衣康酸三元共聚物阻垢剂的合成及其阻垢性能的研究

冯辉霞，张嘉晨，陈娜丽，谭琳

（兰州理工大学 石油化工学院，甘肃 兰州 730050）

摘 要：以衣康酸（IA）、苯乙烯磺酸钠（SSS）、2，2-二羟甲基丙酸（DMPA）为单体，过硫酸铵为引发剂，采用水溶液自由基聚合法，合成了一种含有羧酸基、磺酸基和羟基的多元衣康酸共聚阻垢剂。研究了反应物单体配比、反应温度、反应时间、引发剂质量分数对共聚物阻垢剂阻垢性能的影响。结果表明，在IA∶SSS∶DMPA（摩尔比）=4∶1∶1.5，引发剂用量占单体质量分数的11%，反应温度为90 ℃，反应时间为2.5 h条件下制得的共聚物阻垢剂阻垢性能最佳。通过静态阻垢法进行了阻垢剂的阻垢性能的评定，当此三元共聚物阻垢剂加剂量为12 mg/L时，对$CaCO_3$的阻垢率可达94.9%，用红外光谱和扫描电镜对共聚物阻垢剂的结构和$CaCO_3$垢样进行了表征。其中扫描电镜表明，加入此衣康酸三元共聚阻垢剂后，$CaCO_3$呈现明显的疏松结构。

关键词：衣康酸；共聚阻垢剂；2，2-二羟甲基丙酸

中图分类号：TQ 085 **文献标识码：**A **文章编号：**1671－3206（2017）01－0058－04

DOI:10.16581/j.cnki.issn1671-3206.2017.01.044

Research on the synthesis of itaconic acid terpolymer scale inhibitor and scale inhibition performance

FENG Hui-xia, ZHANG Jia-chen, CHEN Na-li, TAN Lin

（School of Petrochemical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou 730050, China）

Abstract: Through free radical solution copolymerization, one novel scale inhibitor with integrating carboxylic acid group, sulfonic acid group and hydroxyl group has been synthesized by choosing itaconic acid (IA), sodium styrene sulfonate (SSS) and 2,2-dimethylol propionic acid (DMPA) as monomers and ammonium persulfate as initiator. The optimal synthesis conditions for the scale inhibitor was determined from the monomer ratio, reaction temperature, reaction time and mass ratio of initiator on the scale inhibition performance of the terpolymer. The results showed that the optimal conditions of synthesis were as follows: the mass ratio of ammonium persulfate to total monomer was 11%, the monomer molar ratio for n(IA)∶n(SSS)∶n(DMPA) was 4∶1∶1.5, the reaction temperature was 90 ℃ and the reaction time was 2.5 h. The scale inhibition ratio was evaluated by the static scale inhibition method can reach 94.9% $CaCO_3$ inhibition at a level of 12 mg/L AA-SSS-DMPA. The structure of the synthesized AA-SSS-DMPA terpolymer was characterized by Fourier transform infrared spectrometer (FTIR) and the Scanning electron microscopy (SEM) was used to investigate the effect of AA-SSS-DMPA on morphology of calcium carbonate scale. The SEM photographs of $CaCO_3$ crystals indicate that the crystal structure transforms to a loose shape after addition of the AA-SSS-DMPA.

Key words: itaconic acid; copolymer scale inhibitor; dimethylolpropionic acid

随着经济的不断增长，工业化生产进程迅速发展，水资源的短缺和水污染的问题日渐凸显。工业用循环冷却水中由于水的温度、pH值及可溶性各种盐类，会导致结垢产生，常见垢体主要是由难溶的碳酸钙、硫酸钙、磷酸钙盐等组成的，向其中加入阻垢剂是一种高效的阻垢方法[1-2]。研究发现，共聚物阻垢剂的阻垢性能优于均聚物，因此，共聚物阻垢剂的研究得到了学者广泛的关注[3]。目前，共聚物阻垢剂阻垢剂朝着绿色、多功能的研究方向发展。衣康酸（IA），学名为甲叉琥珀酸，又称亚甲基丁二酸，是不饱和二元有机酸，生物降解性强。其分子中含

