

改性聚天冬氨酸的热缩共聚合成

张玉玲, 黄君礼, 程志辉, 于晓英, 杨士林

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:以天冬氨酸(Asp)、谷氨酸(Glu)为原料,热缩共聚得到改性聚天冬氨酸(即 Asp/Glu 共聚物, PAG)。考察了反应条件对共聚物产率和重均分子质量的影响,并研究了重均分子质量与其阻垢性能的关系。结果表明:以 Na_2SO_4 为催化剂,聚合温度为 180°C , $n(\text{Glu}):n(\text{Asp} + \text{Glu}) = 0.1$, $n(\text{催化剂}):n(\text{Asp} + \text{Glu}) = 0.030$,反应 100 min,共聚物的产率达到 96.2%,相对分子质量约为 2 200,对硫酸钙的阻垢效果最佳;在同样的反应温度、原料配比和催化剂用量的条件下,反应 120 min,所得产物的相对分子质量约为 3 000,产率达 99.4%,对碳酸钙具有最佳阻垢效果。

关键词:天冬氨酸;谷氨酸;共聚;阻垢

中图分类号:TQ31

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2006)03-0043-03

Thermal polycondensation synthesis of modified polyaspartic acid

ZHANG Yu-ling, HUANG Jun-li, CHENG Zhi-hui, YU Xiao-ying, YANG Shi-lin

(School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150090, China)

Abstract: Modified polyaspartic acid (copolymer between aspartic acid and glutamic acid, PAG) was synthesized with aspartic acid and glutamic acid as raw materials. The influence of reaction conditions on the product conversion rate and the weight average molecular weight was investigated. And the relationship between the weight average molecular weight of the copolymer and its scale inhibiting was analyzed. The results showed that the yield and weight average molecular weight of the copolymer were 96.8% and 2200 respectively when the reacting substance reacted at 180°C for 100min with Na_2SO_4 as the catalyst, and with 0.1 of $n(\text{Glu}):n(\text{Asp} + \text{Glu})$ and 0.035 of $n(\text{catalyst}):n(\text{Asp} + \text{Glu})$. The copolymer made under the above conditions had good inhibiting on CaSO_4 . Under the same conditions of reaction temperature, $n(\text{Glu}):n(\text{Asp} + \text{Glu})$ and $n(\text{catalyst}):n(\text{Asp} + \text{Glu})$ the yield and weight average molecular weight of the copolymer is respectively 99.4% and 3 000 after 120 min of reaction. And the copolymer had optimal inhibiting on CaCO_3 .

Key words: aspartic acid; glutamic acid; copolymerization; scale inhibiting

聚天冬氨酸(PASP)是一种新型水处理剂,具有优良的阻垢缓蚀性能,对 CaSO_4 、 BaSO_4 ^[1]、 CaCO_3 、 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ^[2]等结垢有着良好的抑制作用;对油田回注水中无氧条件下的二氧化碳腐蚀也具有较好的抑制作用^[3]。但有些研究^[4-5]表明在阻垢性能方面,聚天冬氨酸与目前广泛使用的含磷阻垢剂尚存在一定差距,因此其改性研究正在逐步展开^[6-7]。聚天冬氨酸的改性途径有多种,其中以 2 种或 2 种以上的单体进行共聚是获得改性聚天冬氨酸的有效途径之一,酒石酸、己二酸^[8-9]、柠檬酸和琥珀酸^[10]与天冬氨酸共聚的研究已有报道,与聚天冬氨酸相比,这些共聚物的阻垢性能没有明显提高,工艺中所需反应温度高,产物的转化率低。笔者以谷氨酸为共聚单体,与天冬氨酸进行固相热缩聚合,制得了天冬氨酸/谷氨酸共聚物,该工艺与天冬氨酸单体聚合工

艺^[1-2]相比,不仅降低了反应温度,缩短反应时间,而且没有产物与溶剂的分离过程,减少了环境污染。

1 实验部分

1.1 材料与设备

L-天冬氨酸(L-Asp),纯度 $\geq 99.29\%$,北京市键力制药厂;谷氨酸(Glu),纯度 $> 99.8\%$,无锡晶海氨基酸有限公司;聚天冬氨酸,40%质量分数的溶液,常茂生物化学工程股份有限公司;凝胶色谱仪为 Serirs200,美国 Perkin Elmer 公司。

