

تهیه فسفینوپلی آکریلیک اسید و بررسی کاربرد آن به عنوان بازدارنده رسوب*

Preparation of Phosphino(polyacrylic acid) and Study on Its Application as Percipitation Inhibitor

علی اسماعیل زاده^۱، مهرداد شجاعی^۱، ناصر اسماعیلی^۱، علی پورجوادی^۲

۱- پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشگاه علوم و تکنولوژی پلیمر، ۲- دانشگاه صنعتی شریف، دانشکده شیمی

دریافت: ۱۳۹۰/۴/۲۷، پذیرش: ۱۳۹۰/۲/۲۸

چکیده

در سیستم برجهای خنک کننده، به دلیل تغلیظ آب، رسوب نمکهای کلسیم، منیزیم، ساریم با آنیونهای سولفات، کربنات، فسفات، هیدروکسید و سیلیکات تشکیل می‌شود و باعث اختلال انتقال گرما در سطح برج خنک کننده می‌گردد و همچنین فرایندهای خوردگی تسهیل می‌شود. برای پیشگیری از تشکیل جرم رسوبهایی از ترکیبات پلیمری نظیر فسفینوپلی آکریلیک اسید استفاده می‌کند. در این پژوهش، فسفینوپلی آکریلیک اسید به روش پلیمر شدن رادیکالی با آغازگر بنزوتیول پروکسید در محیطهای آبی یا آب با دیوکسان در مجاورت هیپوفسفر و اسید به عنوان عامل اصلاح کننده تهیه شد. سپس، این ترکیب به کمک طیف سنجی IR و ^{31}P NMR شناسایی شده و جرم مولکولی آن به روش کروماتوگرافی زل تراویس و تیتراسیون pH سنجی معین شد. اثر عامل اصلاح کننده، آغازگر و دما بر بهره و سرعت واکنش و جرم مولکولی محصول بررسی گردید و آزمونهای پایداری و بازدارندگی رسوب جهت ارزیابی پلیمر انجام شد.

واژه‌های کلیدی: اصلاح کننده، هیپوفسفر و اسید، آکریلیک اسید، بازدارنده، برج خنک کننده

