

科研与开发

丙烯改性合成 C₅ 石油树脂

张建雨^{1,2}, 许剑杰¹, 李祥¹, 刘莲¹, 沈春明², 牛效沛²

(1. 华东理工大学资源与环境工程学院, 上海 200237; 2. 上海五将化工科技有限公司, 上海 200434)

摘要:以 C₅ 馏分和少量丙烯为原料, 采用正离子聚合反应, 合成出了更易于乳化制成施胶剂的改性石油树脂。结果表明其最佳合成工艺条件为: 热聚温度 130℃、热聚压力 0.70 MPa、反应温度 40℃、反应时间 3 h、催化剂质量分数 1.8%、溶剂体积分数 40%, 在该工艺条件下产品色相达到 8(Gardnar 级), 收率大于 52%, 软化点小于 80℃, 熔融黏度 250 mPa·s 左右。

关键词: C₅ 馏分; 丙烯; 聚合; 改性石油树脂

中图分类号: TQ326.82

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2010)02-0037-03

Synthesis of C₅ petroleum resin modified by propylene

ZHANG Jian-yu^{1,2}, XU Jian-jie¹, LI Xiang¹, LIU Lian¹, SHEN Chun-ming², NIU Xiao-pei²

(1. School of Resource and Environmental Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China; 2. Shanghai Wujiang Chemical Technology Co., Ltd, Shanghai 200434, China)

Abstract: The modified C₅ petroleum resin is synthesized by cationic polymerization with C₅ fraction and small amount of propylene as raw material. A sizing agent can be easily made by emulsifying this modified resin. The results show that the optimal conditions of synthesis is as follows: 130℃ as the thermal polymerization temperature, 0.70 MPa as the thermal polymerization pressure, 40℃ as the reaction temperature, 3 hours of reaction time, 1.8% (mass fraction) as the catalyst used, 40% (volume fraction) as the dissolvent used. Under the optimal conditions, the hue of product can reach Gardnar level 8, the yield coefficient can surpass 52%, the softening point can be lower than 80℃, and the melt viscosity can be about 250 mPa·s.

Key words: C₅ fraction; propylene; polymerization; modified petroleum resin

C₅ 馏分是以轻柴油或石脑油为原料制乙烯过程的副产物, 通常占乙烯产量的 14% ~ 17%, 含有大量的反应活性高的单烯烃和双烯烃是很有价值的化工原料。国外 C₅ 馏分主要用于制备聚合物, 如合成橡胶、热塑性弹性体、石油树脂以及与一些乙烯基单体的共聚物, 广泛应用于胶粘剂^[1]、油墨添加剂^[2]、橡胶轮胎及纸张施胶剂等。我国的 C₅ 资源利用率低, 基本作为燃料使用。近年来 C₅ 石油树脂的改性利用逐渐成为研究热点。树脂改性一般可分为物理改性、极性基团改性、单烯烃改性、加氢改性等^[3]。笔者用少量的丙烯与 C₅ 馏分共聚得到改性的石油树脂, 与一般的 C₅ 石油树脂相比, 其分子内交联程度不高, 软化点略低, 有利于其乳化。

1 实验部分

1.1 实验步骤

C₅ 馏分, 中国石油抚顺石化公司; 丙烯, 聚合级, 南阳石化公司; AlCl₃, 苯, 化学纯。

以 C₅ 轻馏分和少量丙烯为原料(质量比 9:1),

以 AlCl₃ 为催化剂在 20 ~ 60℃ 下进行阳离子催化聚合。原料容易与氧发生反应导致树脂色度加深, 因此阳离子聚合过程要保证体系氧含量很低^[4]。在本实验中采用将单体加入催化剂溶液中, 有利于提高收率(即将混合物单体滴加到溶液的催化剂体系中, 称之为反向加料法), 进行正离子聚合反应^[5]。聚合工艺主要可分为原料精制、聚合反应、洗涤与减压蒸馏等 4 个部分, 流程如图 1。

