

# 碳五馏分对碳五石油树脂物理性质的影响

裴张留

(宁波金海晨光化学股份有限公司, 浙江 宁波 315000)

**摘要:**以从碳五(C<sub>5</sub>)馏分中分离出的主要组分间戊二烯、异戊二烯和异戊烯为原料, 烷烃和不活泼烯烃为溶剂, 无水三氯化铝为催化剂, 合成C<sub>5</sub>石油树脂。研究3种组分用量对C<sub>5</sub>石油树脂软化点和色度的影响, 获得物理性质优异的C<sub>5</sub>石油树脂的适宜原料用量: 间戊二烯 24%~32%, 异戊二烯 ≤10%, 异戊烯 6%~12%。

**关键词:**C<sub>5</sub>石油树脂; 合成; C<sub>5</sub>馏分; 软化点; 色度

**中图分类号:**TQ326.8<sup>+</sup>2

**文献标志码:**A

**文章编号:**2095-5448(2022)11-0547-04

**DOI:**10.12137/j.issn.2095-5448.2022.11.0547



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

碳五(C<sub>5</sub>)石油树脂在橡胶行业中主要用作增粘剂和软化剂。在橡胶加工过程中, 添加适量的C<sub>5</sub>石油树脂, 既能发挥软化、增粘作用, 又能获得补强效果。C<sub>5</sub>石油树脂用于丁基橡胶内胎生产, 既不干扰橡胶硫化过程, 又可降低内胎的永久变形, 延长内胎使用寿命<sup>[1]</sup>。在轮胎胎面胶中加入C<sub>5</sub>石油树脂, 可以使胶料门尼粘度下降, 改善胶料流动性, 有利于降低轮胎的动态压缩疲劳温升, 使轮胎在保持滚动阻力不变的基础上, 提高抗湿滑性能和抗冰滑性能<sup>[2]</sup>。C<sub>5</sub>石油树脂还广泛用于丁苯橡胶、顺丁橡胶(BR)、卤化丁基橡胶等的加工, 可提高胶料的互粘性, 保持硫化胶较高的力学强度<sup>[3-6]</sup>。在溴化丁基橡胶(BIIR)和BR中添加C<sub>5</sub>石油树脂, 制备BIIR/BR/C<sub>5</sub>复合鞋底材料能够降低复合材料的门尼粘度, 改善鞋底材料的加工性能, 同时提高鞋底的抗湿滑和耐磨性能<sup>[7]</sup>。

由于原料C<sub>5</sub>馏分的成分复杂, 各组分对C<sub>5</sub>石油树脂性能的影响不同。本工作研究C<sub>5</sub>馏分中主要组分间戊二烯、异戊二烯和异戊烯的用量对C<sub>5</sub>石油树脂软化点和色度的影响, 以期合成高品

质的C<sub>5</sub>石油树脂产品提供参考。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

C<sub>5</sub>馏分, 中国石油化工股份有限公司镇海炼化分公司提供; 无水三氯化铝(AlCl<sub>3</sub>), 工业级, 纯度≥98.5%, 浙江巨化化工矿业有限公司产品。

### 1.2 C<sub>5</sub>石油树脂制备工艺

C<sub>5</sub>馏分是乙烯裂解装置的副产品, 馏程在30~70℃之间, 成分比较复杂, 包括多种双烯烃、单烯烃和烷烃, 经预处理, 分离提纯出间戊二烯、异戊二烯、异戊烯, 剩余的烷烃和其他不活泼烯烃作为溶剂。将上述原料按不同配比加入反应釜, 边搅拌边加入催化剂无水AlCl<sub>3</sub>, 控制反应温度为60℃左右, 反应2 h。将反应液移入洗涤罐, 用蒸馏水作为终止剂, 水与反应液充分混合洗涤, 然后静置分层, C<sub>5</sub>石油树脂和溶剂在上层油相中, 催化剂溶在下层水相中, 水相从底部排出。对上层油相进行蒸馏, 蒸出未反应的组分和溶剂, 然后抽提分离出C<sub>5</sub>石油树脂。

