

应用与开发

水基淬火液用聚醚的开发和应用

付野,张淑琴

(锦化化工(集团)有限责任公司,辽宁葫芦岛 125001)

摘要:简述了利用聚醚的逆溶性,用作水基加工液中重要添加剂的原理和性能,并介绍了水基淬火液用聚醚的制造方法及应用。

关键词:聚醚;水基加工液;淬火液

中图分类号:TQ326.5 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-1116(2002)03-0038-02

由环氧乙烷、环氧丙烷开环聚合制得的聚醚具有逆溶性,这一性质使它在水基金属加工液(如,切削液、磨制液、淬火液)中发挥了优良的润滑作用。

在常温下,聚醚易溶于水,聚醚水溶液具有许多淬火液所要求的优良性能^[1]。当液体被带入切削区域,遇到热的金属表面时,液体温度很快升到高于聚醚的浊点。这时,聚醚即从水中析出,形成油一样的微小液滴。这些液滴在金属表面形成薄的润油膜,刚好起到流体润滑作用。试验证明,当温度高于浊点时,5%的聚醚溶液与该聚醚的浓缩液具有相同的润滑性能^[2]。聚醚的高抗剪切性及优良的润滑性使它成为合成液的重要添加剂。

水基金属加工液中常加入磷酸脂、脂肪酸一类表面活性剂,作极压剂。这类物质能在金属表面形成金属皂。当两个接触的金属表面在高压下相对运动时,金属皂能阻止接触的金属表面焊合和降低摩擦。

聚醚与极压剂有协合作用^[3]。当聚醚从水中析出时,脂肪酸或磷酸酯则比其他表面活性剂添加剂优先进入水-聚醚界面,将聚醚乳化。这种稳定的聚醚液滴接触到金属表面时,就像溶性油一样润湿金属表面,使极压剂充分发挥应有的作用。

1 水基淬火液用聚醚的制备方法

美、日、德报道了大量的水基淬火液用聚醚的合成及其应用的专利,而且,早已进入工业化生产和应用阶段,聚醚在这里作为基础增稠剂。我国在这方

面的工作正在起步,产品仍旧依赖进口^[4]。

近10年来,外国专利提出的增稠剂多是改性聚醚。改性聚醚的制造步骤一般先制备“传统聚醚”,然后对“传统聚醚”进行封端。也有用 α -烯烃氧化物与环氧丙烷、环氧乙烷杂聚实现改性的^[5,6],但最好使用封端技术^[6]。

1.1 “传统聚醚”的制备

制备“传统聚醚”所用单体必须包括环氧乙烷,其质量分数在整个分子中最好在70%~90%,至少占10%。也可以只用环氧乙烷一种。另外一种单体是含C₃₋₄的低级环氧化物,如环氧丙烷、四氢呋喃及环氧丁烷的2种异构体。

“传统聚醚”的相对分子质量多为2万左右,属于中高相对分子质量范畴。它的制备多采用“分步合成法”。即先按一般方法用环氧丙烷、环氧乙烷合成相对分子质量为几百至几千的聚醚,然后用这种聚合物作起始剂与单体继续聚合反应制得高相对分子质量的聚醚。上述步骤重复几次就可以得到所需要的产物。环氧乙烷与另一种单体的杂聚共聚物和嵌段共聚物都可以称作“传统聚醚”。

制备“传统聚醚”的起始剂是常用的醇类、胺类^[7,8]、酚类^[9]。使用醇类作起始剂的技术比较多。

不同的专利对起始剂官能团数(n)有不同的要求。有的要求范围比较宽,只要 $n > 2$ 即可;有的要求较窄,要求 n 在2~6之间;有的则要求 $n = 1$,而且限制取代基是碳链键长为12~18的脂肪族烷基。

收稿日期:2002-01-30

作者简介:付野(1965-),男,辽宁人,硕士研究生,高级工程师,副总经理兼总工,致力于聚醚、聚氯乙烯等产品生产与技术及下游产品的研究开发。

1.2 封端工艺

使用直链烷基取代物,如 C_{12-18} 的 α -烯炔氧化物、 C_{12-18} 直链烷基取代缩水甘油醚、 C_{12} 直链烷基取代异氰酸酯^[4] 等对“传统聚醚”进行封端的技术比较多。封端产物的结构式如下:

