

石油树脂

方世璧 江英彦

(中国科学院化学研究所, 北京)

提要 石油树脂是将含大约 C_5 馏份的脂肪族烯烃或含大约 C_9 馏份的芳香族烯烃进行聚合而得到的。石油树脂可溶解于各种高聚物并改善它们的粘接性、耐水性、耐化学药品性等。因此,被广泛应用于压敏胶粘剂、热熔性胶粘剂、交通路标漆、橡胶增粘剂、涂料、印刷油墨、纸张的疏水剂等。

关键词 石油树脂

在石油化学工业中,把石脑油等进行热裂解时,除乙烯、丙烯、丁二烯等基本化工原料外,同时产生含有不饱和烃的裂化油等副产物。其中经分馏得到的五个碳的脂肪烃叫做 C_5 馏份,六至十一碳的芳香烃叫做 C_9 馏份。

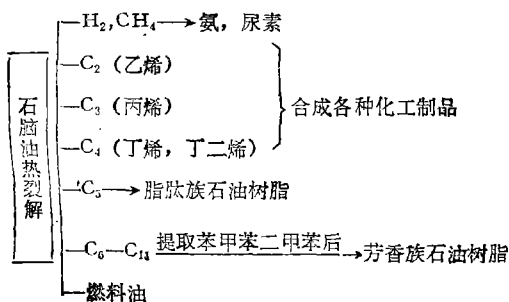


图 1 石脑油裂解的产物

C_5 、 C_9 馏份中的不饱和烃聚合后得到的树脂状物质称为石油树脂 (petroleum resin) 或合成碳氢树脂 (synthetic hydrocarbon resin)。由于 C_5 、 C_9 馏份中含有带极性基团的烯烃,所以一般采用阳离子聚合方法,所用催化剂多为路易氏酸。这类树脂最早是在1945年美国首先开始生产,近年来产量增加很快。据1978年的统计,石油树脂年产,美国33万吨,日本13万吨,西欧17万吨,已发展成一种重要的石油化工产品^[1]。质量的改进,品种的多样化及随之而来的用途的日益广泛是近年来石油

树脂急速发展的重要原因。

我国从六十年代就有人进行过石油树脂的研制工作,但由于质量不太好,特别是由于对石油树脂的用途还缺乏认识,尽管目前我国石油树脂的生产量极少,但还感到它的使用是个问题。可以说,石油树脂在我国国民经济的发展中,还不能发挥应有的作用。为了使大家对石油树脂的广泛用途有所了解,本文将介绍一下石油树脂的一些主要用途^[2,3]。

石油树脂具有良好的相溶性,一般添加到其它材料中以提高其粘接性、耐水性、耐化学药品等性能。主要物理性能列于表1、2、3中。

石油树脂又可分为脂肪族和芳香族两大类。此外还有共聚、脂环族、DCPO等类型。脂肪族石油树脂主要用作粘接剂、橡胶增粘剂以及交通路标漆,芳香族石油树脂主要用作涂料、粘接剂、印刷油墨、纸张疏水剂、橡胶增粘剂。下面就几个主要用途简单地作一介绍。

1. 压敏胶粘剂 (pressure-sensitive adhesive)

压敏胶带作为电绝缘胶带、各种包装封缄胶带、印刷标签用胶带、医用外科创伤膏等应用广泛。据日本1976年的统计,各种压敏胶带的销售金额达人民币五亿七千万元。

压敏胶带中的胶粘剂主要由弹性高分子、增粘树脂、软化剂、粘性调节剂、填充剂、防

表 1 石油树脂的物性

树 脂	软化点 (°C)	色相加氏	溴值 gBr ₂ /100g	分子量M _n	熔融粘度cP, 210(°C)
脂肪族	~100	5—9	20—40	900—1500	100—500
芳香族	80—140	9—11	~30	650—1400	30—4×10 ⁴

表 2 石油树脂的50%溶解性

溶 剂	脂肪族	芳香族	溶 剂	脂肪族	芳香族
环己烷	S	S	三氯乙烷	S	S
甲 苯	S	S	乙 醚	S	S
甲 醇	I	I	醋酸乙酯	I	S
1-癸醇	S	I	醋 酸	I	I
丙 酮	I	PS	苯 胺	I	S
甲乙酮	I	S	二 乙 胺	S	S

S:soluble(溶解); PS:partially soluble (部分溶解);
I:insoluble(不溶解)

表 3 石油树脂的50%相溶性

材 料	脂肪族	芳香族	材 料	脂肪族	芳香族
麻子油	C	C	苯酚-甲醛树脂	C	C
桐 油	C	C	石 蜡	C	I
松香WW	C	C	聚乙烯(12,000)	C	I
酯树胶	C	C	天然橡胶	C	C
油 酸	C	I	丁苯胶	C	C
聚氯乙烯	I	I	聚乙烯	PC	C
聚醋酸乙烯酯	I	I			

