

配方组份及改性工艺对碳五石油树脂性能的影响

熊立群

(惠州大亚湾伊科思新材料科技发展有限公司, 广东 惠州 516082)

摘要:以间戊二烯为主要单体, 其他碳五双烯烃(如异戊二烯)、碳五单烯烃(如 2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯)等为改性单体, 无水三氯化铝(AlCl_3)为催化剂, 采用阳离子共聚法合成碳五石油树脂, 通过改变配方组分、添加剂量及温度等聚合条件, 考察各参数对树脂熔融黏度、蜡雾点、相对分子质量及分布等的影响. 研究表明: 产品的熔融黏度、蜡雾点及相对分子质量分布都随异戊二烯用量的增加而增大, 而随聚合温度及催化剂用量的增大而减小.

关键词: 间戊二烯; 异戊二烯; 催化剂; 聚合温度; 碳五石油树脂

中图分类号: TQ317.5

文献标志码: A

文章编号: 1001-5132 (2019) 05-0091-04

以乙烯裂解装置 C5 馏分为原材料, 可以分离出间戊二烯、异戊二烯、双环戊二烯及单烯烃等^[1]. 分离纯制后得到的间戊二烯原料经阳离子聚合, 可得到间戊二烯石油树脂. 该石油树脂具有价格低廉、酸值小、混溶性好、熔点低、耐水、耐乙醇和化学品等优点, 因而广泛应用于胶粘剂、路标漆和橡胶等领域^[3]. 然而, 随着石油树脂应用范围的不断拓宽, 间戊石油树脂的熔融黏度、相容性等尚不理想, 故考虑采用添加其他单体来进行改性, 以改善间戊石油树脂的综合性能^[4]. 作为胶粘剂产品, 需相对分子质量分布窄、熔融黏度低、色号浅, 以提高产品的初粘, 同时提高涂布速度, 从而提升生产效率; 作为路标漆产品, 需要有适中的熔融黏度, 一方面可以保证产品的流动性, 另一方面使填料不至于沉降过快而导致严重分层^[5-6].

本研究以异戊二烯及单烯烃为改性单体, 无水三氯化铝为催化剂, 采用阳离子聚合合成碳五石油树脂. 通过改变配方中异戊二烯、单烯烃用量, 以及调整反应温度和催化剂添加量, 考察配方中的原料成分以及聚合工艺对产品性能的影响.

1 试验部分

1.1 试验原料

间戊二烯(质量分数不低于 65%, CPD+DCPD≤

1.0%), 异戊二烯, (化学级, 纯度>98%), 三氯化铝(AlCl_3 , 工业级纯度≥98.5%, 浙江巨化化工矿业有限公司), 甲苯(沪式, 纯度>99%), 四氢呋喃(色谱级, 纯度>99.9%).

1.2 试验仪器

GHS-2L 型高压反应釜(威海化工机械有限公司); UltraScan Pro D65 型测色仪(美国 HunterLab 公司); DP70 滴点软化点仪(瑞士 Mettler-Toledo); 气相色谱仪(安捷伦 7890A); 凝胶色谱仪(安捷伦 1260); Brookfield DV2T 型熔融黏度计(美国博勒飞公司).

1.3 树脂合成

常温下向反应釜中加入适量的甲苯, 启动搅拌; 开启加热设备, 将反应釜温度升至反应所需温度, 投入适量的催化剂; 待反应釜温度达到所需温度时, 停止加热, 用柱塞式压缩泵向反应釜中投入配制好的配方料(投料速率为 $1.2 \text{ L} \cdot \text{h}^{-1}$); 通过内盘管对反应釜进行撤热, 控制在反应温度下恒温反应 120 min, 得到聚合液; 往聚合液中加入破乳剂水洗 2~3 次, 直至反应液呈中性; 脱除未聚合的碳五后, 在 240~250 °C 下, 通过汽提除去低聚物, 得到石油树脂产品.

1.4 测试或表征

软化点: 按照 GB/T 2294-1997 标准进行测试.

色度: 按照 ASTM D-1925 标准进行测试.

熔融黏度: 按照 ASTM D 4402-2006 标准进行测试.

相对分子质量及其分布: 采用 GPC 进行测定(溶剂为 THF, 流速为 $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$). M_n 、 M_w 、 M_z 分别为数均、重均、Z 均相对分子质量, 分布 $d=M_w/M_n$.

