

MA/AA/SSS 三元共聚物的制备及其阻垢性能研究

陈香萌,程亮,冯乐乐,徐丽,刘国际*

(郑州大学化工与能源学院,河南 郑州 450001)

摘要:以马来酸酐(MA)、丙烯酸(AA)、对苯乙烯磺酸钠(SSS)为单体,水作溶剂,过硫酸铵为引发剂,异丙醇为链转移剂,通过自由基聚合法制备了具有阻垢性能 MA/AA/SSS 三元共聚物。采用红外光谱法(FTIR)和热重分析(TG)等物理手段对聚合物化学结构及热稳定性进行表征。以共聚物的阻垢率为考察指标,系统研究了单体摩尔比、反应温度、反应时间、引发剂用量、链转移剂用量等因素对其阻垢性能的影响。研究表明,当 MA、AA、SSS 的摩尔比为 4:2:1,反应温度为 80℃,反应时间为 4 h,引发剂用量为单体总质量的 10%,链转移剂用量为单体总质量 9% 时,共聚物对 CaCO₃ 阻垢率可达 85.6%。

关键词:SSS;三元共聚物;阻垢剂;阻垢率

中图分类号:TQ317.4

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2016)02-0098-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2016.02.025

Synthesis of MA/AA/SSS terpolymer and its scale inhibition performance

CHEN Xiang-meng, CHENG Liang, FENG Le-le, XU Li, LIU Guo-ji*

(School of Chemical Engineering and Energy, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: The MA/AA/SSS ternary copolymer has been synthesized by radical polymerization with maleic anhydride(MA), acrylic acid(AA) and styrene sulfonic sodium(SSS) as monomers, water as solvent, ammonium persulfate as initiator and isopropyl alcohol as chain transfer. Its chemical structure and thermal stability are characterized by FTIR and TG. The effects of monomer molar ratio, dosage of initiator, dosage of chain transfer agent, reaction time and reaction temperature on the copolymer's scale inhibiting capacity are discussed. The results show that the copolymer possesses quite good capability of inhibiting CaCO₃ scale under the following reaction conditions: 80℃ of reaction temperature, 4 hours of the reaction time, 4: 2: 1 molar ratio of MA: AA: SSS, 10% and 9% of the initiator dosage and chain-transfer agent dosage, respectively, with respect to the total monomer weight. The capability of inhibiting CaCO₃ scale can reach 85.6%.

Key words: sodium *p*-styrenesulfonate(SSS); terpolymer; scale inhibitor; scale inhibition

在石油化工、锅炉、冶金、采油等领域需要大量水作介质来冷却产品和换热设备。但随着冷却水使用过程中不断浓缩,易造成结垢。当前常用冷却水处理方法是循环冷却水中投加阻垢剂^[1],因此,研发无氮、无磷、可生物降解的绿色阻垢剂逐渐成为热点。目前,二元、三元及多元聚合物型阻垢剂的研制引人注目,并已有相关产品问世。孙亮等^[2]通过自由基聚合反应合成了 AA/HPA/AMPS,当其质量浓度为 3 mg/L 时对碳酸钙阻垢率达 75.2%。在此基础上,张成芬^[3]采用衣康酸代替丙烯酸羟丙酯合成 IA/AA/AMPS 三元共聚物,该聚合物含有连在碳碳双键上的羧基基团,能有效阻止负电纳米颗粒及碳酸钙等污垢的凝聚和沉积,其对碳酸钙阻垢率高达

87.18%。王克乐^[4]则采用自制的 2-羟基-3-烯丙氧基丙磺酸钠与丙烯酸合成了丙烯酸/2-羟基-3-烯丙氧基丙磺酸钠,其对碳酸钙阻垢能力随磺酸含量的增加而下降,用量为 10 mg/L 时,阻垢率可达 71.9%。随着环保意识增强,熊伟等^[5]以 2-丙烯酰胺基-2-甲基丙磺酸、衣康酸为单体,在水溶液中合成了无磷阻垢剂 PLA,其聚合时间短,对碳酸钙阻垢效果理想。

在阻垢机理和已报道文献基础上^[6-9],笔者以丙烯酸(AA)、马来酸酐(MA)和对苯乙烯磺酸钠(SSS)为单体^[10-12],共聚物阻垢率作考察对象,通过自由基聚合法合成了 MA/AA/SSS 三元共聚物阻垢剂^[13],迄今为止,该合成路线还未有文献报导。