### 1.3 分析与测试

原料成分采用GC900A型气相色谱仪(上海天普分析仪器有限公司产品)进行分析。

C<sub>5</sub>石油树脂软化点按照GB/T 4507—2014

**作者简介:**裴张留(1980—), 男, 江苏宿迁人, 宁波金海晨光化学股份有限公司工程师, 硕士, 主要从事高分子材料开发和生产研究。

**E-mail:**pzl4702385@163.com

《沥青软化点测定法环球法》进行测定。

C<sub>5</sub>石油树脂色度按照GB/T 12007.1—1989《环氧树脂颜色测定方法 加德纳色度法》测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 间戊二烯用量对C<sub>5</sub>石油树脂物理性质的影响

在不添加异戊二烯和异戊烯,保持反应温度、压力、时间及催化剂用量不变的条件下,逐渐增大间戊二烯的用量,考察C<sub>5</sub>石油树脂物理性质的变化。

#### 2.1.1 间戊二烯用量对C<sub>5</sub>石油树脂软化点的影响

C<sub>5</sub>石油树脂软化点随间戊二烯用量的变化曲线如图1所示。

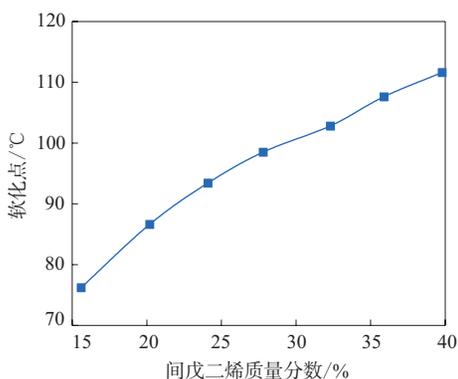


图1 C<sub>5</sub>石油树脂软化点随间戊二烯用量的变化曲线

从图1可以看出,随着间戊二烯用量的增加,C<sub>5</sub>石油树脂软化点升高,这是由于间戊二烯是活泼的双烯烃,聚合活性很高,增加其用量,使C<sub>5</sub>石油树脂的相对分子质量增大,宏观表现为树脂的软化点升高。

#### 2.1.2 间戊二烯用量对C<sub>5</sub>石油树脂色度的影响

C<sub>5</sub>石油树脂色度随间戊二烯用量的变化曲线如图2所示。

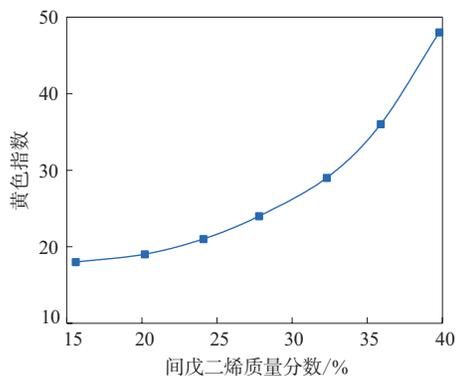


图2 C<sub>5</sub>石油树脂色度随间戊二烯用量的变化曲线

从图2可以看出,随着间戊二烯用量的增加,C<sub>5</sub>石油树脂的颜色加深,这可能与催化剂无水AlCl<sub>3</sub>的洗涤效果有关,间戊二烯的用量增加,C<sub>5</sub>石油树脂的相对分子质量增大,反应混合液的粘度上升,催化剂的洗涤难度加大,残留的催化剂增多,导致C<sub>5</sub>石油树脂的颜色加深。

根据橡胶用C<sub>5</sub>石油树脂对软化点和色度要求,适宜的间戊二烯质量分数为24%~32%。

### 2.2 异戊二烯用量对C<sub>5</sub>石油树脂物理性质的影响

间戊二烯和异戊二烯均为双烯烃,在保持异戊二烯和间戊二烯总质量分数为28%的基础上,逐步增大异戊二烯用量,同时减小间戊二烯用量,其他反应条件不变,考察C<sub>5</sub>石油树脂物理性质的变化。

