及一种碳纳米管SBS复合改性剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] SBS(苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物)改性沥青混合料以其优异的高低温性能成为主要的沥青路面铺装材料。所谓SBS改性沥青混合料是以SBS改性沥青为胶结料,在高温下与石料及填料拌和而成的混合料。所谓SBS改性沥青通常是指在直馏沥青中掺入一定比例的SBS,并在需要的情况下辅以相容剂、稳定剂等以获得性能优异的改性沥青。目前,SBS作为改性剂,在道路工程的应用可以占到SBS总产量的20%左右,而在沥青改性剂中SBS的应用占到90%以上。可见,SBS改性沥青已得到市场的认可,且需求量很大。

[0003] 现有的SBS改性沥青生产技术分为两大类:一类是在工厂进行集中化生产后再配送到施工现场,另一类是将移动式生产设备设置在施工现场进行现场生产。现场生产技术适合于偏远地区且运输距离过远的地方,集中化工厂生产的SBS改性沥青因产品质量相对稳定,改性效果较佳而成为主流的生产技术。尽管现有生产技术已非常成熟,然而经常出现SBS改性沥青出厂检测合格,到拌和站现场指标衰减的情况,而且即使到现场合格的SBS改性沥青,在现场储存罐中储存一定时间,指标衰减也非常严重。此外,传统的SBS改性沥青生产需要在180~190℃高温下6~10h方能完成,即使配送到现场,仍需高温存储。由于SBS改性沥青属于热力学不稳定体系,且SBS热稳定性较差,长期高温存储易造成离析和SBS的降解,从而导致SBS改性沥青指标严重衰减,甚至与基质沥青相当。

[0004] 多数专利对改善SBS改性沥青的性能提出了解决方案。专利CN 107189462A以多聚磷酸来提高SBS与沥青的相容性,然而其所述的SBS为星型结构,分子量15-20万;且多聚磷酸具有一定腐蚀性,需对现有改性设备进行处理,增加了生产的成本;专利CN 107652698 A提供的改善SBS热存储稳定的方法是将粉煤灰及丁苯橡胶粉与SBS共混,同时辅以2-3份硅烷偶联剂、1-2份的羧甲基纤维素钠、1-2份邻苯二甲酸二酯等物质,然而其工艺非常繁琐,需要经过溶液混合、过滤、原料粉碎、冷冻干燥等工序,不利用工业放大及应用;专利CN 107556764A提供了一种SBS改性沥青用稳定剂及其制备方法,尽管该稳定剂在改善SBS改性沥青热存储稳定性方面具有一定优势,然而其仍是硫磺类稳定剂,硫磺交联的SBS改性沥青降低了SBS本身的抗热老化能力;上述专利的主要缺点是无法兼顾工艺简单,原材料环保安全,且不损伤SBS本身的改性效果。

[0005] 新近的研究表明SBS改性沥青是一种多相共混复合材料,其微观结构由富沥青质的沥青相、富SBS的聚合物相及两相间的界面组成的。界面是SBS相与外界接触的第一道屏障,是沥青相向SBS相传质、传热及应力传递的桥梁,是确保SBS改性沥青性能稳定性的关键微观结构。然而尚没有明确的改善SBS改性沥青界面结构的方法。

[0006] 在界面增强方面,碳纳米管具有独特的效果。目前,在沥青改性领域,已有专利公布了制备碳纳米管/SBS复合改性沥青的方法。专利CN 102766339 A提供了一种CNTS-SBS改性沥青制备方法,CN 102702756 A提供了一种多壁碳纳米管和SBS复合改性沥青及其制备

方法。但这两种方法均通过剪切或者搅拌直接将碳纳米管加入到沥青中,而碳纳米管是一种一维量子材料,其比表面积非常大,直接将碳纳米管加入到粘稠的沥青中,致使碳纳米管极易团聚,团聚后的碳纳米管就相当于无机填料一样失去其增韧效果,影响改性沥青的低温抗裂性。因此,其制备的碳纳米管/SBS复合改性沥青的粘度、软化点略有增加,但其复合改性沥青的低温(5℃)延度和低温劲度模量变化均没有很大改善,对于沥青的改性效果难以达到预期。

