



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103073831 B

(45) 授权公告日 2016. 02. 10

(21) 申请号 201010623676. 8

说明书第 [0035] 段 .

(22) 申请日 2010. 12. 30

CN 1993395 A, 2007. 07. 04, 实施例 .

CN 1350011 A, 2002. 05. 22, 全文 .

(73) 专利权人 中国石油化工股份有限公司

地址 100728 北京市朝阳区朝阳门北大街  
22 号

审查员 周磊

专利权人 中国石油化工股份有限公司北京  
化工研究院

(72) 发明人 王世朝 于国柱 贺小进 李传清

徐炜 梁树堂 杨洪友 周微频  
徐林

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 柳冀

(51) Int. Cl.

*C08L 53/02*(2006. 01)

*C08L 95/00*(2006. 01)

*C08F 297/04*(2006. 01)

(56) 对比文件

JP 2009127048 A, 2009. 06. 11, 实施例 1 及

权利要求书 2 页 说明书 7 页

(54) 发明名称

一种嵌段共聚物、其制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及一种新型丁苯嵌段共聚物、其制备方法及其用途,该新型丁苯嵌段共聚物为  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}-S_{VA/CD}-S_{CD}$  五嵌段共聚物和  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}$  三嵌段共聚物的混合物,其中,嵌段  $S_{CD}$ 、嵌段  $S_{VA}$ 、和嵌段  $S_{CD/VA}$  或  $S_{VA/CD}$  分别表示由共轭二烯单体形成的嵌段、由单乙烯基芳族单体形成的嵌段、和由共轭二烯和单乙烯基芳族单体形成的无规嵌段。用所述产品改性的沥青具有极好的储存稳定性。

1. 一种制备单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物的方法,所述组合物包含  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}-S_{VA/CD}-S_{CD}$  五嵌段共聚物和  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}$  三嵌段共聚物,其中,嵌段  $S_{CD}$ 、嵌段  $S_{VA}$ 、和嵌段  $S_{CD/VA}$  或  $S_{VA/CD}$  分别表示由共轭二烯单体形成的嵌段、由单乙烯基芳族单体形成的嵌段、和由共轭二烯和单乙烯基芳族单体形成的无规嵌段,所述方法包括:

(a) 在单官能度有机锂引发剂的存在下,使单乙烯基芳族单体和共轭二烯单体在惰性溶剂中聚合至基本上完全转化;

(b) 加入双官能偶联剂进行偶联;和

(c) 加入终止剂及任选的防老剂。

2. 根据权利要求1的方法,其中在步骤(a)中,首先加入惰性溶剂和单乙烯基芳族单体;用惰性气体进行置换后,加入共轭二烯单体;最后加入单官能度有机锂引发剂。

3. 根据权利要求1的方法,其中所述惰性溶剂为环己烷,或环己烷与正己烷的混合物。

4. 根据权利要求1的方法,其中所述单官能度有机锂引发剂选自式(I)所示的那些,  
 $RLi$  (I)

其中,

R 为直链或支链的烷基、环烷基或芳基。

5. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述单官能度有机锂引发剂选自乙基锂、丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、戊基锂、己基锂、环己基锂、苯基锂、甲基苯基锂、萘基锂。

6. 根据权利要求5的方法,其中所述单官能度有机锂引发剂选自正丁基锂或仲丁基锂。

7. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述单官能度有机锂引发剂的用量为每100g单体加入0.5~5.0mmol。

8. 根据权利要求7的方法,其中所述单官能度有机锂引发剂的用量为每100g单体加入1.5~2.0mmol。

9. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述偶联剂选自二氯二甲基硅烷、二氯乙烷、二溴乙烷和二碘甲烷。

10. 根据权利要求9的方法,其中所述偶联剂为二氯二甲基硅烷。

11. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述偶联剂的用量使得偶联剂与单官能度有机锂引发剂的摩尔比为0.1~0.5:1。

12. 根据权利要求11的方法,其中所述偶联剂的用量使得偶联剂与单官能度有机锂引发剂的摩尔比为0.2~0.3:1。

13. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述终止剂为水或醇。

14. 根据权利要求13的方法,其中所述终止剂选自甲醇、乙醇、异丙醇、水。

15. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述终止剂的用量使得终止剂与单官能度有机锂引发剂的摩尔比为0.2~2.0:1。

