

C₅石油树脂合成工艺的优化研究*

李爱元¹ 张慧波¹ 孙向东^{1,2} 张永春¹ 王 斌²

(1. 宁波职业技术学院化工系, 宁波 315800; 2. 宁波甬华树脂有限公司, 宁波 315204)

摘要 对 C₅ 石油树脂的合成过程进行了优化, 优化结果为: 以 M 料 + 山东料 (M 料: 山东料 = 1:1) 为 C₅ 基础原料, 苯乙烯用量为 C₅ 原料质量的 2.85%, 催化剂用量为 C₅ 原料质量的 2%, 溶剂用量为 C₅ 原料质量的 40%, 反应温度采用 35℃ 进料, 65℃ 保温。优化工艺重复性好, 产品软化点达 119.7℃, 收率达 41.5%, 色度为 2, 玻璃化转变温度为 72℃。

关键词 C₅ 石油树脂 工艺 优化

C₅ 石油树脂是以乙烯装置副产的裂解 C₅ 烯烃为原料进行分离聚合后得到的低分子聚合物^[1], 不溶于水, 易溶于有机溶剂, 具有耐酸、耐碱、抗老化等优异性能, 而且价格低廉, 应用领域十分广泛, 可应用于道路标线漆、粘合剂、橡胶、轮胎、造纸、油墨等行业; 还可进一步接枝改性而用于新的领域。在我国整个石油树脂行业中, C₅ 石油树脂的产量一般约占 35%, 在发达国家约占 45%^[2]。因此, C₅ 石油树脂的制备和应用研究在国内外受到了广泛关注。

C₅ 石油树脂的聚合工艺有两种, 一种是热聚合工艺, 其优点是不用催化剂, 工艺简单经济, 但反应温度及反应压力较高, 产品的颜色较深, 在某些领域的应用受到限制^[3]; 另一种是催化聚合工艺, 通常采用 Friedel-Crafts 催化剂 (如 BF₃ 或 AlCl₃), 该类催化剂可与酚、醛、醚、脂肪族羧酸、烷基铝等化合物络合, 以提高催化活性, 是目前常用的方法, 但获得的树脂存在转化率和软化点低等缺点^[4-5]。催化聚合合成 C₅ 石油树脂中, 有许多因素影响树脂的性能, 经过大量试验表明, C₅ 馏分原料配比、催化剂用量、苯乙烯用量、溶剂用量和反应温度是主要因素, 笔者对上述影响因素进行了优化, 获得了性能优异的 C₅ 石油树脂。

1 实验部分

1.1 主要原料

C₅ 馏分: 分别来源于山东齐鲁石化有限公司、南京扬子石化有限公司和 M 公司;

苯乙烯: 分析纯, 纯度大于 99%, 天津瑞金特化学有限公司;

回收溶剂: 烷烃含量为 72%, 单烯烃含量为 18.3%, 双烯烃含量为 4.8%, 宁波甬华树脂有限公司;

无水 AlCl₃: 工业级, 河北省南宫市益达化工厂。

1.2 仪器和设备

HH-1 数显恒温水浴锅: 金坛市精达仪器制造厂;

热重 (TG) 分析仪: Pyris1 型, 美国 Perkin Elmer 公司;

差示扫描量热 (DSC) 仪: DSC-60A 型, 日本岛津公司。

1.3 合成工艺

在室温下, 称量 200 g 回收溶剂、7.5 g AlCl₃ 催化剂加入三口烧瓶中, 在一定速度下搅拌分散处理 15 min 后得到均匀稳定的悬浊液, 使用恒温水浴锅加热至 30℃ 恒温。称量 500 g C₅ 馏分原料和 15 g 苯乙烯混合均匀, 用恒压漏斗将混合液逐渐滴加到盛有回收溶剂和催化剂的三口烧瓶中, 初始滴加速度为 3 mL/min, 滴加时间在 100 min 左右, 滴加完成后将温度升高至 65℃ 恒温聚合 2 h, 然后终止反应, 得到反应混合物; 使用 6% 的 NaOH 溶液和水洗涤反应混合物, 洗至洗涤液的 pH 值等于 7; 将洗涤所得物在 260℃ 下进行汽提处理, 蒸出溶剂、未反应的单体和低分子聚合物, 即可得到 C₅ 石油树脂产品。

