



# 山东省泰和水处理有限公司

http://www.thwater.com

您现在的位置是: 首页 >> 技术专栏 >> 技术文章

## 含磷聚马来酸水处理剂的合成

张英雄, 许树华, 姜广扬(中国石油化工股份有限公司北京化工研究院环保所, 北京100013)

[摘要]在金属离子存在的情况下, 在水相体系中用过氧化氢引发合成磷基聚马来酸。在温度104 °C、反应时间3 h、催化剂加量200 me. / L、单体初始质量分数50%、单体中引发剂加量85 g / mol的条件下合成的含磷聚马来酸的相对分子质量超过800、相对密度为1. 20、pH为2. 3。磷被有效地转化为有机磷, 转化率大于96. 6%。产品兼有阻垢、缓蚀两种功能。

[关键词]马来酸酐; 磷基聚马来酸; 水处理剂

水解聚马来酸酐(PHMA)是一种原料易得、价格便宜的聚合物阻垢剂, 但因不具有缓蚀功能, 难以获得相对分子质量较高的产品, 而影响其使用。我们采用在水相体系中使用主要引发剂H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的绿色合成技术[1], 在添加少量的其它引发剂(如V50等)共同引发的情况下, 在马来酸酐单体的聚合过程中投加磷化剂, 获得了相对分子质量高的含磷聚马来酸水处理剂(PPMA)。由于产品含有有机磷成分, 是一种兼具阻垢和缓蚀双重功能的水处理剂[2], 其在发挥阻垢剂作用的同时具有缓蚀的功能, 从而减少缓蚀剂的加量。

### 1 实验部分

#### 1. 1 试剂与仪器

试剂: 马来酸酐, 质量分数大于98% ; 催化剂(硫酸铜、硫酸镍、硫酸钒、硫酸铁等), 分析纯; 引发剂(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>), 质量分数为30% ; 磷化剂(次磷酸钠、亚磷酸钠等), 分析纯; V50, 分析纯; 八乙酰葡萄糖; 蒸馏水。

仪器: 150—C凝胶色谱仪, 沃特斯公司; 721分光光度计, 上海分析仪器三厂; PHS—730精密酸度计, 天津市永红仪器厂; AEG320电子天平, 岛津公司。

#### 1. 2 实验方法

在装有回流冷凝器、温度计、带搅拌的0. 5 L四口烧瓶中加入计算量的马来酸酐、催化剂(铁、铜等

金属离子)、水及少量V50, 待固体物料完全溶解后, 开始升温, 物料温度升至104 oC开始计时, 滴加引发剂和磷化剂溶液后, 再维持反应达到3 h, 停止加热, 水冷却至常温即得PPMA产品。

### 1. 3 分析方法

PPMA相对分子质量的测定采用凝胶色谱法[3], 标准试样为八乙酰葡萄糖, 相对分子质量为678。磷的测定参照循环冷却水中总磷和总无机磷测定方法测定[4]。

## 2 结果与讨论

2. 1 催化剂加量对PPMA相对分子质量的影响在引发剂加量为105 g / mol、催化剂加量为100~400 mg / L的条件下, 考察催化剂加量对PPMA相对分子质量的影响, 结果见表1。

表1 催化剂加量对PPMA相对分子质量的影响

催化剂加量/ (mg · L <sup>-1</sup> )	引发剂加量/ (g · mol <sup>-1</sup> )	PPMA 相对 分子质量
100	105	573
150	105	615
200	105	727
250	105	718
300	105	722
350	105	715
400	105	729

从表1可见, 催化剂加量对PPMA相对分子质量有显著的影响。催化剂加量为100~400 mg / L时, PPMA相对分子质量先随催化剂加量的增加而增加, 在200 mg / L达到较高水平, 以后相对分子质量稳定在715~729的高位。因此, 确定催化剂加量为200 mg / L。

### 2. 2 引发剂加量对PPMA相对分子质量的影响

在催化剂加量为200 mg / L的条件下, 考察引发剂加量对PPMA相对分子质量的影响, 结果见表2。

从表2可以看出，引发剂的加量对PPMA相对分子质量有比较显著的影响，PPMA相对分子质量随引发剂加量的增加而增大，引发剂的加量为85 g / mol时，PPMA相对分子质量最大。实验确定引发剂的加量为85 g / mol。