16. 根据权利要求15的方法,其中所述终止剂的用量使得终止剂与单官能度有机锂引发剂的摩尔比为0.5~1:1。

17. 根据权利要求1-4任一项的方法,其中所述防老剂是酚类或胺类。

18. 根据权利要求17的方法,其中所述防老剂选自2,6-二叔丁基对甲酚、叔丁基邻苯

二酚、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)。

19. 根据权利要求 1-4 任一项的方法,其中防老剂的加入量为聚合物重量的 0.5 ~ 2%。

20. 根据权利要求 19 的方法,其中防老剂的加入量为聚合物重量的 0.8%。

21. 根据权利要求 1-4 任一项的方法,其中所述单乙烯基芳族单体是苯乙烯,所述共轭二烯单体是丁二烯。

22. 一种单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物,包含  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}-S_{VA/CD}-S_{CD}$  五嵌段共聚物和  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}$  三嵌段共聚物,

其中,嵌段  $S_{CD}$ 、嵌段  $S_{VA}$ 、和嵌段  $S_{CD/VA}$  或  $S_{VA/CD}$  分别表示由共轭二烯单体形成的嵌段、由单乙烯基芳族单体形成的嵌段、和由共轭二烯和单乙烯基芳族单体形成的无规嵌段。

23. 根据权利要求 22 的组合物,其中所述单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物,包含 40% ~ 60% 的  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}-S_{VA/CD}-S_{CD}$  五嵌段共聚物和 60-40% 的  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}$  三嵌段共聚物,其中苯乙烯单体单元含量为 25% ~ 35wt%,基于组合物的总重量。

24. 根据权利要求 22-23 任一项的组合物,其中在所述  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}-S_{VA/CD}-S_{CD}$  五嵌段共聚物中,三种嵌段  $S_{CD} : S_{CD/VA} : S_{VA}$  的重量比为 69 : 1 : 30 ~ 60 : 5 : 35。

25. 根据权利要求 24 的组合物,其中三种嵌段  $S_{CD} : S_{CD/VA} : S_{VA}$  的重量比为 65 : 2 : 33。

26. 根据权利要求 22-23 任一项的组合物,其中在所述  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}$  三嵌段共聚物中,三种嵌段  $S_{CD} : S_{CD/VA} : S_{VA}$  的重量比为 69 : 1 : 30 ~ 60 : 5 : 35。

27. 根据权利要求 26 的组合物,其中三种嵌段  $S_{CD} : S_{CD/VA} : S_{VA}$  的重量比为 65 : 2 : 33。

28. 根据权利要求 1-21 任一项方法制备的或根据权利要求 22-27 任一项所述的单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物在改性沥青方面的用途。

29. 一种沥青组合物,包含:

重交通道路沥青,和

根据权利要求 1-21 任一项方法制备的或根据权利要求 22-27 任一项所述的单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物。

## 一种嵌段共聚物、其制备方法及其用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物,及其制备方法。具体而言,本发明涉及一种可以用于沥青改性的单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物,尤其是丁苯嵌段共聚物,及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 常规苯乙烯-丁二烯-苯乙烯三嵌段共聚物(SBS)是采用阴离子聚合方法合成的热塑性弹性体,已广泛用于鞋底料、沥青改性、粘合剂、聚合物改性等许多领域。

[0003] 众所周知,目前采用单锂引发剂生产SBS的方法主要有三步加料法、两步混合加料法和偶联法等方法。

[0004] 三步加料法以正丁基锂或仲丁基锂等单锂有机化合物为引发剂,在非极性溶剂中于惰性气体保护下进行聚合反应。其中,首先将原料及各种组分进行精制,然后先向反应器中加入规定质量的1/2的苯乙烯,接着加入引发剂溶液,维持大约0.5-1小时;待苯乙烯完全转化后,加入丁二烯并维持大约2小时;最后加入规定质量的另1/2的苯乙烯,反应大约1小时。聚合结束后加入防老剂。经凝聚,再经挤压脱水、挤压干燥后得到最终产品。使用三步加料法虽然能制得质量较好的SBS产品,但生产工艺步骤较多。

[0005] 两步混合加料法在第二步加入丁二烯的同时把规定质量的另1/2的苯乙烯也加入到聚合釜中。两步混合加料法的原理基于聚苯乙烯基锂活性链端引发丁二烯聚合的能力高于引发苯乙烯聚合的能力,两者的竞聚率与链增长速率常数相差较大,在第二步反应时丁二烯首先聚合,在丁二烯基本转化完全之后苯乙烯才开始聚合。两步混合加料法的主要优点是减少了单体加料次数,因而可以减少杂质进入聚合系统的机会。

