

石油树脂的性能及其在橡胶工业中的应用

于清溪

(化工部离退休干部局 100723)

摘要 分类介绍了石油树脂的性能及其在橡胶工业中的应用。石油树脂不仅兼具软化、增粘和补强填充的作用,而且价格便宜(一般比松香低 20%~30%,比古马隆树脂低 10%~20%)。可完全取代古马隆树脂和部分替代松香和萘烯等天然树脂,降低轮胎生产成本。

关键词 石油树脂, 古马隆树脂, 橡胶

石油树脂又称烃类树脂,广泛用于橡胶、胶粘剂以及涂料和油墨等方面,为多用途和多功能的添加材料。

石油树脂在橡胶中既有软化增粘作用,又有填充补强效果。通常,将软化点低于 100℃的称为橡胶石油增粘树脂,软化点在 120℃以上的则称橡胶石油补强树脂。它们可以完全取代煤焦油系的古马隆(苯并呋喃-茛)树脂和部分替代松香等天然树脂,为橡胶加工中较为理想的配合材料,其使用量正在迅猛增长。

1 石油树脂的分类和用途

石油树脂主要是以烯烃、二烯烃、环烯烃以及苯乙烯衍生物和杂环化合物为主组成的低聚物。其数均相对分子质量为 300~3 000,软化点为 5~150℃,呈热塑性粘稠液体或固体。根据原料来源及聚合方法的不同,一般分为: C₅(脂肪烃树脂), C₅/C₉(脂肪烃-芳香烃树脂), C₉(芳香烃树脂)和 DCPD 石油树脂(双环戊二烯树脂)四大类。C₅树脂还可进一步分为通用型、调和型和无色透明型 3 种。DCPD 树脂又有普通型、氢化型和浅色型 3 种之分。

C₅石油树脂软化点多在 100℃左右,主

要作为增粘剂用于 NR 和 IIR 胶料中。C₉石油树脂软化点为 90~100℃,主要用于油墨和涂料;软化点在 120℃以上的 C₉石油树脂还可用作橡胶补强剂。C₅/C₉石油树脂为 C₅和 C₉两种成分兼有的树脂,软化点为 90~100℃,主要用于 NR 和 SBR 等橡胶和苯乙烯型热塑性弹性体。DCPD 石油树脂软化点为 80~100℃,用于轮胎、涂料和油墨。氢化的 DCPD 树脂软化点可高达 100~140℃,主要用于各种苯乙烯型热塑性弹性体和塑料中。

2 石油树脂的性能和应用

石油树脂的软化点是衡量树脂性能的最重要指标之一,它取决于相对分子质量,并通常作为石油树脂分级的基础。工业上最常用的软化点为 90~110℃,其相对分子质量在 1 000~1 400 之间。软化点最高的可达 140~150℃,最低的为 20~30℃。相对分子质量在 600 以下的石油树脂呈液体状。

石油树脂极易溶于石油系溶剂,与橡胶和其它树脂也有较好的相容性,并且具有良好的耐老化性能。

石油树脂为 NR 和 SR 的良好配合剂,作补强剂时,配入 10~15 份可使橡胶的拉伸强度和扯断伸长率分别提高 10%~30%;作为软化剂使用,加入 5~10 份后能明显地改善橡胶的混炼,并提高胶料的塑性及粘性;用

于特种配合,进一步扩大配合量还可提高橡胶的耐水、耐酸碱及电绝缘等性能。石油树脂在橡胶中的配合效果见表 1。

表 1 石油树脂与古马隆树脂配合效果比较

项 目	石油树脂	古马隆树	空白
	(5 份)	脂(5 份)	
门尼粘度[ML(1+4)100℃]	51.5	51.5	52.7
门尼焦烧(121℃)/min	61.4	62	54.5
拉伸强度/MPa	18.1	18.8	14.4
300%定伸应力/MPa	2.8	2.9	2.9
500%定伸应力/MPa	4.8	4.6	5.4
扯断伸长率/%	710	720	640
邵尔 A 型硬度/度	56	57	58
撕裂强度/(kN·m ⁻¹)	39.1	37.9	35.8

注:基本配方:SBR1502 100,氧化锌 5,促进剂 DM 1.5,促进剂 D 0.5,硬脂酸 1,白艳华 100,硫黄 2。
硫化条件:141℃×(35~40)min。

从表 1 可以看出,石油树脂与古马隆树脂的软化、补强效果几乎一致,而比不含树脂的配方则要高很多。从相容性上来说,以 C₅ 石油树脂和 DCPD 石油树脂为最好,C₅/C₉ 石油树脂次之,C₉ 石油树脂又次之。各种石油树脂的选用方法参见表 2。

表 2 石油树脂的选用方法

项 目	树脂分类			
	C ₅	C ₉	DCPD	氢化 DCPD
轮胎胶料补强剂	B	A	A	—
轮胎胶料增粘剂	A	B	A	—
压敏胶增粘剂	A	—	—	A
热熔胶增粘剂	A	B	—	A
热熔路标粘接材料	A	B	—	—
塑料(薄膜)改性剂	—	—	—	A
涂料粘合剂、光泽剂	B	A	A	—
油墨粘合剂、光泽剂	B	A	A	—

注:A—主要首选,B—次要选用。

3 石油树脂的生产现状和发展前景

(1)生产现状

石油树脂属石油化工副产物的深度加工产品,世界各地石油化工发达的国家几乎皆有生产,以美国的赫格里斯(HERCULES)和

埃克森(EXXON)两家最为有名,产量大、品种全。

我国石油树脂生产基本上是从 70 年代开始的,但到目前为止,略具规模、有竞争力的不过五六家。当前我国石油树脂生产存在的主要问题是品种少,质量低,应用面比较窄。在品种上,主要以 C₅ 和 C₉ 树脂为主,而精制的石油树脂不多,无色透明树脂和氢化树脂尚是空白。质量问题是水分和灰分等杂质多。因此,在高档产品中的应用受到一定限制。

(2)发展前景

石油树脂在橡胶中,尤其是在轮胎生产中,是一种非常具有发展前途的配合材料。它同其它类似材料相比具有下述优越性:

①价格便宜。石油树脂的价格一般比松香价格低 20%~30%,比古马隆树脂价格低 10%~20%。可完全替代古马隆树脂和部分替代松香和萜烯等天然树脂,降低轮胎生产成本。

②一料多用,性能齐全。石油树脂能兼具软化、增粘和补强填充作用。

③无毒,不污染环境。可用它适当替代有致癌嫌疑的芳香油作为橡胶的操作油。

④种类繁多,资源丰富。

现在我国橡胶工业年用胶已达到 150 万 t,其中轮胎用胶占将近一半,石油树脂的需求量应该不下 2 万 t。我国胶粘剂的年产量有 200 万 t,其中有大量的压敏胶、热熔胶和密封胶可以用石油树脂代替天然树脂,其数量估计至少也要 1 万 t。

总之,石油树脂是橡胶工业比较理想的配合材料,应予大力研究开发,积极推广。

除橡胶工业外,石油树脂更是涂料工业和油墨工业不可缺少的助剂。石油树脂还大量用于塑料改性剂、纸张上胶剂和混凝土的添加剂等,发展前途非常广阔。