

聚天冬氨酸-丝氨酸接枝聚合物的 合成及阻垢性能

李彬¹, 宋文文², 张娟涛³, 李循迹², 孙晓玉⁴, 张军平⁴

(1.新疆塔里木油田建设有限责任公司化学助剂厂, 新疆 库尔勒 841000; 2.中国石油塔里木油田分公司, 新疆 库尔勒 841000; 3.石油管材及装备材料服役行为与结构安全国家重点实验室, 西安 710077; 4.西北工业大学 理学院 应用化学系, 西安 710129)

摘要: 目的 研究聚天冬氨酸-丝氨酸接枝聚合物的阻垢性能。方法 以聚琥珀酰亚胺为母体, 以丝氨酸为接枝单体, 合成出聚天冬氨酸-丝氨酸接枝聚合物(PASPSE), 采用静态阻垢法分别考察了聚合时间、聚合温度、原料配比对产物阻垢性能的影响。结果 聚天冬氨酸-丝氨酸接枝聚合物合成的最佳条件为聚合时间 18 h、聚合温度 55 ℃、聚琥珀酰亚胺与丝氨酸原料配比(摩尔比)为 1:1。该接枝聚合物对 CaCO₃ 垢具有良好的螯合分散作用, 其 CaCO₃ 阻垢率随温度的升高、工作时间的延长、HCO₃⁻与 Ca²⁺含量之比的增大而降低。在 90 ℃高温环境下, 10 mg/L PASPSE 的阻垢率可达 95.5%。结论 在高温水系统中, PASPSE 对 CaCO₃ 垢具有较好的阻垢性能。

关键词: 聚天冬氨酸; 丝氨酸; 接枝共聚物; 阻垢剂

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2017.12.005

中图分类号: TJ04

文献标识码: A

文章编号: 1672-9242(2017)12-0024-06

Poly(aspartic acid)-Serine Grafted Copolymer and Its Scale-Inhibition Performance

LI Bin¹, SONG Wen-wen², ZHANG Juan-tao³, LI Xun-ji², SUN Xiao-yu⁴, ZHANG Jun-ping⁴

(1.Chmical Additives Factory, Xinjiang Tarim Oilfield Construction Co., Ltd, Korla 841000, China; 2.Tarim Oilfield Company, Petro China, Korla 841000, China; 3.State Key Laboratory for Performance and Structure Safety of Petroleum Tubular Goods and Equipment Materials, Xi'an 710077, China; 4.Department of Applied Chemistry, College of Science, Northwestern Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

ABSTRACT: Objective To study the scale inhibition of poly (aspartic acid)-serine graft polymer. **Methods** Poly(aspartic acid)-serine grafted copolymer (PASPSE) was synthesized with polysuccinimide and serine as matrix and monomer respectively. Effects of polymerization time, reaction temperature and molar ratio on the scale inhibition performance of the copolymer were analyzed with the static scale inhibition method. **Results** The best synthesise addition was gotten as: 18 h of reaction, 55 ℃, and 1:1 polysuccinimide/serine. PASPSE had good chelating and dispersing effect on CaCO₃ scale. The scale inhibition efficiency of PASPSE on CaCO₃ scale decreased with the increase of temperature, time and Ratio($m_{\text{HCO}_3^-}:m_{\text{Ca}^{2+}}$). In the high temperature environment of 90 ℃, the crustation inhibitor efficiency of 10 mg/L PASPSE was 95.5%. **Conclusion** PASPSE has good scale inhibition performance on CaCO₃ in high temperature systems.

KEY WORDS: polyaspartic acid; serine; grafted copolymer; scale inhibitor

聚天冬氨酸 (PASP) 是一种水溶性氨基酸聚合物, 相对分子质量分布很宽, 除具有水溶性聚羧酸的性质外, 还以其可生物降解性、无毒、无污染、不破坏环境的优良特性受到人们越来越多的关注^[1-4]。其阻垢能力与以前普遍使用的含磷类阻垢剂、聚丙烯酸类阻垢剂仍有一定的差距, 因此有必要对聚天冬氨酸改性阻垢剂做了大量研究^[5-8]。由目前国内外已报道聚天冬氨酸改性来看, 改性的产物虽阻垢率有所提高, 但仍存在一些缺点, 如反应污染大、产物不可生物降解、原料利用率低等^[9]。文中以聚琥珀酰亚胺 (PSI) 为母体, 接枝丝氨酸单体, 合成了聚天冬氨酸-丝氨酸 (PASPSE) 接枝聚合物。由于接枝单体亦为可生物降解氨基酸, 故得到的接枝产物为环保型阻垢剂, 在保持聚天冬氨酸优点的前提下, 有望提高其阻垢性能。