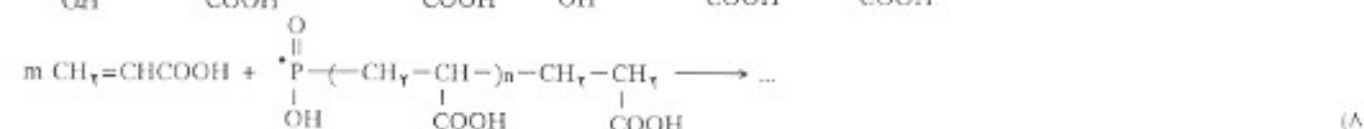
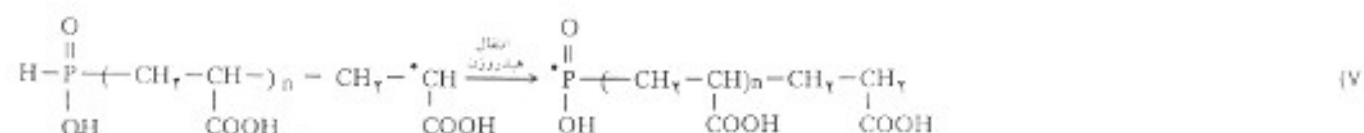
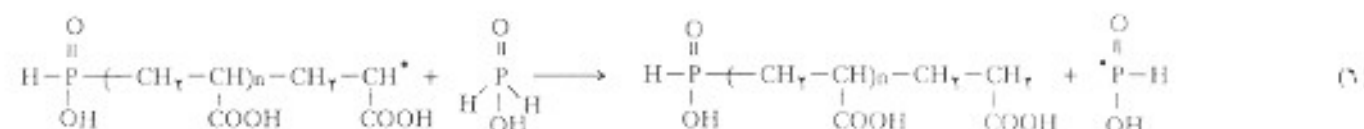
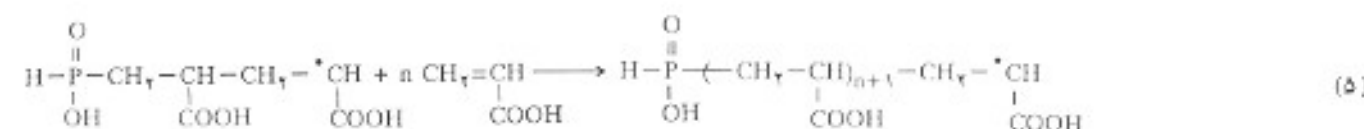
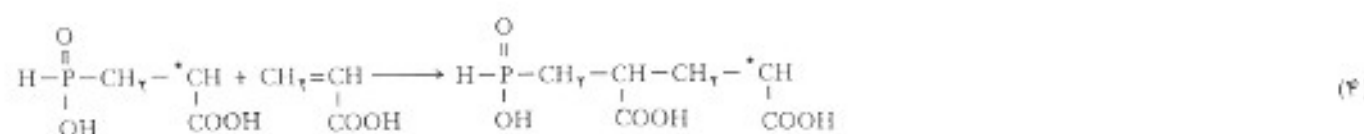
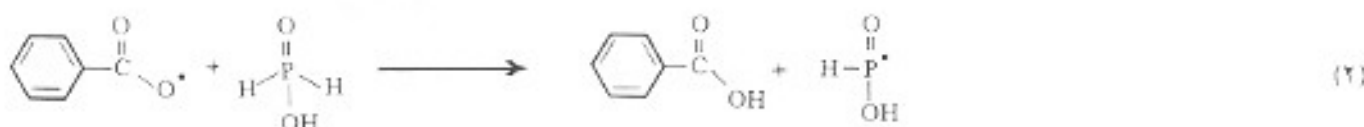
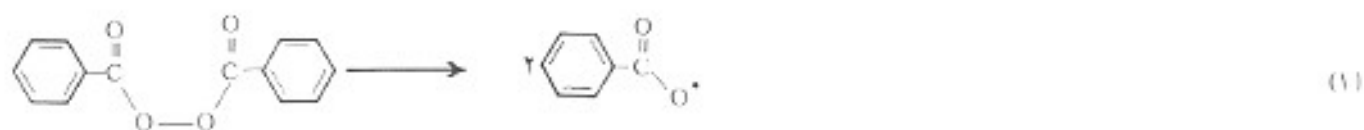
Key Words: modifier, hypophosphoro acid, acrylic acid, inhibitor, cooling tower

مقدمه

مکانیسم پلیمر شدن رادیکالی آکریلیک اسید در مجاورت هیپوفسفر و اسید و بنزوتیول پروکسید شامل مراحل آغازی، انتشار، انتقال و پایان است. در مرحله آغازی بنزوتیول پروکسید در اثر گرما به رادیکال آزاد تبدیل می‌شود (معادله ۱). برخی واکنشهای اتلافی نیز وجود دارد که میزان بازدهی آغازگر را کاهش می‌دهد که از ذکر فرمولهای مربوط پرهیز شده است. رادیکال بوجود آمده با هیپوفسفر و اسید واکنش

می‌دهد (معادله ۲). سپس، رادیکال هیپوفسفر و اسید به ترکیب سیر نشده آکریلیک اسید حمله می‌کند و واکنشهای زنجیری آغاز می‌شود (معادله ۳). از آغازگرهای مختلف بسته به سرعت تجزیه آنها در دماهای متفاوت می‌توان استفاده کرد. از بنزوتیول پروکسید در دمای ۷۰ تا ۹۵ C استفاده می‌شود که نیمه عمر آن در دمای ۷۰ C معادل ۷/۳ h، در ۸۵ C معادل ۱/۴ h و در ۱۰۰ C معادل ۱۹/۸ min است [۱]. در مرحله انتشار رادیکال جدید RM با افزایش پیاپی مولکولهای مونومر به پیوند دوگانه رشد می‌کند (معادله‌های ۴ و ۵).

* بخشی از این مقاله در سیزدهمین کنفرانس شیمی و مهندسی شیمی ایران ارائه شده است.



مربوط را انتقال درون مولکولی گویند. افزودن مقدار مناسبی از یک عامل انتقال می‌تواند جرم مولکولی را محدود سازد، معادله ۶ [۲] در این واکنش، اتصال P-H مربوط به هیپوفسفراسید این نقش را دارد. رادیکال جدید ترکیب فسفردار به اندازه کافی فعال است که بتواند با مونومر وارد واکنش افزایشی شود. در ضمن، هیدروژن متصل به فسفر در زنجیر پلیمر می‌تواند واکنش انتقال درون مولکولی را انجام

بطور همزمان با تثبیت مونومرها روی رادیکال فعال شده، واکنشهای رقابتی انتقال و پایان نیز اتفاق می‌افتد.

