

# 石油树脂的制备及其在橡胶行业中的应用研究进展

李美元, 白金, 李长波\*

(辽宁石油化工大学 石油化工学院, 抚顺 113001)

**摘要:**石油树脂具有良好的相容性、增粘性和热稳定性,而且由于其种类的多样性,可满足不同行业尤其是橡胶行业对高分子材料的特殊要求,因此在橡胶行业中得到广泛应用。本文综述了石油树脂的分类、性能特点,重点讨论石油树脂的合成过程中通过引入合适的活性基团改性和加氢改性等手段生产性能优越的改性石油树脂尤其对 C5、C9 石油树脂的改性及应用进行了详述。对石油树脂在国内外橡胶行业中的应用研究进展进行了简述,并对石油树脂的生产现状及未来发展前景和方向进行了展望。

**关键词:**石油树脂; 橡胶; 改性; 应用

## 引言

石油树脂通常又被称为烃类树脂,具有良好的相容性、增黏性和热稳定性<sup>[1]</sup>。石油树脂种类繁多,分类的依据多种多样,常用的依据有:(1)原料来源;(2)状态;(3)单体含碳数目。根据(1)的分类要求可将其分为纯石油树脂和混合型石油树脂,日常生活中常见的多为混合型石油树脂;根据(2)的分类要求可将其分为液态和固态石油树脂;根据(3)的分类要求又可将其分为 C4~C12 以及 C5/C9 石油树脂等类型的石油树脂。其中,C5、C9 石油树脂在日常生活中的应用最为广泛,尤其在橡胶行业中的应用。本文以 C5 和 C9 为例进行了简述。

## 1 石油树脂的性能特点

石油树脂性能评价的基础指标是软化点,其中软化点在 90~110℃ 之间的石油树脂在工业上应用最为广泛,其相对分子质量也比较适中<sup>[2]</sup>。工业上常常根据不同应用要求选择合适的石油树脂,现以 C5 和 C9 石油树脂为例简单介绍石油树脂的一些基本性能。

C5 石油树脂是一种分子量在 1000~2500 之间的实用性树脂,主要由工业上烃类裂解生产乙烯时得到的一系列 C5 副产物合成。C5 石油树脂按生产原料不同可分为以下 5 类:(1)原料是经初期分离的 C5 混合馏分时,称为混合 C5 石油树脂;(2)原料是双环戊二烯时,称为双环戊二烯脂环族石油树脂;(3)原料是浓缩间戊二烯时,称为脂肪族石油树脂;(4)原料是 C5 馏分、C9 馏分时,被称为共聚树脂;(5)加氢改性石油树脂。C5 石油树脂具有酸值低、混溶性好、熔点低以及耐水、耐化学品等优点。

C9 石油树脂是用乙烯装置副产的 C9 馏分为主要原料聚合制得的功能性树脂,相对分子量在 200~3000 之间,常温下软化点在 60~140℃ 之间,是一种玻璃态塑性固体,与其它树脂相比,不仅具有较好的相容性,同时还具备较好的耐酸碱性、耐光老化性、可塑性以及粘结性。依照裂解 C9 馏分中活性组分的反应活性和化学结构,可将其分为 3 类:(1)双戊二烯及其分解后的产物环戊二烯;(2)苯乙烯及苯乙烯的衍生物;(3)茚及其衍生物。

10.14028/j.cnki.1003-3726.2018.05.012

收稿:2017-06-29;修回:2018-03-09;

基金项目:辽宁省教育厅项目(L2015296),辽宁石油化工大学科学基金(2015XJJ-005);

作者简介:李美元(1990—),男,硕士研究生,E-mail:18242351773@163.com;

\* 通讯联系人:李长波(1982—),男,副教授,主要从事环境友好技术的开发利用研究。E-mail:13500430522@126.com.