1 实验材料与方法

1.1 实验试剂与仪器

实验试剂有: 马来酸酐、马来酸酐、尿素、硫酸、磷酸、丝氨酸、N,N-二甲基甲酰胺、无水乙醇、EDTA、铬黑 T, 以上试剂均为分析纯。

实验仪器有: 傅立叶红外光谱仪 (Bruker Tensor 27, 德国布鲁克公司)、场发射扫描电镜 (VEGA3-LMH 捷克 TESCAN 公司)、核磁共振谱仪 (AVANCF-600MHZ, 德国 Bruker 公司)、电子天平 (HX-502T, 慈溪市天东衡器厂)、真空干燥箱 (DEF-6053, 上海一恒科学仪器有限公司)。

1.2 聚天冬氨酸-丝氨酸 (PASPSE) 的制备

1.2.1 聚琥珀酰亚胺 (PSI) 的合成

在三口烧瓶中加入马来酸酐和适量蒸馏水, 升温至 60 °C, 控制一定的搅拌速率 (使马来酸酐完全溶解, 生成马来酸)。然后按 1:0.7 的摩尔比加入尿素, 升温至 90 °C, 反应一定时间后溶液变为乳白色, 停止加热, 冷却, 真空干燥后即可得白色的马来酸铵盐。

称取一定质量干燥后的马来酸铵盐置于三口烧瓶中, 加入水使其充分溶解。然后再加入 0.98 g 的混酸催化剂 ($m_{\text{H}_2\text{SO}_4} : m_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 1:1$), 体系升温至 160 °C, 反应 30 min 后, 体系中生成红棕色的黏稠状产物 (PSI); 停止加热, 将产品冷却, 加入 40 mL N,N-二甲基甲酰胺, 45 °C 下搅拌 2 h, 使 PSI 充分溶解。将此溶液减压过滤除去未反应的马来酸铵后再减压浓缩, 然后用 4 倍的无水乙醇析出产物, 60 °C 下真空干燥, 即得纯化的红棕色粉末状的 PSI。反应方程如图 1 所示。

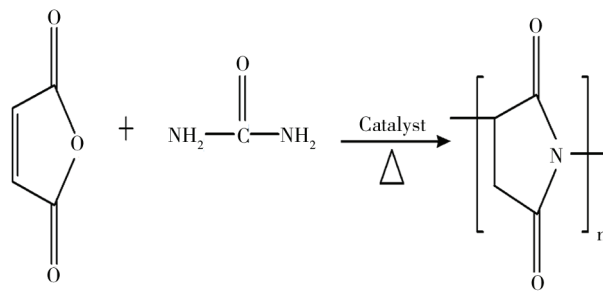


图 1 聚琥珀酰亚胺的合成

1.2.2 PASPSE 的合成

称取一定量 PSI 于三口烧瓶中, 加入少量的蒸馏水, 40 °C 下溶解完全。称取一定量的丝氨酸 (SE) 溶于 2 mol/L 的 NaOH 溶液中, 将丝氨酸钠溶液缓慢加入 PSI 溶液中, 控制反应温度与反应时间, 得到不同合成路线下的聚天冬氨酸-丝氨酸接枝聚合物。

用 1 mol/L 盐酸调节反应溶液 pH 为 5.68, 达到丝氨酸等电点, 析出未反应的丝氨酸, 过滤, 向滤液中加入三倍无水乙醇, 析出产物, 40 °C 下干燥固体产物, 得浅粉色粉末状聚天冬氨酸-丝氨酸接枝聚合物。反应方程式如图 2 所示。

