

水体系下羟化聚天冬氨酸合成工艺的研究

赵彦生, 宋鸿梅, 刘永梅, 郭 疆

(太原理工大学化学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要:通过聚琥珀酰亚胺(PSI)与2-氨基乙醇(AE)在水体系下进行亲核加成反应,合成了一种含羟基的聚天冬氨酸衍生物—羟化聚天冬氨酸(HPAP)。用正交法研究了合成条件对磷酸钙阻垢效果的影响。得到最佳合成工艺条件为:反应温度 25℃, 反应时间 9 h, AE/PSI 摩尔比 0.4, 反应物质量分数 18%。HPAP 对磷酸钙垢的形成比聚天冬氨酸具有更好的抑制作用。

关键词:水体系;羟化聚天冬氨酸;合成;阻垢性能

中图分类号:TQ085

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2008)06-0056-02

Study on synthesis of poly(aspartic) acid derivatives with hydroxyl in water

ZHAO Yan-sheng, SONG Hong-mei, LIU Yong-mei, GUO Jiang

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

Abstract: Poly(aspartic) acid (PASP) derivatives with hydroxyl (HPAP) are synthesized by the nucleophilic addition reaction of polysuccinimide (PSI) with ethanolamine (AE) in water. The effects of reaction conditions on the scale inhibiting performance of $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ are studied by orthogonal experiments. The results show that the optimized conditions are as follows: 9 h of reaction time, 25℃ of reaction temperature, 0.4 of AE/PSI molecular ratio, 18% of reactants' mass fraction. The HPAP has higher scale-inhibiting capability than that of PASP for $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$.

Key words: water medium; poly(aspartic) acid derivatives with hydroxyl; synthesis; scale inhibiting performance

绿色水处理剂日益受到关注^[1],聚天冬氨酸(PASP)是一种带有羧酸侧链的聚氨基酸,能生物降解,PASP对碳酸钙垢和硫酸钙垢具有优异的阻垢性能^[2-4],但其阻磷酸钙垢的性能不足。为改善PASP的综合性能,曾有研究者在二甲基甲酰胺溶剂中,用聚琥珀酰亚胺(PSI)与2-氨基乙醇进行亲核加成反应制备聚天冬氨酸衍生物,但此法使用的溶剂有毒,而且后处理比较复杂^[5]。笔者在水体系下,用聚琥珀酰亚胺(PSI)与2-氨基乙醇进行亲核加成反应,合成了一种含羟基的聚天冬氨酸衍生物——羟化聚天冬氨酸(HPAP),并对其阻垢性能进行了研究。

1 实验部分

1.1 合成方法

实验所用2-氨基乙醇(AE)、氢氧化钠为分析纯,聚琥珀酰亚胺为自制。分光光度计,国产721型;红外光谱仪(IR),BIO-RAD FTS165型;核磁共振波谱仪(NMR),Bruker DRX300型。

PSI(采用薄层聚合^[6])置于三口烧瓶中,加入一定量的水,在恒定温度的水浴条件下搅拌10 min,形成悬浮液,将一定量的2-氨基乙醇在5 min内滴

加到悬浮液中,反应一定时间,经碱性水解得HPAP。见图1。

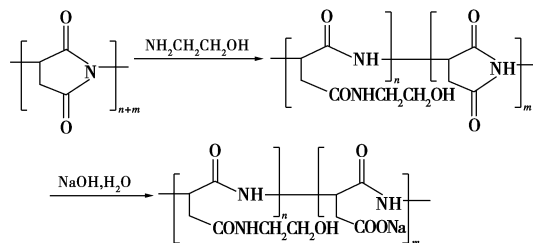


图1 HPAP的合成原理

1.2 阻垢性能

取蒸馏水配制成 Ca^{2+} 和 HCO_3^- (均以 CaCO_3 计) 质量浓度均为 250 mg/L 的实验用水,加入阻垢剂,置于 80℃ 恒温水浴中 10 h。取出冷却至室温,取上层清液用 EDTA 滴定剩余 Ca^{2+} 的浓度,同时做空白实验,计算对 CaCO_3 阻垢率。