در مرحله انتقال یک رادیکال هیدروژن از روی یکت مولکول نظیر حلال، مونومر، آغازگر، اصلاح کننده یا پلیمر دیگر به پلیمر در حال رشد انتقال می‌یابد که آن را انتقال بین مولکولی می‌نامند. چنانچه رادیکال هیپوسفران متعلق به درشت مولکول در حال رشد باشد، واکنش

تهیه فسفینو پلی آکریلیک اسید و بررسی کاربرد آن به ...

پرکین المرد مدل ۷۸۱، طیف سنجهای رزونانس مغناطیسی هسته ^{31}P NMR و FT-NMR ساخت بروکر، مدل AC-۸۰، دستگاه کروماتوگراف ژل تراوی واتر مدل C-۱۵۰، pH متر WTW ۵۲۳ pH ساخت آلمان و دستگاه کدری سنج هاج مدل A ۲۰۰۱.

روشها

تهیه هیپوفسفر و اسید

سدیم هیپوفسفر و متبور به کمک رزین تبادلگر کاتیونی از نوع سولفونیک اسید به هیپوفسفر و اسید تبدیل می شود [۳].

تهیه فسفینو پلی آکریلیک اسید

در یک بالن چهار دهانه مجهز به همزن مکانیکی، میرد، ورودی گاز نیتروژن، قیف چکاننده، مقدار ۹/۶۶ g (۱۰۰ قسمت) آکریلیک اسید، ۲۵/۲۹ g (۲۶۲ قسمت) محلول ۵۰ درصد هیپوفسفر و اسید، ۵/۷۲۴ g (۱۰ قسمت) بنزوتیل پروکسید و ۱۰ دیوکسان (۱۲۰ قسمت) اضافه می شود و به همراه همزن، دما تا 90°C افزایش می یابد. سپس، ۸۶/۸۷ g (۹۰۰ قسمت) آکریلیک اسید قطره قطره طی مدت ۴۵ min به بالن اضافه می شود. بعد از تمام شدن مونومر، مخلوط به مدت سه ساعت در دمای 90°C گرم می شود [۴]. بهره واکنش ۷۸/۵ درصد است که پلیمر به کمک حلال متانول و ضد حلال دی اتیل اتر یا استون استخراج می شود.

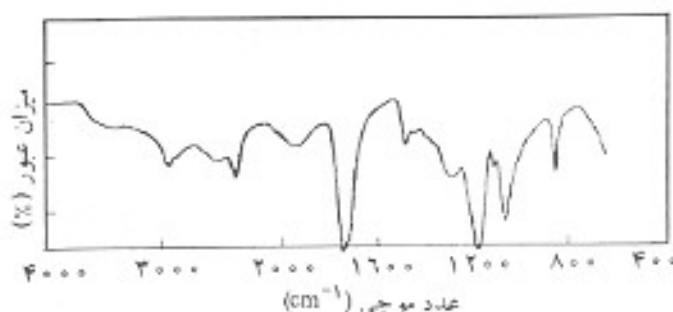
نتایج و بحث

بررسی طیف IR و ^{31}P NMR محصول فسفینو پلی آکریلیک اسید

باتوجه به طیف IR (شکل ۱) و جذب ناحیه 1050 cm^{-1} مربوط به ارتعاش خمشی P-H و پیک 2345 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی P-H وجود هیدروفسفینو پلی آکریلیک اسید تایید می شود. جذبهای

جدول ۲- جذب ناحیه IR ترکیب هیدروفسفینو پلی آکریلیک اسید.

نوع ارتعاش	عدد موجی (cm^{-1})
ν (O-H)	۲۵۰۰-۳۶۰۰
ν (C=O)	۱۱۶۰-۱۲۵۰
ν (P-H)	۸۴۰
ν (P=O)	۱۰۶۰
ν (CH_2)	۱۴۶۵
ν (C=O)	۱۷۲۰
ν (P=O)	۱۱۶۰



شکل ۱- طیف زیرقرمز محصول فسفینو پلی آکریلیک اسید.

