

绿色聚环氧琥珀酸衍生物的合成与阻垢性能的研究

王文静, 柳鑫华, 孙彩云, 芮玉兰, 王庆辉

(华北理工大学 化工学院, 河北 唐山 063000)

摘要:用烯丙基磺酸钠(SAS)对聚环氧琥珀酸(PESA)进行改性,实验得到了二者的最佳反应条件,并通过红外光谱测试,证明合成产物为聚环氧琥珀酸衍生物(SAS-PESA),从而进一步考察了SAS-PESA阻磷酸钙和碳酸钙的阻垢性能,分析了其阻垢机理。结果表明:①以SAS为改性剂,当PESA与SAS质量比为4:3,改性体系的pH值为4,反应时间为2.5 h,反应温度为95℃的条件下获得的SAS-PESA阻垢效果最佳。②PESA和SAS-PESA浓度为14 mg/L时,阻磷酸钙的阻垢率SAS-PESA为44.8%,而PESA为28.5%;PESA和SAS-PESA浓度为10 mg/L时,阻碳酸钙的阻垢率均可达到92%左右。③SAS-PESA具有对碳酸钙垢的晶格扭曲的作用,可把稳定的方解石转化为球霏石。

关键词:聚环氧琥珀酸衍生物;烯丙基磺酸钠;阻垢性能;阻垢机理

中图分类号:TQ317;TQ085+.4 **文献标志码:**A **文章编号:**1672-349X(2015)03-0068-05

DOI:10.16160/j.cnki.tsxyxb.2015.03.023

On Synthesis of Green Polyethylene Succinic Acid Derivatives and Their Scale Inhibition

WANG Wen-jing, LIU Xin-hua, SUN Cai-yun, RUI Yu-lan, WANG Qing-hui

(School of Chemical Engineering and Technology, North China University of Science and Technology, Tangshan 063000, China)

Abstract: The authors of this paper modified polyethylene succinic acid (PESA) with sodium allyl-sulfonate (SAS), obtained their optimum reaction conditions, proved that the synthesis products were polyethylene succinic acid derivatives (SAS and PESA), through infrared spectrum testing, examined the scale inhibition of SAS and PESA against resistance phosphate calcium carbonate and calcium, and finally analyzed their scale inhibition mechanism. The results show: ① when SAS acts as modifier, the quality ratio of PESA to SAS is 4:3, pH of the modification system is 4, the reaction time is 2.5 h, and the reaction temperature is 95℃, the scale inhibition of SAS and PESA is the best; ② when the concentration of PESA and SAS, and that of PESA are 14 mg/L, the scale inhibition rate of SAS and PESA against calcium phosphate is 44.8% and that of PESA is 28.5%; when the concentration of PESA and SAS, and that of PESA are 10 mg/L, both the scale inhibition rates can reach 92%; ③ The SAS and PESA can twist calcium carbonate scale lattice and change the stable calcite into vaterite.

Key Words: polyethylene succinic acid derivative; sodium allylsulfonate; scale inhibition properties; scale inhibition mechanism

收稿日期:2014-12-09

作者简介:王文静(1987-),女,河北廊坊人,硕士研究生,主要从事精细化学品合成研究。

生产用水一般具有高盐量、高硬度、高碱度的特点,结垢现象严重,长时间循环使用会对设备和管道造成严重腐蚀,进而影响设备和管道的使用寿命^[1]。添加水处理剂解决此问题是既经济又简捷的方法。目前,水处理剂向环保、高效、多功能化方向发展是大势所趋^[2]。聚环氧琥珀酸(PESA)则是一种无磷、非氮、具有良好生物降解性的新型绿色水处理剂,兼具阻垢、缓蚀双重功能,且不会引起水体的富营养化^[3],其应用前景广阔,是国内外重点研究的对象^[4]。处理生产用水,聚环氧琥珀酸阻磷酸钙垢效果较好,但阻磷酸钙能力却不佳^[5],而磺酸基具有较好的阻磷酸钙的能力^[6-8],因此本实验拟用烯丙基磺酸钠(SAS)对聚环氧琥珀酸进行改性处理,旨在研究合成一种新型的多功能性的缓蚀阻垢剂。

