

新型磷腈盐类催化剂及其在合成聚醚多元醇中的运用分析

张 娟 (滨化集团股份有限公司, 山东 滨州 256600)

摘 要: 文章着重分析了新型磷腈盐类催化剂的结构、加工工艺以及在合成聚醚多元醇中的应用情况, 并通过将其和传统意义上 KOH 催化剂和双金属氰化物催化剂的综合对比, 研究出 PZN 这种有利于聚醚多元醇合成的物质。

关键词: 新型磷腈盐类催化剂; 合成聚醚多元醇; 合成; 应用

聚醚多元醇作为聚氨酯的主要原材料, 它的性能直接影响最终制成物的性能。三元环氧化物是个特殊的物质, 其环变形程度比较大, 环的张力能和聚合热也比较大, 聚合自由焓的负值比较大, 由此导致环的稳定性较差, 容易出现开环聚合的现象。基于此特点, 国外开发出了多个类型的新型催化剂, 文章就几种常见新型磷腈盐类催化剂在合成聚醚多元醇中的应用问题进行探究。

1 新型磷腈盐类催化剂的合成

聚醚多元醇在泡沫制品、弹性体、涂料、胶黏剂、皮革制品等方面拥有广泛的应用场景, 是以小分子多元醇作为起始剂, 在 KOH 的作用下由环氧乙烷、环氧丙烷等聚合形成。但是在 KOH 催化剂的作用下聚醚的末端会出现不饱和的碳碳双键, 最终导致产品的平均官能度和相对分子质量降低, 影响了加工制品的最终质量。为了解决这个问题, 国内外研究出了多个类型的新型催化剂, 其中, 最具备代表意义的是双金属氰化物络合催化剂。双金属氰化物络合物具备较强的催化属性, 相对分子质量指数低于 1.1, 但是 DMC 催化剂在保持活性的条件下, 不能直接使用环氧乙烷封端来获得需要的物质。在此基础上日本三井化学公司研究开发了新型磷腈盐类催化剂。

磷腈盐类催化剂在制作的时候分为两个类型, 一种是无机的形式, 另外一种是有机的形式。

1.1 无机磷腈盐的制作

第一步, 在烃溶剂中实现 1mol PCL_5 和 3mol HNR_2 (R 代表 C_1 – C_{10} 烷基) 的反应, 在反应完成之后再和 1mol NH_3 进行反应, 反应完成后使用碱处理; 第二步继续和双氯代次磷酸盐发生反应, 在反应完成之后进行氯化作用, 再使用 NH_3 处理后将反应物和碱进行反应; 第三步, 用第二步产物重复第二步, 得到的化合物与 PCL_5 以摩尔比 4:1 反应得到无机磷腈盐。

1.2 有机磷腈盐的制作

有机磷腈盐是通过无机磷腈盐和活泼氢化合物碱金属盐在水、醇等溶剂中反应获得的物质。在发生一系列反应的时候需要先让无机磷腈盐和有机溶剂融合在一起, 在融合之后加入活泼氢化合物碱金属盐醇溶液, 之后将配合好的物质在 15°C – 45°C 的环境下进行反应, 需要注重控制产物中没有发生反应的磷腈盐质量分数, 即将磷腈盐的质量分数控制在 15% 的比例以下。

2 多个公司的 PZN 催化剂

2.1 三井化学公司 PZN 催化剂

三井化学公司 PZN 催化剂是一种分子中不含有金属元素, 但是具备 $P=N$ 的双键强碱性化合物, 含有大量的活

氢化合物脱质子后形成的阴离子。PZN 催化剂分子体积大概是 KOH 分子体积的 4.5 倍左右, 催化活性是 KOH 活性的 450 倍, 在使用这些物质生产聚醚的时候, 产物的产率和 KOH 催化剂相比, 提升了 30% 到 40%。

2.2 东曹公司的 PZN 催化剂

东曹公司生产的 PZN 催化剂作为一种常见的催化剂类型被应用到相转移催化、烷氧基化等聚合反应中。

2.2.1 四磷腈氯化物的制作

在 N_2 的保护作用下使四甲基胍与 PCL_5 在芳烃溶剂中出现反应, 在反应的过程中为了防止反映初期阶段剧烈的放热反应现象, 需要将反应初期的温度控制在 0°C 以下, 将反应后期的温度控制在 80°C – 120°C , 反应压力在 0.05MPa – 0.3MPa 之间, 反应时间在 5h–15h 不等。在一系列反应之后会通过过滤分离获得最终的固体产物。

