

# 表面活性剂对 HPMA 和 ATMP 缓蚀阻垢性能的影响

邵忠宝 张丽君 顾玉涛

(东北大学化学系 沈阳 110004)

**摘要** 表面活性剂的加入明显地提高水解聚马来酸酐(HPMA)和氨基三甲叉磷酸(ATMP)的阻垢性能,阻垢性能随  $\text{Ca}^{2+}$  浓度的增加而提高,在 pH 值 6~9 时药剂的阻垢性能稳定。

**关键词** HPMA ATMP 表面活性剂 阻垢率

**中图分类号** TG174.42 **文献标识码** A **文章编号** 1002-6495(2001)02-0112-02

## EFFECT OF SURFACE ACTIVE AGENT ON PERFORMANCE OF CORROSION INHIBITION AND SCALE PROHIBITION OF HPMA AND ATMP

SHAO Zhongbao, ZHANG Lijun, GU Yutao

(Department of Chemistry, Northeast University, Shenyang 110004)

**ABSTRACT** The addition of surface active agent can improve the corrosion inhibition and scale prohibition effect of HPMA and ATMP. Corrosion inhibition and scale prohibition rate of HPMA and AIMP increased considerably with increasing of the  $\text{Ca}^{2+}$  concentration. The scale prohibition rate was relatively stable when pH=6~9.

**KEY WORDS** HPMA ATMP, surface active agent, scale prohibition

HPMA(水解聚马来酸酐)是低分子量聚电解质,有较高的化学稳定性和热稳定性<sup>[1]</sup>,分解温度在 330℃ 以上,在较高温度下仍能保持很好的阻垢和分散效果.ATMP(氨基三甲叉磷酸)对碳酸钙阻垢效果很好,且在高浓度使用时,有良好的缓蚀性能. HPMA 和 ATMP 在工业水处理中应用广泛.表面活性剂具有很好的分散和稳定作用<sup>[2]</sup>,近年来已经被引入水处理剂中<sup>[3]</sup>,但表面活性剂作为添加剂在水处理当中应用研究很少.本文研究了在高温条件下表面活性剂的引入,对 HPMA 和 ATMP 缓蚀及阻垢性能的影响.

### 1 实验方法

用  $\text{CaCl}_2$ (分析纯)、 $\text{NaHCO}_3$ (分析纯)和去离子水配料制成不同浓度含  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  的溶液,用 EDTA 滴定剩余硬度法测量阻垢率,用静态失重法测量均匀腐蚀率,并计算出缓蚀率.

将定量的 HPMA(50%),ATMP(50%),异丙醇、聚乙二醇和吐温-80 分别加入一定量的配制溶液中,搅拌均匀后置于 100℃ 恒温水浴中 8 h,用去离子水调整浓缩倍数为 1.5 倍,取 100ml 进行阻垢性能测量.

缓蚀率的测量用标准(50 mm×25 mm×2 mm) A3 钢试片.试片进行打磨、抛光和脱脂处理后分别浸泡在一定量的未加药剂和加药剂的配制的溶液中,100℃ 下保温 24 h,浓缩倍数为 1.5 倍,取出样品处理,干燥、脱脂后进行腐蚀速率测量.

### 2 结果与讨论

图 1(a)(b)为  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  浓度均为 250 mg/L,浓缩倍数为 1.5 倍,HPMA 和 ATMP 浓度分别为 10 mg/L 和 7.5 mg/L 时,表面活性剂异丙醇,聚乙二醇,吐温-80 的浓度与阻垢率的关系,从图 1(a)和(b)中可以看出,最初阶段随表面活性剂浓度的增加,HPMA 和 ATMP 的阻垢率均有不同程度的提高,达到一定值后,趋于稳定.但表面活性剂用量过大则阻垢率明显下降. HPMA 和 ATMP 对表面活性剂的用量有一个最佳值,对于 HPMA 异丙醇,聚