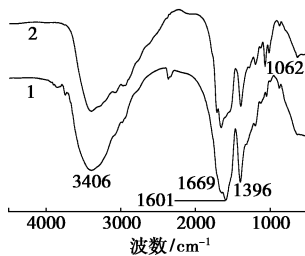
取蒸馏水,配制成 Ca^{2+} (以 CaCO_3 计) 质量浓度为 250 mg/L, PO_4^{3-} 质量浓度为 5 mg/L, pH = 9.0 (用硼酸钠调节) 的试验用水,加入阻垢剂,置于 80℃ 恒温水浴中 10 h。取出冷却至室温,取上层清液用 721 型分光光度计在 710 nm 下,用 1 cm 比色皿测定

溶液中 PO_4^{3-} 的含量,计算对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的阻垢率。

2 结果与讨论

2.1 HPAP 的结构表征

采用 KBr 压片法对产物和 PASP 进行了红外光谱表征,结果如图 2 所示。二者在 3406 cm^{-1} 均出现仲酰胺中的 N—H 键的伸缩吸收峰, 1601 cm^{-1} 左右出现 C=O 振动耦合的强吸收峰, 1396 cm^{-1} 左右为仲酰胺中 N—H 键的弯曲振动和 C—N 键的伸缩振动产生的特征吸收,但明显可以看出 HPAP 在 1062 cm^{-1} 出现羟胺中 C—O 键的伸展振动吸收,而 PASP 在 1062 cm^{-1} 处并未出现吸收峰,这说明羟基已经加入到聚天冬氨酸分子链上。



1—PASP;2—HPAP

图 2 PASP 和 HPAP 的红外光谱图

将产物进行核磁共振测定,如图 3 所示。2.7 处为主链上亚甲基的氢质子峰,3.2 是远离羟基的羟胺上亚甲基的氢质子峰,3.5 是靠近羟基的羟胺上亚甲基的氢质子峰,4.5 处为主链上次甲基的氢质子峰。由此表明所得产物即为目标产物 HPAP。

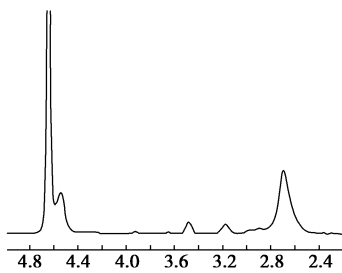


图 3 HPAP 的核磁共振图谱

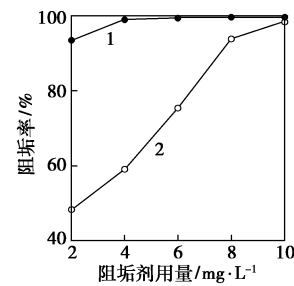
2.2 正交实验结果

影响 HPAP 阻磷酸钙垢性能的因素主要有:温度、时间、AE/PSI 摩尔比、反应物浓度,因此设计 4 因素 4 水平的正交实验表 $L_{16}(4^4)^{[7]}$ 。制备的 16 个样品在用量为 12 mg/L 时进行磷酸钙阻垢性能研究。最终结果显示,各因素对 HPAP 阻磷酸钙垢阻垢率的影响顺序是:物料配比最重要,反应时间其次,反应温度也有一定影响,反应物浓度则影响较小。最佳合成工艺条件为:反应温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间