[0007] 综上所述,如何将碳纳米管和SBS复合改性沥青更好的结合在一起,获得一种碳纳米管/SBS复合改性剂并将其用于沥青的改性成为本领域亟待解决的问题之一。

### 发明内容

[0008] 针对现有技术存在的诸多不足之处,本发明发明人提供一种碳纳米管/SBS复合改性剂及其制备方法,特别是一种基于碳纳米管的SBS改性沥青界面结构增强的方法,以沥青和SBS为基质,借助特殊助剂,在不损伤SBS改性效果的前提下,将碳纳米管有效的富集到SBS颗粒表面,借助跨尺度增强设计,对SBS与沥青的界面进行增强,该方法的最大优点是规避了现有技术中因碳纳米管团聚而导致沥青性能衰减的问题,从而大幅度提高复合改性沥青的路面服役温度的粘度。

[0009] 本发明解决的主要问题是改善SBS改性沥青性能衰减过快的问题,在不对SBS进行化学处理、不损伤其物理化学特性的前提下,借助界面理论,通过纳米尺度的形貌调整,利用碳纳米管独特的力学性能和小尺寸效应,提出基于碳纳米管的SBS改性沥青界面增强的方法,改善SBS改性沥青的热稳定性,实现存储稳定性好、高低温性能优异的改性沥青制备。本专利次要解决的问题是以碳纳米管为氧气阻隔剂,减少沥青中SBS的热降解,从而提高SBS的抗热老化能力。

[0010] 本发明的具体技术方案如下:

[0011] 一种碳纳米管/SBS复合改性剂组成及其重量分数:SBS聚合物50-75份,碳纳米管0.2-8份,乳化剂2-7份,分散剂2-9份,引发剂0.2-0.8份;同时,在复合改性剂制备过程中需要辅以水和有机溶剂对SBS和碳纳米管进行分散,其中溶解SBS的有机溶剂用量为SBS重量份的2.5-3.5倍,分散SBS的介质水用量为SBS重量份的2-3倍;而分散碳纳米管的水用量为碳纳米管重量份的80-95倍;

[0012] 其中所述的SBS聚合物为线性或星型苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物,苯乙烯:丁二烯嵌段比为3:7,分子量为110-162kg/mol,挥发性物质 $\leq 0.3\text{wt}\%$ ;

[0013] 所述的碳纳米管为羟基化多壁或单壁碳纳米管,其外径为20-40nm,径长 $>5\mu\text{m}$ ,羟基含量2.2-5.0wt%,纯度 $>97\%$ ,堆积密度0.08-0.12g/cm<sup>3</sup>;

[0014] SBS聚合物为热塑性弹性体,可改善沥青的高低温性能,是目前市场占有率最高的沥青改性剂,然而其热稳定性不足,长时间高温条件使其热老化降解,致使改性沥青的指标衰减。碳纳米管作为表/界面增强剂,借助辅助技术,从纳米尺度出发,将SBS颗粒表/界面覆盖一层具有优异力学性能的碳纳米管,从而起到加筋、增韧、阻隔氧自由基的作用;碳纳米管掺量应该合适,当碳纳米管过少时,不足以覆盖整个SBS表面,当改性剂与沥青相互作用时,少量的碳纳米管不足以起到桥接聚合物相与沥青相的作用,反而破坏了界面两侧的平衡,无法改善SBS的稳定性。反之,当碳纳米管过多时,一部分碳纳米管覆盖整个SBS表面,剩

