

低价C5石油树脂

产品名称	低价C5石油树脂
公司名称	德州普乐化工责任有限公司
价格	8800.00/吨
规格参数	品牌:pouler 型号:DF-A95
公司地址	德州市德城区
联系电话	0534-6850040 13515342683

产品详情

C5脂肪族石油树脂主要是由C5馏分经阳离子聚合得到的低分子聚合物，通常简称为C5石油树脂，世界总产量约为29.5万t/a。合成C5石油树脂的C5馏分可由工业裂解乙烯装置的副产物在30 -70 下蒸馏得到，产量约为乙烯产量的14%，成分非常复杂，含有20-100多种化合物。表1.1[4]给出了一种典型C5馏分的主要成分。将该馏分产物在AlCl₃或BF₃引发剂的作用下经阳离子聚合便可得到C5石油树脂。

表1.1典型C5馏分的主要成分 从合成石油树脂的角度来看，可将C5馏分分为两大类：一类是可参与聚合的双烯烃和单烯烃组分，其中双烯烃组分主要有：异戊二烯(ISP)、间戊二烯(PIP)、环戊二烯(CPD)；单烯烃组分有：2-甲基-2-丁烯、2-甲基-1-丁烯、1-戊烯；另一类便是异戊烷、正戊烷等非活性烷烃组分，C5馏分中的不饱和组分都是重要的化工原料。

C5石油树脂具有色度低、酸值低、粘性好、熔点低、耐水和耐化学品等特点，它也是一种应用最为广泛的石油树脂，但它也存在软化点较低，因缺少极性基团与其它极性聚合物相容性差等缺点。图1.1为C5石油树脂的一种典型结构图。 图1.1

C5石油树脂的结构 未经精馏的C5馏分中还常含有部分环戊二烯(CPD)和双环戊二烯(DCPD)成分，这常被认为是凝胶的前驱体，因此直接利用C5馏分进行聚合制得的树脂色度均较高，不能制得浅色石油树脂。国内外的众多实践经验[5]也表明，如果C5馏分中环戊二烯含量大于3%时，聚合反应后得到的树脂色度较大。若想得到低色的C5石油树脂必须脱除环戊二烯和双环戊二烯组分。环戊二烯(CPD)因其含有两个共轭双键和活泼的亚甲基基团，所以在常温下能自发地发生Diels-Alder加成反应，生成双环戊二烯(DCPD)，双环戊二烯在热作用下，又容易解聚成为环戊二烯单体。因此利用环戊二烯的二聚和双环戊二烯的解聚随温度之间的变化关系可很容易的实现环戊二烯的分离，分离后的环戊二烯又是制备双环戊二烯石油树脂的有效原料，这样既提高了C5石油树脂的性能又不会产生不必要的废品。 1.2.2

C9芳香族石油树脂 C9石油树脂主要由C9馏分经热聚合或者在引发剂的作用下经阳离子聚合而来。C9馏分是乙烯装置副产物经140 -200 蒸馏得到的馏分，是裂解汽油或石脑油经分离抽提出苯、甲苯、二甲苯后的剩余物，产量非常高，约占乙烯总产量的10%-20%。C9馏分中含有大约150多种化合物，主要成分有苯乙烯、-甲基苯乙烯、双环戊二烯、茚等[6,7]。表1.2为一种C9馏分的基本构成。 表1.2

C9馏分的基本构成

芳香族树脂含有大量的聚茚，聚茚是与苯并呋喃树脂相似的树脂。在芳香族树脂中由于没有低沸点的C5烃组分，C9石油树脂通常具有软化点高、极性高、增粘效果好、价格低廉、与聚合物相容性好等特点，但因其色度差，C9石油树脂更适用于不计色度的橡胶加工增粘剂或油墨助剂[8,9]。图1.2为C9石油树脂的典型结构。 图1.2 C9石油树脂的典型结构 1.2.3 C5/C9共聚石油树脂

