

# 双羟化聚天冬氨酸的阻垢性能\*

赵彦生\*\* 袁广薇 刘永梅 马兴吉 郭美娟 陈 凯

(太原理工大学化学化工学院, 太原, 030024)

**摘 要** 以二乙醇胺和聚琥珀酰亚胺为原料, 在水体系下, 合成了一种含双羟基的聚天冬氨酸衍生物 (DHPAP), 产物用红外光谱进行了结构表征. 研究了在不同水质条件下 DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢性能, 并与以乙醇胺改性的单羟基聚天冬氨酸衍生物 (HPAP) 和聚天冬氨酸 (PASP) 进行比较. 此外, 研究了水体系中  $[\text{Ca}^{2+}]$ 、 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 、温度和 pH 值对聚合物阻垢性能的影响. 结果表明, DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢性能优异, 在用量为  $16 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢率达到 92.18%, 而 HPAP 和 PASP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢率则分别为 67.09% 和 25.65%. DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的抑制作用明显优于 PASP 和 HPAP.

**关键词** 双羟化聚天冬氨酸, 合成, 阻垢性能.

聚天冬氨酸对碳酸钙, 硫酸钙和硫酸钡的阻垢性能优异<sup>[1]</sup>, 但其对磷酸钙的抑制作用不明显. 研究人员已经开展了对聚天冬氨酸的改性研究, 通过共聚、开环改性等方法在聚天冬氨酸主链上引入新的官能团, 如羟基、磺酸基和磷酰基等, 从而使聚天冬氨酸的综合性能得以提高<sup>[2]</sup>. 已报道了用乙醇胺改性聚天冬氨酸的前驱体——聚琥珀酰胺 (PSI)<sup>[3]</sup>, 若采用二乙醇胺为原料改性聚琥珀酰亚胺, 所得产物在保证分子链上羟基数目相等的情况下, 羧基的数目更多, 使得产物既具备较高的对磷酸钙的阻垢率, 又保持着对碳酸钙的优异的阻垢性能.

本文以二乙醇胺和 PSI 为原料, 合成了聚天冬氨酸衍生物——双羟化聚天冬氨酸 (DHPAP) 并研究了不同条件下 DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢性能.

## 1 实验部分

### 1.1 合成方法

将一定量的聚琥珀酰亚胺 (PSI) 和一定量的去离子水置于 250ml 的三口烧瓶中, 水浴条件下, 搅拌 10min, 形成悬浮液, 将一定量的二乙醇胺 (DEA) 在 5min 之内滴加到此悬浮液中, 于一定温度下, 反应一段时间后, 经碱性水解, 即可得到亮红色的双羟化聚天冬氨酸 (DHPAP). 采用文献 [3] 的方法同时制备了聚天冬氨酸 (PASP) 和单羟基聚天冬氨酸 (HPAP).

### 1.2 对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 阻垢性能评价<sup>[4]</sup>

取 10ml 浓度为  $6.25 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{CaCl}_2$  溶液置于 250ml 的容量瓶中, 加入一定量的阻垢剂, 再加入 10ml 浓度为  $0.125 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液, 用硼砂调节  $\text{pH} = 9.0$  配制成  $[\text{Ca}^{2+}]$  为  $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  (以  $\text{CaCO}_3$  计),  $[\text{PO}_4^{3-}]$  为  $5 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  的水样, 于  $80^\circ\text{C}$  水浴中恒温 10h 后取出, 冷却至室温, 取上层清液于容量瓶中, 加入钼酸铵和抗坏血酸, 用去离子水稀释至刻度, 用 721 型分光光度计测定溶液中  $[\text{PO}_4^{3-}]$  的含量, 计算阻垢率.

## 2 结果与讨论

### 2.1 结构表征

2008 年 12 月 08 日收稿.

\* 山西省科技攻关项目 (2006031104-03); 山西省自然科学基金资助项目 (20051021).