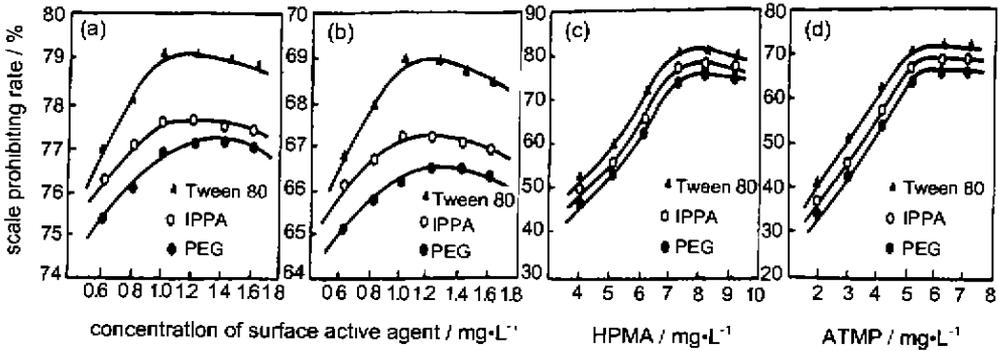


Fig.1 The relatn between scale prohibiting rate and (a)(b) concentration of surface active agent, (c)HPMA, (d)ATMP

(a)  $C_{Ca^{2+}} = 250 \text{ mg/L}$ ,  $HCO_3^- = 250 \text{ mg/L}$ , HPMA = 10 mg/L, pH = 7

(b)  $C_{Ca^{2+}} = 250 \text{ mg/L}$ ,  $HCO_3^- = 250 \text{ mg/L}$ , ATMP = 7.5 mg/L, pH = 7

(c)(d)  $C_{Ca^{2+}} = 250 \text{ mg/L}$ ,  $HCO_3^- = 250 \text{ mg/L}$ , IPPA = 1.0 mg/L, PEG = 1.2 mg/L, Tween 80 = 1.0 mg/L, pH = 7

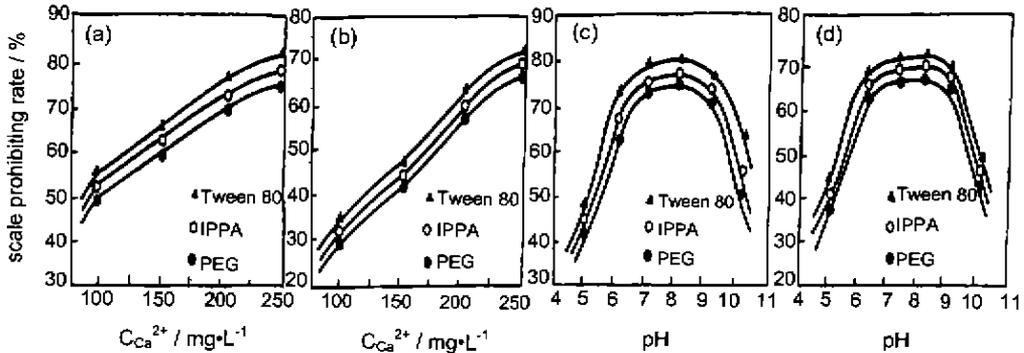


Fig.2 The relatn between prohibitions rate and (a)(b) concentration of  $Ca^{2+}$  (c)(d)pH

(a)  $HCO_3^- = 250 \text{ mg/L}$ , HPMA = 7.0 mg/L, IPPA = 1.0 mg/L, PEG = 1.2 mg/L, Tween 80 = 1.0 mg/L pH = 7

(b)  $HCO_3^- = 250 \text{ mg/L}$ , ATMP = 5.0 mg/L, IPPA = 1.0 mg/L, PEG = 1.2 mg/L, Tween 80 = 1.0 mg/L,  $C_{Ca^{2+}} = 250 \text{ mg/L}$

(c)  $HCO_3^- = 250 \text{ mg/L}$ , HPMA = 7.0 mg/L, IPPA = 1.0 mg/L, PEG = 1.2 mg/L, Tween 80 = 1.0 mg/L,  $C_{Ca^{2+}} = 250 \text{ mg/L}$

(d)  $HCO_3^- = 250 \text{ mg/L}$ , ATMP = 5.0 mg/L, IPPA = 1.0 mg/L, PEG = 1.2 mg/L, Tween 80 = 1.0 mg/L,  $C_{Ca^{2+}} = 250 \text{ mg/L}$