1 实验

1.1 主要试剂和仪器

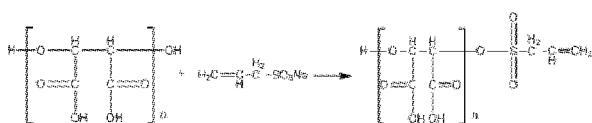
试剂:PESA(自制)、氯化钙(天津市风船化学试剂科技有限公司)、碳酸氢钠(天津市大茂化学试剂厂)、磷酸二氢钾(天津市风船化学试剂科技有限公司)、EDTA(天津市大茂化学试剂厂)、氢氧化钾(天津市北方天医化学试剂厂),以上皆为分析纯;烯丙基磺酸钠(寿光松川),工业级。

仪器:PX-1型傅里叶红外光谱仪、722型分光光度计、DGC-II型动态污垢监测仪、KYKY-2800B型扫描电子显微镜。

1.2 合成聚环氧琥珀酸衍生物(SAS-PESA)

采用三步合成法^[9]合成PESA,提纯干燥后待用。称取2~4 g PESA放入三口瓶中,加入4~10 mL去离子水进行溶解,待完全溶解后用氢氧化钠溶液调节pH值到3~8之间,在恒速搅拌下升温至85~100℃,加入不同比例的SAS,反应1.5~3 h,得到有酯香气味的淡黄色液体,然后放入鼓风干燥箱中干燥。通过粘度法^[8]测出PESA及SAS-PESA的分子量为 $W_{\text{PESA}}=425.46$, $W_{\text{SAS-PESA}}=508.08$ 。

SAS-PESA的合成方程式为



1.3 红外表征

用PX-1型傅里叶红外光谱仪对产物进行红外光谱测试。将干燥的试样和溴化钾(比例为1:100)混合均匀并研磨成极细的粉末后,用压片机压制成透明的压片,即溴化钾压片。

1.4 静态阻碳酸钙垢实验

配制 $[\text{Ca}^{2+}]$ 浓度为400 mg/L(以 CaCO_3 计), $[\text{HCO}_3^-]$ 浓度与 $[\text{Ca}^{2+}]$ 浓度比为2:1,在80℃水浴锅中加热10 h,用EDTA滴定水中钙离子浓度。阻碳酸钙垢率的计算公式为

$$\eta = \frac{X_2 - X_0}{X_1 - X_0} \times 100\%$$

式中: η —阻碳酸钙垢率(%);

X_2 —加阻垢剂后加热并恒温10 h所消耗EDTA的体积,mL;

X_0 —不加阻垢剂加热并恒温10 h所消耗EDTA的体积,mL;

X_1 —不加阻垢剂不加热所消耗EDTA的体积,mL。

1.5 静态阻磷酸钙垢实验

配制 $[\text{Ca}^{2+}]$ 浓度为250 mg/L(以 CaCO_3 计), $[\text{PO}_4^{3-}]$ 浓度为5 mg/L(以 PO_4^{3-} 计),用四硼酸钠调节pH值到9±0.1,在80℃水浴锅中加热10 h,用分光光度计测定其吸光度。阻磷酸钙垢率的计算公式为

$$\eta = \frac{A_1 - A_0}{A_2 - A_0} \times 100\%$$

式中: η —阻磷酸钙垢率%;

A_1 —加阻垢剂后加热并恒温10 h后溶液的吸光度;

A_2 —不加阻垢剂不加热溶液的吸光度;

A_0 —不加阻垢剂但加热并恒温10 h后溶液的吸光度。

1.6 动态模拟实验

$[\text{Ca}^{2+}]$ 浓度为508 mg/L,总硬度为700 mg/L(均以 CaCO_3 计),加热电压为5 V,实验温度为40℃,实验时间为10 h。测定污垢热阻随时间的变化曲线。

2 结果与讨论

2.1 SAS-PESA改性条件的研究

2.1.1 反应物的配比对SAS-PESA阻磷酸钙垢性能的影响

图1为聚环氧琥珀酸与烯丙基磺酸钠的不同配比对阻磷酸钙垢的影响结果。由图1可知,随着SAS用量的增加,阻垢率先升高后降低,在PESA:SAS=4:3时,阻垢率达到38.9%。这可能是因为反应开始阶段,随着SAS用量增多,平衡向正反应方向移动,SAS-PESA转化率增加,阻垢率增大;但随着SAS用量的进一步加大,由于空间位阻的影响,SAS与PESA的酯化反应进行不完全,导致SAS-PESA转化率下降,阻垢率降低。

