

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2019.12.029

改性石油树脂对塑料改性研究进展

李爱元^{1,2}

(1. 宁波职业技术学院乙烯工程副产物高质化利用浙江省应用技术协同创新中心, 浙江宁波 315800 ;

2. 宁波职业技术学院化学工程学院, 浙江宁波 315800)

摘要: 简要介绍了由石油裂解副产物碳五、碳九等馏分加热和催化聚合合成的石油树脂的性能特点, 论述了石油树脂加氢改性和功能团改性的原理, 详细综述了国内外学者在改性石油树脂应用于聚丙烯、聚氯乙烯、聚乙烯等塑料改性方面的研究进展, 重点集中在力学、热学和加工等性能改善方面; 指出改性石油树脂用于塑料改性是解决我国未来大量炼化一体化项目副产物碳五、碳九产能过剩的有效途径。

关键词: 石油树脂; 改性; 塑料; 应用

中图分类号: TQ322 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2019)12-0154-04

Research Progress in Modification of Plastics by Modified Petroleum Resin

Li Aiyuan^{1,2}

(1. Zhejiang Collaborative Innovation Center for High Value Utilization of byproducts of Ethylene Project, Ningbo Polytechnic,

Ningbo 315800, China ; 2. College of Chemical Engineering, Ningbo Polytechnic, Ningbo 315800, China)

Abstract : The properties characteristics of petroleum resin synthesized by heating and catalytic polymerization of C5 and C9 by-products from petroleum cracking were briefly introduced. The principles of hydrogenation modification and functional group modification of petroleum resin were discussed. The research progress of modified petroleum resins in the modification of polypropylene, polyvinyl chloride, polyethylene and other plastics at home and abroad was summarized in detail, which concentrated on the improvement of mechanical, thermal and processing properties of plastics. It was pointed out that the application of modified petroleum resin in plastics modification was an effective way to solve the overcapacity of C5 and C9 by-products of the large-scale integrated refining and petrochemical projects in China in the future.

Keywords : petroleum resin ; modification ; plastic ; application

塑料在信息科技、能源电力、农业生产、交通运输、航空航天和海洋生物等领域应用广泛, 成为现代社会四大基础材料之一, 但大部分塑料也存在耐热性和低温性差、尺寸稳定性差和容易老化等缺点, 使用过程需要改性^[1]。

石油树脂是石油裂解副产物碳五(C5)、碳九(C9)等馏分经分离后, 通过加热和催化聚合等方法得到的低分子聚合物, 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, 来源广泛、价格低廉, 可应用于塑料改性行业^[2-3], 但普通石油树脂由于存在较多不饱和和双键和聚合过程中生成的卤化物等杂质, 使其存在颜色深、热稳定性低、脆性大和粘结性差等缺点, 通过改性可以克服上述缺点^[4], 在未来汽车

轻量化、智能终端设备等新兴领域, 应用于塑料改性的高性能石油树脂将成市场发展的潜力方向。

1 石油树脂改性

对石油树脂经过改性后可以大大拓宽应用领域, 是近年来行业关注的重点领域之一。石油树脂改性主要包括加氢改性和功能团改性两种方法^[5-6]。

1.1 加氢改性

加氢改性是利用贵金属(负载型钨、钼、铑、钨和钨等)和非贵金属(镍、还原镍、硫化钨、负载型硫化镍/钨等)等催化剂在一定温度和压力下对石油树脂中单烯烃、双烯烃等不饱和键进行加氢, 降低树脂颜色, 提高树脂耐候性、粘性

基金项目: 宁波市自然科学基金项目(2018A610099), 浙江省教育厅科研项目(Y201432741)

通讯作者: 李爱元, 教授, 主要从事高分子材料等方面的研究 E-mail: liaiyuan@126.com

收稿日期: 2019-11-04

引用格式: 李爱元. 改性石油树脂对塑料改性研究进展[J]. 工程塑料应用, 2019, 47(12): 154-157.

Li Aiyuan. Research progress in modification of plastics by modified petroleum resin[J]. Engineering Plastics Application, 2019, 47(12): 154-157.