收稿日期:2015-08-12

基金项目:河南省科技厅基础与前沿项目(2011A530008)

作者简介:陈香萌(1991-),女,硕士生,主要从事绿色化工技术、高分子聚合物材料的制备及应用研究,15670636994@163.com;刘国际(1964-),男,博士,教授,博士生导师,研究方向为绿色化工与纳米复合材料的制备及应用,通讯联系人,guojiliu@zzu.edu.cn。

因此,笔者系统研究了单体摩尔比、反应温度、反应时间、引发剂用量、链转移剂用量等因素对共聚物阻垢性能的影响,通过红外光谱仪(FTIR)和同步热分析仪确定了聚合产物的化学结构及其热稳定性。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器:ZRY型恒温油浴锅,巩义市予华仪器有限公司生产;DW-2型多功能电动搅拌器,巩义市予华仪器有限公司生产;SENCO-R型旋转蒸发器,上海申生科技有限公司生产;DZ-2A型真空干燥箱,天津市泰斯特仪器有限公司生产;DZKW-D-2型电热恒温水浴锅,北京市永光明医疗仪器有限公司生产;FT-IR 200型傅里叶变换红外光谱仪,美国Nicolet公司生产;NETZSCH STA409PC型同步(综合)热分析仪,德国耐驰生产。

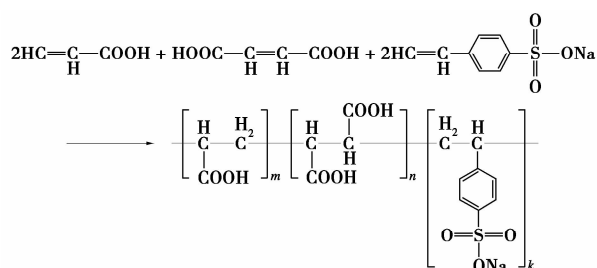
试剂:丙烯酸(化学纯),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;马来酸酐(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司生产;对苯乙烯磺酸钠(分析纯),郑州华文化工有限公司生产;过硫酸铵(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司生产;异丙醇(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司生产;硼砂(分析纯),天津市风船化学试剂科技有限公司生产;己二胺四乙酸二钠(分析纯),天津市化学试剂一厂生产。

1.2 MA/AA/SSS三元共聚物的合成

首先称取一定量的MA、AA、SSS、蒸馏水,加入到装有搅拌器、回流冷凝管和温度计的四口反应烧瓶,室温搅拌至固体完全溶解,加入2.210 mL异丙醇,并通入氮气将瓶内空气排出;调整油浴温度为80℃,转速为150 r/min,滴加过硫酸铵溶液(1.96 g过硫酸铵溶于35 mL蒸馏水),使其在50~60 min滴完;保温反应4 h,冷却至室温,得到浅黄色透明液体,即为MA/AA/SSS三元共聚物水溶液。

MA/AA/SSS 3种单体在水溶液中自由聚合反

应方程式如下:



1.3 阻碳酸钙垢率的测定

根据《GBT 16632—2008 水处理剂阻垢性能的测定 碳酸钙沉积法》测定共聚物对碳酸钙垢的阻垢率^[14]。100 mL容量瓶中依次加一定量蒸馏水、氯化钙标准溶液、水处理剂试样溶液、硼砂缓冲液和碳酸氢钠标准溶液并摇匀;放入(80±1)℃恒温水浴中10 h;冷却至室温后过滤,移取25.00 mL滤液,置于250 mL锥形瓶中,依次加入55 mL蒸馏水、5 mL氢氧化钾和0.4 g钙一羧酸指示剂,用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定至溶液由紫红色变为亮蓝色。

阻垢率计算式为:

$$\eta = [(\rho_4 - \rho_3)/(0.240 - \rho_3)] \times 100 \quad (1)$$

式中: ρ_4 为加入水处理剂的试液试验后的 Ca^{2+} 质量浓度,mg/mL; ρ_3 为不加水处理剂的空白试液试验后的 Ca^{2+} 质量浓度,mg/mL;0.240为试验前配置好的试液中 Ca^{2+} 质量浓度,(mg/mL)。