2.2.2 四磷腈氢氧化物的制作

四磷腈氢氧化物的制作是让四磷腈氯化物和某一种参数设定为 20.4–30.7 的溶剂融合在一起, 在和这类溶剂融合在一起之后还需要和碱金属氢氧化物进行反应。所有的反应在 N_2 的保护作用下进行。氯化磷腈溶液的浓度范围在 0.15mol/l – 3.00mol/l 之间, 最为理想的反应温度在 20°C – 80°C 之间, 反应时间为 5min–4h。在反应结束之后还需要对副产的盐分进行分离处理, 通过分离处理最终得到质量分数超过 85% 的四磷腈氢氧化物溶液。

2.2.3 四磷腈碳酸氢盐的制作

四磷腈碳酸氢盐具备较强的加工性能, 且在固体的状态下表现良好, 因而可以被人们直接用来作为催化剂使用。在具体实施操作到时候可以通过专利的方式来获得质量分数为 99% 的四磷腈氰化物固体。在树脂中填充市场上销售的 Cl 阴离子交换树脂, 并使用 300mL 浓度为 1mol/l 碳酸氢钠水溶液通液稀释处理, 稀释处理之后使用 200mL 的离子交换水来清洗 $NaHCO_3$ 残留物, 得到最终的 HCO_3^- 型阴离子交换树脂。配置 100mL, 0.2mol/L 四磷腈氯化物水溶液, 并通过制备的树脂柱, 再用 200mL 离子交换水通过树脂柱, 之后对 300mL 的水溶液对其进行减压干燥处理, 得到四磷腈碳酸氢盐。

3 磷腈盐类催化剂在聚醚合成中的应用

使用特定磷腈组成的混合物作为催化剂, 生产聚醚多元醇。催化剂的主要成分包含有机磷腈盐和无机磷腈盐, 基本比值在 85:15, 额外还包含少量的碱金属物质。在有机溶剂配比之后通过严格控制有机磷腈盐和碱金属化合物的摩尔比来获得高质量、高活性的催化剂。

一般情况下, 在制作高分子质量聚醚 (下转第 143 页)

实时监测井下回风参数,并将数据及时传输。这个人员就可以结合传输回的数据进行具体判断,然后制定相应措施,确保整个开采过程的安全。而且瓦斯监控系统还可以智能判断监测到的数据,一旦数据异常会立即报警,帮助工作人员明确瓦斯浓度与范围。除此之外,在停风停电等故障情况下,瓦斯监控系统还能够结合瓦斯含量,为判断故障原因提供一定支持,确保生产顺利进行。

3.3 发布瓦斯报警信息

无线交互技术与短信技术是发布瓦斯报警信息的主要方式。而且作业人员可以利用普通浏览器做到移动监控,这可有效提高监控效率,扩大监控范围。当报警信息传递给监控中心时,控制中心会对数据进行详细分析,然后为决策提供有力支持。

3.4 查询管理信息

查询模块能够查询到在生产过程中所涉及到的法律法规,可为矿山管理提供相关依据,促使矿山在整个开采过程中有制可依、有据可循,这也可以在一定程度上提高开采安全性。需要注意的是,任何法律与规章制度都在实时更新,因此为了实现矿山企业的高效开采,相关的人员对于查询模块也要及时更新与完善,确保整个系统的先进性与实时性。

4 瓦斯监控系统在矿山工作中的发展趋势分析

首先,利用工业以太网连接监控分站,促使监控分站能够履行多种接口协议;其次,促进传感装置更加自动化与智能化,使得传感器能够在应用过程中具备自动调零、自动诊断、自动校正的功能,并进一步提高传输信号的统一性,使得传输数据更加可靠,实现更加高效的传感器信

息互换;最后,随着瓦斯监控系统的不断完善,此系统将会覆盖在矿山工作的开采、挖掘与运输的全过程,全程为矿山开采工作的安全性保驾护航,推动我国矿山开采事业的智能化与自动化发展。除此之外,随着瓦斯监控系统的不断完善,相信在不远的将来,系统不仅可以不断提高自身的运行能力,同时也能与其他矿山企业进行联通,构建更为完整的瓦斯监控体系,实现对矿山开采环节的联动控制。