9 h,AE/PSI 摩尔比 0.4,反应物浓度(质量分数)18%。

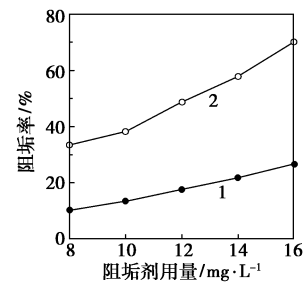
2.3 HPAP 的阻垢性能研究

以最佳条件下合成的 HPAP 和 PASP 对碳酸钙和磷酸钙阻垢性能在不同阻垢剂用量下进行比较,结果见图 4 和图 5。HPAP 在低剂量下阻 CaCO_3 垢率低于 PASP,提高药剂用量,则可达到与 PASP 相同的阻垢效果,表明羟基基团的引入虽然降低了对 CaCO_3 垢的阻垢性能,但通过提高用量仍可达到较好的阻垢性能。而对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的阻垢率 HPAP 则明显高于 PASP,表明羟基基团的引入明显提高了对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 垢的阻垢性能。



1—PASP;2—HPAP

图 4 阻垢剂用量对 CaCO_3 阻垢性能的影响



1—PASP;2—HPAP

图 5 阻垢剂用量对 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 阻垢性能的影响

3 结语

在水体系下合成了羟化聚天冬氨酸(HPAP),并通过 IR 和 $^1\text{H-NMR}$ 对产物进行了结构表征。最佳合成工艺条件:反应温度 $25\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 9 h,AE/PSI 摩尔比为 0.4,反应物质量分数 18%。HPAP 对磷酸钙垢的阻垢性能较 PASP 有显著提高,但羟基的引入在一定程度上降低了对碳酸钙垢的阻垢性能,通过提高阻垢剂用量可达到较好效果。

参考文献

- [1] 徐晓东.绿色水处理剂的研究及应用进展[J].石油化工腐蚀与防护,2001,18(3):47-49.

可制得 HPAE-3。

1.2.3 丁二酸酐改性超支化聚合物

用四氢呋喃作溶剂,端羟基超支化聚合物与丁二酸酐按 OH 与 COOH 的摩尔比 1:1 加入反应器中,于 60℃ 下反应 4 h,用测定酸值的办法检测反应进行的程度,至酸值下降约为原来的一半时停止反应,可得端羧基超支化聚合物 HPAE-1-SA。重复上述操作可制得 HPAE-2-SA、HPAE-3-SA。

1.2.4 大分子光引发剂的合成

在 250 mL 三颈瓶中加入 0.1 mol 上述 HPAE-SA,在该体系中加入 500 mg 对甲苯磺酸,分别加入 0.6 mol 的 HMPP 升温至 90℃,用环己烷作带水剂,保持 4 h,可制得大分子光引发剂 HPAE-1-SA-HMPP,重复上述操作可制得 HPAE-2-SA-HMPP、HPAE-3-SA-HMPP。

1.3 表征方法

使用美国 Nicolet 公司的 Avatar 360 红外光谱仪进行红外光谱(FT-IR)测试;核磁共振使用 INOVA-400 型核磁共振仪(NMR);紫外分光(UV)在 Specode 75 紫外分光光度计上进行;用日立 F-2500 荧光分析仪进行荧光分析;凝胶渗透色谱(GPC)使用 Series200pump 型(珀金-埃尔默公司)。

2 结果与讨论

2.1 合成原理

利用丙烯酸甲酯与二乙醇胺发生 Michael 加成反应,二级胺 N 原子上的 H 较活泼,与丙烯酸类单体 C=C 双键加成生成三级胺。FT-IR 表征在 1 600 ~ 1 700 cm^{-1} 间双键峰消失,在 3 500 ~ 3 070 cm^{-1} 未见—NH 键存在,说明二乙醇胺反应完全,在 1 619.43 cm^{-1} 仅有极弱峰,说明丙烯酸甲酯反应基本完全,得到的产物符合目标产物。利用三羟甲基丙烷上的羟基与单体上的酯基发生酯交换反应,从而得到超支化聚合物。1 150 ~ 1 060 cm^{-1} 中无吸收峰,证明无 C—O—C 键生成,即该聚合物没有形成

