

文章编号: 1006-7329(1999)03-0070-04

BADMP 的一步合成及其缓蚀性能的研究

14
70-73

张 军

(南京建筑工程学院 城建系 南京 210009)

TG047-1
TU991-2

摘 要 采用一步合成法,以甲醛、盐酸、三氯化磷以及苄胺为原料,在实验室制取了苄胺二甲叉膦酸,即 BADMP。经熔点测定,元素分析和红外光谱法鉴定,证明产品的纯度已达到进行缓蚀性能研究的要求,并对其缓蚀性能进行了评定。

关键词 一步合成法; BADMP; 缓蚀 水处理剂

中图分类号 TU991.4 TG17

文献标识码 A

有机多元膦酸是六十年代后期被开发,七十年代前后被确认的一类水处理剂,它们的出现使水处理技术向前迈进了一大步,使水处理工艺有了较大的发展。

在水处理应用上,有机多元膦酸和无磷酸盐相比,前者具有良好的化学稳定性,不易水解、能耐较高温度,药剂用量小以及兼具缓蚀和阻垢性能等特点。同时它们又是一类非化学计量阻垢剂,有明显的溶限效应。当和其它水处理剂复合使用时,又往往具有协同效应。它们对许多金属离子,如钙、镁、铜、锌等离子具有优异的螯合能力,甚至对这些离子的无机盐类,如 CaCO_3 、 CaSO_4 等也有较好的去活化作用,因此被大量应用在水处理技术中,目前,它们的品种还在不断的扩大,是一类比较先进且很有发展前途的药剂。

合成的苄胺二甲叉膦酸 Benzylamine-di(methylenephosphonic acid), 代号 BADMP 即是有机多元膦酸家族中的一员,氨基甲叉膦酸最重要也是最基本的特性是它的配位化合物(如 EDTA)相似的内酯结构。但由于其结构上的特点及配位数的不同,使它具有更为优异的配位化学性能。首先,在膦酸基团中,由于两个易离解的羟基同碳原子的 π 键较弱,彼此间的影响较小,所以都可以同金属离子配位,形成多核配位化合物。另外,一个羟基上的氢离子是否解离对另一个已解离的羟基影响也很小,因此氨基甲叉膦酸可以形成比氨酸配位化合物更加稳定的酸式配位化合物。其次,高碱性的氮原子的存在,有利于在较广的 pH 范围内生成稳定的多螯配位化合物。再者,通过亚甲基- CH_2 - 连接高碱性的氮原子和高配位容量的膦酸基团的结构,保证了分子的柔软性和多方面的适应性。所以,氨基甲叉类化合物的今后发展仍然有着非常广阔的前景。

1 氨基甲叉膦酸类化合物的合成发展

对于氨基甲叉膦酸类化合物的合成,早期是采用 Schwarzenbach 提出的方法,它是以伯胺与氯代甲基膦酸在碱性溶液中进行反应来制取的,反应式如下:



采用这种方法制取氨基甲叉膦酸,通常需要较长的反应时间和相对较高的反应温度。具体的说,在温度为 80°C 和 pH 为 10~11 时,需要进行几天的反应才能制成,同时我们发现在此条件下,氯代甲基膦酸中的碳氯键 C-Cl 水解产生的羟基甲基膦酸很难与氨基甲叉膦酸分离。

其它的合成方法还有: Kabachnik 和 Medved 提出的通过水解相应的 α -氨基甲叉膦酸酯来制备

收稿日期: 1998-09-07

作者简介: 张 军(1967-),女,南京建筑工程学院博士,主要从事污水处理研究。

的方法: ChambersIsbell 提出的利用磷酸化合物进行 Curtius 反应的制取方法; Chavane 提出的采用溴代甲基苯二酰胺和二烷基亚磷酸钠反应的制备方法; Piki 和 Engelman 提出的乙酰胺甲醇和三氯化磷反应的合成方法;此外还可以通过磷化氨基酸来获得相应的氨基甲叉磷酸。

经过多年的探索和实验,人们提出了一系列的合成方法。目前较多采用的是由 Moedritzer 和 R.Irani 提出的一步合成法。本文合成 BADMP 时就是采用的这种方法。