蜡雾点: 按照 $m(\text{EVA}):m(\text{石油树脂}):m(\text{微晶蜡})=20:40:40$, 将上述物料置于试管中混合均匀, 加热至澄清后搅拌冷却, 并以混合物出现雾状时的初始温度作为衡量指标, 它是衡量石油树脂与基材相容性的一个指标.

2 结果和讨论

在碳五石油树脂的聚合过程中, 有几个反应比较特殊, 即链转移、链终止及成环反应^[11](图 1). 其中链转移及终止会降低产品相对分子质量, 从而降低产品的软化点及黏度, 成环反应则由于在链上引入刚性链段, 能提高产品的玻璃化转变温度 T_g , 能够提高产品的软化点.

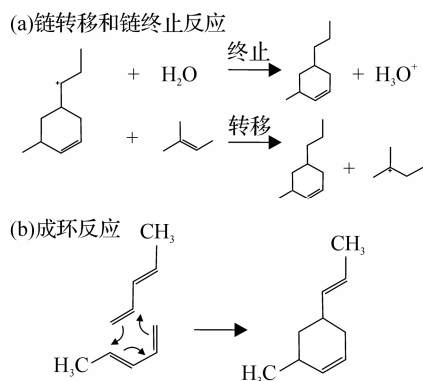


图 1 链转移、链终止及成环反应

2.1 配方组份对树脂性能的影响

2.1.1 异戊二烯加入量的影响

选定聚合温度为 60°C , 催化剂用量为 1.0% ,

$n(\text{双烯烃}):n(\text{单烯烃})=1.8$, 在该聚合工艺下添加不同量的异戊二烯, 考察其对碳五石油树脂产品性能的影响, 具体结果见表 1.

由表 1 可以看出: 随异戊二烯用量增加, 在保持产品软化点稳定的前提下, 树脂的色相基本稳定, 但产品的熔融黏度、蜡雾点、相对分子质量等都随着异戊二烯加入量的增加而增大, 这是由于相对于间戊二烯, 异戊二烯的反应活性更高, 导致分子增长速率加大, 分子链来不及进行链转移反应, 从而使产品的相对分子质量增大, 并导致熔融黏度及蜡雾点都增大, 具体的相对分子质量分布曲线见图 2.

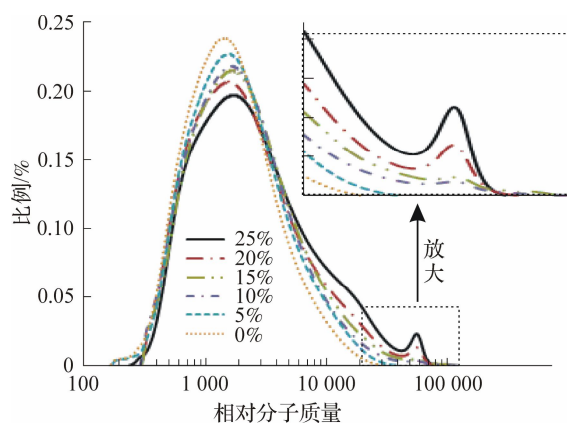


图 2 不同异戊二烯加入量的 GPC 图谱

从图 2 可以明显地看出: 随着配方中异戊二烯用量的增加, 相对分子质量图谱的拖尾峰越来越大, 说明大分子越来越多; 当使用量超过 10% 时, 相对分子质量的分布峰开始出现分裂, 并且该峰随着异戊二烯的增加而增大.

2.1.2 单双烯比例的影响

石油树脂聚合过程中, 参与反应的为原料中的单烯烃和双烯烃, 其中双烯烃主要有异戊二烯、顺-1,3-戊二烯及反-1,3-戊二烯, 单烯烃有 2-甲基-1-丁烯、2-甲基-2-丁烯、环戊烯、顺-2-戊烯等. 双

表 1 异戊二烯的加入量对树脂性能的影响

异戊二烯比例/%	软化点/ $^\circ\text{C}$	色号(黄色指数)	熔融黏度/(cps@ 160°C)	蜡雾点/ $^\circ\text{C}$	M_n	M_w	M_z	d
0	100.6	25	1 250	82	1 257	2 392	4 498	1.90
5	100.2	27	1 375	88	1 289	2 604	5 723	2.02
10	100.8	26	1 550	97	1 369	2 974	8 879	2.17
15	100.7	27	1 635	110	1 402	3 248	10 365	2.32
20	100.2	27	1 830	145	1 483	3 737	13 252	2.52
25	100.0	26	2 080	170	1 524	4 314	16 058	2.83

烯烃作为主要活性组分, 会导致参与反应的链增长, 从而增加相对分子质量和提高软化点; 单烯烃则主要是作为链转移剂, 降低相对分子质量及其分布. 因此, 在不添加异戊二烯和同样的聚合工艺条件下, 考察了 $n(\text{双烯烃}):n(\text{单烯烃})$ 对树脂性能的影响, 结果见表 2.