1.4 性能分析

树脂软化点按沥青软化点测定法环球法 GB/T 4507-1999 测定;

色度按环氧树脂颜色测定方法加德纳色度法 GB/T 12007.1-1989 测定;

热稳定性的测定: 将石油树脂置于烘箱中, 在 150℃ 的流动空气中加热 15 h 后测其色度;

TG 条件: 升温范围 30 ~ 600℃, 升温速率为 10℃/min, 气氛为氮气, 流量为 20.0 mL/min;

* 浙江省教育厅基金项目 (Y200804661)、浙江省高校优秀青年教师基金和宁波市自然科学基金项目 (2007A610036)

收稿日期: 2009-07-10

DSC 分析条件: 升温范围 30 ~600℃, 升温速率为 10℃/min, 气氛为氮气, 流量为 20.0 mL/min。

2 结果与讨论

2.1 不同原料对 C₅ 石油树脂性能的影响

考虑成本问题, 将 M 料、南京料和山东料分成两种配比方法, A: M 料 + 山东料(M 料: 山东料 = 1 : 1), B: M 料 + 南京料(M 料: 南京料 = 1 : 1), 做 3 次平行试验, 得到的 C₅ 石油树脂的性能见表 1。由表 1 可以看出, 合成的石油树脂色度较浅, 在 150℃ 的流动空气中加热 15 h 后, 大部分样品色度只变化了 2 个单位, 说明合成的石油树脂的热稳定性较好, 并且 A 配比的软化点和收率都高于 B 配比, 这是由于 A 配比的双烯烃含量要高于 B, 而两者单烯烃的含量相差不多。由于 A 配比双烯烃比例较高, 体系的聚合活性较强, 反应比较活跃, 树脂分子量增高, 因此树脂软化点有所升高, 下面试验反应体系中原料均选用 A 配比。

表 1 不同原料对 C ₅ 石油树脂性能的影响				
C ₅ 原料	树脂收率 / %	软化点 / ℃	色度 / Ga 值	热稳定性 / Ga 值
A	41.3	119.1	2	4
A	42.3	112.5	2	4
A	41.7	121.2	2	4
B	40.5	114.3	2	5
B	40.2	106.5	2	4
B	40	114.2	2	4

2.2 苯乙烯用量对 C₅ 石油树脂性能的影响

改变苯乙烯的用量, 聚合得到的 C₅ 石油树脂的性能见表 2。由表 2 看出, 随苯乙烯用量的增加, 石油树脂的软化点有所降低, 收率有所提高。由于苯乙烯为单烯烃, 随着苯乙烯用量增加, 双烯烃比例降低, 体系的聚合活性降低, 反应趋于平缓, 树脂分子量降低, 因此树脂软化点有所降低。综合热稳定性等考虑, 苯乙烯用量应以 14.25 g 为宜。

表 2 苯乙烯用量对 C ₅ 石油树脂性能的影响				
苯乙烯 / g	树脂收率 / %	软化点 / ℃	色度 / Ga 值	热稳定性 / Ga 值
0	37.7	122	2	6
14.25	37	117.5	2	4
28.5	39.2	117	3	4
42.75	40.6	112.5	3	4

2.3 催化剂用量对 C₅ 石油树脂性能的影响

改变催化剂用量, 得到的 C₅ 石油树脂的性能见表 3。由表 3 看出, 催化剂用量越高, 络合物电离出的 H⁺ 浓度越高, 聚合反应越剧烈, 从而提高了树脂发生环化聚合的几率, 有利于树脂分子量的增加和高端分子量树脂的形成, 提高树脂的收率和软化点,