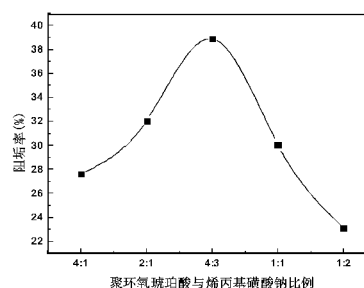


图1 反应物的比例对阻垢率的影响

2.1.2 反应体系pH值对SAS-PESA阻磷酸钙垢性能的影响

图2为反应体系不同pH值对阻磷酸钙垢的影响结果。由图2可知,在pH=4时产物的阻垢性能较好。而在中性或者弱碱性条件下,阻垢效果大幅度降低。这是因为在强酸性和强质子化条件下,可以使酯化反应进行得较快、较完全,反

应速率提高。而在中性或弱碱性条件下反应或向逆向进行,或反应进行缓慢,或在一定时间内反应不完全,使阻垢率降低。

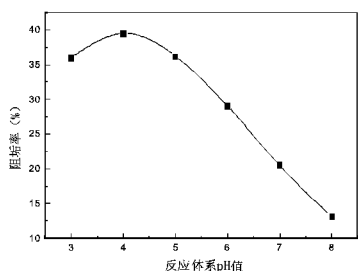


图 2 反应体系 pH 值对阻垢率的影响

2.1.3 反应温度对 SAS-PESA 阻磷酸钙垢性能的影响

图 3 为不同反应温度对阻磷酸钙垢的影响结果。由图 3 可知,阻垢率随温度升高而大幅度增加,在 95 ℃ 时阻垢效果最好,在超过 95 ℃ 后,阻垢率逐渐下降。可能由于温度低时反应活性较低,以致反应发生不完全;而温度过高则会出现断链情况。因此在反应温度 95 ℃,阻磷酸钙垢率最高,为 39.6%。

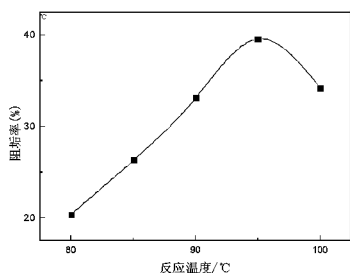


图 3 反应温度对阻垢率的影响

2.1.4 反应时间对 SAS-PESA 阻磷酸钙垢性能的影响

图 4 为不同反应时间对阻磷酸钙垢的影响结果。由图 4 可知,反应时间小于 2 h 时,阻垢效率较低,随时间延长,阻垢率增加明显,当反应时间达到 2.5 h 时阻垢率最高,大于 2.5 h,阻垢率稍微降低但很快达到平稳。反应时间较短时,可能是由于反应不充分,阻垢率较低;而随着反应时间的延长,产物分子体积变大,由于空间位阻的影响,酯化反应进行较慢,因此阻垢率变化不大。

2.2 PESA 和 SAS-PESA 的红外表征

图 5 为 PESA 与 SAS-PESA 的红外图谱,表 1 和表 2 分别为 PESA 和 SAS-PESA 的谱峰归属。从图 5 和表 1,表 2 的数据可以得出:PESA 和 SAS-PESA 共同的特征是都有羟基 O-H 键的吸收峰、羧基-COOH 的反对称和对称伸缩振动吸收峰、羟基-OH 键的弯曲振动峰、醚键 C-O-C 的反对称伸缩振动和开环对称伸缩振动吸收峰、-COOH 中面外变形振动吸收峰。对比 PESA,SAS-PESA 在 1 615.57 cm^{-1} 相对峰强减弱,可能是-COOH 的反对称伸缩振动与烯丙基磺酸钠上的 C=C 键伸缩振动的频率相反,导致伸缩振动峰强减弱。而且,SAS-PESA 中明显多了 1 186.31 cm^{-1} 磺酸酯和 2 927.11 cm^{-1} C=C 的一系列特征吸收峰。从红外图谱可