收稿日期：2016-01-18 **修改稿日期：**2016-05-26

基金项目：国家自然科学基金（51063003）；国家科技部“科技人员服务企业行动项目”（2009GJG10041）；甘肃省高校基本科研业务费（1105ZTC136）

作者简介：冯辉霞（1966－），女，甘肃临夏人，兰州理工大学教授，博导，博士，主要从事化学功能材料、绿色化学研究。电话：13008783050，E－mail：fenghx@lut.cn

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

不饱和双键,具有活泼的化学性质,可进行均聚反应,也可与其他单体进行共聚。同时对于因为反应不完全而引起的污染,能够实现彻底的清除。从衣康酸的分子结构来看,与双键相连的两个羧基使衣康酸聚合物具有良好的分散性和与阳离子络合的能力[4]。这样的共聚物阻垢剂具有绿色环保、阻垢效果好、热稳定性好等优点。衣康酸与丙烯酸甲酯、马来酸酐、苯乙烯磺酸钠、丙烯酸等单体共聚,使这类共聚物阻垢剂的分子链上具有不同的官能团,如羧酸基、磺酸基、羟基等[5-6]。而共聚物阻垢剂的阻垢性能主要与其分子链上的官能团有着密不可分的关系,通常来说,分子中含有的羧酸基团越多,其阻垢能力就会越好。但是为了使合成的阻垢剂具有高效阻垢的效果,研究表明,共聚物阻垢剂不仅要引入弱酸基团(羧酸基),还需要引入亲水性较强的强酸基团(如磺酸基)与羟基,这样可以有效防止弱酸基团生成不溶解的钙凝胶。由于共聚物阻垢剂具有电荷密度大的磺酸基团,则使共聚物阻垢剂表现出了很好的吸附性和络合性[7-8]。

本文以衣康酸、苯乙烯磺酸钠、2,2-二羟甲基丙酸为原料单体,合成了新型绿色共聚阻垢剂,其具有羧酸基、磺酸基、羟基的基团,研究并探讨此类基团的阻垢性能。实验研究了聚合反应温度、反应时间、引发剂质量分数、单体摩尔比对共聚物阻垢剂阻垢性能的影响,最终利用红外光谱对共聚物阻垢剂的结构进行了分析并用扫描电镜分析了垢体的形貌特征。

1　实验部分

1.1　试剂与仪器

衣康酸,化学纯; 对苯乙烯磺酸钠、2,2-二羟甲基丙酸均为分析纯。

DDSJ-308A 型电导率仪; DF-101S 型集热式恒温加热磁力搅拌器; Nicolet6700 型傅里叶红外光谱仪; JSM-6701F 电压冷均发射型扫描电子显微镜。

1.2　聚合物的合成

在装有磁子、回流冷凝管以及氮气保护装置的 250 mL 四口圆底烧瓶中按一定配比依次加入适量的衣康酸、对苯乙烯磺酸钠、去离子水,在磁力搅拌下水浴加热,使其溶解。在磁力搅拌和氮气保护下,升温,之后加入一定量的引发剂过硫酸铵,加入一定量的 2,2-二羟甲基丙酸,待 2,2-二羟甲基丙酸溶解完毕后,加入异丙醇,反应 2 h,室温下冷却,得浅黄色透明液体,为衣康酸三元共聚物阻垢剂(IA-SSS-DMPA)溶液。

1.3　聚合物阻碳酸钙垢率的测试

按 GB/T 16632—2008T 水处理剂阻垢性能的测定进行。配制 Ca^{2+} 质量浓度为600 mg/L(以 $CaCO_3$ 计),HCO_3^- 质量浓度为 1 200 mg/L(以 $CaCO_3$ 计),在 500 mL 水样中加入一定量的 IA-SSS-DMPA 三元聚物阻垢剂。将其放入 80 ℃恒温水浴锅中,恒温静置 10 h。然后冷却至室温,取上层清液,进行测定,同时做空白实验 EDTA 络合滴定法测定 Ca^{2+} 的含量[9]。计算阻垢率:

$$阻垢率 = \frac{\rho_1 - \rho_0}{0.240 - \rho_0} \times 100\%$$

其中,ρ_0 为未加共聚物阻垢剂的试液实验后 Ca^{2+} 含量; ρ_1 为加共聚物阻垢剂的试液实验后 Ca^{2+} 含量; 0.240 为实验前配制好的试液中 Ca^{2+} 含量。