$R'O-(EO/PO)_m-R-(EO/PO)_n-OR'$, 式中: R 为起始剂; R' 为封端剂; $(EO/PO)_m$ 、 $(EO/PO)_n$ 为 EO、PO 共聚链节。

从封端产物的结构式可以看出,改性后聚醚的端基结构由亲水的羟基转换成憎水的烷基,聚醚在水溶液中的形态发生了变化。封端后聚醚的增稠能力大大增加,可能是由于在端基为长链烷基的聚醚中端基之间存在某种相互作用^[4]。

在上述几种封端剂中,使用最好的是 C_{12-28} 的 α -烯炔氧化物或其混合物,也有使用 C_{6-12} 的 α -烯炔氧化物或其混合物^[10]。

α -烯炔氧化物与聚醚的聚合反应也属于环氧化物的开环聚合反应,所用催化剂与制备“传统聚醚”用催化剂属于同一范畴。技术关键在于催化剂的种类的选择,主要使用的有 2 种:金属钠和 45%

KOH 水溶液,这 2 种催化剂的聚合操作稍有不同,还有使用三氟化硼的醚溶液作催化剂的。

1.3 其他改性工艺

除上述工艺外,还有几种改性方法,如用氨封端后再与疏水性脂肪酸缩合或用长链炔取代琥珀酸与“传统聚醚”反应等。

2 聚醚型增稠剂的开发和应用

我们采用“传统聚醚”的制备工艺,选用碱金属氢氧化物的催化体系来制备中高相对分子质量聚醚。解决了该种催化体系制备高相对分子质量聚醚带来的技术问题,适合现有聚醚生产装置,产品质量优良,并通过了省科委组织的技术鉴定。该产品用于 8411-Y 型淬火液中,性能优异。8411-Y 型淬火液由用户在湖南省科委组织的科学技术成果鉴定会中通过鉴定,认为与国外最新一代同类产品水平相同,达国际先进水平。

表 1 列出了我们研制的高相对分子质量聚醚 JH-15 与国内外同类产品的物理性能指标对比数据。

表 1 JH-15 与国内外同类产品物理性能指标对比表

项 目	JH-15	国 产	日本 75H90000	日本 870
羟值/(mgKOH/g)	6.5~9.0	78.5	9.3	10.0
粘度/(mPa·s/25℃)	40 000~70 000	80 000	38 000	60 000
pH 值	11.5~13.5	13.1	11.5	12.8
浊点/℃(0.5%)	≥75.0	78.2	>9.4	80.5
Mw/Mn(外测)	≤1.700 0	1.934 0	1.592 1	1.722 2
热分解温度/℃	≥258	237	225	193
15%水-乙二醇溶液粘度/(mPa·s/40℃)	38.5~51.5	33.2	35.0	42.0

由表 1 可以看出:JH-15 各项物理指标超过国产同类产品,达到国外同类产品技术水平,尤其热稳定性优于国内外同类产品,完全可以取代进口。

参考文献:

- [1] 吴健,胡兴娣,吴云,等.高水基液液压增稠用聚醚[J].表面活性剂工业,1991,(2):25.
- [2] 颜志光,杨正宇.合成润滑剂[M].北京:中国石化出版社,1996.
- [3] Nassry Assadullah, Maxwell Jerrold F, Compton John W. Synergistic polyether thickeners for water based hydraulic fluids [P]. US:4 312 768, 1982-01-26.
- [4] 吴健,胡政源.封端改性聚醚增稠性能研究[J].表面活性剂工业,1993,(2):8.
- [5] 专利译文.含 α -烯炔氧化物改性聚醚的水性增稠组

合剂.美国:4 411 819.

- [6] 专利译文.含增稠添加剂的水性体系用聚醚增稠剂.美国:4 312 775.
- [7] Faulks James, Neville Grdiner, Moxey John Robert Hythe. Water-based functional fluids[P]. EP:3 69 692, 1996-05-23.
- [8] Rasp Christian, Gupta Pramed, Petty Hermann. Preparation of block polyoxyalkylenes as thickeners for aqueous compositions [P]. DE:3 836 902, 1990-05-03.
- [9] Yano Norio, Yamada Kenji, Iwamiya Yasuo. Thickened hydraulic fluids with high water contents[P]. JP:0 418 492, 1992-01-22.
- [10] 专利译文.合成聚醚增稠剂及其增稠体系.美国:4 673 518.

(下转第 43 页)