\*\* 通讯联系人, E-mail: tyys262@163.com

© 1994-2012 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

对产物和 PASP 进行了红外光谱表征, 结果如图 1 所示. 由图 1 可知, 在  $3406\text{cm}^{-1}$  处 a、b 均出现仲酰胺的 N—H 键的伸缩吸收峰,  $1601\text{cm}^{-1}$  处出现 C=O 键振动耦合的强吸收峰,  $1396\text{cm}^{-1}$  处为仲酰胺中 N—H 键的弯曲振动和 C—N 键的伸缩振动峰<sup>[5,6]</sup>, 这是聚天冬氨酸的典型的 FT-IR 谱图. 而与 a 相比, 产物的 FT-IR 谱图中除了具有与 a 相同的吸收峰外, 在  $1062\text{cm}^{-1}$  出现羟胺中 C—O 键的伸展振动吸收峰. 表明羟基已经加入到聚天冬氨酸分子链上, 产物为双羟化聚天冬氨酸 (DHPAP).

## 2.2 DHPAP, HPAP 与 PASP 用量对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 阻垢性能的影响

保持  $[\text{Ca}^{2+}]$  为  $250\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]$  为  $5\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH 值为 9,  $80^\circ\text{C}$  恒温 10h, 分别考察了三种聚合物在不同用量的条件下, 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  阻垢性能的影响, 结果如图 2 所示.

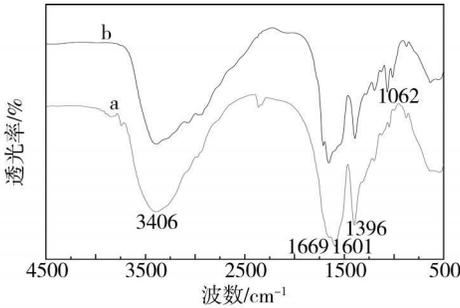


图 1 PASP (a) 和 DHPAP (b) 的红外光谱图

Fig 1 IR spectra of PASP (a) and DHPAP (b)

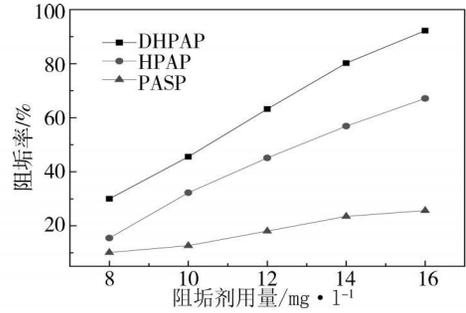


图 2 不同聚合物阻垢剂对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  阻垢性能的影响

Fig 2 Effects of DHPAP, HPAP and PASP on scale inhibition rate to  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

由图 2 可知, 随着用量的增加, 各阻垢剂对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢率明显增加. 其中以 DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢效果最好, 当用量为  $8\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  时, DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢率为 29.99%, 分别是 HPAP 和 PASP 的 1.9 倍和 2.9 倍. 当用量增加到  $16\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  时, DHPAP 的阻垢率高达 92.18%, 而此时 HPAP 和 PASP 的阻垢率分别为 67.09% 和 25.63%, DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  拥有非常明显的阻垢优势. 在分子链上的羧基数目相同时, DHPAP 所含羟基数目是 HPAP 的两倍, 而与羧基相比羟基具有更明显的抑制  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  形成的能力. 由此可见, 双羟基的引入可大幅度提高聚天冬氨酸对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢性能, 从而弥补了 PASP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的抑制效果不佳的缺陷<sup>[7]</sup>.

## 2.3 $[\text{Ca}^{2+}]$ 对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 阻垢性能的影响

保持其它条件不变, 改变  $[\text{Ca}^{2+}]$  研究了不同聚合物阻垢剂的阻垢性能与  $[\text{Ca}^{2+}]$  的关系, 结果如图 3 所示. 由图 3 可知, 在阻垢剂用量为  $12\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  的情况下, 随着钙离子的增加, 三种聚合物对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢性能都呈下降的趋势. 这是由于体系中  $[\text{Ca}^{2+}]$  增加, 使得  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体的生成速度加快, 从而阻垢率下降.