1.4　共聚物阻垢剂的结果表征

将三元共聚物阻垢剂样品与 KBr 混合压片,然后用傅里叶红外光谱仪在中红外区(4 000 ~ 500 cm^{-1})进行红外光谱扫描,测定衣康酸三元共聚物阻垢剂的结构。

1.5　垢体的扫描电镜分析

垢体的制备: 分别做未加 IA-SSS-DMPA 的空白实验和加入 IA-SSS-DMPA 的实验。实验完成后倒去上层清液,收集结晶的碳酸钙垢样晶体,去离子水洗涤后放入真空干燥箱中干燥 12 h。

垢体样本在乙醇中超声 10 min,使用 15 kV 电压冷场发射型扫描电子显微镜。

2　结果与讨论

2.1　共聚物阻垢剂(IA-SSS-DMPA)的结构表征

对 IA-SSS-DMPA 三元共聚物阻垢剂进行了红外光谱分析,红外光谱图见图 1。

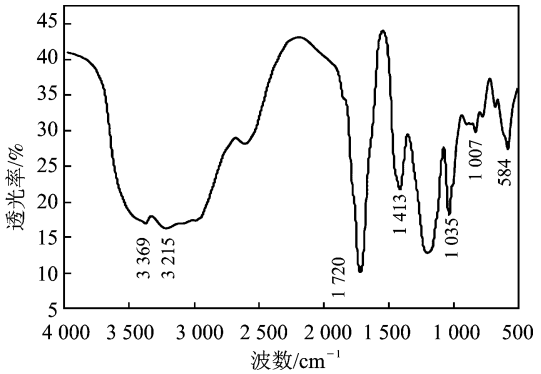

图 1　共聚物阻垢剂的红外光谱

Fig. 1　IR spectrum of IA/SSS/DMPA copolymer

由图 1 可知,1 035,1 007 cm^{-1} 处是磺酸基团中—S═O的不对称伸缩和对称收缩振动吸收峰,584 cm^{-1} 处是 —C—S的伸缩振动吸收峰,说明 IA/SSS/DMPA 共聚物阻垢剂结构中含有磺酸基团,1 720 cm^{-1} 处是羧酸基团中 —COOH 的特征吸收峰,1 413 cm^{-1} 处是羧基中 —C—O 的伸缩振动吸收峰,这证明共聚物阻垢剂结构中含有羧酸基团,

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

3 369,3 215 cm^{-1}处是羟基基团中O—H的伸缩振动峰,表明IA/SSS/DMPA阻垢剂中存在羟基。1 670 cm^{-1}处碳碳双键吸收峰的消失说明单体完全参加了共聚反应。从红外光谱图的分析可知,IA-SSS-DMPA共聚物分子中含有羧基、羟基、磺酸基官能团,符合本文实验设计。

2.2 IA-SSS-DMPA三元共聚物阻垢剂的阻垢性能

2.2.1 单体配比对阻垢性能的影响 采用水溶液自由基聚合法以过硫酸铵为引发剂,引发剂用量为11%,聚合反应温度为80 ℃,聚合反应时间为2 h,通过改变IA-SSS-DMPA的三者的配比,考察了单体配比对IA-SSS-DMPA阻垢剂阻垢性能的影响,结果见图2。

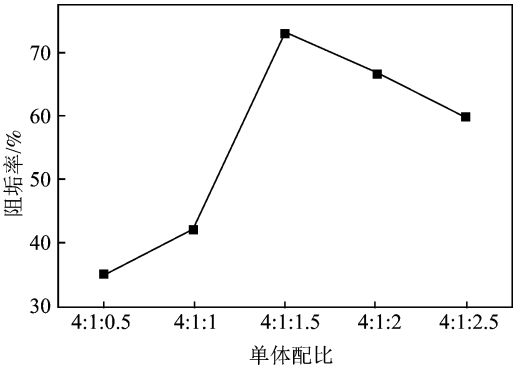

图2 单体配比对IA/SSS/DMPA三元共聚物阻垢率的改变

Fig. 2 The change of scale inhibition rate of IA/SSS/DMPA three copolymer scale inhibitor by monomer ratio