乙二醇和吐温 80 的用量分别为 1.0 mg/L, 1.2 mg/L 和 1.0 mg/L. 对于 ATMP 异丙醇, 聚乙二醇和吐温-80 的用量分别为 1.2 mg/L, 1.2 mg/L 和 1.0 mg/L, 三种表面活性剂比较吐温-80 对 HPMA 和 ATMP 阻垢效果较为明显, 这可能是由于表面活性剂类型不同, 在最初形成的污垢微粒团的吸附, 分散所起的作用也不同. 图 1(c)(d) 为  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  浓度均为 250 mg/L, 浓缩倍数为 15 倍, 表面活性剂异丙醇、聚乙二醇和吐温-80 的浓度分别为 1.0 mg/L, 1.2 mg/L, 1.0 mg/L 时, HPMA 和 ATMP 的浓度与阻垢率的关系. 随着 HPMA 和 ATMP 浓度的增加, 阻垢率也随之增加, 达到一定值后, 阻垢率有所下降, 其最佳用量, 对 3 种表面活性剂 HPMA 为 7 mg/L, ATMP 5 mg/L, 这与不引入表面活性剂时的用量减少了近 2.0%, 且阻垢性能约提高 5% [4].

图 2(a)(b)  $HCO_3^-$  浓度为 250 mg/L, 浓缩倍数为 1.5 倍, 表面活性剂异丙醇、聚乙二醇和吐温-80 的浓度分别为 1.0 mg/L, 1.2 mg/L, 1.0 mg/L, HPMA 和 ATMP 的浓度分别 7 mg/L 和 5 mg/L,  $Ca^{2+}$

浓度与 HPMA 和 ATMP 阻垢率关系. 从图 2(a) 和 (b) 中可以看出, HPMA 和 ATMP 的阻垢率随  $Ca^{2+}$  浓度的增加而提高, 且与不引入表面活性剂时提高近 5% 左右. 考虑到实际应用的情况, 我们仅做到  $Ca^{2+}$  浓度为 250 mg/L.

图 2(c)(d) 为  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  浓度为 250 mg/L, 浓缩倍数为 1.5 倍, 异丙醇, 聚乙二醇和吐温-80 的浓度分别为 1.0 mg/L, 1.2 mg/L, 1.0 mg/L, HPMA 和 ATMP 的浓度分别为 7.0 mg/L, 5.0 mg/L, pH 值与 HPMA 和 ATMP 阻垢率的关系. 在 pH 为 6~9 范围内, HPMA 和 ATMP 的阻垢率比较稳定.

图 3(a)(b) 是  $Ca^{2+}$  和  $HCO_3^-$  浓度均为 250 mg/L, pH 值为 7, 异丙醇、吐温-80 均为 1.0 mg/L 时, HPMA 和 ATMP 的浓度与缓蚀率的关系. 由图 3(a)(b) 可见, 随 HPMA 和 ATMP 浓度的增加, 缓蚀率比较明显的增加, 但增大到最大值 (HPMA 为 5.0 mg/L, ATMP 为 5.0 mg/L) 后, 随 HPMA 和 ATMP 浓度的增加, 缓蚀率下降, 但与不

(转第 100 页)

Table 4 Filiform corrosion of silane-treated 3003Al\*

No	Treatment	Performance in filiform test	
		PET	PU
1	none	4	3
2	chromate	2	1
3	2% BTSE + 5% $\gamma$ -APS	5	5
4	5% $\gamma$ -APS (high pH)	3	4
5	5% $\gamma$ -APS (low pH)	2	1
6	5% BTSE	1	1
7	2% BTSE + 5% VS	1	0

\* 0 - no filiform; 5 - high filiform density, with lengths up to 10 mm

### 3.3 划痕的针状腐蚀实验

3003Al 经过不同预处理和涂敷聚氨酯(PU)及聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)涂层的针状腐蚀实验结果示于表 4。涂层 65  $\mu\text{m}$  厚, 200 $^{\circ}\text{C}$  固化 12 min。划痕的试样首先在 33% HCl 中浸泡 1 h 后, 在相对湿度为 80% 的 40 $^{\circ}\text{C}$  空气中暴露 4 周。表 4 中的数据说明, 用单一硅烷偶联剂溶液浸泡处理后, 涂层针状腐蚀减轻, 采用 BTSE 单独处理效果最佳。采用两步法处理, 涂层的针状腐蚀进一步降低, 但是用 2% BTSE 和 5%  $\gamma$ -APS 处理后腐蚀加重, 这与  $\gamma$ -APS 薄膜的高水溶性有关。