2 结果与讨论

2.1 MA/AA/SSS共聚物红外光谱分析

对提纯后的MA/AA/SSS三元共聚物进行红外光谱分析,溴化钾混合压片,扫描范围为175~4 000 cm^{-1} ,分辨率为1 cm^{-1} ,结果如图1所示。

从图1可以看出,在3 448 cm^{-1} 处是共聚物中的羧基羟基吸收峰;2933 cm^{-1} 处是亚甲基的伸缩振动吸收峰;1 629 cm^{-1} 处是苯环的特征峰;1 567 cm^{-1} 和1404 cm^{-1} 处是羧酸非对称及对称伸

(上接第97页)

参考文献

- [1] 胡庆明. 我国页岩气勘探开发实现重大突破[J]. 石油石化节能, 2014, 4(11): 50.
- [2] 杜凯, 黄凤兴, 伊卓. 页岩气滑溜水压裂用降阻剂研究与应用进展[J]. 中国科学: 化学, 2014, 44(11): 1696-1704.
- [3] 钟安海. 压裂液体系对岩心渗透能力的影响[J]. 钻井液与完井液, 2011, 28(3): 69-71.

- [4] 李钦. 水基压裂液伤害性研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2004.
- [5] 蒋海, 杨兆中, 胡月华, 等. 低压致密气藏压裂液损害关键因素分析[J]. 石油天然气学报(江汉石油学院学报), 2008, 30(5): 324-327.
- [6] SY/T 5107—2005 水基压裂液性能评价方法[S]. 北京: 国家发展和改革委员会, 2005.
- [7] SY/T 6376—2008 压裂液通用技术条件[S]. 北京: 国家发展和改革委员会, 2008. ■

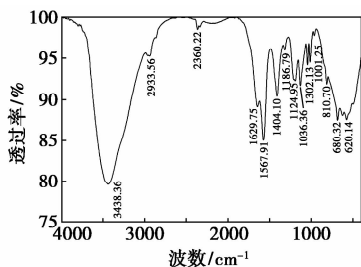


图 1 MA/AA/SSS 共聚物阻垢剂红外图谱

缩振动吸收峰;1 186 cm^{-1} 处为苯环 CH 变形振动(面内);1 124 cm^{-1} 处是磺酸盐 S=O 的吸收峰;1 001 cm^{-1} 处是 S—O 键伸缩振动吸收峰;620 cm^{-1} 处是 C—S 伸缩振动吸收峰^[15]。由以上吸收峰说明,产物中含有苯环、磺酸基、羧基和甲基亚甲基,而单体中 C=C 双键的特征峰没有出现,且可证实 3 种单体都参与了聚合反应。

2.2 三元共聚物热重分析(TG)

热重分析是表征高分子材料热稳定性的重要手段,通过检测样品失重率与温度变化之间关系,可反映升温过程中材料内部结构变化。因此,对 MA/AA/SSS 三元共聚物进行了耐温性测试,条件为: N_2 氛围下,载气流速为 30 mL/min,测温范围是室温~800 $^\circ\text{C}$,升温速率为 10 K/min。测试结果如图 2 所示。

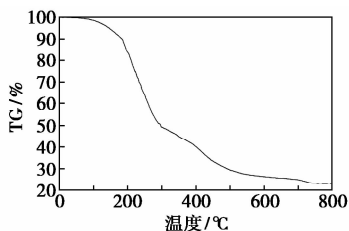


图 2 热重分析曲线图

由图 2 可以看出,三元聚合物 50~200 $^\circ\text{C}$ 失重非常平缓,热失重率为 16%,可归于聚合物中物理吸附、键合水和溶剂的蒸发;200~500 $^\circ\text{C}$ 失重迅速,热失重率为 70.1%;500 $^\circ\text{C}$ 以后失重减缓。由此可知,MA/AA/SSS 共聚物开始迅速失重,即大部分试样降解挥发的温度在 300 $^\circ\text{C}$ 左右,表明该三元聚合物阻垢剂具有较好热稳定性。