和光热稳定性等。加氢改性关键是催化剂选择,使用较为普遍的是负载型钨系^[7]和负载型钼镍系^[8]。负载型镍系催化剂由于价格低廉,并且反应活性高、反应条件适宜,广泛应用于石油树脂加氢反应中^[9],但镍系催化剂容易失活,主要是因为活性金属在制备过程中烧结和结块等问题,添加助剂是比较好的解决方法^[10]。负载型硫化镍-钨系催化剂或硫化镍-钨系,由于其在加氢反应过程中不但活性高,而且抗毒物能力强,受到研究人员青睐;负载型钨催化剂的优点是反应过程活性高、产品色度浅,缺点是比较容易失活,极易受到外界杂质影响,失活原因主要是催化剂使用过程中中毒和制备过程中的烧结和结块等,添加镁、银和铂等第二金属组分可以有效地提高其抗杂质能力。钨-铂双金属催化剂既能较好地阻止钨与硫之间的不可逆作用,又能抑制硫引发的结焦作用,应用广泛。谢家明^[11]制备了活性组分为金属钨(质量分数为0.1%~1.0%)和铂(质量分数为0.05%~0.50%)的石油树脂加氢双组分催化剂,与单一金属相比,该催化剂活性和选择性均有较大提高。鲁佳等^[12]用金属镁对载体改性后,制备得钨-铂催化剂,通过比较钨-铂和钨催化剂对C9石油树脂加氢活性,发现双组分催化剂加氢活性更高,抗中毒能力和寿命均增强。

1.2 功能团法改性

功能团法改性是在体系中添加功能单体与石油树脂基体共聚,在分子上嫁接功能基团,从而改善石油树脂性能,同时此树脂可继续与其它能与之反应的各种单体继续进行聚合反应,得到深度改性石油树脂。功能团法改性的关键是功能性单体的选择,目前研究集中在马来酸酐^[13]、丙烯酸酯^[14]和酚类等含有活性基团的化合物。由于马来酸酐含有两个活性官能团,应用范围更广,成为改性石油树脂最主要的单体。王岩等^[15]最先用马来酸酐改性石油树脂,改性产物极性增大、相容性增强,效果好,产物可以作为热熔型交通标线涂料的主体树脂,其主要性能达到了日本工业标准。A. N. Chernaya等^[16]也对马来酸酐改性石油树脂进行了研究。但是根据自由基聚合机理,马来酸酐是通过其分子结构中双键与石油树脂中不饱和双键进行自由基共聚反应,反应完成后活性的酸酐基团没有消除,影响了产物的稳定性,并且没有解决石油树脂的脆性,影响其应用范围。为了解决上述问题,张玉薇^[17]等利用马来酸酐的活性酸酐基团改性石油树脂后,反应产物继续与长链醇反应,获得性能较好的石油树脂。J. H. Park等^[18]通过丙烯接枝改性加氢双环戊二烯石油树脂,双环戊二烯石油树脂分子链主链上嵌入甲基丙烯基基团,可以降低石油树脂密度和提高分子量。该石油树脂用于苯乙烯-异戊二烯-苯乙烯三嵌段共聚物基压敏胶时,热稳

定性和剪切强度大大提高。张坤等^[19]通过松香中的双键和C9石油树脂的活性基团进行阳离子聚合反应,对石油树脂进行改性,制备了松香改性C9树脂。该改性树脂支化程度大大增加,从而使其刚性增加,可以获得较高的玻璃化转变温度,应用于轮胎方面,可以大大提高轮胎的胎面抗撕裂性能、强度和抗湿滑性能等。韩丹丹^[20]为解决石油树脂脆性大、附着力低等缺点,通过苯酚和C9馏分阳离子共聚,获得酚改性的C9树脂,进一步借助亲核取代反应,在酚改性石油树脂结构中引入受阻胺和亚磷酸酯结构单元,制备了高分子量抗氧化剂。该抗氧化剂在环氧树脂E51固化反应中,效果较好。

2 改性石油树脂在塑料改性中的应用

2.1 在聚丙烯(PP)中的应用

PP制品存在耐寒性差、低温冲击强度低和韧性不好等缺点,改性石油树脂应用于PP后,可以提高其力学和热性能等。

朱永贞等^[21]以PP和丁基橡胶为原材料,制备热塑性共混复合材料,研究了各种改性剂对材料力学性能的影响,发现石油树脂加入可以有效降低阻尼温域、加宽阻尼温域,使材料应用范围大大拓宽。

董穆等^[22]选取结构不同的PP,加入不同助剂和填料等进行改性。研究发现加入改性石油树脂HPN600ei作为成核剂,改性材料的冲击强度、弯曲弹性模量明显增加,收缩率明显下降。与纯PP相比,石油树脂大大改善了PP复合材料的各向异性。