## 4 结论

有机硅烷偶联剂几乎可以用于所有的金属表面预处理, 代替磷化和钝化; 并可用作腐蚀抑制剂, 以提高涂层的耐蚀性能。即使没有有机涂层, 也能起到

很好的保护作用。偶联剂在溶剂性涂料和低温(200 $^{\circ}\text{C}$ )固化(塑化)的涂料防腐中应用是可行的, 但是在象氟塑料和聚苯硫醚等高温(400 $^{\circ}\text{C}$ )塑化的涂料防腐中的应用有待于进一步探讨, 因为高温下有机硅烷薄膜将挥发甚至分解, 达不到预期的目的。有机硅烷偶联剂对金属进行预处理, 具有广阔的应用前景。但是从实验室到工业应用还有很多工作要做。如降低偶联剂的凝聚和对组成的敏感性, 提高槽液的稳定性和使用寿命, 研究开发新的硅烷偶连剂,

### 参考文献:

- [1] 汪国平. 涂料工业, 1990(5): 52
- [2] 汪国平. 涂料工业, 1990(3): 52
- [3] 汪国平. 涂料工业, 1989(6): 51
- [4] 金晓鸿. 涂料技术, 1991(1): 40
- [5] 管从胜. 化工设备与防腐蚀, 1999(6): 15
- [6] 魏仲根. 涂装技术, 1987(3): 34
- [7] Van Ooij W J, Sabata A. J Coating Technol., 1989, (61): 51
- [8] d' Agostino R editor. Plasma Deposition, Acad Ortess, SAN Diego, 1990. d references therein
- [9] Eufinger S, Van Ooij, conners K D. Surf Interface Anal., 1996, (24): 841
- [10] Yuan W, Van Ooij Van W J. Jcolloid Int Sci., 1997, (185): 197
- [11] Van Ooij W J, Zhang B C, Connors K D, Hornstrom S E. AIP Conference Proceedings 354, New York, 1996, 305
- [12] Van Ooij W J, Child T F. Chemtech, February, 1998, 26
- [13] Subramanian V, Van Ooij W J. Corrosion, 1998, 204
- [14] Van Ooij W J, Zhang chunbing, Yuan wei. Electrochemistry Society, 1998, 9741, 222
- [15] Pu Z, Van Ooij W J, Mark J E. J Adhes. Sci. Technol., 1997, (11): 29
- [16] Chunbin Zhang, Thesis PH D. University of Cincinnati, 1997

(接第 113 页)

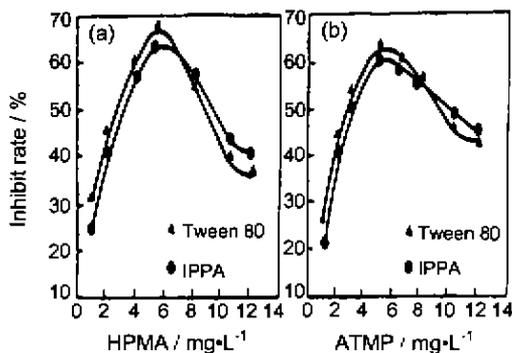


Fig. 3 Relation between inhibition rate and concentration of (a) HPMA (b) ATMP

(a)  $\text{Ca}^{2+} = 250 \text{ mg/L}$ ,  $\text{HCO}_3^- = 250 \text{ mg/L}$ , HPMA = 7.0 mg/L, IPPA = 1.0 mg/L, Tween 80 = 1.0 mg/L pH = 7  
 (b)  $\text{Ca}^{2+} = 250 \text{ mg/L}$ ,  $\text{HCO}_3^- = 250 \text{ mg/L}$ , ATMP = 5.0 mg/L, IPPA = 1.0 mg/L, Tween 80 = 1.0 mg/L pH = 7

加表面活性剂时<sup>[4]</sup>缓蚀率提高 5% 左右。

## 3 结论

表面活性剂能够比较明显地改善 HPMA 和 ATMP 的缓蚀及阻垢性能, 并能降低 HPMA 和 ATMP 的用量。

### 参考文献:

- [1] 郑淳之, 梅建. 水处理剂和工业循环冷却水系统分析方法. 北京: 化学工业出版社, 1999. 69, 98
- [2] 徐燕莉. 表面活性剂的功能. 北京: 化学工业出版社, 2000. 203
- [3] 中国蓝星化学清洗总公司. 实用精细化工产品配方与应用. 1993. 214
- [4] 邵忠宝, 张丽君, 牛顿等. 腐蚀科学与防护技术, 1999, 11(5), 311