2.3 MA/AA/SSS 三元共聚物聚合工艺对阻垢效果影响

2.3.1 MA/AA 配比对 MA/AA/SSS 共聚物阻垢性能的影响

固定 SSS 用量不变,探讨了 MA/AA 摩尔比对共聚物阻碳酸钙垢的影响,结果如图 3 所示。

由图 3 可以看出,随着 MA/AA 摩尔比的增加,聚合物的阻垢率先升后降,出现 1 个峰值,说明

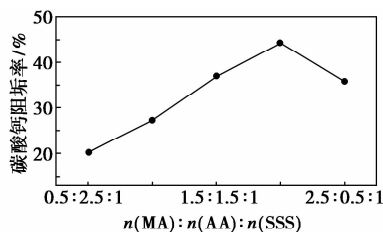


图 3 MA、AA 摩尔比对 MA/AA/SSS 共聚物阻垢性能的影响

MA/AA 最佳摩尔比为 2:1,此时,MA/AA/SSS 共聚物阻垢率最大。

固定 MA/AA 摩尔比为 2:1 条,探讨 SSS 用量对共聚物阻碳酸钙垢的影响,结果如图 4 所示。

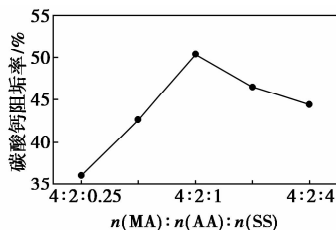


图 4 SSS 添加量对 MA/AA/SSS 共聚物阻垢性能的影响

由图 4 可以看出:当 MA、AA、SSS 的摩尔比为 4:2:1 时,MA/AA/SSS 共聚物阻垢率最大,达到 50.3%。

2.4 引发剂质量分数对 MA/AA/SSS 共聚物阻垢性能的影响

在单体摩尔配比 $n(\text{MA}):n(\text{AA}):n(\text{SSS}) = 4:2:1$ 条件下,考察了引发剂质量分数(以占单体总质量)为 4%、6%、8%、10%、12% 时,MA/AA/SSS 共聚物对碳酸钙的阻垢率的影响如图 5 所示。

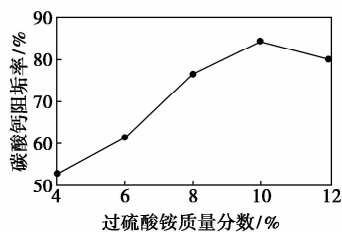


图 5 引发剂质量分数对 MA/AA/SSS 共聚物阻垢性能的影响

从图 5 可以看出,随着过硫酸铵质量分数的增加,聚合物的阻垢率先升后降,出现了 1 个峰值。这是因为引发剂质量分数对反应速率及共聚物分子质量具有较大影响,从而对共聚物的性能也产生影响^[16]。当质量分数太小时,聚合不完全,剩余单体较多,导致生成的聚合物分子质量过大,阻垢效果较

低;而当质量分数过大时,聚合速率加快,链终止也加快,导致共聚物分子质量过小,也不利于防垢。在引发剂过硫酸铵质量为单体总质量的10%时,MA/AA/SSS共聚物阻垢率最大,为84.3%。

2.5 链转移剂质量分数对MA/AA/SSS共聚物阻垢性能的影响

在单体摩尔配比 $n(\text{MA}):n(\text{AA}):n(\text{SSS})=4:2:1$,过硫酸铵质量为单体总质量的10%时,系统考察了链转移剂质量分数(以占单体总质量计)为3%、6%、9%、12%、15%时,MA/AA/SSS共聚物对碳酸钙的阻垢率的影响如图6所示。

从图6可以看出,随着异丙醇质量分数增加,聚合物的阻垢率先升后降,出现1个峰值。这是因为链转移剂可以影响聚合产物的分子质量及其分子质量分布,从而影响产物性能^[17]。随着异丙醇质量分数的增加,链终止效果显著,聚合产物的相对分子质量减小,有利于其阻垢性能的提高,当链转移剂质量分数为9%时,阻垢性能最好;但异丙醇质量分数过大,会导致聚合物相对分子质量过小,使聚合物的阻垢性降低。因此,当异丙醇质量分数为9%时,MA/AA/SSS共聚物阻垢率最大,为84.6%。

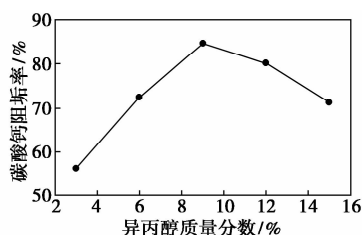


图6 链转移剂质量分数对MA/AA/SSS共聚物阻垢性能的影响

2.6 反应温度对MA/AA/SSS共聚物阻垢性能的影响

在单体摩尔比 $n(\text{MA}):n(\text{AA}):n(\text{SSS})=4:2:1$,过硫酸铵质量分数为10%,异丙醇质量分数为9%条件下,考察了反应温度为50、60、70、80、90℃时,MA/AA/SSS共聚物对碳酸钙的阻垢率的影响,结果如图7所示。