1.2 共聚物(PAG)的制备及性能评测

将一定量的 L-天冬氨酸和谷氨酸按比例混合,加入催化剂 Na_2SO_4 ,搅拌均匀后在一定温度下加热反应一段时间,得到的产物即聚琥珀酰亚胺的衍生物(PSID);然后滴加适量的 NaOH 溶液,使之在

收稿日期:2005-11-09;修回日期:2005-12-22

基金项目:哈尔滨市科技攻关项目(2003AA4CS123)

作者简介:张玉玲(1977-),女,博士生;黄君礼(1938-),男,大学,教授,博士生导师,主要从事水处理药剂的开发与应用研究,通讯联系人,0451-86282106, junli_hit@126.com。

碱性条件下完全水解,得到黄褐色溶液;之后用盐酸调 pH 至酸性,过滤,向滤液中加入无水乙醇,形成棕黄色沉淀,沉淀物经真空过滤并在 70℃ 真空干燥得到粉末产物,即为天冬氨酸/谷氨酸的共聚物 (PAG)。

准确称取一定量共聚后的产物置于烧杯中,加入二甲基甲酰胺,搅拌使 PSID 充分溶解,然后静沉 6 h,去除上清液,烘干沉淀物即为未反应的天冬氨酸或谷氨酸,准确称量。计算 PSID 的产率 $\psi = (m_0 - m_1) / m_0 \times 100\%$ 。式中 m_0 为称取试样的质量 (g), m_1 为沉淀物的质量 (g)。

PAG 分子质量利用凝胶渗透色谱法 (GPC) 测定,以聚乙二醇为标准品 (相对分子质量分别为 400、600、2 000、6 000、10 000);流动相为 0.1 mol/L Na_2SO_4 溶液, pH = 7.0。

按照 SY/T 5673—93 油田用防垢剂性能评定方法测定,以阻垢率表示阻垢剂的阻垢性能。

2 结果与讨论

2.1 天冬氨酸/谷氨酸共聚反应历程

天冬氨酸与谷氨酸共聚反应历程如图 1 所示。由图 1 可以看出,天冬氨酸与谷氨酸首先缩合共聚得到 PSID,然后 PSID 水解得到 PAG。这说明 PAG 产率的高低直接取决于 PSID 的产率。因此应着重考察反应条件对 PSID 的产率的影响。

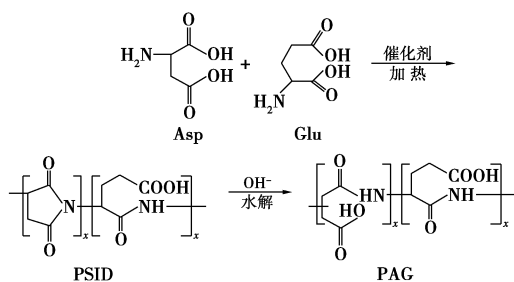


图 1 Asp/Glu 热缩共聚反应历程

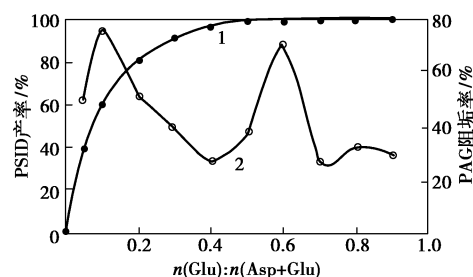
2.2 反应条件对 PSID 产率和 PAG 分子质量的影响

2.2.1 Glu/(Asp + Glu) 化学计量数的影响

一定量的天冬氨酸与谷氨酸混合物在 170℃ 反应 2 h,当 $n(\text{Glu}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 在 0 ~ 0.9 范围内变化时,PSID 产率的变化和 PAG 对硫酸钙阻垢效果的影响如图 2 所示。

由图 2 可以看出,当 $n(\text{Glu}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 在 0 ~ 0.5 范围内变化时,谷氨酸所占比例的上升显著提高了 PSID 的产率;超过 0.5,产率不再有变化。天

冬氨酸单体在 170℃ 加热 2 h 后几乎没有新物质生成,而谷氨酸的加入不仅使其在该温度下发生反应,且产率可接近 100%,这说明谷氨酸的加入降低了聚合反应所要求的温度,谷氨酸聚合反应的活化能较天冬氨酸低。由图 2 还可看出,当 $n(\text{Glu}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 为 0.1 和 0.6 时,共聚物均具有良好的阻垢性能,实验中发现谷氨酸含量增多,产物的黏度会增大,因此选择 $n(\text{Glu}) : n(\text{Asp} + \text{Glu}) = 0.1$ 作为最佳原料配比。