[0006] 在偶联法中,首先用单锂引发剂制成双嵌段SBLi,再加入偶联剂制成线型三嵌段SBS或星型多臂SBS。偶联法是合成SBS的有效方法,与上述其它方法相比,偶联法的突出特点是加料次数比三步法少,杂质进入的机会少,所制得聚合物的链段微观结构比两步混合加料法更为理想。

[0007] 丁苯嵌段共聚物改性沥青通常是由丁苯嵌段共聚物和沥青结合料液相组成的多相混合体系。对许多这样的多相体系来说,基质沥青与产生改性效果的丁苯嵌段共聚物之间总有一定程度的非兼容性。如果不相容性过于严重,必然影响贮存和操作使用,进而使沥青改性失败。所以对热塑性弹性体改性沥青,都要求进行离析实验,以限制离析。改性沥青采用专用的离析试验方法,通过测定上、下层软化点之差来定量反映改性沥青的离析程度。

[0008] 美国专利US 4,600,749提供了一种提高伸长率和耐油性的至少四或六嵌段的丁苯共聚物制造方法,其反应速度通常在30℃~100℃,反应时间很长,特别是在制备六嵌段以上的高伸长率丁苯嵌段共聚物时,过程复杂,生产效率不高。

[0009] 本领域仍然需要一种可以用于沥青改性的单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物,尤其是丁苯嵌段共聚物。所述的嵌段共聚物能够容易地合成,具有高伸长率且适合用于沥青改性。

## 发明内容

[0010] 针对现有技术的沥青改性用丁苯嵌段共聚物的缺点, 本发明人进行了广泛和深入的研究, 发现通过本发明的方法可以合成出一种高伸长率的新型单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物, 尤其是丁苯嵌段共聚物。本发明的新型嵌段共聚物热塑性弹性体适合用于沥青改性。利用本发明新型丁苯嵌段共聚物制备的改性沥青具有极好的储存稳定性。

[0011] 因此, 本发明的一个目的在于提供一种单乙烯基芳族单体 ( $M_{VA}$ )-共轭二烯单体 ( $M_{CD}$ ) 嵌段共聚物组合物。

[0012] 本发明的另一目的在于提供一种制备上述单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物的方法。

[0013] 本发明的又一目的在于提供一种上述单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物在改性沥青方面的用途。

[0014] 本发明的再一目的在于提供一种沥青组合物, 包含重交通道路沥青和上述单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物。

### [0015] 发明详述

[0016] 在下文对本发明的描述中, 除另有明确说明, 本申请中的数值均可视为被措词“大约”修饰。但是, 本发明人已尽可能精确地报道了实施例中的数值, 尽管这些数值不可避免地包括一定的误差。

[0017] 在本申请中, 除非明确排除, 本发明的具体或者优选实施方案可以组合。另外, 本申请实施例的各项要素是与其对应的上位技术特征的具体的优选选择。如果所述上位技术特征可以与其它上位特征进行组合, 则实施例的所述要素, 即所述具体的优选选择, 也可以与所述其它上位特征进行组合。这些组合应被视为本申请原始记载内容的一部分。

[0018] 根据本发明的一个方面, 提供了一种单乙烯基芳族单体 ( $M_{VA}$ )-共轭二烯单体 ( $M_{CD}$ ) 嵌段共聚物组合物, 包含  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}-S_{VA/CD}-S_{CD}$  五嵌段共聚物和  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}$  三嵌段共聚物。

[0019] 其中, 嵌段  $S_{CD}$ 、嵌段  $S_{VA}$ 、和嵌段  $S_{CD/VA}$  或  $S_{VA/CD}$  分别表示由共轭二烯单体形成的嵌段、由单乙烯基芳族单体形成的嵌段、和由共轭二烯和单乙烯基芳族单体形成的无规嵌段。

[0020] 本发明所述单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物包含 40%~60% 的  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}-S_{VA/CD}-S_{CD}$  五嵌段共聚物和 60-40% 的  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}$  三嵌段共聚物, 其中单乙烯基芳族单体单元含量为 25%~35%, 基于组合物的总重量。