C:compatible(相溶), PC: partially compatible(部分相溶), I:incompatible(不相溶)

表 4 石油树脂的用途

被添加材料	用 途
油 脂	涂料、印刷油墨、填隙材料
橡 胶	轮胎、各种橡胶制品、压敏胶带、粘接剂、密封剂
合成树脂	涂料、印刷油墨、粘接剂
蜡	耐水涂料、热熔胶、促进水泥固化的涂料
乙烯-醋酸乙烯共聚体	热熔胶、涂料
烯类聚合物	粘接剂、各种聚烯烃制品的改性
无机填料	路标漆
沥青	密封剂、建筑涂层

氧剂及稳定剂组成。其中主要的成分是弹性高分子和增粘树脂，二者重量比约为1:1。作为增粘树脂大都使用萘烯树脂、松香和石油树脂。其中石油树脂的使用比率逐年急增，例如，美国1964年石油树脂占所用增粘树脂的9%，到1974年达42%。石油树脂的种类和用量与压敏胶三特性的关系如下图^[4]：

2. 热熔性胶粘剂 (hot-melt adhesive)

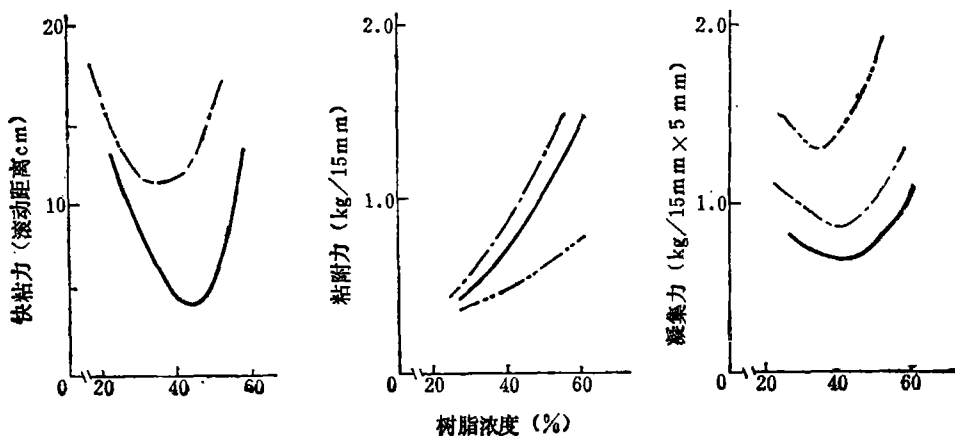


图 2 石油树脂与压敏胶的关系
---脂肪族; -.-芳香族; ——脂类

热熔性胶粘剂是一种不用溶剂,因而是无公害的胶粘剂,并具有快速粘接的特点,大量用在书刊装订、木器等的粘合上,是近年来引人注目的一种新型粘接剂。这种粘接剂多使用乙烯-醋酸乙烯共聚体系和30—50%石油树脂的混合物。所用石油树脂多为 C_5 — C_9 “共聚”的石油树脂以及脂环族石油树脂^[5]。

3. 交通路标漆 (traffic paints)

随着汽车的普及和高速公路的发展,为防止交通事故,需要各种标志的交通路标。路标漆主要分为自然干燥型、热喷型、粘贴型和熔接型几种类型。其中熔接型路标漆具有干燥速度快、耐久性好、无溶剂等优点,已成为路标漆的主流。这种熔接型路标漆由作为粘合剂的树脂、颜料、反射材料、增塑剂、无机填料等组成,加热熔融后直接涂刷在路面上。引进羧基等极性基团的脂肪族石油树脂可用作这种粘合剂的树脂。一般用法如下:石油树脂14份,增塑剂1.7份, $CaCO_3$ 64份, 颜料7份, 反射材料14份^[3,6]。

4. 橡胶增粘剂 (viscosity increaser)

合成橡胶特别是丁苯橡胶与天然橡胶相比粘接性差、硬度大、抗张强度小不能直接用来制作轮胎和工业用传送带。石油树脂与丁苯橡胶相容性好,并能提高丁苯橡胶的粘接性和柔软性。例如,在丁苯橡胶中混入10%的芳香族石油树脂,其粘接性提高了2.3倍。提高粘接性时多使用软化点低的石油树脂,高软化点的石油树脂能提高丁苯橡胶的抗张强度,一般用作增强剂。脂肪族石油树脂与丁苯橡胶的相容性比芳香族的好,增粘效果也好,一般用作轮胎用橡胶的增粘剂。芳香族石油树脂在与橡胶混炼过程中,由于机械力的作用可与丁苯橡胶发生接枝反应,从而改善二者的相混性,一般用作工业制品橡胶的增粘剂。石油树脂不仅可用作丁苯橡胶的增粘剂,也可用作其它合成橡胶以及天然橡胶的添加剂。一般的用法是:丁苯橡胶100份,氧化锌5份,硬脂酸2份,炭黑52份,环烷烃类油5份,硫化促进剂CZ1.2份,硫黄2份,石油树脂4—16份^[3]。