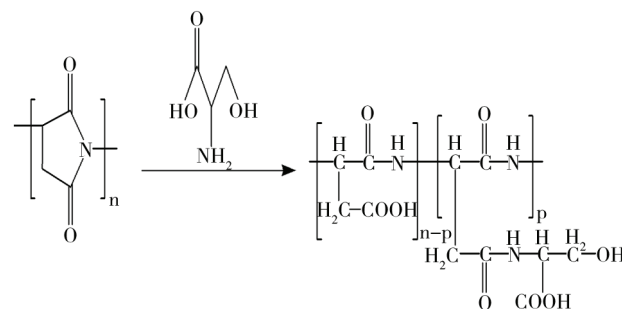


图 2 聚天冬氨酸-丝氨酸接枝聚合物合成路线

1.2.3 PASPSE 的结构表征

1) 红外光谱分析 (FT-IR)。采用 Bruker Tensor27 傅里叶变换红外光谱仪对 PASP 与 PASPSE 进行红外光谱测定, 频率为 4000~400 cm^{-1} , 分辨率为 4 cm^{-1} 。样品在真空干燥箱中烘干至恒重, 研磨成粉末, 并用 KBr 压片制样。

2) 核磁共振氢谱分析 ($^1\text{H-NMR}$)。采用德国 Bruker 公司生产的 AVANCF-600 MHz 超导傅立叶数字化核磁共振谱仪对聚合产物的 $^1\text{H-NMR}$ 进行测定 (以 D_2O 为溶剂)。

3) 产物阻垢性能测试。阻垢剂阻垢性能评价方法有静态阻垢法、动态模拟法、极限碳酸盐硬度法、玻璃电极法以及电化学法等^[10], 其中静态阻垢法是现今应用最广泛的方法, 其设备简单, 周期一般为 6~8 h, 可多个样品同时检测。文中采用静态阻垢法参照 GB/T 16632—2008《水处理剂阻垢性能的测定 碳酸钙沉积法》对合成的聚天冬氨酸-丝氨酸接枝共聚物的阻垢

性能进行评价。

配制两种溶液,一种为含有一定量 CaCl_2 的溶液,另一种含有一定量 NaHCO_3 的溶液。对几个 250 mL 容量瓶进行编号,分别加入一定体积氯化钙溶液,使 Ca^{2+} 的质量浓度为 250 mg/L。用移液管向不同编号的容量瓶中加入不同体积的阻垢剂溶液,摇匀,然后依次缓慢滴加相同体积的碳酸氢钠溶液,一边加溶液一边摇动,使体系 HCO_3^- 的质量浓度为 250 mg/L,最后用蒸馏水稀释至刻度。溶液在 80 °C 水浴下恒温 6 h,过滤后取其清液。同样的条件下用已知浓度的 EDTA 溶液测定空白试验值 a 、添加阻垢剂的溶液中剩余钙离子浓度值 b 以及原溶液中钙离子浓度 c 。钙离子浓度 b 值越大,说明阻垢剂效果越好。采用式(1)计算阻垢率:

$$\eta = (V_1 - V_0) / (V_2 - V_0) \quad (1)$$

式中: V_0 为未加阻垢剂空白水样所消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL; V_1 为添加阻垢剂水样所消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL; V_2 为未经添加 HCO_3^- 与阻垢剂的水样所消耗 EDTA 标准溶液的体积, mL。

2 实验结果与讨论

2.1 PASPSE 结构表征

2.1.1 PASPSE 的 FT-IR 分析

PASP 和 PASPSE 的红外光谱如图 3 所示。741 cm^{-1} 处为 O—H 面内变形振动吸收峰; 1406 cm^{-1} 处为羧基产生特征吸收峰; 1224 cm^{-1} 处为 C—O 伸缩振动峰; 1722 cm^{-1} 处则为酰胺键中 C=O 的对称收缩震动峰。由此可推断, 丝氨酸被成功接枝于 PASP 上。

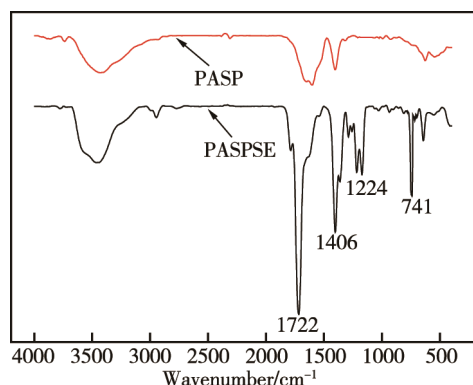


图3 PASPSE 及 PASP 的红外光谱

2.1.2 PASPSE 的 ^1H -NMR 分析

为 PASPSE 的核磁共振氢谱如图 4 所示。在图 4 中, 1.05 mg/L 处是 —CH— 的核磁共振峰, 2.521 mg/L 处为与酰胺相连的 —CH₂ 特征吸收峰; 与羟基相连的 —CH₂— 的特征吸收峰在 3.342~3.927 mg/L 处; 与羧基相连的 —CH— 核磁共振峰位于 4.577 mg/L 处;