[0021] 根据本发明的一些实施方案, 所述  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}-S_{VA/CD}-S_{CD}$  五嵌段共聚物中, 三种嵌段  $S_{CD} : S_{CD/VA} : S_{VA}$  的重量比为 69 : 1 : 30 ~ 60 : 5 : 35, 优选 65 : 2 : 33。

[0022] 根据本发明的一些实施方案, 所述  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}$  三嵌段共聚物中, 三种嵌段  $S_{CD} : S_{CD/VA} : S_{VA}$  的重量比为 69 : 1 : 30 ~ 60 : 5 : 35, 优选 65 : 2 : 33。

[0023] 根据本发明的所述单乙烯基芳族单体可含有 8 至 30 个碳原子, 例如苯乙烯、对甲基苯乙烯、 $\alpha$ -甲基苯乙烯, 优选苯乙烯。

[0024] 根据本发明的所述共轭二烯单体可以具有 4 至 8 个碳原子, 例如丁二烯、异戊二烯、间戊二烯, 优选丁二烯。

[0025] 由本发明的单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物形成的热塑性弹性体具有高伸长率且适合用于沥青改性。利用本发明的所述热塑性弹性体改性的沥青具有极好的储存稳定性。

[0026] 根据本发明的另一方面,提供了一种制备所述单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物的方法,包括:

[0027] (a) 在单官能度有机锂引发剂的存在下,使单乙烯基芳族单体和共轭二烯单体在惰性溶剂中聚合至基本上完全转化;

[0028] (b) 加入双官能偶联剂进行偶联;和

[0029] (c) 加入终止剂及任选的防老剂。

[0030] 根据本发明的优选实施方案,在步骤(a)中,首先加入惰性溶剂和单乙烯基芳族单体,如苯乙烯;用惰性气体进行置换后,加入共轭二烯单体,如丁二烯;最后加入单官能度有机锂引发剂。

[0031] 根据本发明的优选实施方案,步骤(a)的聚合反应在 $50^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 下引发,优选 $50^{\circ}\text{C}$ 。

[0032] 根据本发明的优选实施方案,步骤(a)的聚合反应在 $0.1\text{--}1.0\text{MPa}$ 的反应压力下进行,优选 $0.1\text{--}0.3\text{MPa}$ 。

[0033] 根据本发明的优选实施方案,步骤(b)的偶联反应在 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ 下进行,优选 $65^{\circ}\text{C}$ 。

[0034] 根据本发明的一些实施方案,在嵌段共聚物组合物的制备过程中,无须加入极性化合物作为活化剂,因而简化了聚合过程,特别是有利于溶剂回收过程的进行。当然,在制备过程中加极性化合物也是可以的。所说的极性化合物可以是制造丁苯共聚物中通常所用的极性化合物,例如,但不限于,四氢呋喃、乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、三乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚及四甲乙二胺等。

[0035] 根据本发明的一些实施方案,在所述嵌段共聚物组合物的制备过程中,惰性溶剂可以为环己烷,或环己烷与正己烷的混合物。

[0036] 根据本发明的一些实施方案,在所述嵌段共聚物组合物的制备过程中,惰性气体可以是本领域常用的那些,如氮气、氩气或氦气等。

[0037] 根据本发明的一些实施方案,所述单官能度有机锂引发剂可以为阴离子聚合领域常用的那些,优选式(I)所示的那些,

[0038]  $\text{RLi}$  (I)

[0039] 其中,

[0040] R为直链或支链的烷基、环烷基或芳基。

[0041] 单官能度有机锂引发剂的优选实例包括,但不限于,乙基锂、丙基锂、异丙基锂、正丁基锂、仲丁基锂、戊基锂、己基锂、环己基锂、苯基锂、甲基苯基锂、萘基锂,优选正丁基锂或仲丁基锂。

[0042] 根据本发明的一些实施方案,聚合过程中引发剂的用量可以取决于所设计分子量的大小。一般引发剂用量可以为每 $100\text{g}$ 单体约 $0.5 \sim 5.0\text{mmol}$ ,优选 $1.5 \sim 2.0\text{mmol}$ 。

[0043] 根据本发明的一些实施方案,适用于本发明的双官能偶联剂的实例包括,但不限于二氯二甲基硅烷、二氯乙烷、二溴乙烷以及二碘甲烷。优选地,所述双官能偶联剂可以是