S. Cimmino等^[23]研究发现加氢石油树脂改性PP时,所得的复合材料由PP晶相和PP/加氢石油树脂非晶相组成,加氢石油树脂的加入使材料的成核密度减少并抑制了球晶的生长,结晶过程径向和切向的比例发生改变,从而改变了结晶结构,这主要是因为加氢石油树脂加入稀释了PP,球晶尺寸增加、球晶径向生长速率和结晶速率随着加氢石油树脂含量的增加减少;随着加氢石油树脂含量增大,材料玻璃化转变温度提高,加氢石油树脂的加入量小于10%时,复合材料力学性能与纯PP差别不大,但继续增大用量,加氢石油树脂会使材料变脆,断裂伸长率和拉伸强度变小。

施红伟等^[24]对PP/加氢石油树脂共混物的等温结晶和非等温结晶行为进行研究,发现共混物的玻璃化转变温度升高,结晶温度和熔点降低;等温结晶线性生长速率降低、半结晶时间延长;球晶尺寸增大。

许多学者将改性石油树脂用作PP增刚剂,穆亚君等^[25]将加氢石油树脂用于双向拉伸PP(BOPP)收缩膜增刚剂,发现加氢石油树脂可以改善加工条件、降低能耗、提高成膜性

能和薄膜厚度的均匀性,增大收缩率,降低浊度,升高光泽度,降低始热封温度,改善热封强度,提高阻隔性能和抗溶胀性,拉伸强度、弯曲强度、弯曲弹性模量随着石油树脂含量增加而增大,表明加氢石油树脂产生的骨架有增刚作用,这主要是因为石油树脂的加入能明显改变 PP 高分子链的聚集态结构,增加高分子链拉伸取向能力,提高 PP 弹性模量和包装的挺括度。另外加氢石油树脂与半结晶性 PP 的相容性好,既改善了 PP 晶体结构、提高了熔点,又降低了结晶热焓、熔融热焓和结晶度,表明无定形的加氢石油树脂最大化地溶解了 PP 中的无定形区与结晶区^[26]。

范忠雷等^[27]详细考察了石油树脂与氯化 PP 的相容性问题,引入聚合物相容性判断参数 α , 当 $\alpha > 0$ 时,表示共混聚合物相容性好。研究发现,石油树脂与氯化 PP 在甲苯溶剂的共混体系中 $\alpha = 0.1057$,表明两者可以在任意比例下互溶,这主要是因为石油树脂和氯化 PP 都属于弱极性化合物,根据相似相溶原理,两者非常容易共混。同时在共混体系中,石油树脂与氯化 PP 的分子间作用力使得氯化 PP 分子在溶液中舒展度增加,体系黏度增大,石油树脂对体系起到了一定的增黏作用。

2.2 在聚氯乙烯(PVC)中的应用

PVC 是一个极性非结晶性高聚物,热稳定性差,不易加工,直接应用困难,需要在基体中加入无机填充材料、有机助剂等,经过改性混配,才可以使用。

洪朝坑^[28]用纳米钛白粉、六羟甲基三聚氰胺六甲醚、二茂铁改性 C5 加氢石油树脂。该石油树脂与 PVC 共混,可以提高 PVC 印刷层加工材料的耐磨性、抗冲击性、耐腐蚀性、耐候性等,保证印刷层的使用质量,延长其使用寿命。

郭舒洋等^[29]利用石油树脂包覆层状结构滑石粉,可使滑石粉进一步细化,提高滑石粉在有机基体中的润湿性能。将该滑石粉以及其它助剂和 PVC 塑炼、成膜,即得软膜天花专用透光软膜,软膜透光率得到提高,解决了传统软膜透光性不佳的问题。

吕维华等^[30]把阳离子聚合反应的链终止剂焦磷酸三聚氰胺溶解到正丁醇和乙醇等溶剂中,配成聚合终止液(CNP)。在 70~80℃下,将高岭土和蛭石矿粉加入到 CNP 中吸附一定时间,过滤,形成具有终止阳离子聚合作用的功能助滤剂(GN-CNP),然后将 GN-CNP 加入 C5 和 C9 石油树脂阳离子聚合完成后的聚合反应液中终止反应,用滤液制备石油树脂,石油树脂、焦磷酸三聚氰胺等改性的高岭土和蛭石矿粉滤渣可以用于改善 PVC 性能。制备的 PVC 耐磨性、耐腐蚀性、抗裂性、抗冲击性和阻燃性能优良。