由图2可知,IA/SSS/DMPA的物质的量的配比对共聚物阻垢剂的阻垢性能有较大的影响,而DMPA的量对IA/SSS/DMPA共聚物阻垢剂的阻垢率影响较大。当DMPA单体的比例增加,IA/SSS/DMPA共聚物阻垢剂的阻垢性能也增加,当IA∶SSS∶DMPA=4∶1∶1.5时,阻垢率达到最高,73.1%。然而,当DMPA的含量继续增加,共聚物阻垢剂的阻垢性能却降低了。这可能的原因是,DMPA的含量增加会导致单体在自由基聚合时,聚合会变得比较困难,可见在此比值下聚合物的阻垢性能最佳。

2.2.2 反应温度对阻垢性能的影响 引发剂用量不变,固定反应物IA/SSS/DMPA的配比为4∶1∶1.5,聚合反应时间为2 h。通过改变聚合反应温度来考察对IA/SSS/DMPA阻垢性能的影响,见图3。

由图3可知,反应温度对IA/SSS/DMPA的阻垢性能影响明显。这是因为温度是影响自由基聚合的关键因素,温度升高会提高单体自由基的活性,加快聚合反应的速度,而温度的升高也将加速引发剂的分解,提高聚合的反应速率,提高共聚物阻垢剂的阻垢性能。但是温度过高会影响聚合度,导致相对分子量较低,并且过高的温度会使共聚反应过于剧烈难以控制。反应温度过低,会致使反应时间长,反应慢,引发剂分解时间长,影响化学反应的聚合速率,效率降低,使聚合反应不完全[10]。因此,本文选定反应温度为90 ℃。

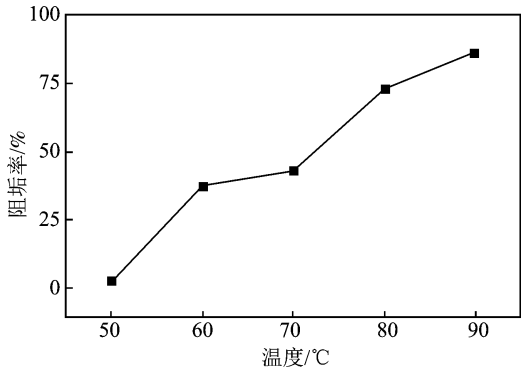

图3 反应温度对IA/SSS/DMPA三元共聚物阻垢率的影响

Fig. 3 Effect of the reaction temperature on the scale inhibition rate of IA/SSS/DMPA three copolymer

2.2.3 反应时间对阻垢性能的影响 固定反应物IA/SSS/DMPA的配比为4∶1∶1.5,反应温度控制在90 ℃,引发剂质量占固体单体质量的11%,通过改变反应时间,研究其对IA/SSS/DMPA阻垢性能的影响,结果见图4。

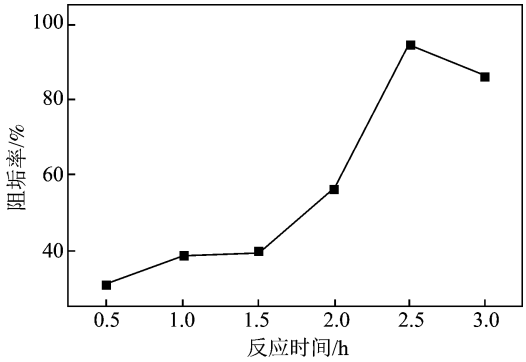

图4 反应时间对IA/SSS/DMPA三元共聚物阻垢率的影响

Fig. 4 Effect of the reaction time on the scale inhibition rate of IA/SSS/DMPA three copolymer

由图4可知,IA/SSS/DMPA共聚物的阻垢率先随着反应时间的延长而升高,当反应时间达到2.5 h时,阻垢性能达到最高,为94.9%,随后,延长反应时间,IA/SSS/DMPA的阻垢率开始出现下降的趋势。这是由于此反应是自由基共聚合反应,整个体系中同时存在着单体和聚合物,聚合过程单体浓度减少,聚合物浓度增加。延长反应时间,可以提高IA/SSS/DMPA的转化率。当反应时间低于2.5 h时,IA/SSS/DMPA的阻垢率相对较低,这说明单体转化为共聚物还不完全,反应到达2.5 h时,IA/SSS/DMPA共聚物的阻垢率达到最大。但反应时间过长,可能会产生交联、支化等不利的副反应,反而降低IA/SSS/DMPA的阻垢性能。因此,反应时间选2.5 h为宜[11]。