但当催化剂用量达到一定程度后, 催化能力达到最大, 用量继续增大, 收率降低。同时提高催化剂用量, 聚合反应剧烈, 树脂色度加深。综合热稳定性等考虑, 催化剂用量以 10 g 为宜。

表 3 催化剂用量对 C ₅ 石油树脂性能的影响				
催化剂 / g	树脂收率 / %	软化点 / ℃	色度 / Ga 值	热稳定性 / Ga 值
5	35.3	114.0	2	4
7.5	38.6	116.5	2	4
10	41.7	118.5	2	4
12.5	30.2	121.0	4	6

2.4 溶剂用量对 C₅ 石油树脂性能的影响

为降低成本, 本试验用单烯烃含量为 18.3%, 双烯烃含量 4.8% 的脂肪烃回收溶剂为反应溶剂, 溶剂对 C₅ 石油树脂性能的影响见表 4。由表 4 看出, 溶剂越少, 体系中苯乙烯浓度越高, 熔融粘度增加很大, 溶液抱团, 对散热有明显影响, 同时产生凝胶, 生成极端大分子, 树脂的分子量分布变宽, 不利于树脂的应用; 溶剂过多, 生成树脂的分子量降低, 树脂的软化点降低。综合热稳定性等考虑, 溶剂用量应以 200 g 为宜。

表 4 溶剂用量对 C ₅ 石油树脂性能的影响				
回收溶剂 / g	树脂收率 / %	软化点 / ℃	色度 / Ga 值	热稳定性 / Ga 值
175	36.1	117.0	2	4
200	39.4	120.5	2	4
225	38.7	118.5	2	4
250	38.2	117.0	2	5
275	42.1	116.5	2	6

2.5 反应温度对 C₅ 石油树脂性能的影响

反应温度对 C₅ 石油树脂性能的影响见表 5。由表 5 看出, 提高反应温度可提高石油树脂软化点, 但提高幅度并不是很大。树脂软化点的提高主要是因为温度升高后体系的反应活性提高, 生成树脂的分子量增加, 并且体系的剧烈反应也同时提高了高端分子量树脂产生的几率, 造成树脂分子量分布变宽, 不利于其应用。综合热稳定性等考虑, 反应温度不宜过高, 采用 35℃ 进料、65℃ 保温的方法比较合适。

表 5 反应温度对 C ₅ 石油树脂性能的影响					
进料温度 / ℃	保温温度 / ℃	树脂收率 / %	软化点 / ℃	色度 / Ga 值	热稳定性 / Ga 值
25	60	41.5	110.0	2	4
30	65	41.2	110.5	2	4
35	65	38.8	115.0	2	4
40	70	32.5	112.5	2	5

2.6 优化试验

采用上述优化条件, 即原料采用 M 料 + 山东料

(M料:山东料=1:1);苯乙烯用量为C₅原料质量的2.85%(当C₅原料质量为500g时,苯乙烯用量为14.25g);催化剂用量为C₅原料质量的2%(当C₅原料质量为500g时,催化剂用量为10g);溶剂用量为C₅原料质量的40%(当C₅原料质量为500g时,溶剂用量为200g),采用35℃进料,65℃保温。重复3次试验,试验结果见表6。由表6可知,优化工艺重复性好,产品性能优良。

表6 优化产品性能表

序号	树脂收率/%	软化点/℃	色度/Ga值	热稳定性/Ga值
1	41.5	119.3	2	4
2	41.7	120.1	2	4
3	41.4	119.8	2	4
平均	41.5	119.7	2	4