李春生等^[31]用马来酸酐改性石油树脂后,将改性产物

与 PVC 共聚,研究发现改性石油树脂与 PVC 共混在宏观上实现相容、微观上呈现不相容,达到改性效果,特别是采用异辛醇对马来酸酐酯化改性后,可大幅提高马来酸酐极性,从而提高了其与 PVC 的相容性,共聚物冲击强度提高、拉伸强度和弯曲强度下降、塑化效果变好、熔融时间缩短,加工性能得到改善。

王士财等^[32]研究了改性石油树脂对 PVC/聚乙烯(PE)体系增容作用。先用石油树脂与马来酸酐反应,后将反应产物与异辛醇进行酯化反应,制备了改性石油树脂,并将其作为增容剂。发现改性石油树脂的加入使得高温区 PVC 的玻璃化转变温度有所降低,低温区 PE 的玻璃化转变温度有所升高,两者向中间靠拢,表明改性石油树脂使 PVC 和 PE 之间具有了一定程度的相容性,随改性石油树脂用量增加,共混材料冲击强度增大,说明改性石油树脂对 PVC 材料具有较好的增韧作用,但含量太大时,游离改性石油树脂分子的缔合作用破坏了原有的网状结构,从而使冲击强度下降。

2.3 在其它塑料中的应用

PE 对于环境应力(化学与机械作用)敏感,低温时变脆、不耐磨、耐热老化性差。Cao Deming 等^[33]对加氢石油树脂改性高密度聚乙烯(PE-HD)进行了研究,发现共混物形成三维双连续网络结构、网络大小与原料比例有关系。石油树脂的加入,使材料晶体尺寸减少、引起熔点和结晶温度下降,树脂具有成核剂作用,降低了结晶活化能。随后将乙烯-辛烯共聚物(POE)加入该体系,发现随着 POE 含量增加,POE 包覆加氢石油树脂,呈海岛状结构分散在 PE-HD 中,提高了 PE-HD 的力学性能和热性能。S. Cimmino 等^[34]对 PP/乙烯低聚物/加氢石油树脂共混物研究发现加氢石油树脂加入使材料玻璃化转变温度升高、拉伸弹性模量增加、断裂伸长率减少、阻水性提高,材料性能较好。

尼龙 6 硬度高,在使用冲击电钻时,冲击强度大、震动大,很容易造成手掌皮肤破裂而受伤,为解决这个难题可在电动工具手柄上包覆一层柔软的弹性体材料。周伟平等^[35]采用加氢石油树脂、氢化苯乙烯丁二烯嵌段共聚物、相容剂和填料等制备出一种弹性体尼龙包覆料。该包覆料对尼龙 6 有很好的包覆效果,具有注塑温度较低(在 170℃左右)和手感好等优点。

3 结语

随着我国大连恒力、浙江石化、广东中科、江苏盛虹等几大超级炼化一体化项目的建成,石油树脂作为炼化一体化项目副产物 C5、C9 产业链中重要部分,产量也会急剧增加,预计到 2023 年,我国乙烯副产物 C5、C9 资源量将分别达到 340 万 t/a 和 260 万 t/a,比 2018 年增加约 1.5 倍,行业面

临巨大挑战。同时,我国塑料总产量逐年提升,改性材料的需求量巨大。因此将石油树脂应用于塑料改性,一方面可以大大拓宽石油树脂的应用领域,另一方面由于石油树脂相比于其它改性剂,性能优异,价格优势明显,或将成为未来研究的热点。