以断定,本实验成功地合成出了聚环氧琥珀酸-烯丙基磺酸酯(SAS-PESA)。

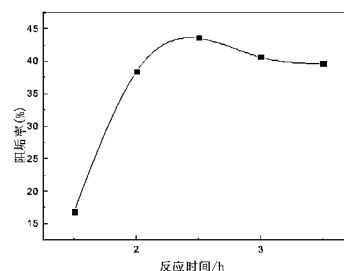


图 4 反应时间对阻垢率的影响

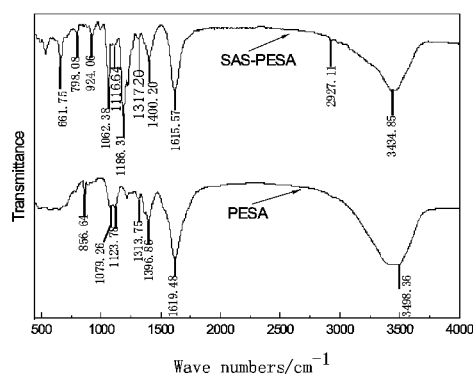


图 5 PESA 与 SAS-PESA 的红外图谱

表 1 聚环氧琥珀酸谱峰归属

波数/ cm^{-1}	归属
3 498.86	缔合-COOH 中 O-H 键的伸缩振动
1 619.48	-COOH 中 C=O 反对称伸缩振动
1 396.86	-COOH 中 C=O 对称伸缩振动
1 313.75	羟基 O-H 键的弯曲振动吸收
1 123.78	醚键 C-O-C 的反对称伸缩振动
1 079.26	醚键 C-O-C 开环对称伸缩振动

表 2 聚环氧琥珀酸衍生物谱峰归属

波数/ cm^{-1}	归属
3 434.85	羟基 O-H 键伸缩振动吸收
2 927.11	C=C 键伸缩振动吸收
1 615.57	-COOH 中 C=O 键反对称伸缩振动
1 400.20	-COOH 中 C=O 键对称伸缩振动
1 317.20	羟基 O-H 键的弯曲振动吸收
1 186.31	SO ₂ 的对称伸缩振动吸收
1 116.64	醚键 C-O-C 的反对称伸缩振动吸收
1 062.38	醚键 C-O-C 开环对称伸缩振动
789.08	S=O 键的伸缩振动吸收
661.75	S-C 键的伸缩振动吸收

2.3 PESA 和 SAS-PESA 投加量对阻磷酸钙垢性能的比较

图 6 为 PESA 和 SAS-PESA 不同投加量对阻磷酸钙垢

的影响结果。由图6可知,两种阻垢剂阻垢效果相当,阻垢率均随着浓度的增加而明显上升,到10 mg/L时阻垢率达到92%左右。这是由于改性产物SAS-PESA在合成过程中并未破坏PESA中羧基的结构,同时含有羧基和羟基,羧基能与钙镁等金属离子形成稳定的配合物和螯合物,降低其与碳酸根等离子结合生成稳定的沉淀物,使更多的钙镁离子稳定地存在于水中而降低结垢率^[7-9];且磺酸基同样具有螯合钙镁离子的能力^[10],因此阻垢效果基本相当。

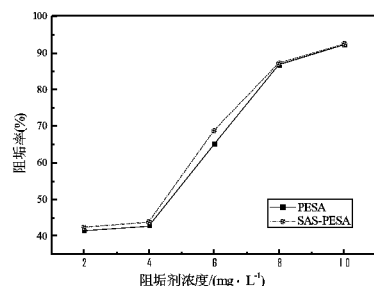


图6 不同投加量的PESA和SAS-PESA对阻磷酸钙垢的影响

2.4 PESA和SAS-PESA投加量对阻磷酸钙垢性能的比较

图7为PESA和SAS-PESA不同投加量对阻磷酸钙垢的影响结果。由图7可知,两种阻垢剂阻磷酸钙垢的阻垢率随着浓度的增加而升高,但SAS-PESA的阻垢率高于PESA阻垢率,且随浓度增加阻垢率升高越加明显。在SAS-PESA浓度为14 mg/L时,阻垢率为44.8%,而PESA的阻垢率为28.5%。总体来看,SAS-PESA阻磷酸钙效果比较理想。这是因为通过磺酸基与聚环氧琥珀酸端基上的羟基进行酯化反应,形成的磺酸酯电荷密度较高,较易于穿透磷酸盐周围的水化层而吸附在成垢物质的表面和晶格活性生长点上,使垢层的晶格发生畸变,具有畸变阻垢作用^[11]。对磷酸钙垢起作用的官能团主要是磺酸基和羟基,而羧基对磷酸钙垢几乎没有作用。PESA只含有羟基,不含有磺酸基团,因而其阻磷酸钙的能力较弱;而SAS-PESA含有磺酸基的衍生基团磺酸酯,故其阻垢效果要好于PESA。