通过比较不同阻垢剂的阻垢性能, 可以看出 DHPAP 的阻垢性能明显好于 HPAP 和 PASP. 当  $[\text{Ca}^{2+}]$  为  $150\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  时, DHPAP、HPAP 和 PASP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢率分别为 95.46%、61.12% 和 50.99%; 随着  $[\text{Ca}^{2+}]$  的增加, 尽管阻垢率有所下降, 但在  $[\text{Ca}^{2+}]$  为  $350\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  时, DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢率仍比 HPAP 和 PASP 分别高出 26.4% 和 30.63%. 由此表明, 双羟基的引入提高了 DHPAP 对  $\text{Ca}^{2+}$  的容忍度, 使其综合性能大大提高.

## 2.4 $[\text{PO}_4^{3-}]$ 对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 阻垢性能的影响

其它条件不变, 改变  $[\text{PO}_4^{3-}]$  得到各聚合物阻垢性能, 结果如图 4 所示. 由图 4 可知, 当阻垢剂用量为  $12\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$  时, 三种聚合物的阻垢性能具有相似的变化趋势, 即随着  $[\text{PO}_4^{3-}]$  的增加, 阻垢率下降. 这主要是因为随着体系中  $[\text{PO}_4^{3-}]$  的增加, 使得  $\text{Ca}^{2+}$  与  $\text{PO}_4^{3-}$  相结合生成  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  晶体的趋势增大. 比较三种聚合物阻垢剂对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢效果可以明显看出, DHPAP 的阻垢性能最优, 这归因于聚天冬氨酸分子链上双羟基的引入能够极大地改善其对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢性能.

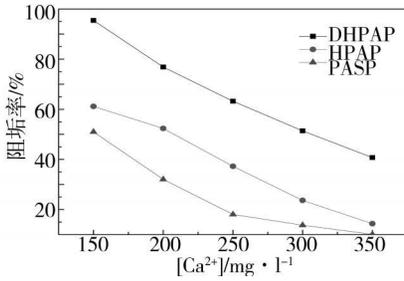


图 3  $[Ca^{2+}]$  对聚合物阻垢性能的影响

Fig 3 Effects of  $[Ca^{2+}]$  on scale inhibition rate of DHPAP, HPAP and PASP to  $C_{a_3}(PO_4)_2$

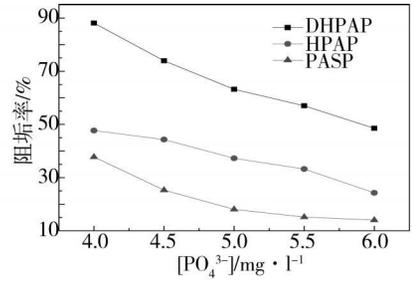


图 4  $[PO_4^{3-}]$  对聚合物阻垢性能的影响

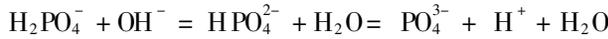
Fig 4 Effects of  $[PO_4^{3-}]$  on scale inhibition rate of DHPAP, HPAP and PASP to  $C_{a_3}(PO_4)_2$

## 2.5 温度对 $C_{a_3}(PO_4)_2$ 阻垢性能的影响

其它条件不变, 温度对聚合物阻垢性能的影响如图 5 所示. 由图 5 可知, 随着温度的升高, 三种聚合物阻垢剂具有相似的变化趋势. 比较三种聚合物阻垢剂对  $C_{a_3}(PO_4)_2$  的阻垢效果, 发现 DHPAP 具有较好的阻垢性能, 在 90℃ 时, DHPAP 对  $C_{a_3}(PO_4)_2$  的阻垢率分别为 HPAP 和 PASP 的 1.5 倍和 2.8 倍. 这说明 DHPAP 即使在较高的温度环境下, 仍具有较好的阻垢性能, 且优于 HPAP 和 PASP.