2.2.4 引发剂质量分数对阻垢性能的影响 固定

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.cnki.net

反应物 IA-SSS-DMPA 的配比为 4∶1∶1.5，反应时间 2.5 h，反应温度为 90 ℃，通过改变引发剂占单体总量的百分比值来考察其对 IA-SSS-DMPA 阻垢性能的影响，实验结果见图 5。

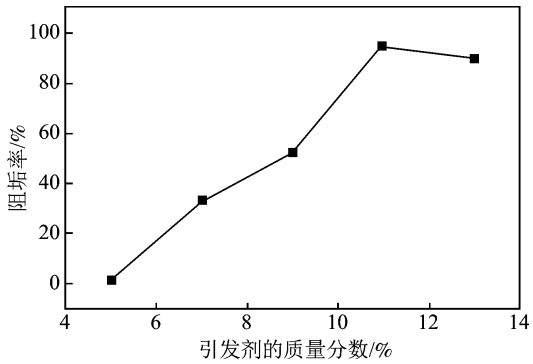

图 5　引发剂的质量分数对 IA-SSS-DMPA 三元共聚物的影响

Fig. 5　Effect of the mass fraction of initiator on the scale inhibition rate of IA-SSS-DMPA three component copolymer

由图 5 可知，引发剂过硫酸铵的用量对 IA-SSS-DMPA 的阻垢性能产生较大的影响。开始时 IA-SSS-DMPA 的阻垢率随着引发剂用量的增加而提高; 然而当引发剂质量分数超过到 11% 时，IA-SSS-DMPA 的阻垢率开始下降。这是因为聚合反应体系中引发剂浓度增加，可以加快聚合反应的速率，同时，也加速了链终止反应，使聚合物的相对分子质量减小。影响了其阻垢效果。因此，选择聚合反应引发剂的最佳用量为 11% 时，生成的 IA-SSS-DMPA 聚合物的阻垢性能最佳且分子量合适。

2.3　阻垢剂对碳酸钙垢体形貌的分析

扫描电子显微镜可以用来表征不同条件下得到的 $CaCO_3$ 垢晶体的表面形貌，为阻垢剂的作用机理提供了进一步的分析依据。采用扫描电镜对 $CaCO_3$ 垢体的表面进行了形貌分析，其结果见图 6。

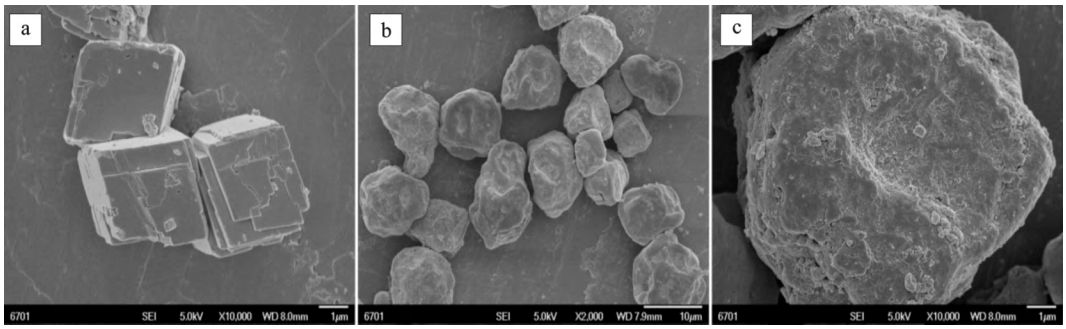

图 6　碳酸钙垢体的 SEM 图

Fig. 6　The SEM photographs of $CaCO_3$

a. 未加阻垢剂; b. 加入阻垢剂(×2 000) ; c. 加阻垢剂(×10 000)