## 2 石油树脂在橡胶行业中的应用

### 2.1 石油树脂的合成研究现状

石油树脂的合成方法大体可分为3种:(1)阳离子聚合法,其工艺参数明确、溶剂可回收利用;(2)自由基聚合法,该法具有聚合速度快,分子量分布宽,树脂支链多,无三废处理,无需人工聚合终止等特点;(3)热聚合法,其优点是工艺简单,收率高。其中,阳离子聚合法最为常用<sup>[3~5]</sup>。另外,为了拓宽其应用领域满足不同行业对石油树脂性能的要求,对普通石油树脂进行改性也逐渐成为研究热点<sup>[6,7]</sup>。

运用不同的改性处理方法,可在一定程度上消除石油树脂本身的缺点和弊端。改性方法主要分为物理改性和化学改性。物理改性分为:(1)石油树脂与橡胶或塑料在设备作用下进行熔融、挤压,使树脂得到改性;(2)石油树脂液与其它合成树脂液进行混合;(3)将石油树脂液与乳化剂、保护胶和水混合形成石油树脂乳液,然后再与其它合成树脂乳液复配,制漆。化学改性可分为:(1)加氢聚合法,即在催化剂作用下对石油树脂聚合后,分子中的大量不饱和键进行加氢改性得到加氢石油树脂;(2)功能团法,是针对石油树脂存在的非(弱)极性、分子量低、物化性能欠佳、难单独使用的弱点,对其进行的功能改性;(3)化学接枝法,是指将含活性功能团的石油树脂与能与之发生化学反应的树脂进行接枝共聚,得到接枝石油树脂。与物理改性相比,化学改性方法应用更为广泛。

**2.1.1 C5石油树脂的合成及其改性** C5石油树脂是将裂解乙烯副产的几种馏分作原料,并经过阳离子催化聚合得到的功能树脂。李爱元等<sup>[8]</sup>以 $\text{AlCl}_3$ 为催化剂,让一定量的裂解C5和苯乙烯混合,进行聚合反应得到C5石油树脂。结果显示,在进料温度为 $35^\circ\text{C}$ ,保温温度为 $65^\circ\text{C}$ 的条件下,得到的石油树脂产品收率为41.5%,软化点为 $119.7^\circ\text{C}$ ,色度为2,而且热稳定性好。但是, $\text{AlCl}_3$ 的添加不易解决因 $\text{Cl}^-$ 过量导致的催化剂脱除压力较高的问题。魏庆玲等<sup>[9]</sup>将 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 引入到反应体系中,有效地防止了 $\text{AlCl}_3$ 催化剂在脱除过程中会产生乳化的现象,减少了 $\text{AlCl}_3$ 催化剂的用量,从而降低脱除压力。结果显示,少量 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 的引入,就可将 $\text{AlCl}_3$ 的用量减少10%,使所得产品的粗产率达到只使用 $\text{AlCl}_3$ 催化的水平,且产品色相较小。李长波等<sup>[10,11]</sup>采用了一种DPE/ $\text{AlCl}_3$ 均相复合催化体系用于间戊二烯C5石油树脂的合成,与传统的 $\text{AlCl}_3$ 比较,发现不仅可以提高石油树脂的收率和软化点,同时还可以提高树脂的相对分子质量、降低相对分子质量分布。与仅用 $\text{AlCl}_3$ 催化剂相比,树脂的平均收率高出2.8%,软化点高出 $9.8^\circ\text{C}$ ,且相对分子质量较高,相对分子质量分布较低。该课题组还曾用自制Pd催化剂在高压釜中对C5石油树脂进行间歇加氢,制得了色度在1以下、软化点为 $92.6^\circ\text{C}$ 的无色、无味、稳定性很好的加氢间戊二烯C5石油树脂。