8.012 mg/L 是酰胺产生的核磁共振峰, 以上特征信号峰可证明 PASPSE 接枝聚合成功。

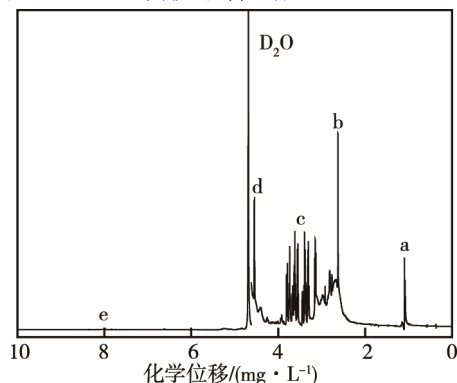


图4 PASPSE 的核磁共振氢谱

2.2 PASPSE 合成工艺优化

2.2.1 聚合时间

控制 PSI 与丝氨酸摩尔比为 1:0.7, 反应温度为 50 °C, 测定了不同聚合时间下合成的 PASPSE 对 CaCO_3 的阻垢效果, 其结果如图 5 所示。可以看出, 在原料摩尔比和聚合温度不变的情况下, 随着聚合时间的增加, PASPSE 的阻垢率逐渐增加; 当聚合时间达到 18 h 时, 阻垢率最高, 达到 78.9%; 当聚合时间延长至 24 h 时, PSI 由于长时间水解而断链, 使聚合物分子量降低, 故而阻垢率下降至 74.1%。综上所述, PASPSE 最优聚合时间选择 18 h。

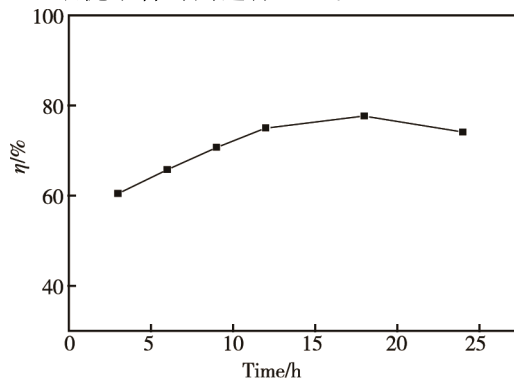
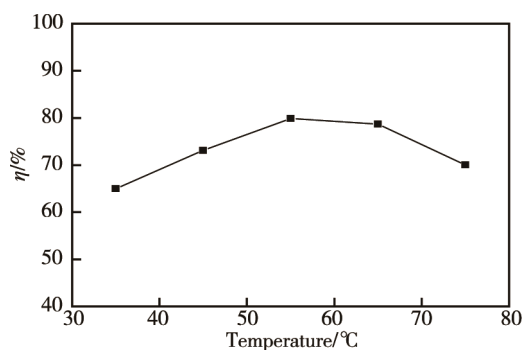


图5 聚合时间对 PASPSE 阻垢率的影响 ($c=2$ mg/L)

2.2.2 聚合温度

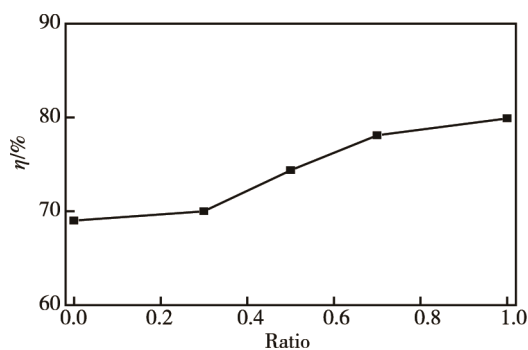
控制原料摩尔比为 1:0.7, 反应时间为 18 h, 测定了不同聚合温度下合成的 PASPSE 对 CaCO_3 的阻垢效果, 其结果如图 6 所示。由图 6 可见, 在聚合时间和聚合温度不变的情况下, PASPSE 的阻垢率随着原料摩尔比的增大而增大。当原料摩尔比为 1 时, 产物阻垢效率明显优于其他摩尔比产物, 加量 2 mg/L, PASPSE 的阻垢率可达到 80%。因为丝氨酸分子较小, 易形变吸附到钙垢表面, 因此丝氨酸的羧基比不会抑制天冬氨酸中羧基的有效性, 所以将 Ratio=1 选作最优聚合原料摩尔比。

