

窄分子量分布的聚丙烯酸的合成及其阻垢性能

吴伟 张凌云 阎虎生*

(功能高分子材料教育部重点实验室,南开大学高分子化学研究所 天津 300071)

摘要 以水为溶剂,采用可逆加成-断裂链转移自由基聚合(RAFT)方法,合成了分子量2 400~9 000的聚丙烯酸。GPC分析表明,所合成的聚丙烯酸具有很窄的分子量分布(多分散系数PDI约为1.2)。阻垢性能测定结果表明,用RAFT方法合成的聚丙烯酸比采用普通自由基聚合得到的商品聚丙烯酸阻垢剂具有更好的阻垢性能。如当分子量约为2 400的聚丙烯酸的质量浓度分别为2和10 mg/L时,其阻碳酸钙垢的阻垢率分别为83.8%和97.5%,而在相同质量浓度下商品聚丙烯酸阻垢剂的阻碳酸钙垢的阻垢率则仅分别为21.3%和42.9%。阻垢作用随温度升高(50~90℃)而降低的幅度也明显小于商品聚丙烯酸阻垢剂,80℃时二者的阻垢作用差别最大,而这正是一般冷却水达到的最高温度。在所研究的分子量范围内,所合成的聚丙烯酸分子量愈小则其阻垢性能愈好。

关键词 阻垢,聚丙烯酸,活性自由基聚合,可逆加成-断裂链转移自由基聚合

中图分类号:O632.5

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2007)09-1050-04

工业循环冷却水的有效阻垢是保证循环冷却水系统良好运行、冷却水循环使用的关键。聚丙烯酸是一类常用的工业循环冷却水的阻垢剂,聚丙烯酸通过配位螯合作用吸附于微溶的无机盐的微晶粒上,或者将数个微晶粒连成彼此有相当距离的疏松微粒团,阻碍微粒相互接触而长大,使之长时间的分散在水中^[1-6]。聚丙烯酸的阻垢性能与分子量密切相关^[1-6],分子量为2 000~6 000或3 000~5 000的聚丙烯酸对碳酸钙和磷酸钙垢具有良好的阻垢作用。目前,工业上使用的以及文献报道的聚丙烯酸阻垢剂一般都是由普通自由基聚合得到,其分子量分布均很宽,如Loy等^[3]采用的分子量为2K~300K的5个聚丙烯酸钠样品的多分散系数(PDI)为3.0~7.8。分子量分布很宽的聚合物中较小和较大分子量的聚合物组分的阻垢性能可能相差很大。可逆加成-断裂链转移(RAFT)^[7,8]活性自由基聚合法是近年来出现的一种简单方便的合成窄分子量分布聚合物的方法,其优点是聚合过程中不需加入催化剂或其它试剂。本文以水为溶剂通过RAFT方法合成了窄分子量分布的聚丙烯酸,得到的聚丙烯酸水溶液可直接用作阻垢剂而不需进一步的分离纯化,研究了聚丙烯酸的分子量对阻垢性能的影响。

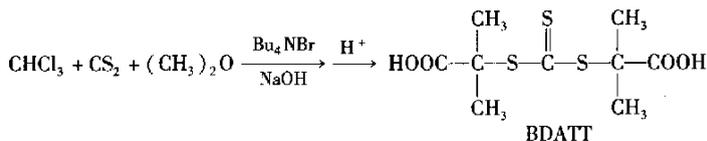
1 实验部分

1.1 试剂和仪器

氯仿、丙酮、二硫化碳、丙烯酸、偶氮二异丁腈(AIBN)、四丁基溴化铵(Bu_4NBr)均为分析纯试剂;PAA-C聚丙烯酸阻垢剂(由普通自由基聚合得到)。Shimadzu GC-9A型气相色谱仪(日本岛津);Waters Shodex KB803 GPC柱(美国沃特斯),PEO/PEG标准分子量聚合物(美国沃特斯)。