Bondaletov等<sup>[12]</sup>用过氧乙酸改性石油树脂来制备最适宜的过氧乙酸/石油树脂,从而达到提高石油树脂性能的目的,他发现当过氧乙酸/石油树脂配比为0.5:1时,对改性树脂性能提高最为有益。陈均志等<sup>[13]</sup>采用马来酸酐和引发剂对C5石油树脂进行改性并取得了较好结果,制得的树脂流动性大大提高。于涛等<sup>[14,15]</sup>以大庆石化总厂C5馏分为原料,经热聚工艺脱除环戊二烯,采用自制络合 $\text{AlCl}_3$ 催化剂,合成了色相达到4(Gardnar级)、软化点大于 $90^\circ\text{C}$ 、活性组分收率大于69%、透明度高、浅色C5石油树脂。国外研究学者则主要以粗C5石油树脂为原料,用DCPD树脂或芳烃对其改性生产加氢树脂<sup>[16,17]</sup>。Yamakawa<sup>[18]</sup>曾用混合C5树脂或脱环C5树脂为原料,用加氢石油树脂生产液态或半固态的胶黏剂。

**2.1.2 C9石油树脂的合成及其改性** C9馏分的聚合方式不同对合成的石油树脂的色相、软化点有着很大的影响,因此为了达到特性要求,在C9石油树脂合成过程中对其改性也成为研究热点。目前,C9石油树脂的改性以化学改性和加氢改性为主,化学改性是将极性基团分子引入到C9石油树脂中,使之成为具有极性和水溶性的聚合物;加氢改性即通过催化加氢手段使得C9石油树脂分子中的不饱和键趋于饱和,进而改善产品的色泽、光热稳定性以及与其它树脂的相容性<sup>[19,20]</sup>。黄军左等<sup>[21]</sup>对近年来C9石油树脂改性的成果进行了归纳总结,例如马来酸酐与石油树脂反应可以改善石油树脂的色度,经 $\gamma$ 射

线处理后的树脂其软化点有所提高。

Okazaki 等<sup>[22]</sup>采用非酚类 Fiedel-Crafts 催化剂制备出热稳定性、耐光老化、低荧光均高于普通 C9 石油树脂的加氢 C9 石油树脂。张旭等<sup>[23]</sup>以乙烯生产过程中的副产物馏分和丙烯酸(AA)、马来酸酐(MA)为原料合成了 C9-MA、C9-AA 和 C9-MA-AA 石油树脂,结果显示三种树脂都具有良好的阻垢性能和水溶性。李春生等<sup>[24]</sup>研究了 C9 石油树脂与马来酸酐反应后再与异辛醇进行酯化得到的改性 C9 石油树脂的性能,发现引入的柔性基团和极性基团起到了内增塑的作用,使石油树脂与聚氯乙烯具有良好的混溶性,将聚氯乙烯的抗冲性提高到原来的 2 倍,这可能是由于共混物中改性石油树脂的存在使聚氯乙烯分子链的规整性下降,从而导致抗张强度和抗弯强度有所下降。

## 2.2 石油树脂的应用研究现状。

石油树脂原料来源广,应用领域宽,适用性强,在合成橡胶工业中的使用也逐年增加,用量约为主胶量的 20%~80%,常用品种有 C5、C9、DCPD、加氢石油树脂。在橡胶制品中加入 C5 树脂可以起到软化、补强、增粘的作用,更有利于加工成型,防止产生脱层、气泡等问题,在一定程度上也提高了产品质量,尤其在汽车行业轮胎和车用胶料制品中的应用增加最为明显<sup>[25]</sup>。Sandstrom<sup>[26]</sup>制备了高性能石油树脂并应用于生产性能优良的橡胶,用作汽车轮胎。与丙烯腈-丁二烯-苯乙烯(ABS 树脂)<sup>[27]</sup>、环氧树脂<sup>[28~31]</sup>等其它树脂相比,石油树脂还具有综合性能好、价格低廉等优点,所以其使用量正在不断增加。

