

端羧基超支化聚酰胺阻垢剂的合成研究

钱凯, 秦冬玲, 徐异峰, 杨刚*, 邢卫红

(南京工业大学材料化学工程国家重点实验室, 江苏南京210009)

摘要:以丙烯酸甲酯、二乙烯三胺为原料, 甲醇为溶剂, 采用 AB_x 型单体自缩合法合成具有超支化聚酰胺基体 HBP-NH₂, 通过丙烯酸钠对其进行端氨基改性, 合成具有阻垢性能的端羧基超支化聚合物 HBP-COOH。采用单因素法考察了单体反应时间、原料摩尔配比、缩聚反应时间、缩聚反应温度及丙烯酸钠投加量对阻垢效果的影响。得出最佳合成工艺: 单体反应时间为 4 h, $n(\text{MA}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$ 、缩聚反应时间为 4 h、缩聚反应温度 100℃, $n(\text{SAA}) : n(-\text{NH}_2) = 3.5 : 1$ 。通过静态阻垢法对其阻垢性能进行初步评价, 结果表明, HBP-COOH 对 CaSO₄ 具有良好的阻垢性能, 当投加量为 8 mg/L 时, 其对 CaSO₄ 的阻垢率可达 96.31%。

关键词:端羧基; 超支化聚合物; 阻垢; 硫酸钙

中图分类号: TQ085; TQ317

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2018)02-0127-05

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2018.02.030

Synthesis of carboxyl terminated hyperbranched polyamide scale inhibitor

QIAN Kai, QIN Dong-ling, XU Yi-feng, YANG Gang*, XING Wei-hong

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Taking methyl acrylate (MA) and diethylenetriamine (DETA) as raw materials, and methanol as solvent, HBP-NH₂ with hyperbranched polyamide matrix is synthesized by self-polycondensation of AB_x monomers. Carboxyl terminated hyperbranched polymers (HBP-COOH) with scale inhibition property is prepared through using sodium acrylate (SA) to modify HBP-NH₂. The effects of the time for monomers reaction, molar ratio between raw materials, time for polycondensation reaction, polycondensation temperature and dosage of SA on scale inhibition performance of HBP-COOH are investigated by using single factor analysis method. The best synthesis conditions are as follows: the time for monomers reaction is 4 h, $n(\text{MA}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$, the time for polycondensation reaction is 4 h, polycondensation reaction temperature is at 100℃ and $n(\text{SAA}) : n(-\text{NH}_2) = 3.5 : 1$. The scale inhibition performance of HBP-COOH is evaluated by static scale inhibition method. The experimental results show that HBP-COOH has excellent scale inhibition effect against CaSO₄, its scale inhibition rate against calcium sulfate can reach 96.31% when the dosage of HBP-COOH is 8 mg·L⁻¹.

Key words: carboxyl terminal; hyperbranched polymers; scale inhibition; calcium sulfate

在水处理过程中, 由于温度的升高和水体离子浓度的增加, 使得难溶盐在设备表面析出, 产生严重的结垢现象^[1], 导致工作效率下降、设备腐蚀等。CaCO₃、CaSO₄ 和 Ca₃(PO₄)₂ 等是矿物质水垢的主要组成部分, 其中 CaCO₃ 和 Ca₃(PO₄)₂ 可通过调节 pH 的方法去除^[2], 而 CaSO₄ 一旦形成就难以去除, 因此, 对于 CaSO₄ 垢, 使用添加阻垢剂进行防治比形成后去除更为重要^[3]。

羧基为目前常用的阻垢作用基团, 对 Ca²⁺、Mg²⁺ 等离子具有强大的螯合、吸附和分散能力, 能阻碍和干扰难溶盐的结晶^[4]。超支化聚合物属于树枝状分子衍生物, 具有高度支化的三维结构、纳米级空腔以及大量的外围活性基团, 不仅可以螯合金属离子, 包络纳米微晶, 同时具有强大的吸附小分子能力^[5-6]。笔者通过 AB_x 型单体自缩合法合成具有超支化结构的 HBP-NH₂^[7], 以丙烯酸钠(乙烯基单