### 2. 3 单体浓度对PPMA相对分子质量的影响

在催化剂加量为200 mg / L、引发剂加量为85 g / mol的条件下，考察单体初始浓度对PPMA相对分子质量的影响，结果见表3

表3 单体初始浓度对 PPMA 相对分子质量的影响

单体质量分数, %	PPMA 相对分子质量
40	791
45	835
50	858
55	921

单体浓度对PPMA相对分子质量有比较显著的影响，相对分子质量随单体质量分数的增大而增大。虽然单体质量分数大于45%时，PPMA相对分子质量已经超过了800，仍应采用较高的单体浓度，以获得较高的PPMA相对分子质量的产品。单体质量分数为55%，在合成反应的过程中有固化的现象，造成搅拌困难。固化的原因可能是马来酸酐转化为马来酸的过程中，大量的水被消耗，造成溶剂不足。因此，单体质量分数以50% 为宜。

### 2. 4 磷的转化率

测定了在催化剂加量为200 mg / L、引发剂加量为85 g / mol的情况下获得的产品的磷含量，磷转化率见表4。

50	1.20	2.3	棕红色透明液体
55	1.21	2.3	棕红色透明液体

pH 数据是试样稀释到 1% (体积分数) 后测定的。

PPMA 为棕红色透明液体, 相对密度为 1.16~1.21, 溶液的 pH 约为 2.3。相对密度随单体浓度的增加而增加的原因应归咎于试样固含量的提高。单体质量分数为 50% 时, PPMA 的相对密度为 1.

20、pH 为 2.3。

## 2.6 与其它阻垢剂的比较

PPMA 与其它阻垢剂稳定钙的能力的比较见表 6。

表 6 阻垢剂稳定钙的能力

阻垢剂	稳定钙质量浓度/(mg·L <sup>-1</sup> )	
	投加量 10 mg/L	投加量 15 mg/L
PPMA	22.9	25.4
HPMA	21.0	24.1
XH-929	22.8	25.2

从表 6 可见, PPMA 稳定钙的能力好于水解聚马来酸酐(HPMA), 与 XH-929 相当。

由于产品含有有机磷成分, PPMA 也是具有缓蚀功能的水处理剂, 其缓蚀效果见表 7。

表 7 缓蚀效果

产品名称	缓蚀率, %	
	投加量 10 mg/L	投加量 15 mg/L
PPMA	20.5	14.1
HPMA	-11.2	-11.5

从表 7 可见, PPMA 具有一定的缓蚀效果, 而 HPMA 加重腐蚀。

## 3 结论

a) 合成 PPMA 的适宜工艺条件是: 温度 104 °C、反应时间 3 h、催化剂加量 200 mg/L、引发剂加量 85 mol、单体质量分数 50%。

b) 适宜条件下合成的 PPMA 为棕红色透明液体, 相对密度为 1.20、pH 为 2.3 (体积分数 1% 的溶液)、相对分子质量超过 800。

c) 磷被有效地转化为有机磷, 转化率大于 96.6%。

d) PPMA 具有一定的缓蚀效果, PPMA 的阻垢性能好于 HPMA, 与 XH-929 相当。

参考文献

- 1 熊蓉春, 滕怀平, 魏刚等. 水处理剂合成工艺的绿色化研究--水解聚马来酸酐的绿色合成技术. 工业水处理, 2001, 21(5): 12—14
- 2 T. F. 麦克卡鲁姆三世, B. 维恩斯坦. 磷酸盐封端的聚合物的制备方法. 中国, CN 1 098 280 C. 2003
- 3 ISO 13885—1, Binders for paints and varnishes-GPC
- 4 ZB / T G76002—90, 工业循环冷却水中磷含量的测定(钼酸铵分光光度法)

[【关闭窗口】](#)

Copyright (c) 2004 中国水处理化学品网 All rights reserved. E-mail: [fsp214@126.com](mailto:fsp214@126.com)

联系电话: 0371-63920667 传真: 0371-63942657(8001)设计和技术支持: 简双工作室

版权说明: 本站部分文章来自互联网, 如有侵权, 请与信息处联系



豫ICP备05007743号