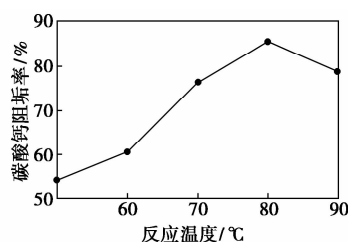


图7 反应温度对MA/AA/SSS共聚物阻垢性能的影响

由图7可知,随着反应温度的升高,聚合物的阻垢率先升后降,出现1个峰值。这是因为反应温度可影响引发剂的半衰期,进而影响反应速率及产物分子质量大小及其分布,从而对共聚物的阻垢性能产生影响^[16];引发剂分解是吸热反应,初级自由基和单体的加成反应则是放热反应,温度升高有利于引发剂分解速率加快,聚合产物分子质量将降低,其阻垢性能增强;反应温度过高,引发剂分解速率过快,聚合物分子质量过低,对阻垢效果产生不利影响。因此,最佳反应温度为80℃,此时,MA/AA/SSS共聚物阻垢率最大,为84.6%。

2.7 反应时间对MA/AA/SSS共聚物阻垢性能的影响

在单体摩尔比 $n(\text{MA}):n(\text{AA}):n(\text{SSS})=4:2:1$,过硫酸铵质量分数为10%,异丙醇质量分数为9%,反应温度为80℃条件下,考察了反应时间为1、2、3、4、5 h时,MA/AA/SSS共聚物对碳酸钙的阻垢率的影响,结果如图8所示。

由图8可以看出,当反应时间达4 h时,MA/AA/SSS共聚物阻垢率最高,达84.3%;反应时间继续增加,聚合物浓度逐渐增大,其与链自由基的反应概率增大,导致共聚物分子链增长,分子质量增大,使其阻垢性能降低,且增加能源消耗。因此,选取反应最佳聚合时间为4 h。

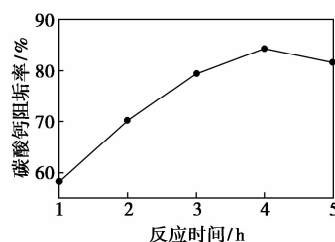


图8 反应时间对MA/AA/SSS共聚物阻垢性能的影响

3 结论

(1)以马来酸酐(MA)、丙烯酸(AA)、对苯乙烯磺酸钠(SSS)为单体,过硫酸铵为引发剂,异丙醇为链转移剂制备了三元共聚物型阻垢剂MA/AA/SSS,通过红外光谱确定了共聚物的化学结构,共聚物分子上同时引入了大量的羧基和磺酸基,使其有较好的阻垢性能和耐高温性能。通过热重分析进行耐高温性测试,结果表明,聚合物可在高温300℃以下水系统中使用。

(下转第103页)

表二厂生产;红外光谱仪:Bio-Rad FTS165型,美国Perkin-Elmer公司生产;旋转黏度计:NDJ-5S型,深圳市方技仪器有限公司生产。

1.2 聚酯-酰胺多元醇的制备

1.2.1 PET的醇胺解

向250 mL的三口烧瓶中加入设计量的二甘醇,启动机械搅拌,加入设计量的乙醇胺、催化剂醋酸锌和回收的PET,升高油浴温度至228℃,使PET胺醇解1.5 h。

1.2.2 PET醇胺解产物的酯化

向PET醇胺解产物中加入设计量的苯酐,酯化3.5 h,停止加热,冷却至室温,出料。

1.3 产品性质测试和IR表征

1.3.1 酸值测定

酸值是指中和1 g试样中所需氢氧化钾的毫克数。本实验中,多元醇酸值依据行业标准HG/T 2708—1995进行测定。

1.3.2 羟值测定

羟值是指每克试样中所含氢氧化钾的毫克数。本实验中,多元醇羟值依据行业标准HG/T 2709—1995进行测定。

1.3.3 黏度测定

黏度按照GB/T 12008.8—1992规定的旋转黏

度法进行测定。

1.3.4 IR表征

采用KBr涂片法进行测定。

2 结果与讨论

PET分子中含酯基(—COO—)官能团,在加热条件下,当向回收的PET中加入二甘醇和乙醇胺,二甘醇和乙醇胺分子中的羟基(—OH)和氨基(—NH₂)与PET分子中—COO—发生醇胺解反应生成低分子聚酯-酰胺多元醇;当向PET醇胺解产物中加入苯酐时,苯酐与生成的低分子聚酯-酰胺多元醇发生酯缩合反应,生成聚酯-酰胺多元醇。