体)进行羧酸化而引入阻垢基团, 考察了其合成工艺对阻垢性能的影响, 得出最佳合成工艺条件。同时, 利用红外光谱表征其化学结构, 通过静态阻垢试验测试阻垢性能, 并利用 SEM 分析 CaSO₄ 晶体在阻垢剂存在下的晶体形貌。

1 实验部分

1.1 合成原料及仪器

原料: 丙烯酸甲酯(MA)、二乙烯三胺(DETA)、丙烯酸(AA)、CP, 上海凌峰化学试剂有限公司生产; 氢氧化钠、无水硫酸钠、无水氯化钙, AR, 西陇化学试剂有限公司生产; 甲醇, AR, 无锡亚盛化工有限公司生产。

仪器: DF101S 集热式恒温磁力搅拌器, 巩义市予华仪器有限责任公司生产; HH-6 数显恒温水浴锅, 国华电器有限公司生产; RE-6000A 旋转蒸发

收稿日期: 2017-08-03

基金项目: 电吸附技术与膜集成技术的开发(BY2016005-11)

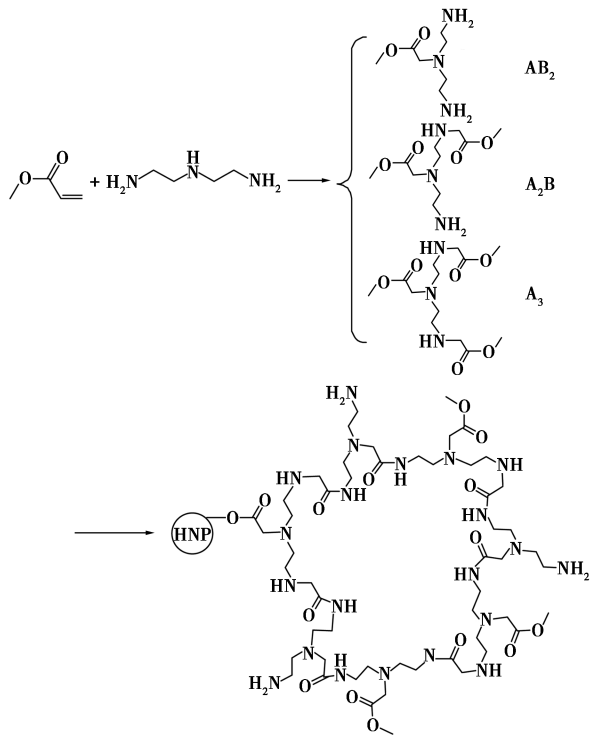
作者简介: 钱凯(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事水处理药剂的研究, 18262816605@163.com; 杨刚(1966-), 男, 博士, 教授, 研究方向为水处理、枝状体大分子的合成研究, 通讯联系人, yanggang@njtech.edu.cn。

仪,上海亚荣生化仪器厂生产; Nicolet 8700 傅里叶变换红外光谱 (IR) 仪,美国 Nicolet 公司生产; PE7000 DV 电感耦合等离子光谱 (ICP) 仪,美国 PE 公司生产。

1.2 合成方法

1.2.1 HBP-NH₂ 的合成方法

将 MA 溶于甲醇中搅拌均匀,在冰浴及氮气条件下,缓慢滴加到含有 DETA 的三口烧瓶中^[8-9]。滴加完毕后,将烧瓶移出冰浴,室温反应数小时后,低压旋蒸除去未反应的 MA 和甲醇,移至油浴升温继续反应,得到黏稠状淡黄色液体 HBP-NH₂。合成反应式如下:



1.2.2 HBP-COOH 的合成

在温度为 5℃ 下,取适量 4 mol/L NaOH 溶液并缓慢滴入 AA 中混合均匀,将此溶液滴加到装有 HBP-NH₂ 水溶液的三口烧瓶中充分搅拌 30 min,升温至 70℃ 反应 12 h,反应结束后冷却至室温,调节 pH 至中性,低压旋蒸后于 80℃ 真空干燥 12 h 得到黄色固体即为 HBP-COOH。