دهد و زنجیر از طرف دیگر فسفر رشد یابد. این واکنشهای پایانی به چند طریق انجام می شود:

- ۱- برهم کنش دو انتهای فعال زنجیر،
- ۲- واکنش یک انتهای فعال زنجیر با یک رادیکال آغازگر،
- ۳- انتقال مرکز فعال به مولکول دیگری نظیر حلال، آغازگر یا مونومر،
- ۴- برهم کنش با ناخالصیها مانند اکسیژن یا بازدارنده ها.

تجربی

مواد

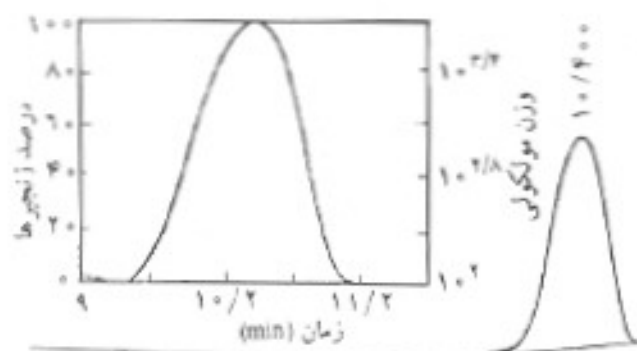
آکریلیک اسید با خلوص ۹۹ درصد، سدیم هیپوفسیت یک آبه و متانول ۹۹/۵ درصد از شرکت مرک؛ بنزوتیل پروکسید، رزینهای تبادلگر کاتیونی و اسید سولفوریک ۹۸ درصد از شرکت BDH؛ دیوکسان و هیدروکلریک اسید ۳۲ درصد از شرکت ریدل دهاین و استون با خلوص ۹۹ درصد از شرکت آلد ریج تهیه شده است.

دستگاهها

دستگاههای مورد استفاده عبارتند از: طیف سنج زیر قرمز

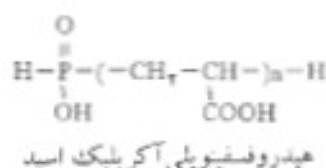
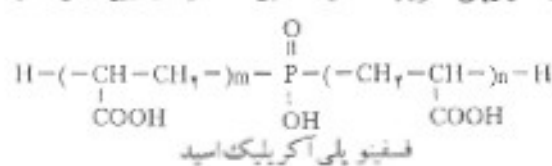
جدول ۱- جذب ناحیه IR ترکیب فسفینو پلی آکریلیک اسید.

نوع ارتعاش	عدد موجی (cm^{-1})
ν (CH_2)	۸۱۰
ν (C=O)	۱۱۶۰-۱۲۵۰
ν (O=H)	۲۵۰۰-۳۶۰۰
ν (P=O)	۱۰۳۰
ν (CH_2)	۱۴۶۵
ν (C=O)	۱۷۲۰
ν (P=O)	۱۱۶۵

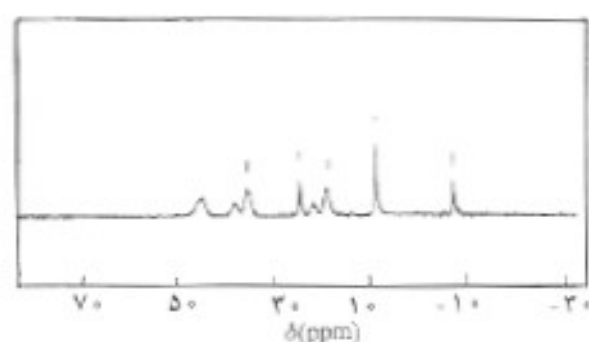


شکل ۳- رنگ نگاشت GPC و توزیع وزن مولکولی.

مشاهده می‌شود. بنابراین، هر دو نوع زنجیر فسفینو پلی آکریلیک اسید و هیدروفسفینو پلی آکریلیک اسید مطابق ساختارهای زیر وجود دارد:



بررسی توزیع جرم مولکولی به وسیله کروماتوگرافی ژل تراویایی همه محصولات فسفینو پلی آکریلیک اسید توزیع متفارنی را نشان



شکل ۲- طیف ^{31}P NMR محصول فسفینو پلی آکریلیک اسید.