环状化合物。用丁二酸酐改性该超支化聚合物得到端羧基超支化聚合物,测其酸值下降至原值一半时,在 3 345.92 cm^{-1} 处的羟基峰明显减弱,说明端羟基与丁二酸酐反应较完全,同时在 1 615.13 cm^{-1} 处出现强的羧基峰。利用 HMPP 上的伯羟基与羧基酯化,从而在超支化分子上接枝小分子光引发剂 HMPP。在 1 615.13 cm^{-1} 处出现强的羧基峰明显减弱,说明超支化聚合物上的羧基与 HMPP 上的羟基发生了反应。测定其酸值,下降约为原值的一半,说明接枝上了小分子光引发剂。凝胶渗透色谱表明 HPAE-2 的 $M_z/M_w = 2.112$,HPAE-3 的 $M_z/M_w = 2.706$ 。合成路线如图 1。

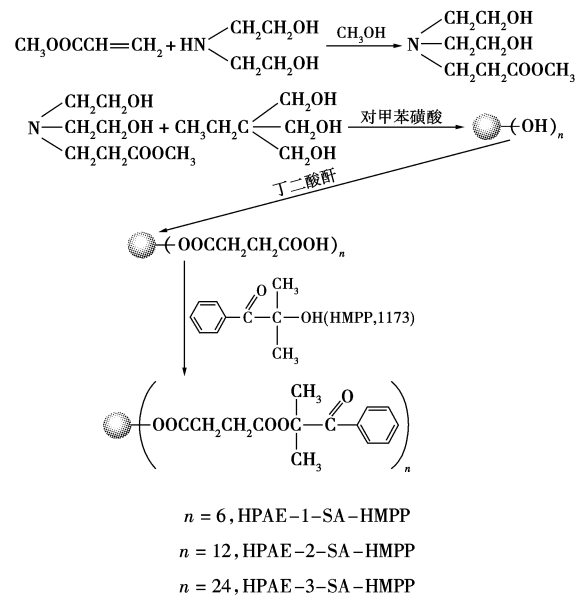


图 1 超支化光引发剂的合成路线

2.2 $^1\text{H-NMR}$ 分析

HPAE-1: a, $\delta(3\text{H}, 0.753 \sim 0.805)$:—CH₃; b, $\delta(6\text{H}, 1.190, 1.210)$:—CH₂; c, $\delta(6\text{H}, 2.403 \sim 2.538)$:—C—CH₂O—; d, $\delta(6\text{H}, 2.739 \sim 2.774)$:—OH; e, $\delta(6\text{H}, 3.245 \sim 3.255)$:—C—CH₂; f, $\delta(18\text{H}, 3.501 \sim 3.514)$:—N(CH₂)₃; g, $\delta(12\text{H}, 3.576 \sim 4.330)$:—CH₂OH。

(上接第 57 页)

- [2] Thombre Sunita M, Sarwade Bhimrao D. Synthesis and biodegradability of polyaspartic acid: A critical review[J]. Journal of Macromolecular Science-Pure and Applied Chemistry, 2005, 42(9): 1299 - 1315.
- [3] Amass W, Amass A, Tighe B. A review of biodegradable polymers: Uses, current developments in the synthesis and characterization of biodegradable polyesters, blends of biodegradable polymers and recent advances in biodegradation studies[J]. Polymer International, 1998, 47(2): 89 - 144.

- [4] 张玉玲, 黄君礼, 程志辉, 等. 改性聚天冬氨酸的热缩共聚合[J]. 现代化工, 2006, 26(3): 43 - 45.
- [5] 高利军, 郭宁, 牟庆平, 等. 聚天冬氨酸衍生物的合成及性能研究[J]. 石油化工, 2003, 32(9): 792 - 795.
- [6] 阎丰文, 赵彦生, 刘永梅, 等. 薄层法制备聚天冬氨酸及其阻垢性能研究[J]. 化学与生物工程, 2006, 23(2): 36 - 38.
- [7] 赵选民, 徐伟, 师义民, 等. 数理统计[M]. 北京: 科学出版社, 1998: 197 - 215. ■