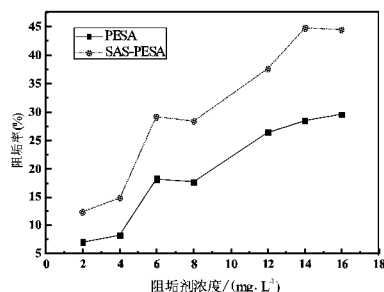


图7 不同投放量的PESA和SAS-PESA对阻磷酸钙垢的影响

2.5 PESA和SAS-PESA的动态污垢热阻

图8为聚环氧琥珀酸及其衍生物的动态污垢热阻,其中曲线1为没有加入阻垢剂(空白)结垢前后管壁和水之间的平均温差曲线,曲线2为加入0.5 mg/L改性产物SAS-PESA的平均温差曲线,曲线3为加入相同浓度的PESA的平均温差曲线。由图8可看出,随着时间的增加,管壁和水之间的温差也在逐渐增加,说明管壁有水垢生成,污垢热阻逐渐增大。而加了阻垢剂后曲线温差变化幅度明显小于空白实验,也就是说加了阻垢剂的曲线斜率较之未加阻垢剂的明显小,这说明药剂具有较好的阻垢效果,减小了动态污垢热阻。曲线2与曲线3对比,可以看出,在0到5.5 h之间,两种阻垢剂的阻垢效果持平,虽然5.5 h后PESA的阻垢率略高于SAS-PESA,但从总的阻垢率来看SAS-PESA阻磷酸钙能力与PESA阻磷酸钙的能力相差幅度不大,说明SAS-PESA在有较好的阻磷酸钙能力的同时阻磷酸钙能力也比较高,具有双重阻垢的能力。

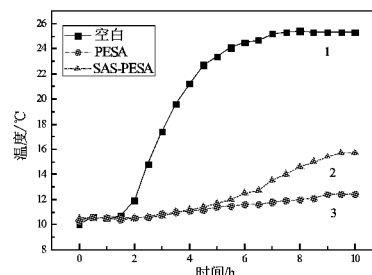


图8 聚环氧琥珀酸及其衍生物的动态污垢热阻

2.6 PESA和SAS-PESA的阻垢机理

图9和图10为动态碳酸钙垢的电镜扫描图。由图9可以看出,未加阻垢剂时碳酸钙晶形呈棱面体状的方解石结构和少量针状的文石结构,尤其当放大到5 000倍时,规则的棱面体和针状的碳酸钙晶型更加明显。当加入PESA阻垢剂后(见图10(a)),PESA破坏了碳酸钙晶格的正常生长规律,空隙加大,规整的棱面体的棱角变得圆滑,完全看不见规整的方解石,而是出现了类球形的球霏石结构。当加入SAS-PESA阻垢剂时(见图10(b)),碳酸钙的晶型为大量的“菊花”状和少量球形的球霏石结构,说明碳酸钙的方解石和少量的针状文石全部被扭曲、分散。

3 结论

(1)以SAS为改性剂,SAS-PESA合成的最佳条件是:PESA:SAS质量比为4:3,改性体系的pH值为4,反应时间为2.5 h,反应温度为95℃,此条件下获得的SAS-PESA阻垢效果最佳。

(2)红外光谱分析表明:SAS与PESA发生酯化反应生成SAS-PESA,产物阻磷酸钙垢的能力明显增加。

(3)在空白水样中,动态阻垢得到的垢样主要是方解石结构和少量针状的文石结构,加入PESA或SAS-PESA的垢

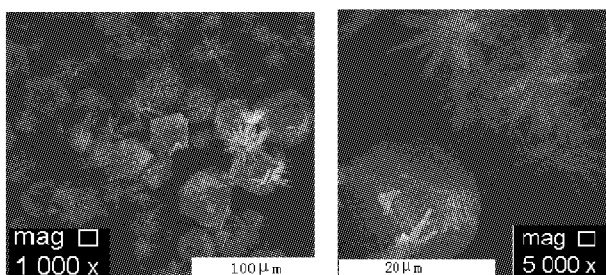
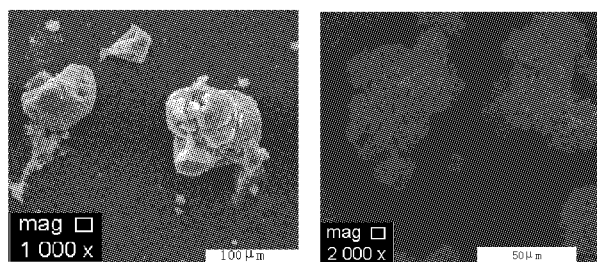