#### 2.2.1 异戊二烯用量对C<sub>5</sub>石油树脂软化点的影响

C<sub>5</sub>石油树脂软化点随异戊二烯用量的变化曲线如图3所示。

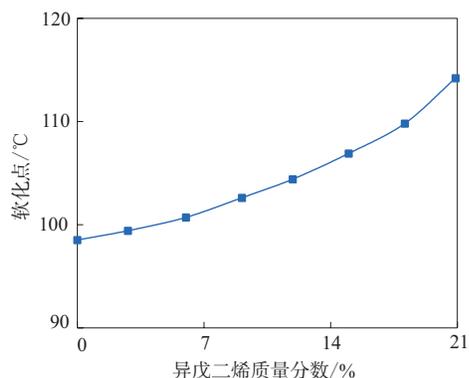


图3 C<sub>5</sub>石油树脂软化点随异戊二烯用量的变化曲线

从图3可以看出,随着异戊二烯用量增加,C<sub>5</sub>石油树脂软化点呈上升趋势。异戊二烯分子的共轭双键上连有甲基,存在超共轭效应,使得反应中间体更稳定,从而使异戊二烯聚合活性增大,有利于树脂分子链增长,从而使C<sub>5</sub>石油树脂的软化点升高。

#### 2.2.2 异戊二烯用量对C<sub>5</sub>石油树脂色度的影响

C<sub>5</sub>石油树脂色度随异戊二烯用量的变化曲线如图4所示。

从图4可以看出,随着异戊二烯用量增加,C<sub>5</sub>石油树脂颜色逐渐加深。由于异戊二烯反应活性高于间戊二烯,随着异戊二烯代替间戊二烯用量的增加,C<sub>5</sub>石油树脂的相对分子质量增大,反应混合液粘度增大,洗涤难度增加,残留的催化剂增

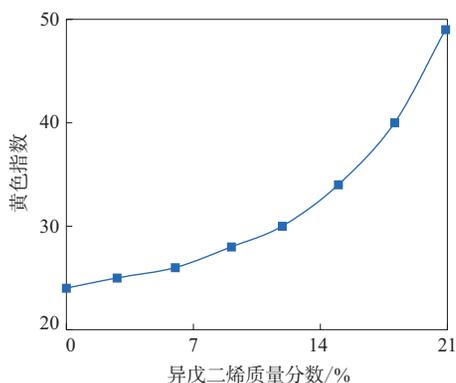


图4 C<sub>5</sub>石油树脂色度随异戊二烯用量的变化曲线  
多,使C<sub>5</sub>石油树脂的颜色加深。

从图3和4进一步分析得出,增加异戊二烯用量,C<sub>5</sub>石油树脂的软化点升高,但颜色加深,适宜的异戊二烯质量分数不宜超过10%。

### 2.3 异戊烯对C<sub>5</sub>石油树脂物理性质的影响

在保持间戊二烯和异戊烯总用量为40%的基础上,逐步增大异戊烯用量,同时减小间戊二烯用量,其他反应条件不变,考察C<sub>5</sub>石油树脂物理性质的变化。

#### 2.3.1 异戊烯用量对C<sub>5</sub>石油树脂软化点的影响

C<sub>5</sub>石油树脂软化点随异戊烯用量的变化曲线如图5所示。

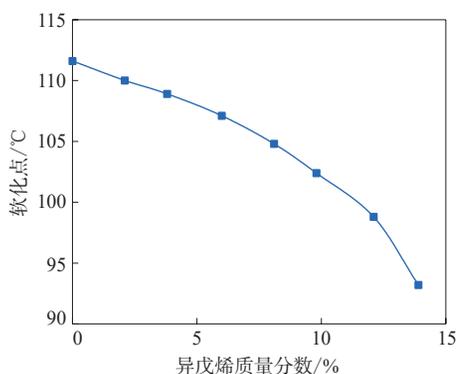


图5 C<sub>5</sub>石油树脂软化点随异戊烯用量的变化曲线

从图5可以看出,随着异戊烯用量的增加,C<sub>5</sub>石油树脂软化点呈下降趋势。这是因为异戊烯在路易斯酸催化剂下能形成比较稳定的叔碳阳离子,具有链转移作用,能够适度控制树脂分子链增长,减少长链大分子数量,使相对分子质量趋于平均化。