2 BADMP 的一步合成

2.1 合成机理

本文采用甲醛、盐酸、三氯化磷及苄胺为原料,在低 PH 条件下经过 Mannich 反应制得苄胺二甲叉磷酸 (BADMP),反应过程分为两步。第一步是三氯化磷与水生成亚磷酸的反应,反应方程式如下:



可以把亚磷酸看成是与一般参与 Mannich 反应的含有 C-H 活泼氢化合物相当的磷化合物,磷原子的亲核性能是形成 C-P 键的主要原因^[1]。

反应过程的第二步是在苄胺、甲醛和亚磷酸同时存在的条件下 BADMP 的合成。理论上 1 克分子三氯化磷完全水解生成亚磷酸需要 3 克分子的水,但在实际应用过程中,应有过量的水存在,这样才有利于三氯化磷的水解以及甲醛在水溶液中的溶解和参与反应。但水量太多时不利于最后结晶物的析出。因此要控制好反应液中水的比例。

2.2 合成方法

合成装置如图 1 所示。在适量的苄胺中加入一定量的 36% 甲醛水溶液及少量 36%~38% 盐酸溶液后,控制在适宜的温度下,由分液漏斗滴加三氯化磷,待充分反应后,用乙醇或丙酮结晶析出 BADMP,整个反应过程中,用橡皮管将反应过程中的放出 HCl 气体引至室外或予以回收。

将结晶产物进行重结晶,抽滤、洗涤、干燥后得到较纯产品,产率为 82.3%。

2.3 BADMP 的纯度和结构鉴定

对本文合成的产品进行熔点测定、元素分析和红外光谱分析,结果如下:

1) 在进行熔点测定时,当温度升至 258℃,试样熔化且伴随有气泡产生,说明试样已分解,其分解温度的文献值为 257℃,现象相同^[2]。证明合成产品是 BADMP,只是由于合成所用原料和方法不同,所以产品的分解温度略有差异。

2) 产品的元素分析结果由上海有机化学研究所提供,分析结果见表 1。

由表 1 的结果可知,合成产品化学组成的测定值与理论值基本一致,说明产品的纯度很高。

3) 产品的红外光谱图如图 2 所示。由图可以看出,合成产品具有 BDAMP 的各个基团。

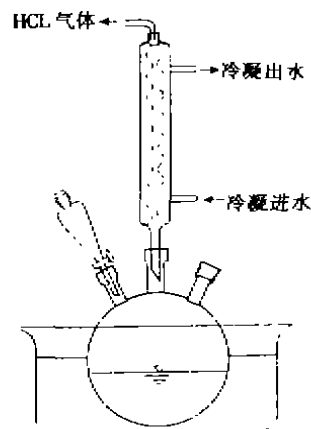


图 1 BADMP 合成装置图

表 1 BADMP 的元素分析结果与理论值的比较

元 素	百 分 含 量		
	C	H	N
测定值	38.68	5.57	4.79
理论值	38.84	5.54	4.98

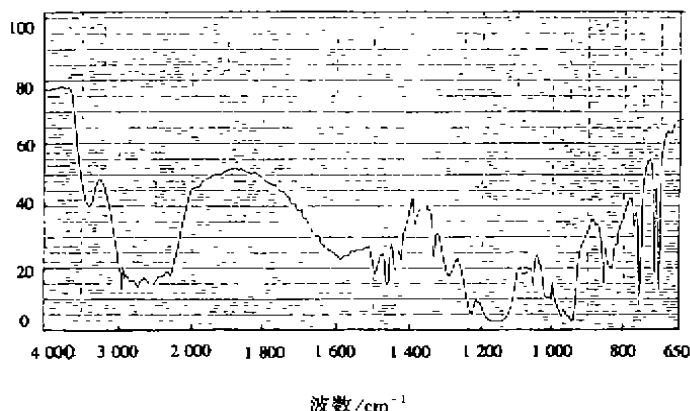


图 2 BADMP 的红外学谱图(KBr 压片)