1.2 水溶性RAFT链转移剂 S,S' -二(α,α' -二甲基- α'' -乙酸)-三硫代碳酸酯(BDATT)的合成

根据文献^[9]方法,在装有电动搅拌、分液漏斗、温度计的四口烧瓶中分别加入0.24 g Bu_4NBr 、7.2 mL氯仿、6.6 mL丙酮和2.2 mL二硫化碳,通 N_2 气30 min后,冰盐浴冷却1.5 h左右,缓慢滴入24 mL质量分数为50%的NaOH水溶液,1 h左右溶液变为浅红色,继续反应,溶液呈现血红色, N_2 气保护下室温反应15 h。然后加入90 mL蒸馏水和12 mL浓HCl,继续搅拌30 min。取出反应液转入布氏漏斗中过滤,干燥后得到土黄色粗品10.5 g。用体积分数为60%的丙酮水溶液重结晶得黄色晶体。反应式如下:



¹H NMR(CDCl₃), δ: 1.67 (单峰, —CH₃, 12 H), 12.54 (单峰, —COOH, 2H)。

1.3 聚丙烯酸的合成

以水为溶剂,质量分数约为 43% 的丙烯酸采用 RAFT 法进行聚合。以设计聚合度为 60 为例:将 7.5 g(0.104 mol)丙烯酸溶于 10 mL 水中,然后加入 0.489 g(1.73 mmol)水溶性 RAFT 链转移剂和 0.028 g(0.17 mmol)AIBN,用 N₂气彻底置换 O₂气,升温至 65 °C 反应 30 min,再升温至 80 °C 反应 6 h,得淡黄色粘稠聚丙烯酸水溶液。

1.4 碳酸钙阻垢率的测定

参照中国石化总公司《冷却水分析和实验方法》碳酸钙沉积法^[11]测定。实验条件为:Ca²⁺、HCO₃⁻质量浓度均为 250 mg/L,浓缩倍数为 1.5,恒温温度为(80 ± 1) °C,恒温时间为 10 h,EDTA 络合滴定法测定 Ca²⁺浓度,按下式计算阻垢率。

$$\text{阻垢率}(\%) = \frac{V_1 - V_0}{V_2 - V_0} \times 100\%$$

式中, V₁为加有共聚物的试液,实验后消耗的 EDTA 体积(mL); V₀为未加共聚物(空白)时,实验后消耗的 EDTA 体积(mL); V₂为试液实验前,测定总钙时消耗的 EDTA 体积(mL)。

2 结果与讨论

2.1 丙烯酸的合成

文献^[9]中用水溶性的偶氮二戊酸引发剂,本文则采用较高质量分数(约 43%)的丙烯酸水溶液进行 RAFT 聚合,这样水不溶性的 AIBN 在较高浓度的丙烯酸水溶液中有一定的溶解度,因而可以使用廉价易得的 AIBN 作为 RAFT 聚合的引发剂;其次浓度较高的聚丙烯酸可以直接作为阻垢剂,省去了浓缩步骤。表 1 中列出了丙烯酸的聚合结果(聚丙烯酸代号中的数字为设计的聚合度)。表中结果表明,通过 GC 测得的转化率比较高,通过调节单体和链转移剂比例可以得到不同分子量的聚丙烯酸。图 1 为 PAA-60 的 GPC 谱图,数据处理结果为: M_n = 4 448, PDI = 1.20, 表明所得聚合物的分子量分布很窄。GPC 测定的分子量比由 GC 测定的分子量大,这可能是由于 GPC 所用标准分子量聚合物不是聚丙烯酸所致,此外链转移剂的转移效率也影响聚合物的分子量。

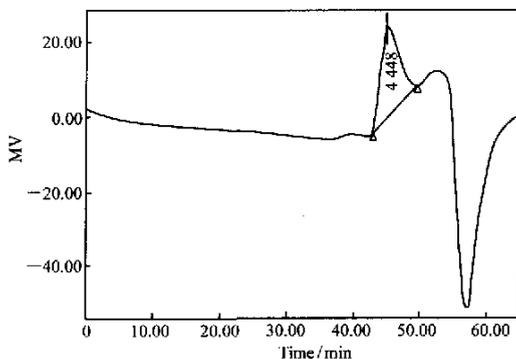


图 1 PAA-60 的 GPC 谱图

Fig.1 GPC chromatogram of PAA-60

表 1 丙烯酸的 RAFT 聚合

Table1 RAFT polymerization of acrylic acid

Polymer	n(AA):n(BDATT):n(AIBN)	10 ⁻³ M _n (cal)	10 ⁻³ M _n (exp) ^b	Conversion ^a /%
PAA-30	30:1:0.1	2.44	2.39	97.8
PAA-60	60:1:0.1	4.61	3.82	83.0
PAA-85	85:1:0.1	6.41	6.26	97.7
PAA-110	110:1:0.1	8.21	7.74	94.3
PAA-140	140:1:0.1	10.4	9.07	98.2

Polymerizations were carried out at 65 °C for 30 min and 80 °C for 6 h; a. determined by gas chromatography(GC); b. deduced by GC data.