图 9 未加阻垢剂时动态碳酸钙垢样的 SEM 照片



(a)加 PESA

(b)加 SAS-PESA

图 10 加聚环氧琥珀酸及其衍生物时
动态碳酸钙垢样的 SEM 照片

样中,规整的方解石基本消失,加入 PESA 的垢样中完全看不见规整的方解石,而是出现了类球形的球霏石结构;加入 SAS-PESA 阻垢剂时,碳酸钙的晶型为大量的“菊花”状和少量球形的球霏石结构,说明加入 PESA 或 SAS-PESA 碳酸钙的方解石和少量的针状文石全部被扭曲、分散。

(上接第 58 页)降低其热阻。在电源上半部分和机箱之间建立一条低热阻通路,使其将产生的热量尽快传导出去,从而使电源局部过高的温度降下来。参考 Chip1, Chip2 的改进方案,在电源上部和机箱壁之间加装导热铜板,如图 18 所示,这样电源到机箱壁的热阻大大降低,易于热量的导出,从而使电源局部过高的温度降下来。

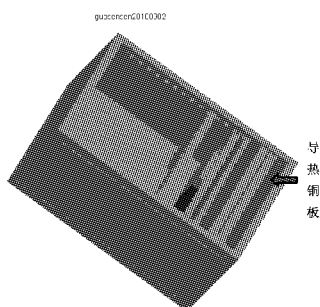


图 18 改进后的电源结构

5 结论

本文研究了军用加固机的结构,进行了热仿真分析,通过与现场实测的结果进行对比,验证了仿真结果的合理性,并得到以下结论:①军用加固机的结构设计比较合理,针对主

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, 32(4): 45 - 47.
- [2] 陈燕敏,孙彩霞,陈敏,等. 一种环保型阻垢剂阻垢性能研究[J]. 河南科学, 2013, 31(8): 1159 - 1163.
- [3] 姚焕英. 绿色水处理剂聚环氧琥珀酸的合成及应用研究[J]. 渭南师范学院学报, 2009, 24(2): 45 - 48.
- [4] 李丹,张普玉. 聚环氧琥珀酸合成方法研究[J]. 广东化工, 2012, 32(4): 91 - 92.
- [5] 张素芳,舒远杰,唐绍明. 改性聚环氧琥珀酸对冷却水中钙盐的阻垢性能[J]. 中国给水排水, 2008, 24(21): 42 - 44.
- [6] Tillmon H P. Detergent Formulations[P]. US: 3776850, 1973-12-04.
- [7] 高玉华. 聚天冬氨酸衍生物的合成及其性能研究[D]. 天津: 河北工业大学, 2010.
- [8] 王春荣. 环氧琥珀酸与丙烯酸共聚物的合成及性能研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [9] 高书峰. 绿色阻垢剂聚环氧琥珀酸合成及阻垢机理研究[D]. 成都: 四川大学, 2007.
- [10] 喻献国. 含磺酸基聚合物阻垢剂的合成及其性能研究[D]. 长沙: 湖南大学, 2002.
- [11] 肖锦. 多功能水处理剂[M]. 北京: 化学工业出版社, 2008: 35 - 36.

(责任编辑:李秀荣)

板外盖板及电源温度过高的缺陷,对其结构进行改进,效果良好。②仿真结果与现场实测两者吻合,表明计算机仿真可以模拟现实生产,并可在一定程度上代替某些实验分析。

参考文献:

- [1] 陈恩. 电子设备热设计研究[J]. 制冷, 2009(3): 53 - 59.
- [2] 雷宏东. 某型加固计算机的主机机箱结构设计[J]. 机械管理开发, 2010, 25(5): 7 - 9.
- [3] 孙晓君. 电子元器件可靠性增长方法和技术[J]. 黄山学院学报, 2009, 11(3): 51 - 55.
- [4] 李建军,李俊山,李钊,等. 基于特征的三维模型简化算法研究[J]. 系统仿真学报, 2007, 19(11): 2434 - 2436.
- [5] 邢静忠,李军. ANSYS 的建模方法和网格划分[J]. 中国水运, 2006, 6(9): 116 - 118.
- [6] 吴宜珍. 舰载军用加固计算机的热设计[J]. 今日电子, 2005(3): 76 - 77.
- [7] 沈娣丽,上官同英,孟雅俊,等. 远程计算机电源控制系统的设计及实现[J]. 机床与液压, 2011, 39(18): 89 - 93.

(责任编辑:夏玉玲)