综上所述,随着矿山开采环境的不断复杂,瓦斯监控系统也有着越来越广泛的应用,这不仅可以在一定程度上提高开采安全性,同时也对工作人员的人身安全带来可靠保障。但是在瓦斯监控系统的深入应用中,也产生了一系列问题亟待解决,针对这些问题相关工作人员可以结合具体原因,优化监控系统的应用措施,例如完善安装程序、强化机房管理、做好井下通风等,确保瓦斯监控系统的最优性能,从而为我国矿山企业的健康发展保驾护航。

参考文献:

- [1] 黄凯峰.煤矿安全监测监控系统瓦斯浓度异常信号辨识方法研究[D].淮南:安徽理工大学,2016.
- [2] 徐竞天.基于ARM9嵌入式和工业以太网的矿井瓦斯监控系统研究[D].西安:西安科技大学,2011.
- [3] 杨景辉.基于Zigbee无线传输网络的煤矿瓦斯监控系统研究[D].西安:西安科技大学,2011.

作者简介:

王宇星(1989-),男,山西古交人,汉族,2012年7月毕业于大同煤炭职业技术学院矿井通风与安全专业,大专学历,无职称,从事通风与安全专业。

(上接第141页)多元醇的时候,需要操作人员完成多次聚合反应,为了能够提升分子获得的有效性,有学者采用特定组成的活泼氢化合物来激活混合物,将PO控制在90℃-120℃,并在0.5MPa压强环境下发生聚合反应。在混合引发剂中,烷氧基化活泼氢化合物是通过磷腈化合物催化剂来使得环氧单体在小分子活泼氢化合物上聚合形成低聚物。

磷腈类的化合物会呈现出碱性的基本特点,如果其大量存在于聚醚中会严重影响其存储的稳定性,因此,需要采取必要的措施脱除和回收磷腈催化剂。脱除磷腈催化剂的方式有四个:

一是在100份粗聚醚中加入1-40份的水以及1mol催化剂比例的0.5-2.5mol的酸。在配合好融合物之后将其放置在70℃-95℃的环境中中和反应,之后在其中加入0.005-2.5份的硅酸盐吸附剂来处理化合物,处理完成之后实现真空脱水,过滤获得最终物质。第二,使用水和有机溶剂的混合物来替代水,将其放置在70℃-95℃的环境中中和反应,之后在其中加入0.005-2.5份的硅酸盐吸附剂来处理化合物,然后进行真空脱水,过滤获得最终物质。第三,在100份的粗聚醚中加入1-200份的水和有机溶剂混合物,在充分搅拌之后静静放置一段时间,之后完成真空脱水。催化剂的回收是在粗聚醚中加入1-40份无离子水和0.9mol-2.3mol的酸,在混合完成之后将其放置在40℃-

120℃的环境中进行中和反应,中和反应完成之后将其放置在100℃-140℃的环境中进行减压脱水处理,通过一系列的过滤回收稀释获得最终的磷腈盐。

4 结束语

综上所述,PZN类型化合物是一种具备广泛应用价值的合成催化剂,和市场上的KOH催化剂相比,PZN催化剂具有活性高、产物不饱和度较低的特点;和市场上的DMC催化剂相比,PZN具有能够和小分子化合物联合使用的特质,制作的化合物的时候会呈现出无色无味的特质,性能优良。

参考文献:

- [1] 于剑昆,张俊良,吕国会.新型磷腈盐类催化剂及其在合成聚醚多元醇中的应用[J].化学推进剂与高分子材料,2016(14):12-18.
- [2] 于剑昆.三井化学公司新型聚醚多元醇的制备与应用[J].化学推进剂与高分子材料,2005,3(5).
- [3] 于剑昆.新型聚醚多元醇的合成与应用[C]//中国聚氨酯工业协会年会,2004.
- [4] 赵瑞超,姚丽娜,盖东杰,等.用于合成聚醚多元醇的催化剂研究进展[J].上海塑料,2016(01):16-25.
- [5] 陈华,朱新宝,房连顺,王庆丽.磷腈类催化剂研究进展[J].江苏化工,2008(2):1-5.