2.2 阻垢性能

表 2 中列出了采用 RAFT 方法合成的聚丙烯酸和商品化的聚丙烯酸阻垢剂(PAA-C)对质量浓度均为 250 mg/L 的 Ca^{2+} 、 HCO_3^- 配制水样的阻垢性能。表中可以看到,聚丙烯酸对 CaCO_3 的阻垢率随用量的增加而增加。在相同用量下,聚丙烯酸的分子量越小,阻垢率越大。所有用 RAFT 合成的聚丙烯酸均比 PAA-C 的阻垢性能好,尤其是当 PAA-30 的用量为 6 mg/L 时对 CaCO_3 的阻垢率可达到 90%。

表 2 聚丙烯酸对 CaCO_3 的阻垢率 (%)

Table 2 Scale inhibition (%) of CaCO_3 by poly(acrylic acid)

$c(\text{PAA})/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	PAA-C	PAA-30	PAA-60	PAA-85	PAA-110	PAA-140
2	21.3	83.8	53.6	40.2	33.5	8.37
4	24.4	87.1	59.9	41.9	37.2	20.1
6	33.6	90.8	68.7	43.6	40.2	29.2
8	39.8	93.8	73.7	50.9	43.6	33.5
10	42.9	97.5	84.4	63.3	54.3	47.6

Other conditions: $c(\text{Ca}^{2+}) = 250 \text{ mg/L}$, $c(\text{HCO}_3^-) = 250 \text{ mg/L}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 h.

图 2 为 PAA-30 用量为 5 mg/L、 HCO_3^- 质量浓度为 250 mg/L 时,维持自然平衡 pH 值约为 9,在 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 下恒温 10 h,对 CaCO_3 的阻垢率与 Ca^{2+} 浓度的关系。图中可见,聚丙烯酸阻垢率随 Ca^{2+} 浓度的增加而降低,但由 RAFT 得到的聚丙烯酸在较宽钙离子浓度范围内的阻垢效果明显优于商品聚丙烯酸阻垢剂,当钙离子的质量浓度为 100 mg/L 时,PAA-30 的阻垢率达到 94%。

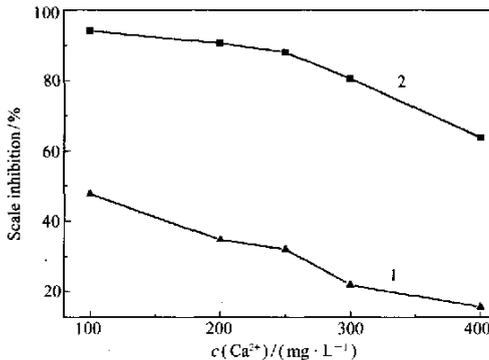


图 2 Ca^{2+} 浓度对阻垢率的影响

Fig. 2 Effect of Ca^{2+} concentration on scale inhibition

1. PAA-C; 2. PAA-30

$c(\text{PAA-30}) = 5 \text{ mg/L}$, $c(\text{PAA-C}) = 5 \text{ mg/L}$,
 $c(\text{HCO}_3^-) = 250 \text{ mg/L}$, $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 10 h

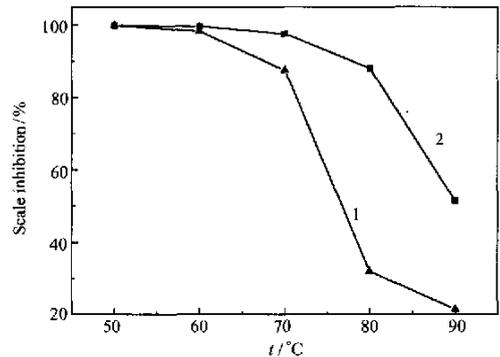


图 3 温度对阻垢率的影响

Fig. 3 Effect of temperature on scale inhibition

1. PAA-C; 2. PAA-30

$c(\text{PAA-30}) = 5 \text{ mg/L}$, $c(\text{PAA-C}) = 5 \text{ mg/L}$,
 $c(\text{Ca}^{2+}) = 250 \text{ mg/L}$, $c(\text{HCO}_3^-) = 250 \text{ mg/L}$, 10 h