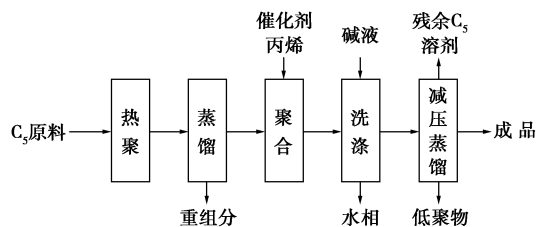


图 1 改性 C₅ 石油树脂合成工艺流程图

首先采用热聚合方式对 C₅ 馏分进行精制并切割出 70℃ 前的轻馏分, 接着在高压反应釜中加入一定量的芳烃溶剂和 AlCl₃ 粉末催化剂, 搅拌升温,

缓慢滴加 C₅ 轻馏分,一般在 1 h 内滴加完毕,滴加完毕后通入一定量的丙烯,继续反应 3 h 左右。反应结束后将聚合液进行碱洗和水洗,将油层进行常减压蒸馏,除去未反应 C₅ 残留馏分、溶剂和低聚物,便得到产品。

1.2 聚合物表征

石油树脂的结构复杂,此前只有过马来酸酐改性方面的结构研究^[6]。笔者采用傅里叶红外测定仪对其结构成分进行简单表征:2 960 cm⁻¹,甲基碳-氢单键的伸缩振动;1 456 cm⁻¹,变形振动;2 866 cm⁻¹,亚甲基碳-氢单键的伸缩振动;1 660 cm⁻¹,双键伸缩振动。

熔融黏度的测定参考化工标准 HG/T 3660—1999;酸值的测定依照国标 GB/T 264—1983;软化点用环球法测定,参见国标 GB/T 4507—1999;色度测定具体见国标 GB 12007.1—1989。分子质量分布的测定采用凝胶色谱法。

2 结果与讨论

2.1 热聚合条件对产物的影响

当 C₅ 馏分中环戊二烯的含量较高时,得到的石油树脂的颜色较深,这是因为环戊二烯易形成不溶性凝胶,使得树脂色度较高^[7]。根据环戊二烯容易发生热聚和热聚生成的双环戊二烯沸点较高的化学性质,故采用热聚方法来脱除原料中的环戊二烯,热

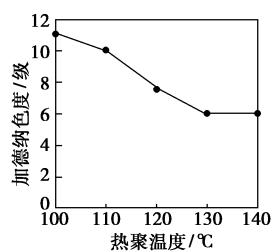
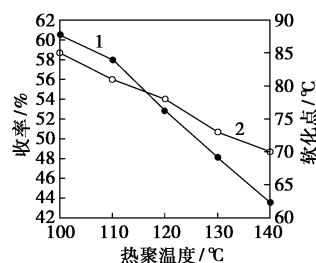


图2 热聚条件对产品色度的影响

聚过程无需加任何化学物质。从图2可以看出,热聚温度和压力对产品的色度有着很大的影响,随着热聚温度、压力的提高,树脂色度降低。原因是热聚温度的提高使得 C₅ 馏分中的环戊二烯含量越来越少,更多地转化成双环戊二烯。



1—收率;2—软化点

图3 热聚条件对产品收率及软化点的影响

图3表明产品的软化点和收率会随着热聚温度、压力的提高而降低。所以只有适当地控制热聚条件,才能使得树脂的色度较低而收率和软化点

(上接第36页)

- [16] Stritih U. Heat transfer enhancement in latent heat thermal storage system for buildings[J]. *Energy and Buildings*, 2003, 35: 1097 - 1104.
- [17] Ettouney H, Alatiqi I, Al-Sahali M, et al. Heat transfer enhancement in energy storage in spherical capsules filled with paraffin wax and metal beads[J]. *Energy Conversion and Management*, 2006, 47: 211 - 228.
- [18] Mazman M, Cabeza L F, Mehling H, et al. Heat transfer enhancement of fatty acids when used as PCMs in thermal energy storage[J]. *International Journal of Energy Research*, 2008, 32: 135 - 143.
- [19] Swapan Kumar Ghosh. Functional coatings by microencapsulation[M]. ISBN 3 - 527 - 31296 - X, 2006: 25 - 38.
- [20] Zonur Y Ö, Mazman M, Paksoy N Ö, et al. Microencapsulation of coco fatty acid mixture for thermal energy storage with phase change material[J]. *International Journal of Energy Research*, 2006, 30: 741 - 749.
- [21] Pascu O, Garcia-Valls R, Giamberini M. Interfacial polymerization of an epoxy resin and carboxylic acids for the synthesis of microcapsules[J]. *Polymer International*, 2008, 57: 995 - 1006.
- [22] 柴卉, 曾令可, 刘平安, 等. 包覆 SiO₂ 的硬脂酸相变储能材料的低热固相化学合成及其热性能[J]. *硅酸盐学报*, 2007, 35(11): 1430 - 1433.
- [23] 柴卉, 曾令可, 王慧, 等. 低热固相化学法合成脂肪酸相变材料