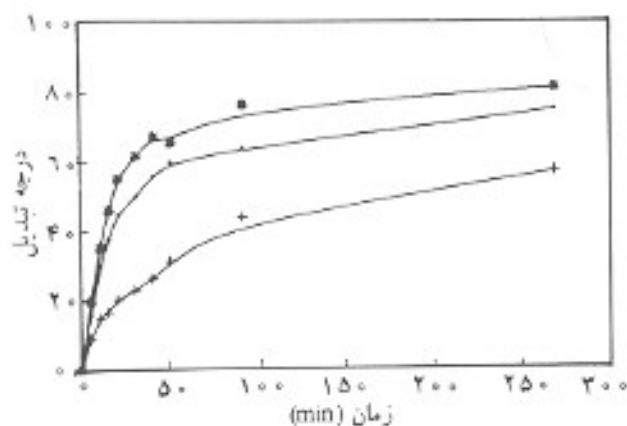
مربوط به ناحیه IR ترکیب فسینو و هیدروفسینو پلی آکریلیک اسید در جدولهای ۱ و ۲ ارائه شده است.

طیف ^{31}P NMR محصول فسفینو پلی آکریلیک اسید مطابق شکل ۲ نشان دهنده وجود پیک عریضی در ۴۳/۵ ppm، مربوط به زنجیر پلیمری است که هر دو هیدروژن هیوسفرو اسید جایگزین شده است و به علت جفت شدن هیدروژنهای گروه CH و CH_2 با فسفر این پیک پهن (چندتایی) شده است. پیکهای متفارنی که در ۳۸/۷۱، ۲۲/۵۴، ۲۶/۲۴ و ۲۰/۱۶ ppm ظاهر شده است مربوط به شکافه شدن به وسیله اتصال P-H است، که دارای ثابت جفت شدن ۵۰۰ تا ۶۰۰ Hz است و چندتایی شدن آنها به دلیل شکافه شدن پیک فسفر به وسیله CH و CH_2 (-CH-CH₂-P-) است. علت اینکه دو نوع پیک با ثابتهای جفت شدن زیاد وجود دارد، آرایشندی کربنهای گروه آکریلیک است [۶].

پیکهای ماده اولیه هیوسفرو اسید (۷/۷۸- و ۰/۹- و ۰/۲۶ ppm) نیز

جدول ۳- درصد زنجیرها و وزن مولکولی در پلیمر فسفینو پلی آکریلیک اسید.

زمان (min)	وزن مولکولی	درصد
۰ - ۷/۰۶	۰ - ۴۰۰۰۰	۹/۶
۷/۰۶ - ۷/۱۳	۳۰۰۰۰ - ۴۰۰۰۰	۱/۵۶
۷/۱۳ - ۷/۱۸	۲۵۰۰۰ - ۳۰۰۰۰	۰/۰۷۸
۷/۱۸ - ۷/۲۳	۲۰۰۰۰ - ۲۵۰۰۰	۰/۸۵
۷/۲۳ - ۷/۳۰	۱۵۰۰۰ - ۲۰۰۰۰	۰/۸۲
۷/۳۰ - ۷/۴۰	۱۰۰۰۰ - ۱۵۰۰۰	۱/۱۴
۷/۴۰ - ۷/۴۹	۷۰۰۰ - ۱۰۰۰۰	۰/۷۹
۷/۴۹ - ۷/۵۷	۵۰۰۰ - ۷۰۰۰	۰/۴۲
۷/۵۷ - ۷/۷۰	۳۰۰۰ - ۵۰۰۰	۰/۶۱
۷/۷۰ - ۷/۸۷	۱۵۰۰ - ۳۰۰۰	۰/۶۹
۷/۸۷ - ۸/۰۶	۷۰۰ - ۱۵۰۰	۸۱/۷۸
۰ - ۸/۰۶	۰ - ۷۰۰	۰/۹۵



شکل ۵- تغییرات میزان تبدیل بر حسب زمان در سه دمای متفاوت: (+) ۷۰ °C، (●) ۸۰ °C و (+) ۹۰ °C.