3 BADMP 缓蚀性能的研究

采用线性极化法和极化曲线法为实验方法,利用测得的阴极线性极化电 R_c 用阳极线性极化电阻 R_a 的变化来考察缓蚀剂对碳钢腐蚀的阴阳极过程是否有抑制作用;用自然腐蚀电位 φ_c 移动的方向及大小来判断缓蚀剂所属的类型。

本实验以 20# 磷钢为研究电极,用饱和甘汞电极 (SEC) 作参比电极,以铂电极为辅助电极。实验所用仪器为 ATA-1A 型旋转圆盘电极装置和 DHX-11 型恒温电位仪。实验进行时用空气饱和,恒温槽中模拟冷却水的温度控制在 30 °C,旋转圆盘电极转速为 500 rpm。

3.1 BADMP 浓度对其缓蚀性能的影响

实验结果列在表 2 中。由表 2 可以看出,添加 BADMP 后, R_c 和 R_a 都有较大的提高, φ_c 正移了 160 mV 以上,说明 BADMP 是抑制腐蚀的阳极过程为主的混合型缓蚀剂。

3.2 BADMP 与 Zn^{2+} 协同作用的研究

BADMP 虽然具有较好的缓蚀性能,但要达到非常满意的缓蚀效果则需较高的浓度,而 BADMP 成本又较高,所以不宜单独使用,而是作为复配缓蚀剂中的一种主要成份。BADMP 与 Zn^{2+} 协同作用的实验结果列在表 3 中。由实验结果可以看出,复配使用时, R_c 和 R_a 都有较大的提高,说明氧的还原和碳钢的氧化均

表 2 BADMP 浓度对碳钢在模拟冷却水中腐蚀参数的影响

浓度 C mg/L	φ_c (SCE) mV	R_c $\Omega \text{ cm}^2$	R_a $\Omega \text{ cm}^2$	R_p $\Omega \text{ cm}^2$	缓蚀率 η %
0.0	-587	269.7	102.9	186.3	—
2.5	-456	533.3	423.3	478.3	61.0
5.0	-419	559.4	415.1	508.25	63.3
10.0	-404	678.0	519.5	598.75	68.9
15.0	-387	769.2	640.0	704.6	73.6
20.0	-381	898.9	930.2	914.55	79.6
25.0	-376	1 739.1	1 250.0	1 494.55	87.5

表 3 BADMP 与 Zn^{2+} 协同作用的研究结果

配方	φ_c (SCE) mV	R_c $\Omega \text{ cm}^2$	R_a $\Omega \text{ cm}^2$	R_p $\Omega \text{ cm}^2$	缓蚀率 η %
空白	-587	269.7	102.9	186.3	—
5 mg/L Zn^{2+}	-560	317.5	115.3	216.3	13.9
10 mg/L BADMP	-404	678.0	519.5	598.75	68.9
10 mg/L BADMP + 5 mg/L Zn^{2+}	-413	5 263.1	4 761.9	5 012.5	96.3

受到了极大的抑制,其还原电流也大大减小。因此,复配使用时,缓蚀率有了很大的提高,说明 BADMP 与 Zn^{2+} 离子间存在着明显的协同作用。

4 结 论

本文在实验室采用一步合成法成功合成了 BADMP。通过实验研究证明了 BADMP 是一种性能优异的缓蚀剂, 它能较好的抑制碳钢在模拟水中的腐蚀, 是以抑制阳极为主的混合型缓蚀剂; BADMP 与 Zn^{2+} 间存在着极为明显的协同作用, 复配使用后缓蚀率可高达 96.3%。

参 考 文 献

- [1] 徐寿昌主编. 工业冷却水处理技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 1982
- [2] K. Moedrizier and R. Irani. J. Org. Chem. [J], 1966, 31: 1603

One Step Synthesis of BADMP And Evaluation on its Corrosion - Inhibition

ZHANG Jun

(Department of Urban Construction Engineering, Nanjing Architectural and Civil Engineering Institute, Nanjing, 210009, China)

Abstract BADMP was synthesized with one step method from HCHO, HCL, PCl_3 and $C_6H_5CH_2NH_2$, It is estimated that the purity of BADMP is suitable for corrosion - inhibition study by melting point measurement, element analysis and IR spectrogram, The properties of BADMP was also studied.

Key Words one step synthesis method; BADMP; corrosion - inhibition