及其表征[J]. *硅酸盐通报*, 2008, 27(1): 16 - 19.

- [24] Sari A, Alkan C, Kolemen U, et al. Eudragit S (methyl methacrylate methacrylic acid copolymer)/fatty acid blends as form-stable phase change material for latent heat thermal energy storage[J]. *Applied Polymer Science*, 2006, 101: 1402 - 1406.
- [25] Alkan C, Sari A. Fatty acid/poly (methyl methacrylate) (PMMA) blends as form-stable phase change materials for latent heat thermal energy storage[J]. *Solar Energy*, 2008, 82: 118 - 124.
- [26] Sarl A, Alkan C, Karaipekli A, et al. Preparation, characterization and thermal properties of styrene maleic anhydride copolymer (SMA)/fatty acid composites as form stable phase change materials[J]. *Energy Conversion and Management*, 2008, 49: 373 - 380.
- [27] Sarl A, Karaipekli A. Preparation, thermal properties and thermal reliability of palmitic acid/expanded graphite composite as form-stable PCM for thermal energy storage[J]. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2009, 93: 571 - 576.
- [28] 邓安仲, 李胜波, 庄春龙, 等. 轻质相变储热墙体材料研究[J]. *建筑材料学报*, 2008, 11(5): 541 - 544.
- [29] 李忠, 国培, 董灿君, 等. MA-SA/蒙脱土复合相变储能材料的制备[J]. *合肥工业大学学报: 自然科学版*, 2005, 28(3): 274 - 277.
- [30] 李忠, 井波, 于少明. CA-SA/蒙脱土复合相变储能材料的制备、结构与性能[J]. *化工新型材料*, 2007, 35(3): 42 - 44. ■

适中,以保证产品的各项性能。本文中所采用的热聚温度为 130℃,热聚压力为 0.70 MPa。

2.2 聚合反应条件对产物的影响

阳离子聚合反应是以 C₅ 轻馏分和丙烯为原料,对于烯烃化合物而言,聚合反应温度与活性密切相关,温度高对应其活性高。提高反应温度对产品的色度以及熔融黏度没什么明显的影响,但对其他结果如软化点、收率等的影响很大。由图 4(a)可知,反应温度升高会使树脂收率提高,但软化点有所下降,可能是由于温度高使得反应物的活性提高,因此产品的收率会有所增加。此外反应温度的提高也会对烷基化及生成凝胶的副反应有利,从而影响到产品的软化点,但反应温度对软化点的调节作用只在 3~4℃ 以内。综合考虑,应选择反应温度为 40℃。

由图 4(b)可看出,延长反应时间使产物收率增加,软化点也升高。因为聚合反应越充分,产物收率越高;另一方面,长时间反应会增加树脂的交联和环化,提高树脂的软化点。聚合反应时间控制在 3 h 左右为宜。

催化剂加入量过多会引起油水乳化加剧,给水洗分离工作带来麻烦。由图 4(c)可以看出,产物的收率随催化剂含量的增加而逐渐提高,但当催化剂增加到一定量时,产物收率反而降低。过多的催化剂使反应过于剧烈,容易引起体系局部温度过高发生爆聚产生凝胶。为提高收率,催化剂用量(质量分数)不应超过 1.7%~1.8%。