اثر دما بر سرعت و درصد تبدیل

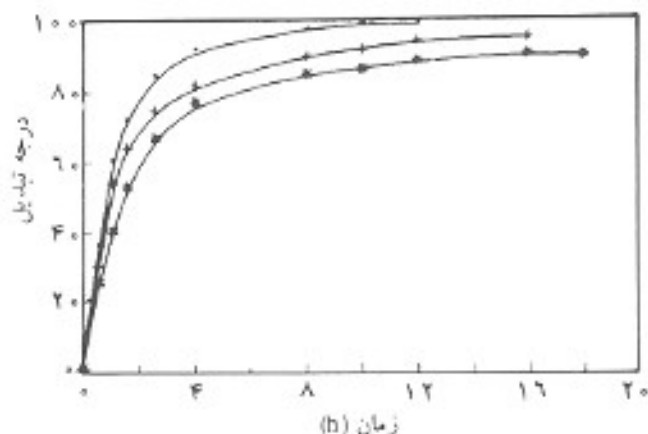
بالا بردن دما در پلیمر شدن رادیکالی به علت زیاد شدن تعداد برخورد ها موجب افزایش سرعت واکنش می شود. نتایج بدست آمده در سه دمای ۷۰، ۸۰ و ۹۰ °C بیانگر افزایش درصد تبدیل است. مطابق جدول ۶ و شکل ۵، در صورتی که دما از یک حد معینی (۹۰ °C) بیشتر باشد، واکنش های شبکه ای شدن در بین زنجیر های پلیمر رخ می دهد و پلیمری انحلال ناپذیر در حلال و آب بدست می دهد.

آزمایش کدری سنجی

در این آزمایش [۷، ۸] میزان تفرق رسوب به وسیله پلیمر ارزیابی می شود. به عنوان نمونه استاندارد، از ترکیب ترپلیمری به نام آکریسول در سه غلظت مختلف ۳، ۶ و ۱۵ ppm استفاده شد. این مقایسه روی رسوب های معدنی کلسیم کربنات، سیلیس و آهن (III) اکسید بر طبق دستور کار ۲۷۴ NACE TM انجام شد [۹]. اساس روش مقایسه میزان

جدول ۵- اثر دما بر درصد تبدیل.

زمان (min)	درصد تبدیل		
	۹۰ °C	۸۰ °C	۷۰ °C
۰	۰	۰	۰
۵	۱۹/۵۸	۱۵/۵۰	۸/۶۷
۱۰	۳۴/۸۹	۲۸/۵۴	۱۴/۵۱
۱۵	۴۵	۳۹/۵۰	۱۶/۵۱
۳۰	۶۱/۴۵	۴۴/۵۶	۲۲/۶۷
۵۰	۶۷/۲۵	۵۹/۵۱	۳۰/۸۶
۹۰	۷۶/۱۵	۶۳/۵۸	۴۳/۵۴
۲۷۰	۸۱/۶۴	۷۵/۴۵	۵۷/۴۶



شکل ۴- اثر غلظت ترکیب فسفردار بر میزان درجه تبدیل: (●) C_۱، (+) C_۲ و (●) C_۳.

می دهند (شکل ۳ و جدول ۳). نتایج نشان می دهد که متوسط وزنی و عددی وزن مولکولی پلیمر به ترتیب ۲۲۵۲، ۶۹۲ و شاخص توزیع جرم مولکولی آن ۳/۲۵ است.

اثر هیپوفسفر و اسید بر جرم مولکولی و درصد تبدیل

هر چه نسبت هیپوفسفر و اسید به آکریلیک اسید بیشتر باشد، بهره واکنش کمتر و زمان طولانی تر برای کامل شدن واکنش لازم است (شکل ۴). مقدار ترکیب هیپوفسفر و اسید اثر زیادی روی جرم مولکولی دارد و هر چه ترکیب فسفردار افزایش یابد، جرم مولکولی کاهش پیدا می کند. در جدول ۴ نسبت های مولی آکریلیک اسید به هیپوفسفر و اسید ۱۴ به ۱ (در C_۱)، ۷ به ۱ (در C_۲) و ۲ به ۱ (در C_۳) است و اثر این نسبتها بر درصد تبدیل نشان داده شده است.

جدول ۴- اثر غلظت هیپوفسفر و اسید بر درصد تبدیل در دمای ۸۰ °C.