在胶料加工工艺中添加 C5 石油树脂可以改善胶料的综合性能,有效增加胶料的互粘性,再加上 C5 石油树脂的增粘性和价格均优于其它增粘树脂,所以广泛应用于橡胶领域。刘燕生等<sup>[2]</sup>将 C5 石油树脂添加到丁苯橡胶(SBR)和天然橡胶(NR)/顺丁橡胶(BR)后,发现胶料门尼粘度下降,这对胶料的混炼、压延和压出及其加工性能的提高都非常有利,且对胶料的硫化特性(硫化速度、焦烧时间)未产生影响。Zhang 等<sup>[32,33]</sup>研究了 C5 和 C9 树脂分别与氯化丁基橡胶的混溶性以及对石油树脂特性的影响,结果表明 C5 石油树脂与氯化丁基橡胶具有更好的混溶性,过量就会达到混合物的饱和状态,当 C5 树脂的添加量为 25 和 75 份时,有效阻尼温度的范围也从原来的 -50~40℃ 扩大到 -50~80℃,其它性能改善效果也较明显。

曹亚君<sup>[34]</sup>研究了 C5 石油树脂/三元乙丙橡胶复合材料的一些特性,发现 C5 石油树脂可以在三元乙丙橡胶基质中形成非常精细的分散,在其添加量为 30 份(质量)时,体系中形成了 C5 石油树脂的聚集体。复合材料表现出明显的拉伸取向特性,具有较好的力学性能。针对橡胶存在的一些性能缺点,对其进行改性来满足市场需求变得尤为重要。侯红霞等<sup>[35]</sup>采用充油的双环戊二烯石油树脂对镍系顺丁橡胶进行改性,结果显示,随着双环戊二烯石油树脂用量的增大,充油橡胶的可塑性和混炼程度均增大。Li 等<sup>[36]</sup>将石油树脂和抗氧化剂(AO-80)添加到氯化丁基橡胶中,发现配方的最佳配比为 100:100:50 时得到的橡胶抗阻尼性能更好。

由于制备轮胎胎面胶的胶料需有良好的成型黏性和适宜流动性,因此石油树脂作为芳烃油的替代物正越来越多的用于实践中。梁中华等<sup>[1]</sup>通过用不同的石油树脂代替芳烃油,来考察胶料的诸多特性,发现分别加入芳香烃树脂和改性芳香烃树脂后胶料的 100%定伸应力由 1.92MPa 分别提高到 2.02MPa 和 2.08MPa。另外,还发现加入石油树脂使胶料的  $\tan\delta$  值有所提高,进而提高胶料的抗湿滑性能。

C9 石油树脂的组成比较复杂,一般含有以下几种重要成分:古马隆、苯乙烯、甲基苯乙烯、苯及衍生物等,在橡胶行业中经常以添加剂形式使用。C9 石油树脂的增粘性优于古马隆树脂,C9 树脂也可代替自行车面胶中的古马隆树脂,得到平整光洁、分散性好、工艺性能优良、强度较高的胶料。它可提高胶料配方中再生胶和填充料的用量,降低天然胶用量,既保证了橡胶制品的性能,也降低了生产成本。

丁苯橡胶本身缺少粘性而且坚硬,加入 C9 石油树脂使得丁苯橡胶的分子遭到分割,从而使产品具有很好的粘性及软化度。C9 石油树脂可以减少天然橡胶及合成橡胶的用量,在不改变橡胶制品质量的前提下,显著的降低了成本。在工艺方面,使用石油树脂后能节省工序缩短生产周期进而提高经济效益<sup>[37,38]</sup>。倪少卿等<sup>[39]</sup>用 C9 石油树脂代替固体古马隆树脂用在农业轮胎胎面胶中,结果表明 C9 石油树

脂可以等量代替古马隆树脂。

### 3 我国石油树脂的发展现状及未来发展方向

#### 3.1 我国石油树脂在橡胶行业中的发展现状

现在我国橡胶工业用胶数量很大,例如在每年的胶黏剂使用中,一些常用的天然树脂胶料可以由石油树脂代替,如压敏胶、热熔胶和密封胶。所以,与其它同类材料相比,石油树脂以其价格低廉、性能齐全、对人体无毒害作用、对环境无污染等优点成为橡胶工业中最具有发展潜力的理想添加剂。