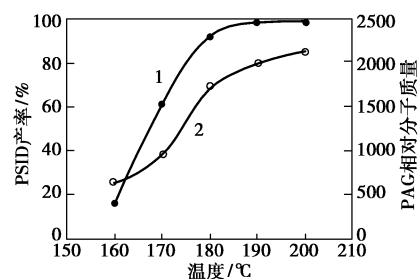


1—PSID 的产率;2—PAG 的阻垢率

图 2 化学计量数对 PSID 产率的影响

2.2.2 温度的影响

当 $n(\text{Glu}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 为 0.1,聚合反应 2 h 时,反应温度的变化对 PSID 产率和 PAG 分子质量的影响见图 3。



1—产率;2—分子质量

图 3 聚合温度对产率和分子质量的影响

由图 3 可看出,PSID 的产率和 PAG 的分子质量均随反应温度的升高而迅速上升。温度低于 180℃ 时,聚合速度较慢,PSID 产率较低,反应不彻底。温度达到 180℃ 时,PSID 产率达到 92.2%,此时继续升高温度对产率影响不大,但依然可以增大分子质量,这说明该聚合反应属于逐步聚合,在 180℃ 反应了 2 h 后,氨基酸单体的绝大部分转化为聚合物,继续升高温度,有利于聚合物中低聚体间的进一步聚合,从而能够进一步提高共聚物的重均分子质量。但过高的温度容易使氨基酸的炭化而变质,若要得到大分子质量的共聚物,必须优化其他工艺参数而不是继续升高温度。鉴于以上分析,天冬氨酸与谷氨酸

共聚反应温度确定为 180℃。

2.2.3 反应时间的影响

$n(\text{Glu}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 为 0.1, 聚合温度为 180℃ 时, 反应时间对 PSID 产率和 PAG 分子质量的影响如图 4。PSID 的产率和 PAG 的分子质量都随反应时间的延长而提高。高温聚合初期, 体系中反应物的浓度较大, 易于聚合反应的进行, PSID 的产率随着聚合时间的延长而提高较快; 120 min 后, PAG 的分子质量依然随反应时间的延长而有较大提高, 但产率的变化已经不明显。如果继续延长反应时间会导致生产效率降低, 反应容器的体积增大。故此反应时间选择为 100 min, 之后通过向反应体系中投加催化剂, 在保证高产率的前提下进一步提高分子质量。

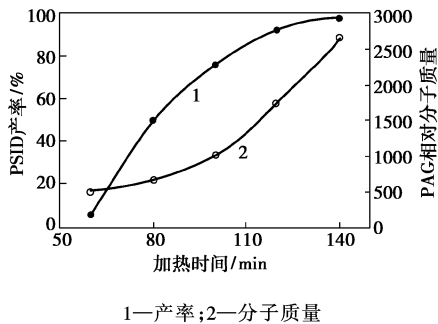


图 4 反应时间对产率和分子质量的影响

2.2.4 催化剂用量的影响

在 $n(\text{Glu}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 为 0.1、反应温度为 180℃、聚合时间为 100 min 的条件下, 选择 Na_2SO_4 作为催化剂, 考察了 $n(\text{催化剂}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 对 PSID 产率和 PAG 分子质量的影响, 结果如图 5 所示。

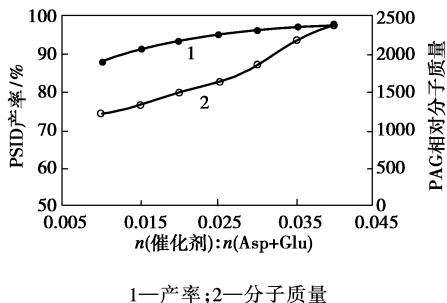


图 5 催化剂用量对产率和分子质量的影响

催化剂的加入加快了反应速度, PSID 的产率更高; PAG 的分子质量亦有明显提高。当 $n(\text{催化剂}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 超过 0.030 后, PSID 产率的提高已经不明显, 但 PAG 的分子质量依然有较大程度的提高。这说明催化剂不仅对氨基酸单体间的聚合具有良好

的催化作用, 而且对氨基酸低聚体的聚合也具有一定的催化作用。当 $n(\text{催化剂}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 为 0.030 时, PSID 产率为 96.2%, 此时 PAG 的相对分子质量约为 2 200; 反应时间延长至 120 min, PSID 产率达到 99.7%, 此时 PAG 的相对分子质量约为 3 000。