目前,在国内石油树脂行业仍以生产芳香族C9石油树脂为主,由于C9馏分不能得到有效的精馏,使得C5/C9共聚石油树脂常因为含有过高的茚、双环戊二烯等成分色度较深和生产成本较高等问题而不能得到有效的利用。在国内C5/C9共聚石油树脂还处于实验室研究阶段,还没有形成规模化生产。但是侯长利等[10]人研究认为,将C5、C9馏分按照一定的比例混合共聚得到的C5/C9共聚石油树脂兼有C5树脂和C9树脂的特性: C5树脂颜色比较浅、C9树脂软化点比较高,它克服了C5石油树脂软化点低, C9树脂色度深的不足,可广泛的应用于油漆行业; C5/C9共聚石油树脂还具有较好的粘性,可广泛的应用于橡胶混炼及粘合剂等工业领域[11]。

1.2.4 双环戊二烯石油树脂

双环戊二烯石油树脂通常是由经C5馏分热聚分离而来的双环戊二烯在高温高压下聚合而来,双环戊二烯石油树脂通常具有软化点高,增粘效果好,稳定性强的特点,但由于双环戊二烯石油树脂色度较高,它并不适合优质胶粘剂的制备,它最大的用途是在于橡胶混炼和油墨助剂领域。由于目前热聚分离双环戊二烯的技术已经成熟,高纯度双环戊二烯已经商品化出售,双环戊二烯石油树脂的制备不存在缺少原料来源问题。但目前国内双环戊二烯在合成双环戊二烯树脂方面的应用较少,更多的双环戊二烯被用于生产不饱和聚酯树脂和乙丙橡胶,合成双环戊二烯树脂则是国外双环戊二烯的主要用途。2005年,美国、西欧、北欧、远东地区双环戊二烯的需求量达到450Kt,其中59%用于双环戊二烯石油树脂的生产,另外仅有19%用于不饱和聚酯树脂的生产[12,13]。

1.3 C5脂肪族石油树脂的制备、改性及其应用

1.3.1 C5石油树脂的制备

C5石油树脂是由间戊二烯、异戊二烯、2-甲基-2-丁烯等分子链上含有5个碳原子的单烯烃和双烯烃聚合而得到的低分子聚合物,是目前世界上用途最广应用最多的石油树脂,C5石油树脂的产量占世界石油树脂总产量的一半以上。根据C5馏分具体成分含量的不同,C5石油树脂又可以细分为以下几类[14]: (1)以经过初步分离或未经分离的混合C5馏分为原料的混合C5石油树脂,(2)以浓缩间戊二烯为主要原料的间戊二烯石油树脂,(3)共聚树脂,即C5/C9共聚树脂、C5与其它物质的共聚树脂。目前高档C5石油树脂主要采用催化聚合法制备,该方法反应条件温和,得到的石油树脂软化点高、色度低。催化聚合法合成C5石油树脂主要是在催化剂作用下的阳离子加聚反应,首先滴加到溶剂中的聚合单体在催化剂的作用下形成活性中心,引发链式反应合成石油树脂。用于生产石油树脂的催化剂有两类: 一是强质子酸,如H₂SO₄、HClO₄、H₃PO₄; 另一类是Lewis酸,如BF₃、AlCl₃、BF₃O(C₂H₅)₂、TiCl₄等,由于以强质子酸为催化剂制备的C5石油树脂色度深,软化点低。在工业上人们更喜欢以催化效果更好的Lewis为催化剂来制备石油树脂,在Lewis酸中以BF₃和AlCl₃应用最广,其中使用AlCl₃比BF₃更容易得到低色度、高软化点的石油树脂,AlCl₃往往是工业制备C5石油树脂的首选催化剂。

1.3.2 C5石油树脂的改性

虽然C5石油树脂具有酸值低、粘性好、耐水和耐化学品等优异的化学性质,已在许多领域得到应用,但它仍存在一些需要解决的问题,例如它的分子结构中缺少极性基团,与一些极性树脂如EVA(聚乙烯-醋酸乙烯酯)、EAA(乙烯-丙烯酸共聚物)、SBS(丁苯橡胶)等难以充分互容,这在很大程度上限制了它的有效利用,因此近年来C5石油树脂的改性逐渐成为研究的热点[15,16]。

1.3.2.1 物理改性

石油树脂的物理改性主要是将石油树脂与其它物质熔融共混的过程。当前常用的物理改性主要是使用极性调节剂对树脂的极性进行调整,使之与涂料中钛白粉等物质的极性相配,从而提高其在热熔标线涂料中的流动性,该技术已在多家企业得到应用,例如宁波甬华树脂所产的YH-1288S型的热熔道路标线涂料专用石油树脂。但很少有采用物理改性的石油树脂用作热熔胶、压敏胶增粘剂。