2.1 乙醇胺用量对产品性质的影响

为确定原料配比对产品性质的影响,固定二甘醇的质量为50 g,胺醇解时间为1.5 h,酯化时间为3 h,反应温度为228℃,乙醇胺的用量对产品酸值、羟值以及黏度的影响如图1、表1所示。由图1可以看出,随着乙醇胺用量的增加,产物的酸值由3.78 mg(KOH)/g下降到2.72 mg(KOH)/g,呈明显下降趋势。因为酸值反映了产品游离羧基的含量,低酸值的多元醇是制备聚氨酯所需要的性能指标,因此,应增加乙醇胺的用量。另外,乙醇胺用量的增加,产物的羟值由最初的466.53 mg(KOH)/g

(上接第101页)

(2)采用自由基聚合法成功制备了MA/AA/SSS三元共聚物阻垢剂,其适宜工艺条件为:单体摩尔比 $n(\text{MA}):n(\text{AA}):n(\text{SSS})=4:2:1$,过硫酸铵质量分数为10%,异丙醇质量分数为9%,反应温度为80℃,反应时间为4 h,共聚物阻CaCO₃垢率高达85.6%,达到工业使用要求。

参考文献

- [1] 巴芳. 浅谈水处理剂的背景与作用[J]. 中国新技术新产品, 2013, (11): 219.
- [2] 孙亮. AA-HPA-AMPS的制备与阻垢性能研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2009.
- [3] 张成芬. IA/AA/AMPS三元共聚物的合成及阻垢性能研究[J]. 工业水处理, 2011, 31(6): 70-72.
- [4] 王克乐. 水处理剂丙烯酸/2-羟基-3-烯丙氧基丙磺酸钠共聚物的合成及性能研究[D]. 南京: 南京工业大学, 2006.
- [5] 熊伟, 吴得南, 刘健, 等. 无磷阻垢剂PLA的合成及性能评价[J]. 当代化工, 2015, 44(5): 945-947.
- [6] 李鹏飞, 周靖仁. 聚羧酸类阻垢分散剂的研究[C]. 2012中国水处理技术研讨会暨第32届年会论文集, 2012: 130-138.
- [7] 邢卫国. 含磺酸基的聚羧酸阻垢分散剂的合成与性能研究

[D]. 济南: 山东大学, 2011.

- [8] 许晓慧, 赵立新. 衣康酸多元共聚物阻垢剂的制备[J]. 工业水处理, 2006, 26(12): 50-73.
- [9] 晏艳霞. 甲基丙烯酸钠/丙烯酸阻垢剂制备及性能研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2010.
- [10] 魏刚, 许亚男, 熊荣春. 阻垢剂的可生物降解性能研究[J]. 北京化工大学学报, 2001, 8(1): 59-62.
- [11] Zakir M O Rzaev, Ali Guner, Gunay Kibare, *et al.* Terpolymerization of maleic anhydride, trans-stilbene and acrylic monomers[J]. European Polymer Journal, 2008, 38: 1245-1254.
- [12] 闫岩, 杨校领. 含磺酸盐共聚物作为阻垢分散剂的技术现状[J]. 工业水处理, 1993, 13(4): 7-11.
- [13] 梁淳淳. 马来酸酐、丙烯酸、乙酸乙酯三元共聚物的合成及其性能研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2013.
- [14] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 中国国家标准化管理委员会. GB/T 16632—2008 水处理剂阻垢性能的测定-碳酸钙沉积法[S]. 中国: 中国标准出版社, 2008-04-01.
- [15] Bellamy L J. Infra-red spectra of complex molecules[M]. New York: Wiley, 1975.
- [16] Varma A J, Kennedy J F, Galgali P. Synthetic polymers functionalized by carbohydrates: A review[J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56: 429-445.
- [17] Muenster. Manufacture of polymers of acrylic acid or methacrylic acid; US, 4301266[P]. 1981-11-17. ■