余的碳纳米管则会自聚,并吸附在SBS表面,当复合改性剂与沥青作用时,自聚的碳纳米管成为应力集中点,破坏了体系的均匀性。因此,作为基质的SBS用量为50-75份,碳纳米管的重量分数根据SBS掺量不同,应分布在碳纳米管0.2-8份之间;

[0015] 所述制备过程中的有机溶液为甲苯、溶剂油中一种,其中甲苯为分析纯,溶剂油为不与沥青、SBS发生化学反应的200号溶剂油,是一种市购的富芳烃的低沸点有机溶剂,闭口杯闪点 $\geq 30^{\circ}\text{C}$ 、干点 $\leq 230^{\circ}\text{C}$ 。有机溶剂是SBS溶解的载体,其用量过少,SBS不能充分溶解,其用量过多,造成溶剂浪费。因为有机溶剂最后需要蒸出,其并不对体系性能造成显著影响。综合成本和工艺考虑,有机溶剂为SBS重量的2.5-3.5倍。

[0016] 所述的水有两种,60-80 $^{\circ}\text{C}$ 的热水和50-60 $^{\circ}\text{C}$ 的水,其水均为去离子水。60-80 $^{\circ}\text{C}$ 的热水是SBS乳液制备的关键分散液体,其以SBS为基质,用量为SBS重量份的2-3倍。50-60 $^{\circ}\text{C}$ 的水为分散碳纳米管的重要介质,其用量为碳纳米管的80-95倍。

[0017] 所述的乳化剂为双季铵盐Gemini表面活性剂与非离子表面活性剂按照2:1比例复配的混合物,所述的非离子表面活性剂为烷基酚聚氧乙烯醚(AE03、AE05)、烷基酚聚氧乙烯醚(TX-10、OP-10、OH-10)及烷基酚聚氧乙烯醚(乳化剂SE-10)中任意一种。其作用是在不损伤SBS性能的前提下使SBS充分乳化,形成相对稳定的SBS乳液。乳化剂掺量较小时,乳液体系不稳定,SBS无法充分乳化,反之其掺量超过合适范围后,再增大乳化剂用量,则对体系的稳定型影响不大。因此,其合理掺量应控制在2-7份。

[0018] 所述的分散剂为CP5马来酸丙烯酸共聚物、PA25CL丙烯酸均聚物、CP88聚羧酸酯钠盐、HP20聚乙烯亚胺乙氧基化合物中的一种或多种复合物。其作用是防止碳纳米管在溶液中团聚,掺量过少,不足以分散碳纳米管,致使其容易团聚;但掺量过多,多余的分散剂残存在水溶液中,不利于跨尺度增强体的制备。因此,分散剂的合理用量为2-9份。

[0019] 所述的引发剂为过氧化月桂酰、过氧化苯甲酰、偶氮二异丁基脒盐酸盐、偶氮二异丁咪唑啉盐酸盐中的一种。其作用是促使碳纳米管在SBS颗粒表面聚集,并与SBS乳液中的乳化剂具有协同作用,降低SBS颗粒与碳纳米管颗粒间的界面能,使碳纳米管能均匀的分散在SBS表面。其用量不宜过少,太少对颗粒间界面能降低效果不佳,不利于碳纳米管在SBS表面富集,但超过合理范围后,对碳纳米管在SBS表面的富集效果影响不大,且经济性不合理。因此其用量控制在0.2-0.8份。

[0020] SBS的功能化处理原理是基于界面增强理论,以沥青、SBS为基质,以碳纳米管为界面增强剂,通过跨尺度增强设计,利用乳液聚合工艺和特定助剂,将碳纳米管均匀富集到SBS表面,形成跨微米、纳米尺度的跨尺度增强体,使SBS改性剂表面富集惰性的、粗糙度大的纳米保护层,从而在不损伤SBS特性的条件下对SBS进行功能性改善。