1.3.2.2 极性基团改性

极性基团改性主要是通过接枝共聚实现的,极性基团改性的目的主要是为扩大C5石油树脂的应用范围,目前,常用的接枝基团有马来酸酐、丙烯酸、硅烷等。其中经马来酸酐改性的石油树脂可以获得不同的应用,日本专利曾报道经0.4%质量分数的马来酸酐改性的C5石油树脂,与1%质量分数的聚乙烯蜡熔融共混后可用于优质热熔路标漆的制备,但国内同类产品往往因其色度差等原因还没有获得实际应用。陈均志等[17]根据柴油的流动性机理,利用C5石油树脂与石蜡结构相近,与油品相容性好的特点,应用分子结构设计原理,在过氧化二苯甲酰引发剂的作用下先与12%质量分数的马来酸酐进行接枝反应、用足量高碳醇酯化后再加入EVA熔融共聚,产物经煤油溶解得到了梳状结构的柴油流动改性剂,研究还发现使用12%质量分数的马来酸酐,1%质量分数的引发剂,70%质量分数的C5石油树脂和10%质量分数的EVA树脂所制得的降凝剂对柴油的降滤效果最好,冷凝点下降达12℃。Suzuki等人[18]研究发现,使用马来酸酐、氨基化合物与 α -烯烃聚合后得到的酸值大于30的树脂经碱化后可溶于水,这对于石油树脂在水溶性胶粘剂,油墨制品等方面的应用具有很大的意义。硅烷也是一种重要的接枝单体,使用0.05%-1%质量分数的硅烷与石油树脂在160℃左右接枝得到的官能石油树脂可用于路标漆组合物来提高玻璃微珠对路面的粘着力,使用该树脂可有效延长路标漆的使用时间[19]。李西忠、陈均志等[20,22]人也曾尝试将马来酸酐改性C5石油树脂用作热熔胶增粘剂,但因改性石油树脂色度较高、转化率不高等原因使该研究还没有得到实际应用。

1.3.2.3 单烯烃改性

在石油树脂制备过程中也经常使用一些单烯烃来调节C5体系中活性组分的

组成，以达到改善产品软化点、粘性、色度等物性参数的目的。其中常用的单烯烃具有增粘作用的苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、萘烯等芳香烃和具有链转移作用的异戊烯、二异丁烯等脂肪烃[23-25]，单烯烃改性是制备增粘树脂的重要方法。异戊二烯也是一种常用的改性剂，Yamasaki[26]等人研究认为以异戊二烯为改性剂制备C5石油树脂时倘若工艺条件控制不当很容易产生凝胶，Yamasaki研究认为通过延长AlCl₃引发剂在有机溶剂中的分散时间，增加投料时间(大于90分钟)

可得到溶解性好，软化点高于100℃，分子量分布小于2.7的石油树脂。

1.3.2.4 氢化改性
色度是评价石油树脂性能的重要性能指标之一，由于聚合原料与聚合工艺的不同，石油树脂常因聚合物分子链结构中含有不饱和双键热稳定性差而呈浅黄色至红褐色等多种色彩。石油树脂氢化后，不但破坏了树脂中的不饱和双键，而且还能够脱除残留在石油树脂中的卤族元素，使制备的石油树脂颜色浅、无臭味、粘接性、耐候性、稳定性得以提高。由于加氢反应温度高，压力大，催化剂的寿命较短，很容易引起树脂因热降解而降低软化点、减少收率、增大分子量分布，尤其是使用硫化态的镍、钨催化剂，虽然它的活性较高，但热降解也比较严重，这也是目前所面临的重大问题[27-32]。加氢改性常采用两步或多步法进行，这样树脂的软化点降低较小，催化剂的使用寿命也较长(1500小时以上)。下面简单介绍两步法生产氢化树脂的过程，首先将C5石油树脂溶于正庚烷、环己烷溶剂中，加入适量负载在氧化铝或硅藻土上的钨催化剂，在200℃左右通入氢气并恒压，压力范围控制在1MPa-3MPa，一定时间后将温度升高至300℃并升压至3MPa-10MPa，反应产物经蒸馏后得到氢化石油树脂[33]。表1.3为Macedo等人用两步法对E-2184氢化处理后的性能变化，氢化后树脂的色度、熔融粘度、热稳定性等都有明显改善。