1.3 性能测试

1.3.1 黏度的测定

将乌式黏度计置于 25℃ 恒温水浴中,称取 2 g HBP-COOH 于 100 mL 容量瓶定容,测出溶液从毛细管中的流出时间 t 。溶液的流出时间越长,说明所测聚合物的黏度越大,所得分子质量越高。

1.3.2 氨基质量摩尔浓度的测定

取 HBP-NH₂ 溶于去离子水,加过量的 0.1 mol/L 盐酸溶液,均匀摇晃 5 min,滴入酚酞,用标定过的氢氧化钠溶液滴定过量的酸,直至溶液变色。并对盐酸做 1 次空白试验。

氨基质量摩尔浓度为 1.0 g HBP-NH₂ 中氨基的摩尔数 (mol/g),其计算式为:

$$\text{氨基质量摩尔浓度} = [(V_0 - V) \cdot C_{\text{NaOH}}] / m \quad (1)$$

式中: V_0 为滴定空白所消耗氢氧化钠的体积, mL; V 为滴定所消耗的 NaOH 的体积, mL; C_{NaOH} 表示标准氢氧化钠的浓度, mol/L; m 为试样质量, g。

1.3.3 阻垢率的测定

参照国标《SYT 5673—93 油田用防垢剂性能评定方法》,配制 Ca²⁺ 质量浓度为 3 020 mg/L 的 CaCl₂ 溶液, SO₄²⁻ 质量浓度为 7 200 mg/L 的 Na₂SO₄ 溶液,各取 50 mL 混合并置于 250 mL 锥形瓶中,加入定量阻垢剂于 70℃ 恒温 10 h,冷却后用 0.45 μm 水系滤头过滤,由 ICP 检测其中 Ca²⁺ 浓度,阻垢率计算式为:

$$\eta = (\rho_2 - \rho_1) / (\rho_0 - \rho_1) \quad (2)$$

式中: η 为阻垢率; ρ_0 为未加阻垢剂,未加热水样中的离子质量浓度, mg/L; ρ_1 为未加阻垢剂,加热后水样中的离子质量浓度, mg/L; ρ_2 为加入阻垢剂并加热后水样中的离子质量浓度, mg/L。

1.3.4 CaSO₄ 垢的 SEM 表征

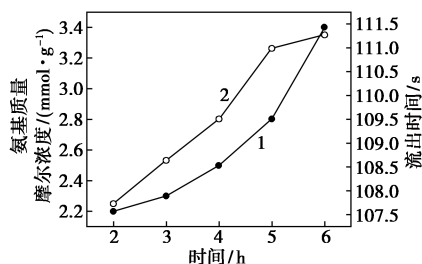
配制等体积的 CaCl₂ (6 000 mg/L Ca²⁺) 和 Na₂SO₄ (6 000 mg/L SO₄²⁻) 并相互混合,将混合物和阻垢剂溶液同时搅拌。将混合溶液于 80℃ 条件下恒温 72 h,减压抽滤获得 CaSO₄ 晶体,蒸馏水洗多次,于 60℃ 下真空干燥得到白色 CaSO₄ 晶体,利用 SEM 对所形成的晶体形貌及结构进行表征分析。

2 结果与讨论

2.1 单体反应时间对产物阻垢率的影响

固定 $n(\text{MA}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$, 缩聚反应时间为 4 h, 缩聚反应温度为 110℃, $n(\text{SAA}) : n(-\text{NH}_2) = 2 : 1$, 投加量为 20 mg/L, 考察单体反应时间对阻垢率的影响, 结果如图 1、图 2 所示。

由图 1、图 2 可以看出,随着单体反应时间的增加,氨基质量摩尔浓度增加,流出时间呈上升趋势,阻垢率先升高,在反应时间为 4 h 时达到最大,之后阻垢率开始下降。这是因为随着反应时间的增加,单体反应完全后继续发生缩聚,使得氨基质量摩尔浓度上升,聚合物分子质量变大。而对于羧酸类阻