[0021] 因此上述碳纳米管/SBS复合改性剂的具体制备方法如下:首先,常温条件下将SBS加入到有机溶液中,溶解1h;再在高速乳化剪切机上,向SBS/有机溶液中缓慢加入60-80 $^{\circ}\text{C}$ 的热水,剪切速率15000-18000r/min;加完水后再加入乳化剂,剪切速率保持在20000r/min,剪切时间20-40min,其后通过减压蒸馏脱除有机溶液,得到SBS乳液;

[0022] 其次,通过超声震荡,依次将碳纳米管、分散剂加入到50-60 $^{\circ}\text{C}$ 的去离子水中,超声震荡30-40min,得到碳纳米管水溶液;

[0023] 超声震荡采用中频,超声温度控制在60-80 $^{\circ}\text{C}$ ;

[0024] 最后,利用高速乳化剪切机,缓慢将碳纳米管水溶液、引发剂加入上述SBS乳液中,

剪切温度50-60℃,剪切速率15000-18000r/min,剪切时间20-40min,获得SBS/碳纳米管混合液;再通过破乳、离心分离、减压蒸馏至残留溶剂少于5%即可获得SBS/碳纳米管浓缩液,借助双螺杆机进行挤出造粒,获得功能化的SBS/碳纳米管跨尺度增强体,即碳纳米管/SBS复合改性剂。

[0025] 在获得上述改性剂的基础上,发明人进一步提供了以其为改性剂获得复合改性沥青的方法,其具体技术方案如下:

[0026] 复合改性沥青是以碳纳米管/SBS复合改性剂、稳定剂为原料,各组分的重量份组成为:碳纳米管/SBS复合改性剂3.5-7.5份,稳定剂0.1-0.4份,70#或90#石油沥青92.5-96.5份;

[0027] 改性剂掺量越大,沥青改性效果越明显,沥青粘度较大,高低温性能优良;掺量太大,沥青中的粘度过大,致使沥青施工和易性不佳;而掺量太小,改性剂对沥青的改性效果不明显,不能明显赋予沥青优良的路用性能。上述稳定剂作为改性剂与沥青的交联剂,增加改性沥青空间立体结构并保证产品的储存稳定性,是改性沥青必不可少的一部分,采用市场上常用稳定剂即可,如硫磺复合类稳定剂;

[0028] 上述改性沥青的具体制备流程如下:(1)将基质沥青在适当的热源上加热至流动状态,称取基质沥青,在170-180℃条件下加入碳纳米管/SBS复合改性剂,采用高速剪切机以剪切速率3000-3500转/分钟剪切20-30分钟,确保改性剂分散均匀;(2)保持温度不变,将稳定剂加入沥青中,搅拌或低速剪切30-40min,其中低速剪切速率为1500-2000转/分钟,即可得到功能化的SBS/碳纳米管复合改性沥青;

[0029] 与现有技术相比,本发明具有如下的优势:

[0030] 本发明的显著特点是:

[0031] (1)碳纳米管/SBS复合改性剂利用碳纳米管独特的小尺寸效应和力学特性,将碳纳米管嵌挤于SBS表面,起到屏蔽氧自由基,增强SBS颗粒表面粗糙度的效果,从而使功能化的SBS与沥青相界面强度增加,使其改性沥青获得较好的热稳定性;

[0032] (2)由于碳纳米管为无摩擦的中空管子,富集于SBS相与沥青相界面的碳纳米管可将沥青中轻组分运输到SBS相内部,增加了SBS与沥青的相溶性,在170-180℃剪切30min就能与沥青充分相溶;

[0033] (3)碳纳米管/SBS复合改性剂可显著增加改性沥青的60℃粘度,可采用较低掺量的SBS制备热存储稳定性好的高粘改性沥青,同时不影响其135℃粘度,保持良好的施工和易性;

[0034] (4)产品更适合长距离运输,热存储条件下SBS改性沥青性能衰减速率显著降低,以功能性SBS为添加剂生产的改性沥青具有良好的高温性能与低温性能,SHRP性能分级达到PG76-28;