参考文献

- [1] 王喜梅,等. 工程塑料应用,2016,44(6):114-123.
Wang Ximei, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(6):114-123.
- [2] 李爱元,等. 工程塑料应用,2009,37(10):17-20.
Li Aiyuan, et al. Engineering Plastics Application, 2009, 37(10):17-20.
- [3] 贺子腾,等. 工程塑料应用,2018,46(1):27-30.
He Ziteng, et al. Engineering Plastics Application, 2018, 46(1):27-30.
- [4] 魏璨,等. 工业催化,2015,23(11):866-873.
Wei Can, et al. Industrial Catalysis, 2015, 23(11):866-873.
- [5] Bondaletov V, et al. Procedia Chemistry, 2015, 15:103-108.
- [6] Yu Lujun, et al. China Petroleum Processing and Petrochemical Technology, 2012, 14(3):83-89.
- [7] 范国宁,等. 石化技术与应用,2016,34(3):249-252.
Fan Guoning, et al. Petrochemical Technology & Application, 2016, 34(3):249-252.
- [8] 丁永辉,等. 石油学报(石油加工),2017,33(1):91-99.
Ding Yonghui, et al. Acta Petrolei Sinica (Petroleum Processing Section), 2017, 33(1):91-99.
- [9] Caiqin Wei, et al. RSC Advance, 2016, 6:49 113-49 122.
- [10] 曹春香,等. 石油化工高等学校学报,2013,26(3):49-52.
Cao Chunxiang, et al. Journal of Petrochemical Universities, 2013, 26(3):49-52.
- [11] 谢家明. CN021371148[P]. 2004-03-31.
Xie Jiaming. CN021371148[P]. 2004-03-31.
- [12] 鲁佳,等. 浙江化工,2011,42(12):15-19.
Lu Jia, et al. Zhejiang Chemical Industry, 2011, 42(12):15-19.
- [13] 李涛,等. 塑料,2012,41(3):20-22.
Li Tao, et al. Plastics, 2012, 41(3):20-22.
- [14] 黄军左,等. 化学世界,2009(5):299-302.
Huang Junzuo, et al. Chemical World, 2009(5):299-302.
- [15] 王岩,等. 高分子材料科学与工程,1992(5):119-123.
Wang Yan, et al. Polymeric Materials Science and Engineering, 1992(5):119-123.
- [16] Chernaya A N, et al. Russian Journal of Applied Chemistry, 2007, 80(12):2 169-2 173.
- [17] 张玉薇,等. 应用化工,2012,41(2):224-226.
Zhang Yuwei, et al. Applied Chemical Industry, 2012, 41(2):224-226.
- [18] Park J H, et al. International Journal of Adhesion and Adhesives, 2016, 68:326-332.
- [19] 张坤,等. CN108219216B[P]. 2017-12-25.
Zhang Kun, et al. CN108219216B[P]. 2017-12-25.
- [20] 韩丹丹. 石油树脂的官能化改性工艺及性能研究 [D]. 北京:北京化工大学,2016:71-73.
Han Dandan. The functional modification of petroleum resin and their performance[D]. Beijin:Beijing University of Chemical Technology, 2016:71-73.
- [21] 朱永贞,等. 塑料科技,2019,47(2):5-9.
Zhu Yongzhen., et al. Plastics Science and Technology, 2019, 47(2):5-9.
- [22] 董穆,等. 合成树脂及塑料. 2019,36(3):23-30.
Dong Mu, et al. China Synthetic Resin and Plastics, 2019, 36(3):23-30.
- [23] Cimmino S, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 92(6):3 454-3 465.
- [24] 施红伟. 石油化工,2017,46(5):592-599.
Shi Hongwei, Petrochemical Technology, 2017, 46(5):592-599.
- [25] 穆亚君,等. 塑料科技,2005,33(2):11-13.
Mu Yajun, et al. Plastics Science and Technology, 2005, 33(2):11-13.
- [26] 赵素芬,等. 塑料科技,2012,40(3):69-72.
Zhao Sufen, et al. Plastics Science and Technology, 2012, 40(3):69-72.
- [27] 范忠雷,等. 应用化学,2017(11):1 273-1 277.
Fan zhonglei, et al. Chinese Journal of Applied chemistry, 2017(11):1 273-1 277.
- [28] 洪朝坑. CN107163444A[P]. 2017-07-03.
Hong Chaokeng. CN107163444A[P]. 2017-07-03.
- [29] 郭舒洋,等. CN 107474439A[P]. 2017-12-15.
Guo Shuyang, et al. CN 107474439A[P]. 2017-12-15.
- [30] 吕维华,等. 中国建材科技,2018(3):70-71.
Lyu Weihua, et al. China Building Materials Science & Technology, 2018(3):70-71.
- [31] 李春生,等. 塑料科技,1999,27(1):13-15.
Li Chunsheng, et al. Plastics Science and Technology, 1999, 27(1):13-15.
- [32] 王士财,等. 塑料工业,2004,32(7):44-47.
Wang Shicai, et al. China Plastics Industry, 2004, 32(7):44-47.
- [33] Cao Deming, et al. Polymer Bulletin, 2009, 63:57-67.
- [34] Cimmino S, et al. Macromolecular Symposia, 2006, 234:117-127.
- [35] 周伟平,等. CN103571125A[P]. 2014-02-12.
Zhou Weiping, et al. CN103571125A[P]. 2014-02-12.