1—氨基质量摩尔浓度;2—流出时间

图1 单体反应时间对氨基浓度和特性黏度的影响

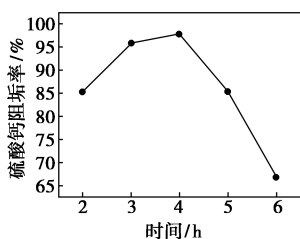
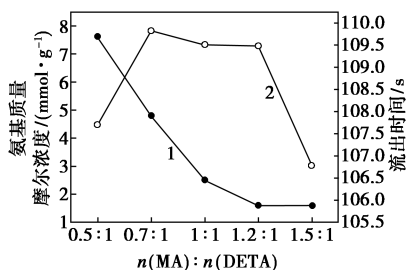


图2 单体反应时间对产物阻垢率的影响

垢剂,分子质量的大小对阻垢率有较大的影响,分子质量过小时,羧酸作用基团仅能起到分散作用,而当分子质量过大时,末端活性羧酸基团会因为强烈的极性作用而发生絮凝,无法起到良好的阻垢效果^[10]。因此,反应时间控制在4 h时,所得聚合物分子质量范围最佳。

2.2 单体摩尔比对产物阻垢率的影响

固定单体反应时间为4 h,缩聚反应时间为4 h,缩聚反应温度为110℃, $n(\text{SAA}) : n(-\text{NH}_2) = 2 : 1$,投加量降为10 mg/L,考察单体 $n(\text{MA}) : n(\text{DETA})$ 对阻垢率的影响,结果如图3、图4所示。



1—氨基质量摩尔浓度;2—流出时间

图3 单体摩尔比对氨基浓度和特性黏度的影响

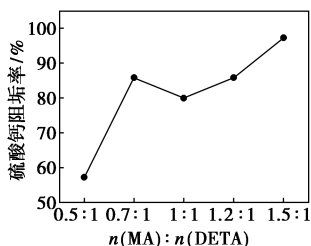
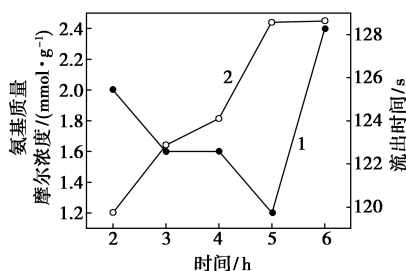


图4 单体摩尔比产物阻垢率的影响

由图3、图4可以看出,氨基质量摩尔浓度随着MA的增加而减小,流出时间先增加后减少,对CaSO₄的阻垢率在 $n(\text{MA}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$ 时达到最佳。这是由于不断加入的MA会持续与氨基进行反应,消耗聚合物上的氨基,造成氨基质量摩尔浓度的下降;而当任一原料过量时,多余原料均会与AB_x型单体进一步反应,消耗掉单体上的A、B作用基团,阻碍缩聚反应的进行,使聚合物分子质量下降。而当 $n(\text{MA}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$ 时,在缩聚反应过程中的A基团($-\text{COOCH}_3$)和B基团($-\text{NH}_2$)的摩尔比为1:1,使AB_x型单体在缩聚时更易生成网状超支化结构^[11],增加了整合和吸附能力,提高了其阻垢率。

2.3 缩聚反应时间对产物阻垢率的影响

固定单体反应时间为4 h, $n(\text{MA}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$,缩聚反应温度为110℃, $n(\text{SAA}) : n(-\text{NH}_2) = 2 : 1$,投加量降为8 mg/L,考察缩聚反应时间对阻垢率的影响,结果如图5、图6所示。