2.7 优化产品的热分析

取优化工艺合成的产品进行TG和DSC分析,结果见图1和图2。

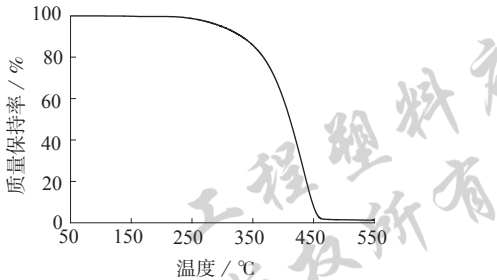


图1 C₅石油树脂热解的TG曲线

由图1可知,优化工艺合成的C₅石油树脂热性能较好,250℃前基本没有分解,460℃左右才完全分解。由图2看出,C₅石油树脂分解主要是双重分解放热峰,玻璃化转变温度(T_g)为72℃,能够满足应

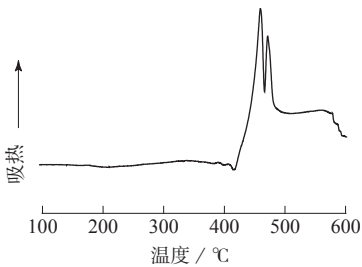


图2 C₅石油树脂热解的DSC曲线

用的要求。

3 结论

(1) C₅石油树脂优化工艺为:以M料+山东料(M料:山东料=1:1)为基础原料,苯乙烯用量为C₅原料质量的2.85%,催化剂用量为C₅原料质量的2%,溶剂用量为C₅原料质量的40%,反应温度采用35℃进料,65℃保温。

(2) 优化工艺重复性好,C₅石油树脂软化点达119.7℃,收率达41.5%,色度为2,T_g为72℃,热稳定性好,在250℃前基本没有热分解,能够满足应用的要求。

参考文献

[1] 朱培玉. C₅石油树脂国内外发展现状[J]. 江苏化工, 2000, 28(2): 21-23.

[2] 马国章, 吉爱顺. 石油树脂和改性石油树脂的现状与发展建议[J]. 精细与专用化学品, 2001, 9(20): 3-5.

[3] 于涛, 刘江. 石油树脂研究进展[J]. 化学工程师, 2001, 83(2): 30-32.

[4] 于涛, 丁伟, 张荣明. 采用络合催化剂研制浅色C₅石油树脂[J]. 化工进展, 2003, 22(5): 503-505.

[5] 谷雪贤, 孙向东, 张慧波, 等. C₅石油树脂的改性及其在路标漆中的应用[J]. 化工生产与技术, 2005, 12(5): 10-13.

OPTIMIZATION RESEARCH OF C₅ PETROLEUM RESINS SYNTHETIC PROCESS

Li Aiyuan¹, Zhang Huibo¹, Sun Xiangdong^{1,2}, Zhang Yongchun¹, Wang Bin²

(1. Department of Chemical Engineering, Ningbo Professional and Technical College, Ningbo 315800, China;

2. Ningbo Yonghua Resin Co. Ltd., Ningbo 315204, China)

ABSTRACT Preparing process of C₅ petroleum resins was optimized. The optimized result was that sources of C₅ raw materials were M and Shandong (M Shandong=1:4), feed temperature was 35℃ and holding temperature was 65℃, styrene was 2.85% of C₅ raw materials, catalyst was 2% of C₅ raw materials, solvent was 40% of C₅ raw materials. The optimized process had good repeatability and the yield reached 41.5%. The optimized product had 119.7℃ softening point, 72℃ transition temperature (T_g) and the garden chroma less than 2.

KEYWORDS C₅ petroleum resin, process, optimization

聚丙烯/聚乙烯木塑板材生产线入市

青岛科润塑料机械有限公司自主研发的环保型聚丙烯(PP)/聚乙烯(PE)木塑板材生产线日前推向市场。产品适用于室内外建筑模板、游泳池、家具、装饰装修及活动房屋等领域。该设备可完全替代进口。用该设备生产出的PP/PE

木塑板材以原材料或废旧回收再利用的PP、PE加入60%以上的木粉为主要原料,添加有关助剂,通过自由挤出工艺制成。板材内部组织分布均匀,表面平整、光洁,平均密度为1g/cm³左右,不仅防腐、防潮、耐老化,而且无甲醛成分,寿命长。用做建筑模板,利用次数可达30次以上。(中塑网)