表1.3 氢化改性前后E-2184的性能对比

综合以上各改性方法，物理改性对石油树脂性能的提高有限，不适合热熔胶、压敏胶用石油树脂的改性；极性基团改性、共聚改性所得树脂的色度较深，不利于树脂的实际应用；单烯烃改性对设备、催化剂以及加氢工艺条件要求较高，且产量低，而氢化改性后的石油树脂，在色度，耐候性等多方面有了明显的改善，这也是石油树脂今后发展的重要方向。

1.3.3 C5石油树脂的应用

C5石油树脂常以粉末状、片状、熔融状、分散油状或溶液等不同形式存在。

石油树脂一般不能单独使用，它常作为促进剂、调节剂、改性剂和其它树脂起混合使用。由于改性C5石油树脂与油品、合成树脂相容性好，具有耐水性、耐酸性好，熔点低等特点，因而在热熔胶、橡胶加工、涂料、油墨、马路漆、纸等许多方面都有重要应用[34]。下面详细介绍C5石油树脂的应用。

(1) 橡胶加工。在生产橡胶制品的配料中加入石油树脂增粘剂可以起到软化、补强、增粘的作用，从而改善橡胶的加工成型性能，防止产生脱层、气泡等题，既提高了产品质量又降低了橡胶制品的成本，节省工序，缩短了生产周期。目前，国外已经在丁苯橡胶、顺丁橡胶、卤化丁基橡胶等合成橡胶中大量应用C5石油树脂。

(2) 胶粘剂。尤其是在热熔胶和热熔压敏胶中，石油树脂常起到增强粘性、弹性和低温性的作用。石油树脂与约等量的天然橡胶或丁苯橡胶混合可制成的热熔压敏胶在建筑业结构的装潢、汽车组装、轮胎、木材加工、书刊装订、制鞋等行业有广泛的应用，国外50%-60%的石油树脂都用于胶粘剂的制备。但目前我国增粘树脂主要以萘烯树脂和松香树脂为主，与石油树脂相比价格较高，而且石油树脂的抗老化性能要优于萘烯树脂和松香树脂，石油树脂正在逐步取代萘烯树脂和松香树脂。

(3) 涂料。石油树脂通常用来制造增强乳胶涂料，浅色的石油树脂可用于生产油性涂料。石油树脂与配料混合后，即降低了产品成本，又使涂料的光泽、硬度、防水性和耐化学性得以改善，由于石油树脂对油品、溶剂及油脂有良好的溶解性，还可提高漆膜的耐水性和耐酸碱性。用石油树脂生产的清漆，表面硬度高、光泽性好、干燥速度快；加有石油树脂的醇酸清漆粘度更低，可防止储存期间的增稠问题，可制得高含固量的涂料。据不完全统计，全国涂料行业石油树脂需求量约为1500t/a。

(4) 热熔路标漆。道路标志与道路划线用涂料一般称为路标漆，它通常由基质料、颜料、石油树脂及增塑剂等混合而成，由于石油树脂与无机物有着良好的亲和性，涂布容易、耐候性好、干燥快、坚固度高，而且耐磨性和耐水性好，故国外大量用于路标漆的配制中，在路标漆中石油树脂不仅能改进涂层的理化性能(硬度、抗冲击强度和弯曲强度)，还能提高其耐紫外线的能力和耐候性，最长使用寿命可达3年，国外石油树脂路标漆的使用量占路标漆总量的25%-30%。

(5)印刷油墨。石油树脂能溶于烃类树脂中，且软化点高、性能稳定，在组分中石油树脂含量只要达到松香树脂质量的55% -60%即可获得最佳的增塑效果，在配方中加入石油树脂还能改进印刷油墨的光泽和耐磨性[35,36]。

(6)造纸工业。石油树脂经马来酸酐改性，再经碱化，即可以溶于水中。造纸工业以前均用松香作为上浆剂，石油树脂与松香相比，起泡少，纸面光滑，适用于干燥温度较高的情况。还可减少纸张对水、油墨的吸收，有利于提高纸张的平滑度、疏水性、适印性。松香是现在用量最多的施胶剂，约占全部施胶剂的80%以上，石油树脂比松香富有疏水性，取代松香作为纸张施胶剂效果极好。