## 2.6 pH 值对 $C_{a_3}(PO_4)_2$ 阻垢性能的影响

保持其它条件不变, 改变 pH 值得到各聚合物对  $C_{a_3}(PO_4)_2$  的阻垢性能如图 6 所示. 由图 6 可知, 随着体系 pH 值的增加, 阻垢率逐渐降低. 这是由于水中  $H_2PO_4^-$ ,  $HPO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$  存在平衡:



随着体系 pH 值的增加,  $[OH^-]$  增加, 有利于  $[PO_4^{3-}]$  的形成, 从而加速了  $C_{a_3}(PO_4)_2$  结晶, 使聚合物的阻垢性能降低. 在 pH 值小于 9 时, DHPAP 对的阻垢率下降较缓慢, 在 pH 值为 9 时, 阻垢率仍可达 63.22%, 而此时 HPAP 和 PASP 的阻垢率仅为 37.26% 和 18.06%; 随着 pH 值进一步增加, 阻垢率均有下降, 在 pH 值为 11 时, DHPAP 的阻垢率分别是 HPAP 和 PASP 的 1.46 倍和 3.28 倍. 可见, DHPAP 对  $C_{a_3}(PO_4)_2$  的阻垢性能始终明显优于 HPAP, 更高于 PASP.

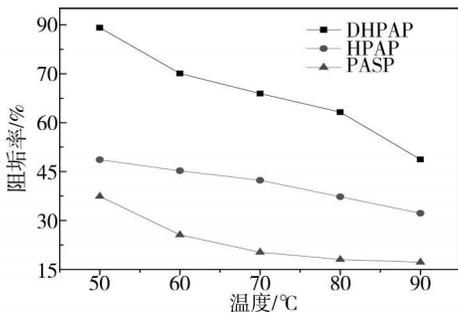


图 5 温度对聚合物阻垢性能的影响

Fig 5 Effects of temperature on scale inhibition rate of DHPAP, HPAP and PASP to  $C_{a_3}(PO_4)_2$

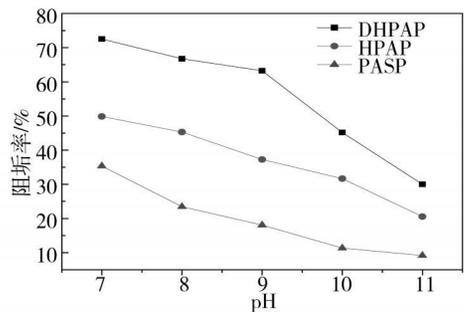


图 6 pH 值对聚合物阻垢性能的影响

Fig 6 Effects of pH on scale inhibition rate of DHPAP, HPAP and PASP to  $C_{a_3}(PO_4)_2$

## 2.7 DHPAP 与传统阻垢剂对 $C_{a_3}(PO_4)_2$ 阻垢性能的对比

为了对比 DHPAP 与传统阻垢剂对  $C_{a_3}(PO_4)_2$  的阻垢性能, 故参考文献 [8], 对比了 DHPAP 与聚丙烯酸 (PAA)、水解聚马来酸酐 (HPAM)、丙烯酸-丙烯酸羟丙酯共聚物 (T-225) 在不同的聚合物用量的情况下对  $C_{a_3}(PO_4)_2$  的阻垢效果, 结果如表 1 所示.

由表 1 可知, 随着用量的增加, 4 种阻垢剂对  $C_{a_3}(PO_4)_2$  的阻垢率都呈上升的趋势, 其中 DHPAP 的阻垢效果最好, 用量为  $18 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 对  $C_{a_3}(PO_4)_2$  的阻垢率已经达到 98.7%, 并在用量为  $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$  时, 其对  $C_{a_3}(PO_4)_2$  的阻垢率达到 100%. 由此可见, DHPAP 对  $C_{a_3}(PO_4)_2$  的阻垢性能明显好于传统阻垢剂——PAA、HPAM 和 T-225.