5. 涂料 (coatings)

石油树脂由于自身的分子量小,不饱和度低,不能单独用作涂膜。但是若把石油树脂添加到醇酸树脂或干性油漆中(一般添加量为油漆的33%左右)能加快涂膜的干燥速度,提高漆的耐水性、耐酸碱性以及表面硬度和光泽。可用作钢材的防锈涂料、船底涂料以及一般的家用涂料。所用的石油树脂多为高软化点的芳香族石油树脂。

6. 印刷油墨 (printing ink)

印刷油墨大体上可分为凹版用和凸版用两大类。石油树脂用作这些油墨的成膜剂。凹版用油墨是把树脂、颜料、蜡等溶解于芳香族溶剂中而成的。所用树脂要求成膜迅速,能长期保存颜料呈稳定的分散状态。通常使用高软化点带有羧基等极性基团的芳香族石油树脂。凸版用油墨是先将树脂和麻子油等干性油一起加热做成清漆,然后加入颜料、蜡、硬化剂,再溶解于脂肪族溶剂中而成。目前多使用带有极性基团的脂肪族石油树脂。石油树脂的添加量为15—30%^[6]。

7. 纸张的疏水剂 (hydrophobic agent)^[7]

抄纸过程中在分散纤维素的同时,为增加纸的防洇效果所添加的材料称为内胶料。通常使用带亲水基团的石油树脂。例如, C_6 — C_9 共聚石油树脂与马来酸酐的加成物,用碱的水溶液中和制成乳化状态来使用。石油树脂胶料与松香胶料相比有以下的优点。

(1) 起泡性小,抄纸过程中不产生浮物;(2) 减少硫酸铝的用量;(3) 干燥温度升高时,疏水效果更佳。

为克服疏水效果表里不一的缺点,可与松香胶料一起并用。作为内胶料,用量是在纸浆中加入0.5—5%含30%固体的石油树脂乳液。

抄纸后为提高纸张的耐水性、疏水性、对墨水的防洇性以及纸的强度所添加的材料称为外胶料。通常也是使用石油树脂或将蜡和石油树脂一起并用。

(下转第49页)

ENERGY TRANSFER IN POLYMER SYSTEMS AND PHOTOCHEMISTRY

REN Xiaoxiu

(Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing)

Summary Various types of non-radiant energy transfer in polymer systems, factors to effect the energy transfer, as well as the relationship between energy transfer and polymer photochemistry were reviewed with 22 references.

Key words Energy transfer, Photophysics (or Polymer photophysics), Excimer (or Exciplex), Sensitizing & Quenching, Antenna effect, Polymer photochemistry

(上接第57页)

以上介绍的是石油树脂的主要用途。此外,它还可用作牛皮纸的添加剂、填隙堵缝材料、各种密封剂、水泥的养生剂以及建筑用的涂层等。

如上所述,石油树脂在国外已有大量生产和应用,但在我国还差得远。我们已能做出合乎要求的产品,正在与一些工厂商量推广应用的问题。希望不久以后石油树脂能够在我国得到发展。

参 考 文 献

- [1] 林日出夫, 有机合成化学, 1978, 36(6), 533.
- [2] 大河原信, オリゴマー, 1976, 252.
- [3] 古川淳二, オリゴマーハンドブック, 1977, 323.
- [4] 片坂明卿, 接着, 1971, 15(9), 28.
- [5] 驹井久高, 井上久昭, 高分子加工, 1976, 25(8), 13.
- [6] 同上, 1976, 25(7), 11.
- [7] 同上, 1976, 25(5), 4.

PETROLEUM RESIN

FANG Shibi and JIANG Yingyan

(Institute of Chemistry, Academia sinica, Beijing)

Summary Petroleum resin is prepared by polymerization of aliphatic olefines containing about C_5 fraction or aromatic olefines containing about C_9 fraction. Petroleum resin can be dissolved in various polymers to improve their tackiness, water resisting property, chemical resistant etc. So it is widely applied to pressure-sensitive adhesive, hot-melt adhesive, traffic paint, viscosity increaser for rubber, printing ink, hydrophobic agent for paper etc.

Key words Petroleum resin