二氯二甲基硅烷。

[0044] 根据本发明的优选实施方案,所述偶联剂的用量应使偶联剂与有机锂引发剂的摩尔比为 0.1 ~ 0.5 : 1,优选 0.2 ~ 0.3 : 1。

[0045] 在步骤 (a) 中,在单官能度有机锂引发剂的作用下,单乙烯基芳族单体和共轭二烯单体首先在预定的温度下(通常 50°C ~ 70°C,优选 50°C)形成共轭二烯单体的均聚段  $S_{CD}$ ,共轭二烯单体聚合过程的反应热不需撤除,随着反应温度提高,促使共轭二烯单体与单乙烯基芳族单体发生共聚反应形成无规共聚段  $S_{CD/VA}$ ,之后随着共轭二烯单体全部完成转化,最后生成单乙烯基芳族单体的均聚段  $S_{VA}$ ,从而形成三嵌段  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}Li$ 。

[0046] 在步骤 (b) 中,在加入双官能偶联剂后,部分三嵌段  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}Li$  发生偶联,形成线型五嵌段  $S_{CD}-S_{CD/VA}-S_{VA}-S_{VA/CD}-S_{CD}$ 。其中偶联率控制在 40 ~ 60%,优选 50%,并且苯乙烯单体单元含量控制在 25 ~ 35%。

[0047] 根据本发明的一些实施方案,适用于本发明的终止剂为水或醇类,例如可以是甲醇、乙醇、异丙醇等,优选选用水。

[0048] 根据本发明的优选实施方案,所述终止剂的用量使得终止剂与有机锂引发剂的摩尔比为 0.2 ~ 2.0 : 1,优选 0.5 ~ 1 : 1。

[0049] 根据本发明的一些实施方案,适用于本发明的防老剂可以是本领域通常使用的酚类或胺类,例如,但不限于,2,6-二叔丁基对甲酚(防老剂 264)、叔丁基邻苯二酚、2,2'-亚甲基-双(4-甲基-6-叔丁基苯酚)(防老剂 2246)。

[0050] 根据本发明的优选实施方案,所述防老剂的加入量一般可以为聚合物重量的 0.5 ~ 2%,优选 0.8%。

[0051] 根据本发明的方法,单乙烯基芳族单体与共轭二烯单体可以同时加入聚合釜进行聚合反应,反应完成后直接加入双官能偶联剂进行偶联反应即得到所需产品。本发明的方法减少了操作步骤,工艺过程简单,反应时间短,生产效率和设备利用率高。

[0052] 根据本发明的另一方面,提供了一种上述单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物在改性沥青方面的用途。

[0053] 利用本发明的所述热塑性弹性体改性的沥青具有极好的储存稳定性。

[0054] 根据本发明的再一方面,提供了一种沥青组合物,包含沥青和上述单乙烯基芳族单体-共轭二烯单体嵌段共聚物组合物。

[0055] 适用于本发明的沥青是重交通道路沥青,例如 50#、70#、90#、110#、130# 沥青,优选 70#、90# 沥青。

[0056] 下面,以非限制性实施例来进一步说明本发明。但应注意的是,这些实施例不应视为是对本发明的限制。

## 具体实施方式

[0057] 在本申请说明书中,除非另有明确说明,所有份和百分比均基于重量。

[0058] 测试

[0059] 改性沥青离析分析方法:试管法

[0060] 基质沥青:辽河 90# 沥青;改性剂加入量:5% (内掺法,如基质沥青 95 克,改性剂 5 克);改性沥青存储时间:24h;测试:试管上下部分软化点,用上下部分软化点差表征改

性沥青存储稳定性。

[0061] 软化点的测试方法参照 GB/T 4507-1999。

[0062] 实施例 1 (偶联率 30 ~ 80%)

[0063] 在高纯氮气保护下,依次向 10 升聚合釜中加入混合溶剂(环己烷和正己烷,重量比为 88 : 12)3497g、苯乙烯 200g,聚合系统经高纯 N<sub>2</sub>置换脱氧后,加入丁二烯 466g 搅拌 10 分钟后,加入正丁基锂 0.75g 进行聚合反应。聚合引发温度为 50℃,反应压力为 0.1-0.3MPa。反应 15 分钟时达到峰温 85℃,峰温 5 分钟后取样测转化率达到 100%,向聚合釜中加入二甲基二氯硅烷 0.38g,继续进行偶联反应。偶联反应结束后,加入终止剂水 0.2g 和防老剂 2,6-二叔丁基对甲酚 4g,进行终止反应。数均分子量为 4 ~ 7 万,分子量分布 1.1 ~ 1.2。