1—氨基质量摩尔浓度;2—流出时间

图5 缩聚反应时间对氨基浓度和特性黏度的影响

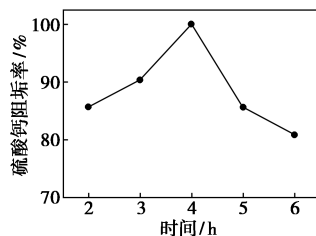


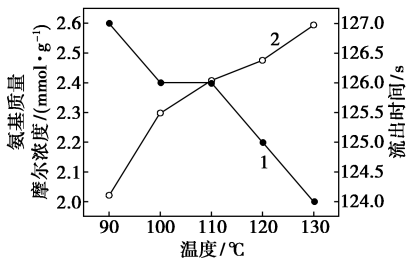
图6 缩聚反应时间对产物阻垢率的影响

由图5、图6可以看出,缩聚反应时间越长,氨基质量摩尔浓度先减小后增加,流出时间增长,阻垢率先增加后减小,在反应时间为4 h时达到最高。这是由于反应开始时,产物主要以小分子的形式存在,随着时间的增加,小分子不断参与缩聚反应,氨基质量摩尔浓度下降,分子质量不断增大,末端氨基浓度呈上升趋势,但分子质量较大或较小时,其阻垢率都较低。因此,缩聚反应时间4 h为合成阻垢剂

的最佳反应时间。

2.4 缩聚反应温度对产物阻垢率的影响

固定单体反应时间为 4 h, $n(\text{MA}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$, 缩聚反应时间为 4 h, $n(\text{SAA}) : n(-\text{NH}_2) = 2 : 1$, 投加量为 6 mg/L, 考察缩聚反应温度对阻垢率的影响, 结果如图 7、图 8 所示。



1—氨基质量摩尔浓度; 2—流出时间

图 7 缩聚反应温度对氨基浓度和特性黏度的影响

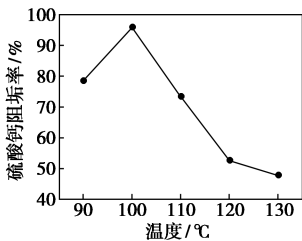


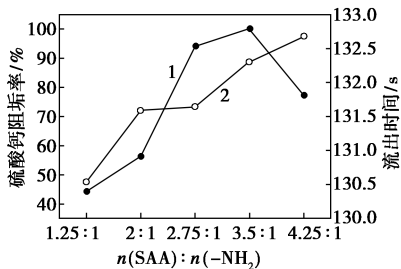
图 8 缩聚反应温度对产物阻垢率的影响

由图 7、图 8 可以看出, 随着缩聚温度的升高, 氨基质量摩尔浓度不断下降, 聚物流出时间逐渐增加, 溶液黏度增加, 阻垢率先增加后下降。这是因为随着缩聚温度的提高, 缩聚反应变得剧烈, 超支化大分子外围氨基会更多地参与反应, 导致外围活性的氨基基团的减少, 通过羧酸化得到的羧基阻垢基团会减少, 使得阻垢率下降。故最佳缩聚反应温度为 100℃。

2.5 乙烯基单体投加量对产物阻垢率的影响

固定单体反应时间为 4 h, $n(\text{MA}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$, 缩聚反应时间为 4 h, 缩聚反应温度为 100℃, 氨基质量摩尔浓度恒定为 2.6 mmol/g, 投加量为 6 mg/L, 考察乙烯基单体投加量对阻垢率的影响, 结果如图 9 所示。

由图 9 可以看出, 随着乙烯基单体丙烯酸钠投加量的增加, 聚物流出时间持续增加, 阻垢率先增加后减少。这是由于乙烯基投加量对聚合物上阻垢基团有巨大的影响, 当乙烯基投加量过少时, 加成到超支化基体上的基团不足, 无法提供足够的阻垢效果; 而当乙烯基投加量过多时, 因空间位阻效应导致羧酸化的不完全, 阻垢率下降。因此, 确定乙烯基投