图 3 为质量浓度均为 250 mg/L 的 Ca^{2+} 和 HCO_3^- 、聚丙烯酸的用量为 5 mg/L、恒温 10 h (在此过程中不调 pH 值) 时,测得共聚物阻垢率与温度的关系。图中可以看到,2 种聚合物的阻垢率均随温度升高而下降。其原因可能是:(1)随着温度的升高,碳酸钙晶核对高分子阻垢剂的吸附能力下降,解吸过程增强,晶体聚集形成较大颗粒,导致垢层生长;(2)配合物的配位常数随温度升高而减小,导致一部分配合物分解,产生游离的钙离子,促进碳酸钙垢的形成。在 50 和 60 $^\circ\text{C}$ 时,2 种聚丙烯酸有几乎相同的阻垢率,但当温度升高到 70 ~ 90 $^\circ\text{C}$ 时,PAA-C 的阻垢率显著降低,而 PAA-30 的阻垢率的降低程度较小,特别是在 80 $^\circ\text{C}$ 时二者的阻垢作用差别最大,而这正是一般冷却水达到的最高温度。

参 考 文 献

- 2 GAI Jun(盖军). *Water Treatment Ind*(工业水处理)[J],1996,16(5):7
- 3 Loy J E,Guo J,Severtson S J. *Ind Eng Chem Res*[J],2004,43:1 882
- 4 Misra D N. *J Colloid Interface Sci*[J],1996,181:289
- 5 Kawaguchi H,Hirai H,Sakai S,Nakajima T,Ebisawa Y,Koyama K. *Colloid Polym Sci*[J],1992,270:1 176
- 6 Smith B R,Sweett F. *Desalination*[J],1971,9:277
- 7 Mayadunne R T A,Rizzardo E,Chiefari J,Krstina J,Moad G,Postma A,Thang S H. *Macromolecules*[J],2000,33:243
- 8 Chiefari J,Chong Y K,Ercole F,Krstina J,Jeffery J,Le T P T,Mayadunne R T A,Meijs G F,Moad C L,Moad G,Rizzardo E,Thang S H. *Macromolecules*[J],1998,31:5 559
- 9 Lai J T,Filla D,Shea R. *Macromolecules*[J],2002,35:6 754
- 10 China Petroleum & Chemical Co.(中国石油化工总公司). *Analysis and Experiments of Cooling Water*(冷却水分析和实验方法)[M]. Beijing(北京):China Petroleum & Chemical Co.(中国石油化工总公司),1993

Synthesis and Scale Inhibition Performance of Poly(acrylic acid) with Narrow Molecular Distribution

WU Wei, ZHANG Ling-Yun, YAN Hu-Sheng*

(Key Laboratory of Functional Polymer Materials, Ministry of Education, Institute of Polymer Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071)

Abstract Poly(acrylic acid) (M_n 2 400 ~ 9 000) was prepared by reversible addition-fragmentation chain transfer(RAFT) polymerization with water as the solvent. GPC analysis indicates that the polymer possesses narrow molecular distribution(the polydispersity index PDI was ~ 1.2). Scale inhibition test indicates that the poly(acrylic acid) prepared by RAFT has better scale inhibition performance than a commercial poly(acrylic acid) scale inhibitor, which was prepared by traditional radical polymerization. For example, when the concentration of poly(acrylic acid) with a molecular mass of ~ 2 400 was 2 mg/L or 10 mg/L, the scale inhibition against CaCO_3 was 83.8% or 97.5%, respectively, while the scale inhibition against CaCO_3 of the commercial poly(acrylic acid) scale inhibitor was 21.3% or 42.9%, respectively, at the same concentration. The scale inhibition performance decreases with temperature raising(50 ~ 90 °C). However, the decreased extent for poly(acrylic acid) prepared by RAFT was markedly less than that for the commercial poly(acrylic acid) scale inhibitor. The difference between scale inhibition performances of the two inhibitors is maximal at 80 °C, which is usually the maximal temperature in the practical cooling systems. The smaller the molecular mass of the poly(acrylic acid) in the range studied, the better the scale inhibition performance.

Keywords scale inhibition, poly(acrylic acid), living radical polymerization, reversible addition-fragmentation chain transfer, RAFT