表 1 DHPAP, PAA, HPAM 和 T-225 在不同用量下对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢率 (%)Table 1 The scale inhibition rate of DHPAP, PAA, HPAM and T-225 to  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 

用量 $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$	5	10	15	18	20	25	30
PAA	8.9	17.2	20.1	20.7	20.5	30.2	30.5
HPAM	20.4	24.6	30.9	31.4	34.7	36.2	36.0
T-225	23.4	24.7	48.5	75.8	90.2	94.6	94.3
DHPAP	24.3	45.5	87.3	98.7	100.0	100.0	100.0

### 3 结论

在水体系下, 采用 PSI 和 DEA 为原料, 成功合成了含双羟基的聚天冬氨酸——双羟化聚天冬氨酸 (DHPAP). 与单羟基相比, 双羟基的引入确实能够大幅提高对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢性能. 在阻垢剂用量为  $16 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  时, DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢率高达 92.18%, 在不同水质条件下, 三种聚合物对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  阻垢率的测定表明,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]$ , 温度和 pH 值均对阻垢效果有一定的影响, 阻垢率随  $[\text{Ca}^{2+}]$  和  $[\text{PO}_4^{3-}]$  的增大而降低, 但总体来看, DHPAP 对  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  的阻垢效果一直明显优于 HPAP 和 PASP. 此外, 通过与传统阻垢剂的对比可知, DHPAP 的阻垢性能较好.

#### 参 考 文 献

- [1] 高玉华, 吴运娟, 刘振法. 聚天冬氨酸衍生物在水处理行业中的研究进展. 河北工业科技, 2008, 25 (3): 181-185
- [2] 于晓英, 黄君礼. 绿色水处理剂—改性聚天冬氨酸的制备及其缓蚀性能研究. 环境科学与管理, 2008, 33 (4): 113-116
- [3] 赵彦生, 宋鸿梅, 刘永梅等. 水体系下羟化聚天冬氨酸合成工艺的研究. 现代化工, 2008, 28 (6): 56-59
- [4] 中国石油化工总公司生产部发展部. 冷却水分析和实验方法. 北京: 中国石化出版社, 1990. 401-402
- [5] 赵瑶兴, 孙祥玉. 有机分子结构光谱鉴定. 北京: 科学出版社, 2000. 55-60
- [6] 孙波, 魏荣宝, 安钢等. 类蛋白质阻垢剂聚天冬氨酸的合成研究. 南开大学学报 (自然科学版), 2002, 35 (2): 90-96
- [7] 闫美芳, 刘振法, 高玉华等. 聚天冬氨酸衍生物的合成与阻垢性能的研究. 工业水处理, 2007, 27 (6): 58-60
- [8] 夏明珠, 王风云, 雷武等. 羧酸聚合物对磷酸钙的阻垢作用和机理. 化学学报, 2008, 66 (4): 476-480

## STUDY ON SCALE INHIBITION PERFORMANCE OF POLYASPARTIC ACID DERIVATIVES WITH DI-HYDROXYL GROUP ON $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

ZHAO Yan-sheng YUAN Guang-wei LIU Yong-mei MA Xing-ji GUO Mei-juan CHEN Kai

(College of Chemistry and Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

#### ABSTRACT

Polyaspartic acid derivatives with di-hydroxyl group (DHPAP) were synthesized with poly succinimide (PSI) and diethanolamine (DEA) in water medium and the structure of products was characterized by FT-IR. The scale inhibition performance of DHPAP was studied and compared with polyaspartic acid derivatives with mono-hydroxyl (HPAP) and polyaspartic acid (PASP) at the different water quality conditions. The effects of  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{PO}_4^{3-}]$ , temperature and pH of water system on the scale inhibition performance of polymers on  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  were studied. The result showed that DHPAP had excellent scale inhibition performance on  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ , as its dosage was  $16 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , the scale inhibition rate reached up to 92.18%, while the scale inhibition rate of HPAP and PASP were 67.09% and 25.65%, respectively, which indicated that DHPAP had a better scale inhibition performance on  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$  than HPAP and PASP.

**Keywords** polyaspartic acid derivatives, synthesis, scale inhibition performance.