زمان (h)	درصد تبدیل		
	C _۱	C _۲	C _۳
۰/۵	۳۵/۴۵	۲۹/۶۵	۲۴/۵
۱	۵۹/۳	۵۲/۷۴	۳۹/۱۲
۱/۵	۷۰/۶۵	۶۲/۵	۵۱/۶۴
۲/۵	۸۳/۰۸	۷۳/۱۵	۶۵/۳۱
۴	۹۰/۵	۸۰/۱۴	۷۵/۴۳
۸	۹۶/۵	۸۸/۸۶	۸۳/۶۲
۱۰	۹۸/۲۴	۹۱/۰۴	۸۵/۱۷
۱۲	۹۸/۱۰	۹۳/۸۵	۸۷/۹۶

جدول ۶- نتایج کدری سنجی و مقایسه آن با نمونه استاندارد تریلیمر.

رسوبات معدنی	کدری (NTU) الف	
	آکریسول ^۳	فسفینوپلی آکرلیک اسید
CaCO ₃	۸۰	۶۳
SiO ₂	۱۰	۱۰
Fe ₂ O ₃	۶۵	۶۸

(الف) واحد اندازه گیری کدری بر پایه واحد کدری سنج خلومتری است.

(ب) آکریسول تریلیمری براساس استیرن سولفونیک اسید، متاکریلیک اسید و مالیک اندرید است.

شدت پراکندگی نور در مجاورت و غیاب ماده بازدارنده رسوب است. هر چه تعداد ذرات معلق زیادتر باشد پراکندگی نور بیشتر و میزان کدری که دستگاه نشان می دهد زیادتر است [۱۰].

آزمایش بازدارندگی رسوب

در این آزمایش [۱۱] از یک سیستم گردشی استفاده می شود و آزمایش ۴۸ ساعت به طول می انجامد. در سه زمان ابتدا، میانی و پایان از سیستم نمونه گیری و قدرت قلبایی و سختی آب اندازه گیری می شود. قدرت بازدارندگی در ۲۲ ساعت ۸۵ درصد و در ظرف ۴۸ ساعت فقط به ۸۲/۵ درصد کاهش می یابد.

براساس مراجع ۱۲ و ۱۳ میزان سختی ۶۵۰ و میزان قلبایی بودن معادل ۶۵۳ است.

آزمایشهای PH سنجی

نتایج PH سنجی مطابق شکل های ۶ و ۷ است. باتوجه به مقادیر اندازه گیری شده با یک رشته محاسبات عددی نتایج جدول ۸ بدست می آید.

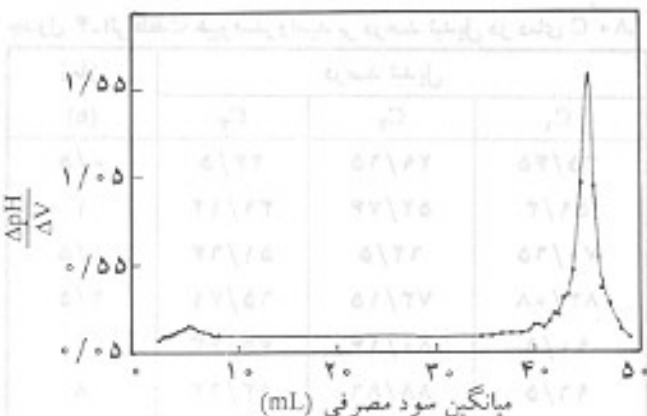
جدول ۷- نتایج حاصل از pH متری فسفینوپلی آکرلیک اسید.

مشق فسفینوپلی آکرلیک اسید	پلیمر
۲/۵۶	PK _۱
۵/۴۳	PK _۲
۴/۲	درصد فسفر
۸۹/۶	درصد آکرلیک اسید
۸/۹۳	درصد ترکیب فسفری
۹/۳۳	نسبت گروه کربوکسیل به ترکیب فسفری