1—硫酸钙阻垢率; 2—流出时间

图 9 乙烯基投加量对特性黏度和阻垢率的影响

加量为 $n(\text{SAA}) : n(-\text{NH}_2) = 3.5 : 1$, 此时产物阻垢性能最佳。

2.6 阻垢剂投加量对阻垢性能的影响

选取最佳条件下合成的 HBP-COOH, 控制水体温度为 70℃, pH = 7, 恒温 10 h, 考察投加量对其阻垢性能, 结果如图 10 所示。

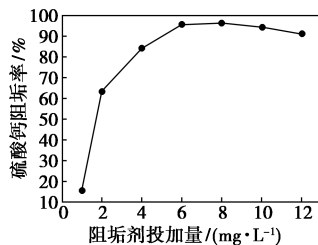


图 10 阻垢剂投加量对阻垢率的影响

由图 10 可以看出, 阻垢率随着阻垢剂投加量的增加而增加, 当投加量为 6 mg/L 时, 阻垢率达到 95% 以上, 继续添加阻垢剂, 阻垢率略有下降。这是由于随着阻垢剂投加量的增加, 阻垢基团的增加使得阻垢率上升, 而超支化聚合物相比于相同分子质量的线性分子拥有更多羧基基团, 具有更强的螯合能力, 同时网状结构能够包裹住微小晶核^[12], 使其稳定在水体中阻止进一步生长, 因此较低投加量时就能拥有较高的阻垢率, 而当水体中阻垢剂饱和后, 继续添加则会因“溶限效应”而使阻垢率出现下降。

2.7 HBP-COOH 的红外结构表征

HBP-COOH 的红外图谱如图 11 所示。

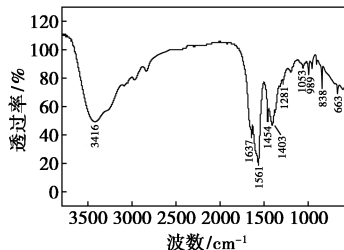


图 11 HBP-COOH 的红外光谱图

由图 11 可以看出, $3\ 416.10\ \text{cm}^{-1}$ 处的宽峰是水氢键缔合形成的吸收峰, $1\ 637\ \text{cm}^{-1}$ 是酰胺的 I 带特征吸收峰, $1\ 561.02\ \text{cm}^{-1}$ 和 $1\ 403.10\ \text{cm}^{-1}$ 处为羧酸盐—COO 的反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰, 而在 $1\ 670\sim 1\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 处没有出现 C=C 的特征吸收峰, 表明乙烯基单体完全参与反应并成功加成到超支化基体上。

2.8 CaSO₄ 垢的 SEM 分析

空白样及添加阻垢剂后 CaSO₄ 晶体的 SEM 图如图 12 所示。由图 12 可以看出, 空白样晶体呈细长棒状结构, 晶体表面光滑无缺陷, 而添加阻垢剂后, CaSO₄ 晶体增大, 表面布满斧凿状痕迹, 增加阻垢剂投加量, 晶体开始出现断裂分解。这是因为 HBP-COOH 末端羧基团在水中解离成—COO⁻, 对金属离子具有较强的螯合能力^[13], 而且其会因物理吸附而吸附在微晶表面, 对结晶过程产生干扰, 使其不能按正常晶格排列生长^[14], 而网状结构更是增强了其螯合及吸附能力, 阻止晶核的正常生长, 以达到阻垢的目的^[15]。

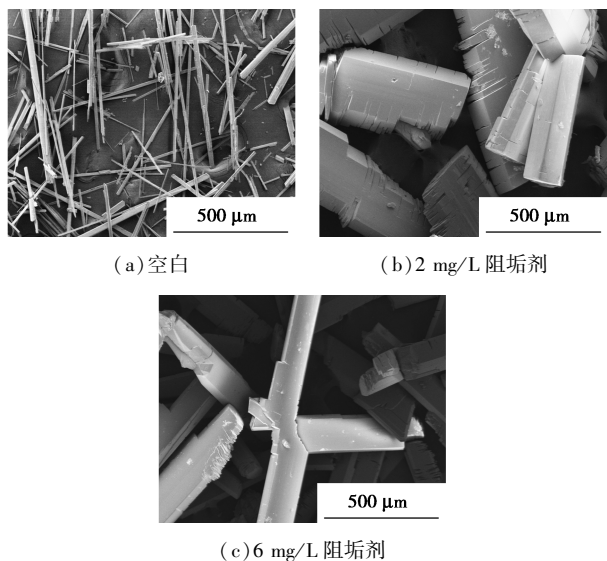


图 12 CaSO₄ 晶体 SEM 图

3 结论

(1) 以 MA、DETA 为原料合成网状超支化基体 HBP-NH₂, 通过丙烯酸钠进行端基改性, FT-IR 表明, 成功制备出具有网状结构的端羧基超支化聚合物 HBP-COOH。