2.3 分子质量对阻垢效果的影响

由于 $n(\text{Glu}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 已确定为 0.1, 其他工艺参数的变化不仅影响产物的产率, 而且对产物的分子质量也有着显著影响。产物的分子质量不同, 其性能不同, 天冬氨酸/谷氨酸共聚物作为阻垢剂, 它对不同类型的结垢具有良好抑制作用的最佳分子质量范围也会不同。选择了不同分子质量的 PAG, 考察其质量浓度为 10.0 mg/L 时对 CaCO_3 结垢的抑制作用和质量浓度为 0.8 mg/L 时对 CaSO_4 的阻垢效果, 结果如图 6 所示。由图 6 看出, PAG 的重均相对分子质量为 3 000 左右时, 对 CaCO_3 具有最佳的阻垢效果, 而且 PAG 的相对分子质量在 2 600 ~ 4 000 时, 都具有较好的阻垢效果; PAG 的重均相对分子质量为 2 200 左右时, 对 CaSO_4 结垢的抑制作用最佳, 而且在 1 800 ~ 2 500 对 CaSO_4 均具有良好的阻垢效果。

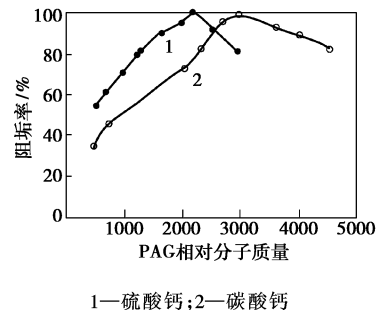


图 6 PAG 分子质量对 CaCO_3 、 CaSO_4 阻垢效果的影响

3 结论

天冬氨酸与谷氨酸通过固相热缩聚合得到了 Asp/Glu 共聚物, 当 $n(\text{Glu}) : n(\text{Asp} + \text{Glu})$ 为 0.1, 反应温度为 180℃, $n(\text{催化剂}) : n(\text{Glu} + \text{Asp})$ 为 0.03, 聚合时间为 100 min, 此时 PSID 的产率为 96.8%, PAG 的相对分子质量约为 2 200, 对 CaSO_4 具有最佳阻垢效果; 同样的原料配比、反应温度和催化剂用量的条件下, 聚合时间为 120 min, PSID 的产率和 PAG 的相对分子质量分别为 99.4% 和 3 000, 且对 CaCO_3 具有最佳阻垢效果。与天冬氨酸单体聚合工艺相比, 该工艺不仅反应温度相对较低、产品收率高、

(下转第 49 页)

线1的峰的强度与谱线2的峰强度相比要弱很多。因此与Mn对催化剂的影响相比,Zr的加入更有利于催化剂中CuO和ZnO的分散,使铜锌组分间的协同作用能得到发挥。此结论与实验结果相吻合。

3 结语

采用酸-碱交替沉淀法制备铜基甲醇合成催化剂,当Al和Zr含量固定,随着Cu/Zn摩尔比的增加,催化剂活性升高,当Cu/Zn摩尔比为1时,活性最高;当铜含量继续增加时,活性下降,而在Cu/Zn摩尔比为2时,活性又有所升高。Cu/Zn摩尔比为1的催化剂中的CuO和ZnO的相互分散程度最好,铜锌组分基本上以无定形状态的铜锌固溶体形式存在,少部分组分呈微晶态。在所研究范围内,助剂Zr的加入能较明显地提高催化剂的活性和耐热性。Mn的加入对催化剂耐热性的提高有一定作用,但催化剂的活初性却有所下降。La和Ce对提高催化剂的活性作用不大。

参考文献

- [1] Chinen G C, Denny P J, Jennings J R, *et al.* Synthesis of methanol: part I. Catalysts and kinetics[J]. *Applied Catalysis*, 1988, 36: 1 - 65.
- [2] Kiler K. Methanol synthesis[J]. *Advances in Catalysis*, 1982, 31: 243 - 313.
- [3] 国海光, 韩文锋, 沈菊李, 等. 铜基甲醇合成催化剂失活研究进展[J]. *工业催化*, 2003, 11(3): 39 - 42.
- [4] 岑亚青, 刘化章. 酸-碱交替沉淀法制备铜基甲醇合成催化剂的研究[C]//化工/生物化工科学技术与可持续发展: 第二届全国

化学工程与生物化工年会论文集. 北京: 北京化工大学学报, 2005: 195.