图 6a 是未加阻垢剂的 $CaCO_3$ 晶体，图 6b 是加入 IA-SSS-DMPA 三元共聚阻垢剂的放大 2 000 倍碳酸钙垢体的形貌，图 6c 是加入 IA-SSS-DMPA 三元共聚阻垢剂的放大 10 000 倍的碳酸钙垢体表面。a 中电镜图显示纯净 $CaCO_3$ 晶体呈菱方形，绝大部分的晶胞形状规则，结构致密，垢样主要是以方解石组成。b 图中当溶液中加入阻垢剂共聚物阻垢剂后，$CaCO_3$ 晶体的形貌发生了很大的改变，失去了原有的菱形，变得复杂并且不规则，没有明显的几何形状。晶胞团聚在一起，说明阻垢剂共聚物阻垢剂改变了晶体的生长方式，使晶体在结晶成核的过程中，晶格扭曲生长，破坏了晶体结构。c 图中表明 $CaCO_3$ 晶体表面从致密的结构变为疏松结构。表明此共聚物阻垢剂有良好的分散性，使聚集生长的碳酸钙的垢体，分散开来，良好的分散性可以使垢体更容易形成疏松的结构，起到阻垢效果。

3　结论

(1) 以水为溶剂，以 $(NH_4)_2S_2O_8$ 为引发剂，以衣康酸(IA) 、对苯乙烯磺酸钠(SSS) 、2，2-二羟甲基丙酸(DMPA) 为单体，通过水溶液自由基聚合的方法合成了 IA-SSS-DMPA 三元共聚物阻垢剂，红外光谱表征了 IA-SSS-DMPA 三元共聚阻垢剂的结构。

(2) 最佳合成工艺条件为: IA∶SSS∶DMPA(摩尔比) = 4∶1∶1.5; 引发剂用量占单体质量分数的 11%，反应温度为 90 ℃，反应时间为 2.5 h 时，共聚物对碳酸钙的阻垢率达到了 94.9%。

(3) 扫描电镜结果表明，IA-SSS-DMPA 三元共聚物阻垢剂对碳酸钙的晶体结构有较大的影响，使晶体在结晶成核的过程中，晶格扭曲生长，破坏了晶体结构，从而使垢体疏松易去除，达到了抑制结垢的作用，使 IA-SSS-DMPA 三元共聚物阻垢剂具有良好的阻垢能力。

参考文献:

[1]　宋彦梅. 绿色阻垢剂的研究现状及应用进展 [J] . 工业水处理，2005(9) : 8-12.

[2]　霍宇凝，陆柱. 聚合物阻垢剂研究进展 [C] //中国土木工程学会水工分会第四届理事会第一次会议. 上海: 华东理工大学，2002: 199-202.

(下转第 65 页)

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net

到 0.3 mL/min 时收率到达峰值，滴速再加快，甲胺气体会大部分被尾气吸收掉，反应的部分较少，产物收率也不会太高。

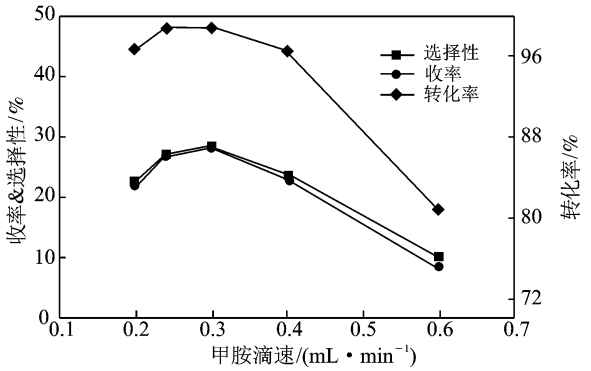

图 6　甲胺滴速对反应的影响

Fig. 6　Effect of amine drop speed on reaction

综上，最佳甲胺水溶液滴速为 0.3 mL/min，此时 N-甲基二乙醇胺收率为 28.22%，碳酸乙烯酯转化率为 98.94%，N-甲基二乙醇胺的选择性达到了 28.52%。