(2) 最佳工艺条件为: 单体反应时间为 4 h, $n(\text{MA}) : n(\text{DETA}) = 1.5 : 1$, 缩聚反应时间为 4 h, 缩聚反应温度为 $100\text{ }^\circ\text{C}$, $n(\text{SAA}) : n(\text{—NH}_2) = 3.5 : 1$ 。

(3) 合成的 HBP-COOH 在用量为 6 mg/L 时,

对 CaSO₄ 的阻垢率可到 95% 以上, 具有优良的阻垢能力。

(4) SEM 分析结果表明, HBP-COOH 对 CaSO₄ 的晶体形态和晶体结构有较大的影响, 破坏了结晶的表面形貌, 起到抑制结垢的作用。

参考文献

- [1] 巨敏, 李宏伟, 刘军海. 缓蚀阻垢剂制备及其应用的研究进展[J]. 化学工业与工程技术, 2011, (4): 45-47.
- [2] Wang H, Zhou Y, Yao Q, *et al.* Calcium sulfate precipitation studies with fluorescent-tagged scale inhibitor for cooling water systems[J]. Polym Bull, 2015, 72(9): 2171-2188.
- [3] Senthilmurugan B, Ghosh B, Kundu S S, *et al.* Maleic acid based scale inhibitors for calcium sulfate scale inhibition in high temperature application[J]. J Pet Sci Technol, 2010, 75(1-2): 189-195.
- [4] 张娜, 曹磊, 耿存珍. 循环水用阻垢剂的研究进展[J]. 现代化工, 2015(10): 54-57.
- [5] Huang H, Yao Q, Chen H, *et al.* Scale inhibitors with a hyperbranched structure: Preparation, characterization and scale inhibition mechanism[J]. Rsc Adv, 2016, 6(95): 92943-92952.
- [6] Zhang D, Toh G W, Lin H, *et al.* In situ synthesis of silver nanoparticles on silk fabric with PNP for antibacterial finishing[J]. J Mater Sci, 2012, 47(15): 5721-5728.
- [7] Gao C, Yan D. Hyperbranched polymers: From synthesis to applications[J]. Prog Polym Sci, 2004, 29(3): 183-275.
- [8] Zhang D S, Liu X Y, Li J L, *et al.* Design and fabrication of a new class of nano hybrid materials based on reactive polymeric molecular Cages[J]. Langmuir, 2013, 29(36): 11498-11505.
- [9] Zhang F, Chen Y, Lin H, *et al.* Synthesis of an amino-terminated hyperbranched polymer and its application in reactive dyeing on cotton as a salt-free dyeing auxiliary[J]. Coloration Technology, 2007, 123(6): 351-357.
- [10] 张玉玲, 黄君礼, 程志辉, 等. Asp-Glu 共聚物分子量的控制及其对阻垢性能的影响[J]. 高校化学工程学报, 2006, (5): 804-808.
- [11] Zhang D, Toh G W, Lin H, *et al.* In situ synthesis of silver nanoparticles on silk fabric with PNP for antibacterial finishing[J]. Journal of Materials Science, 2012, 47(15): 5721-5728.
- [12] 杜池敏, 盛祖涵, 强西怀. 端羧基 PAMAM 树枝状化合物的合成及其阻垢性能[J]. 精细化工, 2012, 29(11): 1117-1120.
- [13] Goswami A, Singh A K. Hyperbranched polyester having nitrogen core: Synthesis and applications as metal ion extractant[J]. React Funct Polym, 2004, 61(2): 255-263.
- [14] Meng Q, Chen D, Yue L, *et al.* Hyperbranched polyesters with carboxylic or sulfonic acid functional groups for crystallization modification of calcium carbonate[J]. Macromol Chem Phys, 2007, 208(5): 474-484.
- [15] Shen Z, Zhi X, Zhang P. Preparation of fluorescent polyaspartic acid and evaluation of its scale inhibition for CaCO₃ and CaSO₄[J]. Polym Advan Technol, 2017, 28(3): 367-372. ■