#### 2.3.2 异戊烯用量对C<sub>5</sub>石油树脂色度的影响

C<sub>5</sub>石油树脂色度随异戊烯用量的变化曲线如图6所示。

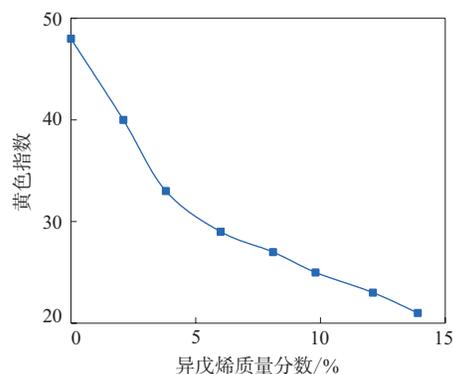


图6 C<sub>5</sub>石油树脂色度随异戊烯用量的变化曲线

从图6可以看出,随着异戊烯用量的增加,C<sub>5</sub>石油树脂的颜色变浅。这是因为异戊烯具有链转移作用,减少聚合过程产生的凝胶大分子的数量,降低反应混合液的粘度,有利于催化剂的洗涤,减少C<sub>5</sub>石油树脂中残留的催化剂。

从图5和6进一步分析得出,增加异戊烯用量能够改善C<sub>5</sub>石油树脂的颜色,但会使其软化点降低,需在两者之间选择适宜的平衡点,适宜的异戊烯质量分数为6%~12%。

## 3 结论

本工作以C<sub>5</sub>馏分分离出的主要组分间戊二烯、异戊二烯和异戊烯为原料,烷烃和不活泼烯烃为溶剂,无水AlCl<sub>3</sub>为催化剂,合成C<sub>5</sub>石油树脂。研究3种组分用量对C<sub>5</sub>石油树脂物理性质的影响,获得物理性质优异的C<sub>5</sub>石油树脂的适宜原料用量:间戊二烯 24%~32%,异戊二烯 ≤10%,异戊烯 6%~12%。

### 参考文献:

- [1] 方键,金冬梅,于鸿涛,等. C<sub>5</sub>石油树脂的技术发展与用途[J]. 化工科技,2014,22(3):65-68.
- [2] 邵海城,陈加平,米彦青,等. 低相对分子质量树脂对胎面胶复合材料性能的影响[J]. 轮胎工业,2016,36(12):720-724.
- [3] 杨魁,李东辉,谭岱云,等. 溴化丁基橡胶/顺丁橡胶/C<sub>5</sub>树脂复合阻尼材料的性能研究[J]. 橡胶工业,2020,67(2):109-113.
- [4] 赖昂. 胎面树脂对白炭黑增强溶聚丁苯橡胶的性能影响[D]. 北京:北京化工大学,2017.
- [5] 李杨,张瑛,王艳色,等. 一种功能化溶聚丁苯橡胶复合C<sub>5</sub>石油树脂改性沥青及其制备方法[P]. 中国:CN 113214665A,2021-08-06.
- [6] 冯智勇. 内含C<sub>5</sub>石油树脂的轮胎密封复合新材料[P]. 中国:CN 105925116A,2016-09-07.
- [7] 梁纪宇,赵国栋,罗显发. 高止滑耐磨橡胶鞋底材料的制备及性能研究[J]. 中国皮革,2014(14):110-113,116.