综上所述，碳酸乙烯酯与甲胺合成 N-甲基二乙醇胺的催化剂种类、催化剂用量、配料比、反应温度、甲胺滴速都有一个最佳值，符合催化反应的一般规律。

3　结论

在碳酸乙烯酯与甲胺合成 N-甲基二乙醇胺绿色工艺研究中，催化剂用量、配料比、反应温度、甲胺滴速等对反应转化率、收率、选择性都有明显影响。与传统工艺相比，本工艺遵循着绿色化工的条件，原料无毒、无污染，具有绿色环保性。获得的最优化反应条件如下: 选取 717 阴离子交换树脂作催化剂，用量为 1 g(占液相质量的 3.3%) ; n(碳酸乙烯酯) : n(甲胺水溶液) = 1 : 2; 反应温度为 130 ℃; 甲胺滴速 0.3 mL/min。在最优化的反应条件下，N-甲基二乙醇胺收率达到 28.22%，碳酸乙烯酯的转化率为 98.94%，N-甲基二乙醇胺的选择性达到 28.52%。

参考文献:

[1] 高健，许同桃. 有机胺及其配合物 [M]. 北京: 化学工业出版社，2010.

[2] 姚克俭，沈绍传，张颂红，等. 减少化工过程对环境的影响——绿色化学工程的目标 [J]. 化工进展，2004，23(11) : 1209-1213.

[3] 张学模. 多胺法(改良 MDEA) 脱碳工艺的进展 [J]. 气体净化，2007，7(B08) : 6-11.

[4] 吝光伟. N-甲基二乙醇胺的生产工艺 [J]. 河北化工，2011，34(6) : 61，80.

[5] 周卫平. 前景看好的一乙醇胺下游产品 [J]. 精细化工原料及中间体，2006(4) : 36-39.

[6] Xu Chupei，Xiao Zhenhua，Zhuo Biqin，et al. Efficient and chemoselective alkylation of amines/amino acids using alcohols as alkylating reagents under mild conditions [J]. Chem Commun，2010，46: 7834-7836.

[7] 陈明元，于洪艳，王兴利，等. N-甲基二乙醇胺绿色合成研究 [J]. 当代化工，2007，36(1) : 1-2，12.

[8] 高山. N-甲基二乙醇胺的生产与应用 [J]. 广东化工，2013，40(3) : 89-90.

[9] 杨超. 碳酸乙烯酯合成及其应用的研究 [D]. 西安: 西北大学，2010.

(上接第 61 页)

[3] Liu G，Xue M，Huang J，et al. Preparation and application of a phosphorous free and non-nitrogen scale inhibitor in industrial cooling water systems [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering，2015，9(3) : 545-553.

[4] 刘振法，付浩林，刘璇，等. 衣康酸共聚物阻垢剂的合成及性能研究 [J]. 水处理技术，2014(7) : 21-22.

[5] 柳鑫华，王晓禹，孙彩云，等. 改性聚环氧琥珀酸衍生物的合成与阻垢性能 [J]. 功能材料，2015 (13) : 13048-13052.

[6] 韩志超，李萍，赵杉林，等. IA/MA/AMPS 三元共聚物阻垢剂的合成研究 [J]. 应用化工，2015(2) : 268-270.

[7] Andrea P，Musa O M，Steed J W. Chem inform abstract: The chemistry of low dosage clathrate hydrate inhibitors [J]. Chemical Society Reviews，2013，44 (5) : 1996-2015.

[8] Du Kun，Zhou Yuming，Dai Liya，et al. Preparation and properties of polyether scale inhibitor containing fluorescent groups [J]. International Journal of Polymeric Materials，2008，57(8) : 785-796.

[9] 国家质量监督检验检疫总局，国家标准化管理委员会. GB/T 16632—2008T 水处理阻垢剂性能的测定碳酸钙沉积法 [S]. 北京: 中国标准出版社，2008.

[10] Zhou X，Sun Y，Wang Y. Inhibition and dispersion of polyepoxysuccinate as a scale inhibitor [J]. Journal of Environmental Sciences，2011，suppl(11) : S159-S161.

[11] Guo X，Qiu F，Dong K，et al. Preparation，characterization and scale performance of scale inhibitor copolymer modification with chitosan [J]. Journal of Industrial & Engineering Chemistry，2012，18(6) : 2177-2183.

(C)1994-2020 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved.　http://www.cnki.net