- [5] Chen H Y, Lau S P, Chen L, *et al.* Synergism between Cu and Zn sites in Cu/Zn catalysts for methanol synthesis[J]. *Applied Surface Science*, 1999, 152(3/4): 193 - 199.
- [6] Burch R, Chappell R J. Support and additive effects in the synthesis of methanol over copper catalysts[J]. *Applied Catalysis*, 1988, 45(1): 131 - 150.
- [7] Choi Y, Futagami K, Fujitani T, *et al.* The role of ZnO in Cu/ZnO methanol synthesis catalysts-morphology effect or active site model? [J]. *Applied Catalysis*, 2001, 208(1/2): 163 - 167.
- [8] 宁文生, 郑遗凡, 郭为, 等. Cu: Zn 比对 CuO-ZnO-Al₂O₃ 催化剂结构的影响[J]. *宁夏大学学报: 自然科学版*, 2001, 22(2): 137 - 138.
- [9] 胡云行, 万惠霖, 蔡启瑞. AHTD 法铜基催化剂中氧化铝的作用[J]. *高等学校化学学报*, 1993, 14(1): 106 - 108.
- [10] Figueiredo R T, Martinez-Arias A, López G M, *et al.* Spectroscopic evidence of Cu-Al interactions in Cu-Zn-Al mixed oxide catalysts used in CO hydrogenation[J]. *Journal of Catalysis*, 1998, 178(1): 146 - 152.
- [11] Lin R C, Yang Y Q, Yuan Z, *et al.* Promoting effect of ZrO₂ to catalytic performance of copper-based catalyst for methanol synthesis[J]. *Journal of Natural Gas Chemistry*, 2001, 10(4): 308 - 309.
- [12] Jung K D, Bell A T. Role of hydrogen spillover in methanol synthesis over Cu/ZrO₂[J]. *Journal of Catalysis*, 2000, 193(2): 207 - 223.
- [13] 郭宪吉, 张利秋, 鲍改玲, 等. 含锰铜基甲醇催化剂的性能及其结构研究[J]. *工业催化*, 1999, 6: 22 - 26.
- [14] Chen H Y, Lin J, Tan K L, *et al.* Comparative studies of manganese-doped copper-based catalysts: the promoter effect of Mn on methanol synthesis[J]. *Applied Surface Science*, 1998, 126(3 - 4): 323 - 331. ■

(上接第45页)

污染少,而且所得产物具有良好的阻垢性能,这说明天冬氨酸与谷氨酸共聚是聚天冬氨酸改性的有效途径。

参考文献

- [1] Donlar Corp(Harvey, IL). Polyspartic acid as a calcium sulfate and a barium sulfate inhibitor: US, 5116513[P]. 1992 - 05 - 26.
- [2] Donlar Corp(Harvey, IL). Polyspartic acid as a calcium carbonate and a calcium phosphate inhibitor: US, 5152902[P]. 1992 - 10 - 06.
- [3] Donlar Corp(Bedford Park, IL). Inhibition of carbon dioxide corrosion of metals: US, 5607623[P]. 1997 - 03 - 04.
- [4] 雷武, 徐瑾, 夏明珠, 等. 聚天冬氨酸的合成[J]. *应用化学*, 2003, 20(4): 397 - 399.

- [5] 潘明, 王亚权, 刘腾飞, 等. 聚天冬氨酸与含磷阻垢剂复配产品的阻垢性能[J]. *工业水处理*, 2003, 23(6): 21 - 22.
- [6] Nakato T, Oda K, Yoshitake M, *et al.* Synthesis and characterization of poly(aspartic acid) and its derivatives as biodegradable material[J]. *JMS-Pure Appl Chem*, 1999, A36(7/8): 949 - 961.
- [7] Nalco Chemical Co (Naperville, IL). Biodegradable modified polyaspartic polymers for corrosion and scale control: US, 6022401[P]. 2000 - 02 - 08.
- [8] Donlar Corp (Bedford Park, IL). Production of succinimide copolymers in cyclic carbonate solvent: US, 6197897[P]. 2001 - 12 - 21.
- [9] Donlar Corp (Bedford Park, IL). Production of polysuccinimide and derivatives thereof in a sulfur-containing solvent: US, 6005069[P]. 1999 - 12 - 21.
- [10] Bayer AG (DE). Copolymers of polyaspartic acid and polycarboxylic acid and polyamines: US, 6001956[P]. 1999 - 12 - 14. ■