图 6 聚合温度对 PASPSE 的阻垢效率影响 ($c=2 \text{ mg/L}$)

由图 6 数据可知,在原料摩尔比和聚合时间不变的情况下,随着聚合温度的升高,产物阻垢率先增大后减小。当聚合温度为 55°C 时, PASPSE 的阻垢率可达到 80%。随着聚合温度的升高, PSI 分子链会断裂,故而导致产物分子量下降,产物阻垢率会随之下降。因此将 55°C 选作最优聚合时间。

2.2.3 原料配比

实验考察了反应时间为 18 h, 聚合温度为 55°C 时, PSI 与丝氨酸摩尔比对 PASPSE 的阻垢效果,其结果如图 7 所示。由图 7 可见,在聚合时间和聚合温度不变的情况下, PASPSE 的阻垢率随着原料摩尔比的增大而增大。当原料摩尔比为 1 时,产物阻垢效率明显优于其他摩尔比产物,加量 2 mg/L , PASPSE 的阻垢率可达到 80%。因为丝氨酸分子较小,易变形吸附到钙垢表面,因此丝氨酸的羧基比不会抑制天冬氨酸中羧基的有效性,所以将 $\text{Ratio}=1$ 选作最优聚合原料摩尔比。

图 7 原料配比 [$\text{Ratio}=(n_{\text{PSI}}:n_{\text{SE}})$] 对 PASPSE 阻垢效率的影响 ($c=2 \text{ mg/L}$)

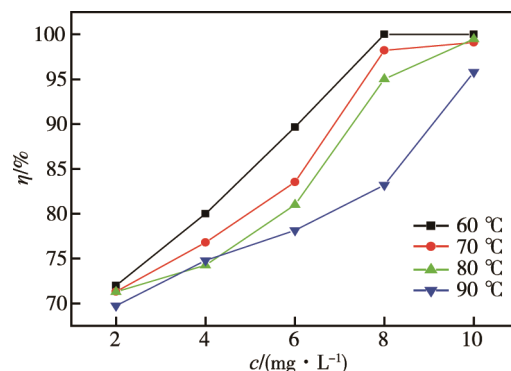
综上所述, PASPSE 具有最佳阻垢性能的最佳合成条件: 聚合反应时间为 18 h, 聚合反应温度为 55°C , $n(\text{PSI}):n(\text{SE})=1:1$ 。

2.3 聚天冬氨酸-丝氨酸接枝共聚物的阻垢性能

2.3.1 温度

不同温度下 PASPSE 在不同添加量时对 CaCO_3

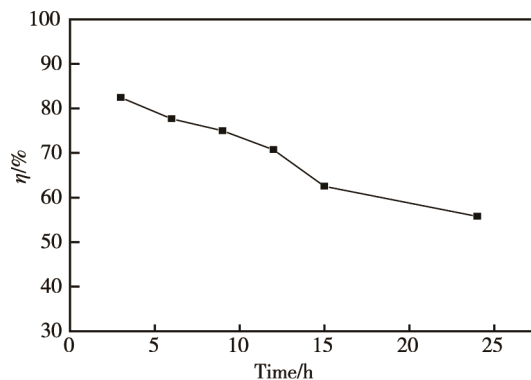
的阻垢效果如图 8 所示。

图 8 不同浓度与温度下 PASPSE 阻 CaCO_3 垢的阻垢性能曲线

由图 8 可以看出,在相同的 PASPSE 添加量下,产物阻垢率皆随着温度的升高而降低。阻垢率随温度升高而下降有两方面的原因:一是水温升高,水中成垢离子运动加快,碰撞增加,成垢机率升高;二是温度升高对阻垢剂分子的吸附作用产生一定的影响,温度升高,产物在垢物表面的吸附力减弱,吸附量减少,因而阻垢率下降。在 90°C 的高温环境下,投加 10 mg/L 的 PASPSE,阻垢率为 95.5%。说明在高温水系统中, PASPSE 对 CaCO_3 具有较好的阻垢性能。