收稿日期:2022-07-24

## Effect of C<sub>5</sub> Fraction on Physical Properties of C<sub>5</sub> Petroleum Resin

PEI Zhangliu

(Ningbo Jinhai Chenguang Chemical Co., Ltd., Ningbo 315000, China)

**Abstract:** C<sub>5</sub> petroleum resin was synthesized with the main components separated from the C<sub>5</sub> fraction, piperylene, isoprene and isopentane, as raw materials, alkanes and inactive olefins as solvents, and anhydrous AlCl<sub>3</sub> as catalyst. The effect of the amount of three components on the softening point and chromaticity of C<sub>5</sub> petroleum resin was studied. The suitable amount of raw materials for C<sub>5</sub> petroleum resin with excellent physical properties were as follows: piperylene 24%~32%, isoprene ≤10%, isopentene 6%~12%.

**Key words:** C<sub>5</sub> petroleum resin; synthesis; C<sub>5</sub> fraction; softening point; chromaticity

### 轮胎行业七举措落实“三品”方案

2022年9月14日,工业和信息化部等四部门联合印发《原材料工业“三品”实施方案》(简称“三品”方案),要求各相关单位推动原材料工业增品种、提品质、创品牌。这对轮胎行业发展具有重要的指导作用。轮胎行业要聚焦7个着力点,加快推进“三品”战略的实施和落地,以有效促进行业发展模式从规模速度型向质量效益型转变,更好满足国内外市场需求,支撑轮胎制造强国建设。

一是优化产品结构。随着仿真技术和虚拟手段日渐完善,可以在轮胎产品定型前进行性能模拟和优化,大幅提升设计效率和产品性能。通过大数据平台实现产品的仿真、模拟、虚拟送样、验证等环节,提高设计理论水平,缩短设计周期。

二是发展节油轮胎以及高性能、轻量化绿色低碳产品。建立完善绿色低碳评价和产品标准体系,提高制造业清洁能源技术应用水平;建立绿色设计产品全生命周期的理念,实现原材料、生产过程、产品性能和回收利用等绿色化,减少资源和能源浪费;新建项目应优先选择低能耗、高自动化生产线;加大在“零污染、零残留、零排放、全利用”处理废旧轮胎方面的研发,减少原材料浪费和环境污染,为实现低碳发展聚力赋能。

三是丰富新材料品种。行业应加强对多种生物基基体橡胶、生物基补强材料、生物基助剂、可再生橡胶和再生炭黑等材料的开发。

四是强化质量目标管理,提高质量体系的有效性。轮胎行业应建立系统化、全面化、专业化、

精准化的智能数字系统体系,从各环节对产品全生命周期负责,实现设备、物料、人、程序之间的深度交互,全面推进自动化、无人化、数字化、智能化工厂建设;以智能化发展强化消费体验,通过运行生产管理系统,实现质量全过程控制、追溯;打造数据驱动的工业大脑和轮胎制造全生命周期数据平台,实现制造柔性化、决策智能化、产品个性化,推动生产力提升、技术发展和产业优化升级。

五是建立创新评价体系。建立行业产品创新、技术创新和品牌创新的机制;完善创新的评价标准体系,实现行业创新评价规范化、标准化;建立完善绿色工厂、绿色产品、绿色供应链评价标准体系和评价方法。

六是构建品牌全球化发展战略。行业要持续聚焦品牌建设,扩大品牌影响力。结合行业发展战略,采取多种形式不断扩大品牌在全球范围内的知名度;加强企业文化、企业形象、产品、技术、赛事等在内的立体化品牌建设提升工作;鼓励企业从品牌战略、品牌定位到品牌规划,搭建健全的品牌体系;加大民族品牌宣传力度。

七是加强上下游联动。创建协同发展的行业平台;通过全面交流加强上下游的共同发展,提升产业链的安全,实现协同发展;提高上下游企业对中国轮胎标签的认可度,将橡胶行业的绿色产品、优质产品纳入政府采购体系。

除了这7个发力点外,轮胎行业落实“三品”方案还需要国家政策层面的引导。

(摘自《中国化工报》,2022-09-21)