石油树脂的生产在石油化工产业中是不可或缺的,为满足不同需求,近年来对石油树脂的改性以及跟其它物质混合也开始发展<sup>[40~43]</sup>。我国橡胶业也得到迅速发展,但仍存在技术落后、生产工艺更新换代迟缓等问题,导致石油树脂生产品种少,质量低,应用面比较窄,生产的石油树脂成品无法在高档产品中占有一席之地。

#### 3.2 我国石油树脂在橡胶行业中的未来发展方向

目前我国石油树脂的年产量比较可观,但是我国的石油树脂多为低档产品,国内石油树脂企业与国外企业还存在很大差距,一些高档产品还需要从国外进口来满足生产需求。因此,国内石油树脂的发展方向应该以优化橡胶行业发展产业结构,改变竞争力低下的状况以及研发新产品为新的发展方向。

### 4 结论

随着石油树脂的应用发展,其在许多领域尤其是橡胶领域的应用占比越来越重。同时由于橡胶产品面对不同需求,向多样化发展。针对不同需求,对石油树脂的研发尤其是改性更应加大力度,使石油树脂品种化、系列化,为国内石油树脂的发展打开一个崭新的局面。建议从以下几方面改进石油树脂的生产和应用:(1)引入极性基团,增强石油树脂与其它极性化合物的相溶性,提高与无机填料的分散性;(2)对石油树脂进行加氢处理,生产高耐候性和稳定性的产品,同时加强高档产品生产,提高品牌竞争力,也有利于生产更符合橡胶工业需求的合格产品,为石油树脂的应用开拓更广阔的市场。

### 参考文献:

- [1] 梁中华,孙龙,周丽玲,满辉刚. 弹性体, 2005, 15(3): 46~49.
- [2] 刘燕生. 石油树脂的基本特性及在轮胎中的应用. 全国橡胶助剂生产及应用技术交流会. 2003.
- [3] 闫慧,孟邱,丛玉凤,黄玮. 应用化工, 2011, 43(6): 1083~1088.
- [4] Wang G Q, Zhang W X, Liang J C, Chen G Y, Wei Z Y. Asian J Chem, 2013, 25(5): 28~29.
- [5] Bmtychak M, Bmstow W, Grynshyn O, Shyshchak O. Mater Res Innovations, 2003, 7(3): 16~17.
- [6] 于洪波,丛玉凤,廖克俭,张玲,孙凤娇. 化工科技, 2009, 17(2): 28~30.
- [7] 魏臻,赵明,张谦温,徐聪. 工业催化, 2015, 23(11): 866~873.
- [8] 李爱元,杨邦雷,王斌,孙向东. 应用化工, 2011(08): 54~55.
- [9] 魏庆玲,孙秀云,张连中,郭立峰. 化学世界, 2010(10): 639~640.
- [10] 张强,李长波,张洪林. 应用化工, 2009, 38(6): 913~915.
- [11] 张强,李长波,张洪林. 应用化工, 2009, 38(12): 1724~1726.
- [12] Bondaletov V, Bondaletova L, Hamlenko A, Bondaletov O, Starovoita M. Chemistry, 2014, 10: 275~279.
- [13] 陈均志,何国华. 化工进展, 2004, 23(5): 554~556.
- [14] 于涛,刘江. 精细石油化工, 2001(6): 6~8.
- [15] 于涛,丁伟,张荣明. 化工进展, 2003, 22(5): 503~505.
- [16] Bondaletov V G, Troyan A A, Bondaletova A V, Kuhlenkova N O. Procedia Chem, 2014, 10: 494~499.
- [17] Clark J H, Lewtas K, Shorrock J K, Garcia M L, Wilson K. USP 6403743B1. 2002.
- [18] Yamakawa F, Kitamura T, Chinda T. EP 1552881. 2014.
- [19] Cao D M, Cao Y Y, Wu C F. Polym Bull, 2009, 63(1): 57~67.