2.3.2 恒温时间

不同恒温时间下测得的 PASPSE 对 CaCO_3 垢的阻垢效率如图 9 所示。可以看出,随着恒温时间的延长, PASPSE 对 CaCO_3 的阻垢率逐渐下降。这是因为产物吸附在垢样晶体的活性表面,只是在晶体表面产生了一个较长时间的诱导期,以达到阻止和延缓晶体生长的目的。当诱导期过后,溶液中微晶体又以之前空白状态下的速度开始生长。随着恒温时间的延长,阻垢率有所下降。从图 9 中可以看到,恒温时间至 24 h, PASPSE 阻垢率达到 55%。

图 9 不同恒温时间下 PASPSE 对 CaCO_3 垢的阻垢效率

2.3.3 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 摩尔比

实验考察了不同 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 摩尔比介质中 PASPSE 对 CaCO_3 垢阻垢效率的影响,其结果如图 10

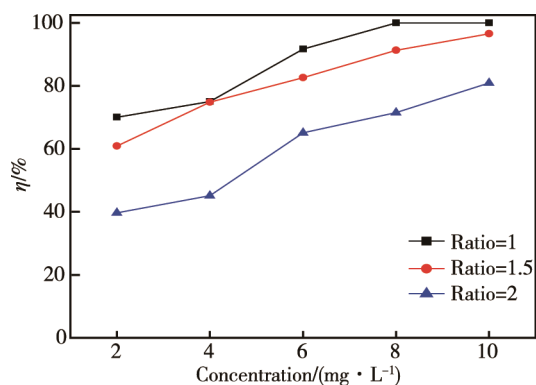


图10 不同 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 摩尔比下 PASPSE 阻 CaCO_3 垢的阻垢性能

所示。由图10可知,随着 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 摩尔比的增大, PASPSE 对 CaCO_3 垢的阻垢率均有所下降。当 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 摩尔比由1增至1.5时, PASPSE 的阻垢率下降不明显;当 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 摩尔比由1.5升至

2时,阻垢率急速下降。主要原因在于随着 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 摩尔比的增大,方解石晶体成核速度飞速增长,溶液中大量的成垢离子之间相互碰撞几率增大,晶体成核速度和晶体的生长亦随之加快。因此当 HCO_3^- 与 Ca^{2+} 摩尔比增加至2时,阻垢率严重下降。

2.3.4 PASPSE 对 CaCO_3 垢晶体形貌的影响

添加 PASPSE 前后 CaCO_3 晶体的微观形貌如图11所示。由图11可见,未添加阻垢剂时得到的 CaCO_3 为规则的六面体方解石晶体,并且相互之间易粘连成体积较大的垢。添加阻垢剂后,方解石变为无规则形态、分散性较方解石好的球霏石。PASPSE 接枝聚合物分子中有大量的羧基和羰基,可通过静电吸附作用吸附到 CaCO_3 晶体表面与 Ca^{2+} 螯合。抑制垢晶格正常的成长方向,使 CaCO_3 晶形发生了严重的扭曲变形,结果使得热力学上不稳定的球霏石在动力学上稳定存在。