苯可以起到控制反应进程、稳定反应体系的作用^[8],图 4(d)表明,增加苯用量将降低产品的软化点,因为活性点被稀释,较少出现爆聚而产生极端高分子。苯用量越少,产品的熔融黏度越高。这是由于苯用量太少会引起聚合体系的不平稳,聚合液抱团现象会很严重,散热受到影响,产生大量凝胶,所以产品的熔融黏度就变得很大。而苯用量的变化对产品色度和收率基本没什么影响。综合考虑,苯的用量应控制在苯/C₅ 馏分体积比约为 0.6。

3 结语

通过丙烯去改性合成石油树脂会得到低聚物,其分子内交联程度不高,乳化时更易于分散,这样的

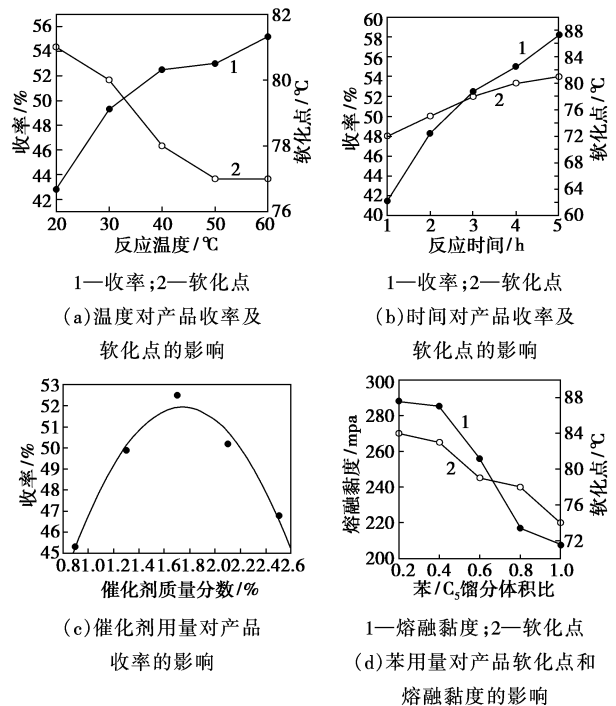


图 4 聚合反应条件对产物的影响

新型石油树脂更适合作为造纸施胶剂的原料。最佳工艺条件下产品的性能为:色度 8 级(Gardnar 级),软化点 78℃,收率 52.5%,熔融黏度 250 mPa·s,酸值 1.0 mg(KOH)/g,相对数均分子量 1 041,相对重均分子量 1 732,分子量分布 1.665。

参考文献

- [1] Exxon Mobil Chemical Patents, Inc. Hot Melt pressure sensitive adhesive composition; US, 6384138[P]. 2002-05-07.
- [2] Brother Kogyo Kabushiki Kaisha. Hot-melt ink; US, 6037396[P]. 2000-03-14.
- [3] 钱伯章, 朱建芳. 国内外裂解 C₅ 馏分的综合利用及发展前景分析[J]. 石化技术与应用, 2008, 26(1): 86-90.
- [4] 张正国. 改性石油树脂的合成及其在共混橡胶做均匀剂的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2005.
- [5] 赵聿秋. C₅ 脂肪族石油树脂的制备[J]. 江苏化工, 1996, 24(2): 27-29.
- [6] 李西忠. 马来酸酐接枝 C₅ 石油树脂的研究[J]. 山东轻工业学院学报, 1998, 12(3): 13-15.
- [7] 李兴存, 董燕敏, 陈进富, 等. 热二聚法分离 C₅ 中的双环戊二烯[J]. 化学反应工程与工艺, 2002, 18(2): 183-186.
- [8] 李星全, 李志强, 李哲. 裂解 C₅ 合成石油树脂研究[J]. 化学与粘合, 2003(3): 118-119. ■

您想了解粉体加工技术及相关行业信息吗?

请浏览 中国粉体工业信息网 www.chinapowder.cn

粉碎 分级 纳米颗粒制备 混合 分散 改性 造粒 干燥 烧结 散料输送 储存 粉体检测 粉尘爆炸控制等

010-62772725 62772135(Fax)

清华大学材料系逸夫技术科学楼 2713 室