[0064] 胶液经过水蒸汽凝聚后,经开炼机干燥后得到丁苯嵌段共聚物产品。测得产品指标及改性沥青存储稳定性实验数据见表 1。

[0065] 实施例 2 (偶联率 30 ~ 80%)

[0066] 将 195kg 溶剂环己烷 / 正己烷(其中环己烷质量分数为 85 ~ 90%)加入 500 升聚合釜中并用高纯氮气排氧处理,之后先后向聚合釜中加入 11kg 苯乙烯、26kg 丁二烯。通过夹套将反应釜加热至预定温度(50 ~ 70℃)。加入引发剂正丁基锂 42g 引发聚合反应,聚合釜开始升温。达到峰温(70 ~ 90℃)后 10min,向聚合釜中加入偶联剂二甲基二氯硅烷 21g 进行偶联反应。偶联反应进行 15min 后,将反应胶液压入终止釜,加入终止剂水 12g 和防老剂 2,6-二叔丁基对甲酚 220g,进行终止反应。数均分子量为 4 ~ 7 万,分子量分布 1.1 ~ 1.2。

[0067] 胶液经过水蒸汽凝聚后,经双机干燥后得到丁苯嵌段共聚物。测得产品指标及改性沥青存储稳定性实验数据见表 1。

[0068] 实施例 3 (偶联率 30 ~ 80%)

[0069] 在高纯氮气保护下,依次向 10 升聚合釜中加入混合溶剂(环己烷和正己烷,重量比为 88 : 12)3497g、苯乙烯 200g,聚合系统经高纯 N<sub>2</sub>置换脱氧后,加入丁二烯 466g 搅拌 10 分钟后,加入正丁基锂 0.75g 进行聚合反应。聚合引发温度为 50℃,反应压力为 0.1-0.3MPa。反应 15 分钟时达到峰温 85℃,峰温 5 分钟后取样测转化率达到 100%,向聚合釜中加入二甲基二氯硅烷 0.35g,继续进行偶联反应。偶联反应结束后,加入终止剂水 0.2g 和防老剂 2,6-二叔丁基对甲酚 4g,进行终止反应。数均分子量为 4 ~ 7 万,分子量分布 1.1 ~ 1.2。

[0070] 胶液经过水蒸汽凝聚后,经开炼机干燥后得到丁苯嵌段共聚物产品。测得产品指标及改性沥青存储稳定性实验数据见表 1。

[0071] 实施例 4 (偶联率 30 ~ 80%)

[0072] 在高纯氮气保护下,依次向 10 升聚合釜中加入混合溶剂(环己烷和正己烷,重量比为 88 : 12)3497g、苯乙烯 200g,聚合系统经高纯 N<sub>2</sub>置换脱氧后,加入丁二烯 466g 搅拌 10 分钟后,加入正丁基锂 0.75g 进行聚合反应。聚合引发温度为 50℃,反应压力为 0.1-0.3MPa。反应 15 分钟时达到峰温 85℃,峰温 5 分钟后取样测转化率达到 100%,向聚合釜中加入二甲基二氯硅烷 0.42g,继续进行偶联反应。偶联反应结束后,加入终止剂水 0.2g 和防老剂 2,6-二叔丁基对甲酚 4g,进行终止反应。数均分子量为 4 ~ 7 万,分子量分



布 1.1 ~ 1.2。

[0073] 胶液经过水蒸汽凝聚后,经开炼机干燥后得到丁苯嵌段共聚物产品。测得产品指标及改性沥青存储稳定性实验数据见表 1。

[0074] 对比例 5(偶联率 30 ~ 80%)

[0075] 在高纯氮气保护下,依次向 10 升聚合釜中加入混合溶剂(环己烷和正己烷,重量比为 88 : 12)3497g、苯乙烯 200g,聚合系统经高纯 N<sub>2</sub>置换脱氧,搅拌 10 分钟后,加入正丁基锂 0.75g 进行第一步聚合反应。聚合引发温度为 50℃,反应压力为 0.1-0.3MPa。达到峰温(60 ~ 70℃)十分钟后加入丁二烯 466g 进行第二步反应,峰温(70 ~ 80℃)15 分钟后取样测转化率达到 100%,向聚合釜中加入二甲基二氯硅烷 0.38g,继续进行偶联反应。偶联反应结束后,加入终止剂水 0.2g 和防老剂 2,6-二叔丁基对甲酚 4g,进行终止反应。数均分子量为 4 ~ 7 万,分子量分布 1.1 ~ 1.2。