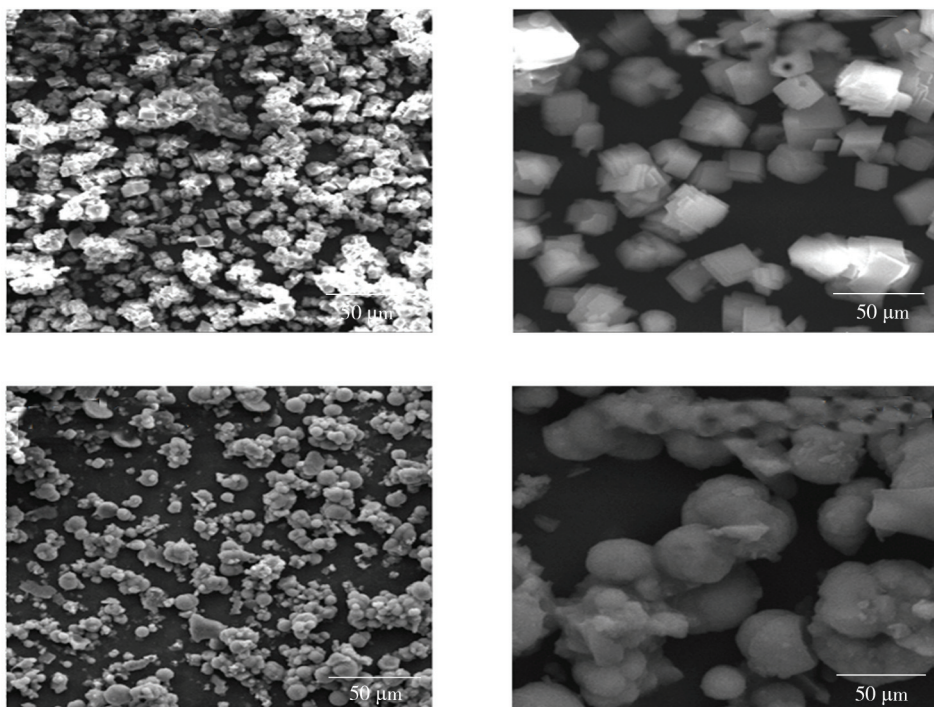


图11 CaCO_3 垢的扫描电镜图

3 结论

1) 以 PSI 为母体,接枝丝氨酸单体,合成具有最具阻垢性能的 PASPSE 接枝聚合物的最佳合成条件:聚合反应时间为18 h,聚合反应温度为55℃,原料配比 $n(\text{PSI}):n(\text{SE})=1:1$ 。

2) PASPSE 接枝聚合物对 CaCO_3 垢具有良好的螯合分散作用,其阻 CaCO_3 垢率随温度的升高、工作时间的延长、 $m_{\text{HCO}_3^-}$ 与 $m_{\text{Ca}^{2+}}$ 之比的增大而降低。在高温水系统中, PASPSE 对 CaCO_3 垢具有较好的阻

垢性能。

参考文献:

- [1] LIU Dan, DONG Wen-bo, LI Feng-ting, et al. Comparative Performance of Polyepoxysuccinic Acid and Polyaspartic Acid on Scaling Inhibition by Static and Rapid Controlled Precipitation Methods[J]. Desalination, 2012, 304: 1-10.
- [2] ANDREA N, STEPHAN J. K, MARTIN D. Impacts of

- Aqueous Carbonate Accumulation Rate, Magnesium and Polyaspartic Acid on Calcium Carbonate Formation (6 ~ 40 °C) [J]. *Chemical Geology*, 2013, 340: 105-120.
- [3] 余定华, 曹辉, 黄和. 聚天冬氨酸功能高分子材料研究进展[J]. *生物加工过程*, 2013, 11(2): 65-72.
- [4] 张冉. 聚天冬氨酸在农业中的应用初探[J]. *农技服务*, 2015(2): 86-86.
- [5] SHILPA S, AMITA D, AMITA M. Polyaspartic Acid Based Superabsorbent Polymers[J]. *European Polymer Journal*, 2014, 59: 363-376.
- [6] 胡志光, 王昕, 张玉玲, 等. 改性聚天冬氨酸研究最新进展[J]. *应用化工*, 2014, 43(2): 360-362.
- [7] ZHANG Ben, ZHOU Da-peng, LYU Xiao-gai, et al. Synthesis of Polyaspartic acid/3-amino-1H-1,2,4-triazole-5-carboxylic Acid Hydrate Graft Copolymer and Evaluation of its Corrosion Inhibition and Scale Inhibition Performance[J]. *Desalination*, 2013, 327: 32-38.
- [8] GAO Yu-hua, FAN Lin-hua, Ward L, et al. Synthesis of Polyaspartic Acid Derivative and Evaluation of Its Corrosion and Scale Inhibition Performance in Seawater Utilization[J]. *Desalination*, 2015, 365: 220-226.
- [9] 金华, 要建东, 袁润成, 等. 注水管网清防垢技术[J]. *油气田地地面工程*, 2013, 32(11): 24-25.
- [10] 聂宗利, 武玉民, 张君, 等. 阻垢剂的阻垢性能评价方法[J]. *应用化工*, 2011, 40(5): 875-879.