由表 2 可以看出: 随着双烯烃与单烯烃比例的增大, 树脂的软化点、色度、蜡雾点、相对分子质量分布等都出现不同程度的增加. 这是由于随着双烯烃比例的增加, 体系中的双烯烃浓度加大, 单烯烃浓度减少, 导致链增长速度加快, 链转移速度降低, 产品的相对分子质量增加, 从而导致产品的软化点及熔融黏度都增大.

2.2 聚合工艺对树脂性能的影响

碳五石油树脂的聚合, 除受原料成分影响外, 聚合工艺对产品性能的影响也很大. 本文通过分别改变催化剂用量和聚合温度, 考察了聚合过程中工艺参数对产品性能的影响.

2.2.1 催化剂用量的影响

采用三氯化铝作为引发剂, 反应温度为 60 ℃, 考察不同用量催化剂对产品性能的影响, 结果见表 3.

由表 3 可以看出: 随着催化剂用量的增大, 产品的色度明显上升, 软化点则先上升, 然后达到稳定, 相对分子质量及分布出现下降.

催化剂既可以增加反应体系中的活性中心, 又能提高反应体系中成环的几率. 随着催化剂用量的加大, 反应体系的活性中心增加, 成环几率增加, 相对分子质量出现下降. 在前期, 成环反应对软化点的影响大于相对分子质量降低的影响, 导致软化点上升; 后期, 由于活性中心和成环几率都已经达到最大, 故对产品的性能影响较小.

2.2.2 聚合温度的影响

采用相同的配方, 三氯化铝用量为 1.0%, 考察不同聚合温度对产品性能的影响, 结果见表 4.

从表 4 可以看出: 随着聚合温度的升高, 产品

表 2 双烯/单烯比对树脂性能的影响

$n(\text{双烯烃}):n(\text{单烯烃})$	软化点/℃	色号(黄色指数)	熔融黏度/(cp@160 ℃)	蜡雾点/℃	M_n	M_w	M_z	d
1.0	89.2	22	520	68	1 074	1 443	1 963	1.45
1.2	93.0	22	750	72	1 107	1 657	2 422	1.56
1.4	98.2	23	1 110	75	1 156	1 873	3 107	1.67
1.6	99.5	24	1 190	80	1 219	2 123	3 625	1.76
1.8	100.6	25	1 250	82	1 257	2 392	4 498	1.94
2.0	102.2	25	1 580	95	1 342	3 025	6 755	2.25

表 3 催化剂用量对产品性能的影响

催化剂用量/%	软化点/℃	色号(黄色指数)	熔融黏度/(cps@160 ℃)	蜡雾点/℃	M_n	M_w	M_z	d
0.6	93.5	19	820	90	1 476	2 835	5 091	1.92
0.8	97.2	21	1 230	84	1 343	2 432	4 076	1.81
1.0	98.0	25	1 035	82	1 220	2 074	3 540	1.70
1.2	98.2	28	980	81	1 175	1 950	3 213	1.66
1.5	97.6	32	955	79	1 142	1 873	3 015	1.64

表 4 不同聚合温度对产品性能的影响

聚合温度/℃	软化点/℃	色号(黄色指数)	熔融黏度/(cps@160 ℃)	蜡雾点/℃	M_n	M_w	M_z	d
30	96.1	17	1 420	92	1 502	2 946	5 804	1.96
40	97.0	19	1 330	89	1 398	2 622	4 986	1.88
50	97.8	22	1 180	83	1 298	2 345	4 022	1.81
60	98.3	25	1 050	82	1 208	2 034	3 483	1.68
70	96.2	30	820	80	1 055	1 685	2 855	1.60
80	94.1	35	530	76	922	1 405	2 234	1.52