[0076] 胶液经过水蒸汽凝聚后,经开炼机干燥后得到丁苯嵌段共聚物产品。测得产品指标及改性沥青存储稳定性实验数据见表 1。

[0077] 对比例 6(偶联率 30 ~ 80%)

[0078] 在高纯氮气保护下,依次向 10 升聚合釜中加入混合溶剂(环己烷和正己烷,重量比为 88 : 12)3497g、苯乙烯 200g,聚合系统经高纯 N<sub>2</sub>置换脱氧后,加入丁二烯 466g 搅拌 10 分钟后,加入正丁基锂 0.75g 进行聚合反应。聚合引发温度为 50℃,反应压力为 0.1-0.3MPa。反应 15 分钟时达到峰温 85℃,峰温 5 分钟后取样测转化率达到 100%,向聚合釜中加入二甲基二氯硅烷 0.24g,继续进行偶联反应。偶联反应结束后,加入终止剂水 0.2g 和防老剂 2,6-二叔丁基对甲酚 4g,进行终止反应。数均分子量为 4 ~ 7 万,分子量分布 1.1 ~ 1.2。

[0079] 胶液经过水蒸汽凝聚后,经开炼机干燥后得到丁苯嵌段共聚物产品。测得产品指标及改性沥青存储稳定性实验数据见表 1。

[0080] 对比例 7(偶联率 30 ~ 80%)

[0081] 在高纯氮气保护下,依次向 10 升聚合釜中加入混合溶剂(环己烷和正己烷,重量比为 88 : 12)3497g、苯乙烯 200g,聚合系统经高纯 N<sub>2</sub>置换脱氧后,加入丁二烯 466g 搅拌 10 分钟后,加入正丁基锂 0.75g 进行聚合反应。聚合引发温度为 50℃,反应压力为 0.1-0.3MPa。反应 15 分钟时达到峰温 85℃,峰温 5 分钟后取样测转化率达到 100%,向聚合釜中加入二甲基二氯硅烷 0.62g,继续进行偶联反应。偶联反应结束后,加入终止剂水 0.2g 和防老剂 2,6-二叔丁基对甲酚 4g,进行终止反应。数均分子量为 4 ~ 7 万,分子量分布 1.1 ~ 1.2。

[0082] 胶液经过水蒸汽凝聚后,经开炼机干燥后得到丁苯嵌段共聚物产品。测得产品指标及改性沥青存储稳定性实验数据见表 1。

[0083] 表 1 产品指标及稳定性实验数据

[0084]

实施例号	1	2	3	4	5	6	7
Mn(万)	5.6	5.8	5.5	5.9	5.7	5.8	5.6
CE%	52	49	46	57	51	32	79
St%	31	30	29	30	29	31	30
Bv%	12.5	12.4	12.2	12.1	12.1	12.7	12.4
Ct%	55.3	53.9	55.1	54.0	54.3	54.0	55.4
Cc%	32.2	33.7	32.7	33.9	33.6	33.3	32.2
离析, 软化点差 ( $^{\circ}\text{C}$ )	0.3	0.2	0.5	1.0	9.1	4.8	6.5

[0085] 注:

[0086] Mn(万)为基础数均分子量;CE%为偶联效率;St%为苯乙烯含量;Bv%为1,2-结构含量;Cc%为顺-1,4结构含量;Ct%为反-1,4结构含量。

[0087] 由上表可以看出: $S_{\text{CD}}-S_{\text{CD}/\text{VA}}-S_{\text{VA}}-S_{\text{VA}/\text{CD}}-S_{\text{CD}}$ 五嵌段共聚物和 $S_{\text{CD}}-S_{\text{CD}/\text{VA}}-S_{\text{VA}}$ 三嵌段共聚物改性的沥青具有极好的储存稳定性。

[0088] 虽然本发明已经就某些实施方案进行了描述,但是本发明不局限于所公开的具体实施方案或实施例,而是希望覆盖在由所附权利要求书定义的本发明主旨和范围内的全部改进形式。