[0035] 综上所述,本发明采用特殊的组分和生产方法获得了碳纳米管/SBS复合改性剂,在不损伤SBS改性效果的前提下,将碳纳米管有效的富集到SBS颗粒表面,借助跨尺度增强设计,对SBS与沥青的界面进行增强,该方法的最大优点是规避了现有技术中因碳纳米管团聚而导致沥青性能衰减的问题,从而大幅度提高复合改性沥青的路面服役温度的粘度。

## 附图说明

[0036] 图1为本发明所述碳纳米管/SBS复合改性剂的成型示意图。

## 具体实施方式

[0037] 除特殊说明外,下述实施例中所采用的各种组分均采用说明书中记载的组分或现有常规组分;

[0038] 实施例1

[0039] 一种碳纳米管/SBS复合改性剂及其制备方法:

[0040] 首先,常温条件下将75份SBS加入到265份甲苯溶液中,用玻璃棒搅拌溶解1h;再在高速乳化剪切机上,向SBS/甲苯溶液中缓慢加入80℃的热水,剪切速率18000r/min;加完水后再加入7份乳化剂,剪切速率保持在20000r/min,剪切时间40min,其后通过减压蒸馏脱除有机溶液,得到SBS乳液;

[0041] 其次,通过超声震荡,依次将8份碳纳米管、9份分散剂加入到60℃的760份去离子水中,中频超声振荡40min,得到碳纳米管水溶液;

[0042] 最后,利用高速乳化剪切机,缓慢将碳纳米水溶液、0.8份引发剂加入上述SBS乳液中,剪切温度60℃,剪切速率18000r/min,剪切时间40min,获得SBS/碳纳米管混合液;再通过破乳、离心分离、减压蒸馏获得SBS/碳纳米管浓缩液,其中浓缩液含的甲苯溶剂及水质等杂质在体系的含量小于5%,并在160℃条件下在双螺杆机上运行2遍,挤出即可造粒;造粒得到的即为功能化的SBS/碳纳米管跨尺度增强体,即碳纳米管/SBS复合改性剂。

[0043] 利用上述改性剂,发明人获得了复合改性沥青,其制备方法具体步骤如下:

[0044] 以上述改性剂制备功能化SBS改性沥青,其质量百分比组成为改性剂5.5%,稳定剂0.28%,70#石油沥青94.22%;改性沥青制备过程为将基质沥青在适当的热源上加热至流动状态,称取94.22重量份的基质沥青,在175-180℃条件下加入5.5重量份的碳纳米管/SBS复合改性剂,采用高速剪切机以剪切速率3500转/分钟剪切30分钟,至改性剂无明显的大颗粒时,将0.28份稳定剂在温度不低于180℃的条件下加入上述沥青中,加完稳定剂后以2000转/min、175℃剪切40min,即可得到功能化的SBS/碳纳米管复合改性沥青;

[0045] 发明人对上述获得的SBS/碳纳米管复合改性沥青进行了相关检测:

[0046] 表1功能化SBS改性沥青常规技术指标

[0047]

项目	单位	特性标准	试验结果		试验方法	
			功能化 SBS 改性沥青	普通 SBS 改性沥青		
针入度 (25℃, 100g, 5s)	0.1mm	60-80	65	65	T 0604-2011	
延度 (5cm/min, 5℃)	cm	≥ 25	45	23	T 0605-2011	
软化点 (环球法)	℃	≥ 55	85	62	T 0606-2011	
动力粘度 (60℃)	Pa s	—	15642	2350	T 0620-2000	
163℃, 48h 储存稳定性 离析	℃	≤ 2.5	0.57	1.8	T 0661-2011	
短期老化 样品	残留 5℃ 延度	cm	≥ 20	29	15	T 0604-2011
	25℃ 针入度比	%	≥ 60	89	73	T 0605-2011

[0048] 表2功能化SBS改性沥青PG分级

[0049]