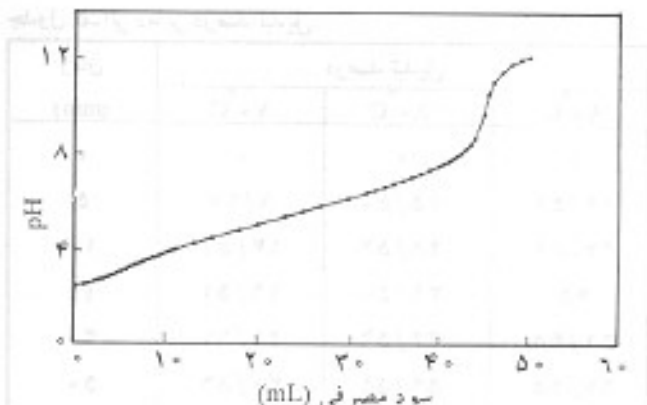
نتیجه گیری

هیوفسفرواسید به عنوان عامل انتقال زنجیر موجب تنظیم جرم مولکولی می شود. بدین صورت، می توان پلیمری با جرم مولکولی کم و یا بسیار زیاد تهیه کرد. هرچه مقدار هیوفسفر واسید بیشتر باشد، جرم مولکولی کمتر است. علاوه بر آن هیوفسفرواسید با قرار گرفتن در ابتدا یا وسط زنجیر پلیمر به علت وجود گروه OH متصل به فسفر باعث تقویت خواص بازدارندگی رسوبها می شود. هرچه دمای واکنش بیشتر باشد سرعت پلیمر شدن افزایش می یابد. اما، دما را تا حدی می توان بالا برد، زیرا در دمای بالا پلیمر شبکه ای می شود. بهترین دما در حلال آب با مخلوط آب و دیوکسان بین ۸۵ تا ۹۰ C است.

حذف پیکهای IR در ناحیه ۸۴۰ و 2360 cm^{-1} وجود فسفینوپلی آکرلیک اسید را نشان می دهد و پیک ^{31}P NMR در ۴۳/۵ ppm وجود آن را تایید می کند. پیکهای IR در نواحی ۱۰۴۰، ۱۱۶۰ و 2360 cm^{-1} و پیک ^{31}P NMR در ۲۲/۵۴، ۳۸/۷۱، ۳۶/۲۴ و ۲۰/۱۶ ppm مربوط به هیدروفسینوپلی آکرلیک اسید است.



شکل ۷- تغییرات $\Delta\text{pH}/\Delta\text{V}$ در برابر میانگین سود مصرفی.



شکل ۶- تغییرات pH در برابر مقدار سود مصرفی.

تهیه فسفینوپلی آکریلیک اسید و بررسی کاربرد آن به ...

4. Malcolm John et al.; U.S.Pat; 4, 046, 707; 1977.
5. Bickley R. et al.; *Spec. Chim. Acta.*; **50A**, 7, 1994.
6. Speracec J. et al.; *Polymer*; **36**, 21, 4127, 1995.
7. *Annual Book of ASTM Standards*; **11.01**, D 1889, 1991.
8. Hammer M. J.; *Water and Waste Water Technology*; Prentice-Hall, New Jersey, 1986.
9. Strauss S. D. and Puckorius P. R.; *Power*; **128**, 6, 51, 1984.
10. Gill J. S., Anderson C. D. and Varsanilk R. G.; *Mechanism of Scale Inhibition by Phosphonates*; Proceedings of 44th International Water Congress, Pittsburgh, PA, 1983.
11. *Annual Book of ASTM Standards*; **11.01**, D 4778, 1991.
12. *Annual Book of ASTM Standards*; **11.01**, D 1126, 1991.
13. *Annual Book of ASTM Standards*; **11.01**, D 3875, 1991.
14. Bohnsack G., Lee K. H., Johnson D. A. and Buss E.; *Materials Performance*; **25**, 5, 32, 1986.
15. Godd R. B. and Astor J. B.; 42nd International Water Congress, Paper IWC-81-7, 1981.

با استفاده از تیتراسیون pH سنجی می توان نسبت گروه اسیدی کربوکسیل به گروه اسیدی فسفر و درصد فسفر در زنجیر پلیمر را بطور متوسط محاسبه کرد.

آزمونهای کاربردی بازدارندگی رسوب نمونه سنتزی در مقایسه با نمونه خارجی آکریسول، که به عنوان نمونه شاخص استاندارد مصرف می شود، نشان دهنده عملکرد این نمونه حتی بهتر از آکریسول در برخی رسوبها نظیر اکسیدهای آهن است.

مراجع

1. *Polymer Synthesis*; Rempp P. and Merrill E. (Eds.), New York, 1986.
2. Parker D.B.V.; *Polymer Chemistry*; Applied Science, London, 1974.
3. Hantke G. et al.; "*Handbuch Der Anorganischen Chemie Phosphor*"; Tl.C Sys., **16**, 25, 1965