软化点出现先升高后降低的现象,而色度逐步加深,熔融黏度、蜡雾点、相对分子质量都持续降低。这主要是由于在该反应过程中,出现分子链转移及成环现象,链转移使相对分子质量减少,软化点降低,熔融黏度变小,成环使软化点升高,而对熔融黏度的影响相对较少。

温度升高,产品的链转移增大速率大于链增长速率,导致产品的相对分子质量及分布降低,而成环几率增大。在前期,成环部分对软化点的贡献大于相对分子质量的贡献,导致产品的软化点升高;后期,由于转移更占优势,又会使产品的软化点下降。

3 结论

随着异戊二烯用量的增加,在软化点基本稳定时,产品的相对分子质量、熔融黏度、蜡雾点都升高。调整单双烯的比值,可以合成不同软化点的树脂。产品的聚合温度在 60℃,催化剂用量在 1.0%时,产品的软化点达到极值。

异戊二烯用量控制在 5%以下,最优是少于 1%, $n(\text{双烯烃}):n(\text{单烯烃})$ 为 1.8,反应温度为 60℃,催化剂加入量为 1%,可以制备低黏度、低色度、软化点适中、相对分子质量分布窄的石油树脂,该树脂主要用在胶粘剂产品中。

异戊二烯用量在 10%以上,最优为 15%, $n(\text{双烯烃}):n(\text{单烯烃})$ 为 1.8,反应温度为 60℃,催化剂加入量为 1%,制得的石油树脂色度较浅、软化点

和熔融黏度适中,产品适用于路标漆产品。

设计不同的聚合条件、不同的产品配方及添加不同的改性单体可以合成软化点、熔融黏度及相对分子质量各异的碳五石油树脂,从而满足不同用户的需求。

参考文献:

- [1] 沙裕,葛春芳. 碳五分离技术先进工艺的开发研究[J]. 炼油技术与工程, 2010, 40(7):5-8.
- [2] 安晓辉. 国内外 C5 石油树脂的发展态势分析与建议[J]. 科学管理, 2019(1):201.
- [3] 祁颖,李峰. 间戊二烯石油树脂改性研究[J]. 化工时刊, 2013, 27(7):39-42.
- [4] 王斌,李爱元,孙向东. 苯乙烯和异戊二烯改性间戊二烯树脂的研究[J]. 中国胶粘剂, 2016, 25(9):16-19.
- [5] 何伟连,龙雪梅. C5 石油树脂的研究与应用[J]. 化工管理, 2018(19):50.
- [6] 李美元,白金,李长波. 石油树脂的制备及其在橡胶行业中的应用研究进展[J]. 高分子通报, 2018(5):84-88.
- [7] 王国强,张万喜,梁继才,等. 浅色高软化点 C5 树脂的合成[J]. 高分子材料科学与工程, 2013, 29(10):1-4.
- [8] 何芳,田玲,余杰. 异戊二烯在间戊二烯石油树脂实际生产中的运用[J]. 工业生产, 2016, 42(5):164.
- [9] 杜新胜,张建平,柳彩霞,等. 影响 C5 石油树脂性能的因素[J]. 上海涂料, 2012, 50(8):40-43.
- [10] 柳彩霞,陈明鸣,毛兵. C5 石油树脂的合成研究[J]. 石化技术与应用, 2008, 26(1):27-30.
- [11] Mildenberg R, Zander M, Collin G. Hydrocarbon Resins[M]. New York: VCH Publishers Inc., 1997:43.

Effect of composition and process on properties of C5 hydrocarbon resin

XIONG Liquan

(Huizhou Daya Bay Yikesi New Material Technology Development Co., Ltd., Huizhou 516082, China)

Abstract: C5 hydrocarbon resin is synthesized by cationic copolymerization with piperylene as the main monomer, other C5-pentadiene (e.g. isoprene), C5-pentadiene (e.g. 2-methyl-1-butene, 2-methyl-2-butene) as the modified monomer, and anhydrous aluminium trichloride (AlCl_3) as the catalyst. The effect on the melting viscosity, wax point and molecular weight of resin is investigated. The results show that the melting viscosity, wax point and molecular weight distribution of the product increase with the increase of isoprene, but decrease the polymerization temperature and the quantity of catalyst increase.

Key words: piperylene; isoprene; catalyst; polymerization temperature; C5 hydrocarbon resin

(责任编辑 韩超)