- [20] Yamane, Hideki. EP 20060063892. 2006.
- [21] 黄军左, 张仕森. 高分子通报, 2010, 4: 62~67.
- [22] Okazaki T, Nagahara E, Keshi H. USP 6458902. 2002.
- [23] 张旭, 王芳, 王艳洁, 闫卫东. 化工环保, 2005, 25(5):611~612.
- [24] 李春生, 寿崇琦, 顾尧. 石油化工, 1999, 28(2):104~106.
- [25] Bondaletov V, Bondaletova L, Thanh N V, Baikova N. Procedia Chem, 2015, 15:103~108.
- [26] Sandstrom P H, Rodewald S, Ramanathan A. EP 2733170. 2014.
- [27] Yu Z S, Li Y, Wang Y R, Yang L, Liu Y, Li Y T, Li Z S, Zhao Z F. Polym Eng Sci, 2010, 50(5):961~969.
- [28] Khan I, Poh B T. J Elastomers Plast, 2012, 44(5):453~475.
- [29] Ahmed M A, Kandil U F, Shaker N O, Hashem A I. J Radiat Res Appl Sci, 2015, 8(4):549~561.
- [30] Chernaya A N, Filimonova O N, Nikulin S S. Russ J Appl Chem, 2007, 80(12):2169~2173.
- [31] Lesnyak V P, Shiman D I, Gaponik L V, Kaputskii F N, Lamotkin A I, Bondarenko Z V. Russ J Appl Chem, 2007, 80(2):295~299.
- [32] Zhang F S, He G S, Xu K M, Wu H, Guo S Y. Rsc Adv, 2014, 4(40):20620~20625.
- [33] Zhang F S, He G S, Xu K M, Wu H, Guo S Y, Zhang C L. J Appl Polym Sci, 2014, 131(13):378~387.
- [34] 曹亚君, 伍社毛, 赵秀英, 张立群. 合成橡胶工业, 2011, 34(4):268~271.
- [35] 侯红霞, 焦俊卿, 刘海燕, 苏忠魁, 皇甫民豪, 许雷军, 张学全. 合成橡胶工业, 2016, 39(1):2~5.
- [36] Li C, Xu S A, Xiao F Y, Wu C F. Eur Polym J, 2006, 42(10):2507~2514.
- [37] 顾锦江. 北京化工, 1994, 3:18~21.
- [38] 黄云翔. 广州化工, 1995, 23(1):1~5.
- [39] 倪少卿, 张书林, 姜立春. 轮胎工业, 1995, 15(4):220~221.
- [40] Chen B Y, Ma N, Bai X, Zhang H M, Zhang Y. Rsc Adv, 2012, 2(2):4683~4689.
- [41] Chernaya A N, Filimonova O N, Nikulin S S. Russ J Appl Chem, 2007, 80(12):21~29.
- [42] Bondaletov V G, Bondaletova L I, Varakina Y B. Bulletin Tomsk Polytechn Univ, 2011, (3):157~161.
- [43] Zohufiaan-Mehr M J, Omidian H. Macromol Chem Phys, 2000, 40(1):23~49.

## The Progress in the Application of Petroleum Resins in Rubber Products

LI Mei-yuan, BAI Jin, LI Chang-bo\*

(College of Petrochemical Engineering Liaoning Shihua University, Fushun 113001, China)

**Abstract:** Petroleum resin has excellent compatibility, adhesiveness and thermal stability, and because of its variety, it can meet the special requirements of different industries, especially rubber industry for polymer materials, so it has been widely applied in rubber industry. In this paper, the classification and properties of petroleum resins are reviewed. The emphasis is laid on the production of hydrogenated petroleum resins with excellent properties through the introduction of suitable active groups, modification and hydrogenation modification, especially the modification and application of C5 and C9 petroleum resin were introduced in detail. The research and application of different types of petroleum resins in the domestic rubber-based tire industry, and outlined the current situation and development prospects of petroleum resin. The production status and future development prospect of petroleum resin are also prospected.

**Key words:** Petroleum resin; Rubber; Modified; Application