指 标	单 位	试验结果		技术要求	
		功能化 SBS 改性 沥青	普通 SBS 改 性沥青		
原样					
闪点	℃	>300	>300	≥ 230	
运动粘度 (135℃)	Pa s	1.23	1.66	≤ 3.0	
动态剪切, $G^*/\sin\delta$ , 试验温度@ 10rad/s	kPa	70℃	2.76	1.85	≥ 1.00
		76℃	1.85	0.961	
		82℃	1.52	—	
		88℃	1.09	—	
RTFOT 老化样品					
质量改变	%	0.01	0.01	≤ 1.0	
动态剪切, $G^*/\sin\delta$ , 试验温度@ 10rad/s	kPa	70℃	7.24	3.43	≥ 2.20

[0050]

			76℃	4.26	1.79		
			82℃	2.54	—		
			88℃	1.74	—		
PAV 老化样品							
动态剪切, $G^* \times \sin \delta$ , 试验温度@ 10rad/s		kPa	25℃	2452	2854	$\leq 5000$	
			22℃	3257	3945		
			19℃	5124	5481		
蠕变劲度, 试验温度@ 10rad/s 60s		S	MPa	-18℃	221	218	$\leq 300.0$
				-24℃	501	550	
		m 值		-18℃	0.358	0.323	$\geq 0.300$
				-24℃	0.247	0.253	

[0051] 掺量为5.5%的传统SBS改性沥青60℃动力粘度为2000Pa·s左右,由表1可见,功能化的SBS可使其改性沥青60℃粘度提升至1万Pa·s以上,提升效果特别明显。同时,热存储稳定性显著改善,且老化前后延度衰减的速率也比传统SBS改性沥青要小很多,这主要是因为碳纳米管屏蔽了SBS相周围的氧自由基。表2可见,功能化SBS改性沥青的PG分级达到PG 82-28,若提高改性剂掺量,可获得PG88-28。

[0052] 实施例2

[0053] 一种碳纳米管/SBS复合改性剂及其制备方法:

[0054] 首先,常温条件下将50份SBS加入到125份甲苯溶液中,溶解1h;再在高速乳化剪切机上,向SBS/甲苯溶液中缓慢加入60℃的热水,剪切速率16000r/min;加完水后再加入4.5份乳化剂,剪切速率保持在18000r/min,剪切时间20min,其后通过减压蒸馏脱除有机溶液,得到SBS乳液;

[0055] 其次,通过超声震荡,依次将0.2份碳纳米管、2份分散剂加入到50℃的16份去离子水中,中频超声振荡20min,温度控制在60-80℃,得到碳纳米管水溶液;

[0056] 最后,利用高速乳化剪切机,缓慢将碳纳米水溶液、0.2份引发剂加入上述SBS乳液中,剪切温度50℃,剪切速率16000r/min,剪切时间20min,获得SBS/碳纳米管混合液;

[0057] 再通过破乳、离心分离、减压蒸馏获得SBS/碳纳米管浓缩液,其中浓缩液含的甲苯溶剂及水质量等杂质在体系的含量小于5%,并在160℃条件下在双螺杆机上运行2遍,挤出即可造粒。造粒得到的即为功能化的SBS/碳纳米管跨尺度增强体,即碳纳米管/SBS复合改性剂;

[0058] 利用上述改性剂,发明人获得了复合改性沥青,其制备方法具体步骤如下:

[0059] 以上述改性剂制备功能化SBS改性沥青,其质量百分比组成为改性剂5.5%,稳定剂0.28%,70#石油沥青94.22%。经过与实施例1相同的检测方法进行检测,结果发现本实施例获得的SBS改性沥青达到PG76-28,60℃动力粘度达到8900Pa·s,较之常规的SBS改性沥青性能有明显的提升。

[0060] 实施例3

[0061] 一种碳纳米管/SBS复合改性剂及其制备方法:

[0062] 首先,常温条件下将65份SBS加入到195份甲苯溶液中,溶解1h;再在高速乳化剪切机上,向SBS/甲苯溶液中缓慢加入70℃的热水,剪切速率18000r/min;加完水后再加入5份乳化剂,剪切速率保持在20000r/min,剪切时间30min,其后通过减压蒸馏脱除有机溶液,得到SBS乳液;

[0063] 其次,通过超声震荡,依次将4份碳纳米管、6份分散剂加入到60℃的360份去离子水中,维持上述温度中频超声振荡30min,得到碳纳米管水溶液;

[0064] 最后,利用高速乳化剪切机,缓慢将碳纳米水溶液、0.4份引发剂加入上述SBS乳液中,剪切温度60℃,剪切速率18000r/min,剪切时间30min,获得SBS/碳纳米管混合液;

[0065] 再通过破乳、离心分离、减压蒸馏获得SBS/碳纳米管浓缩液,其中浓缩液含的甲苯溶剂及水质量等杂质在体系的含量小于5%,并在160℃条件下在双螺杆机上运行2遍,挤出即可造粒。造粒得到的即为功能化的SBS/碳纳米管跨尺度增强体,即碳纳米管/SBS复合改性剂。

[0066] 利用上述改性剂,发明人获得了复合改性沥青,其制备方法具体步骤如下:

[0067] 以上述改性剂制备功能化SBS改性沥青,其质量百分比组成为改性剂5.5%,稳定剂0.28%,70#石油沥青94.22%。经过与实施例1相同的检测方法进行检测,结果发现本实施例获得的SBS改性沥青达到PG76-28,60℃动力粘度达到11000Pa.s,较之常规的SBS改性沥青性能有明显的提升。

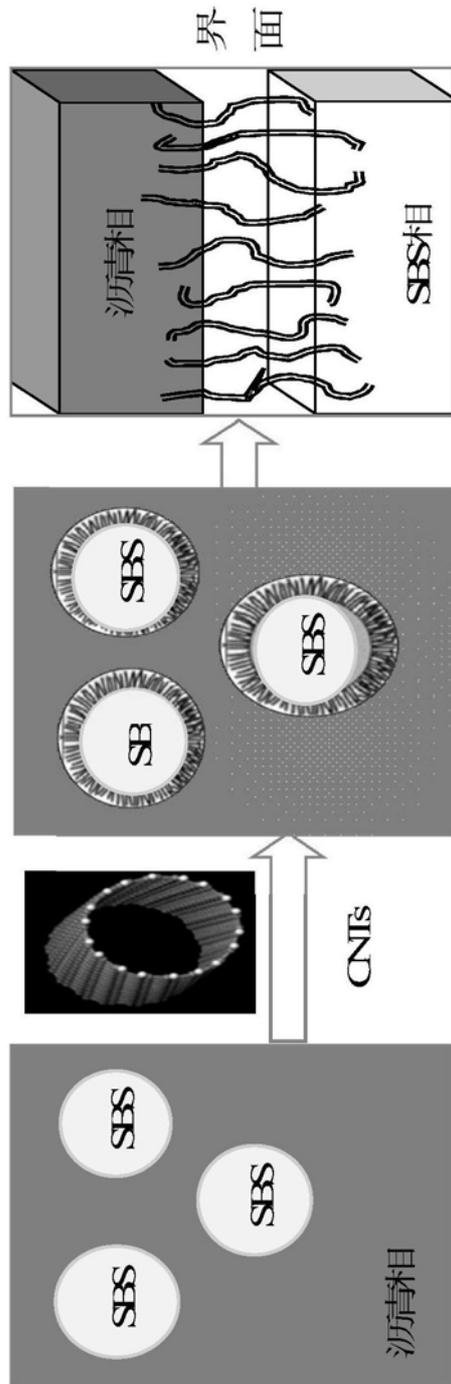


图1