文章编号:1000-4092(2024)02-335-08

马来酸酐与烯丙基磺酸钠共聚物的聚合过程及阻垢性能*

梁骏逸[1],邹金成[2],李 林[2],张 熙[2],梁 兵[2]

(1. 四川大学匹兹堡学院,四川 成都 610207;2. 高分子材料工程国家重点实验室(四川大学),四川大学高分子研究所,四川 成都 610065)

摘要:为了分析马来酸酐(MA)与烯丙基磺酸钠(SAS)聚合过程的影响因素,在配方和工艺基本不变的情况下,设计了两种变量:中和度和引发剂加量。通过改变其中一个变量,合成了一系列MA/SAS共聚物,采用核磁共振波谱仪和凝胶渗透色谱仪对产物进行了表征。结果表明,MA与SAS共聚活性良好,中和度不超过100%时(相对于MA的物质的量分数),少量引发剂加量(2.4 g过硫酸钠)下就有较高的单体转化率,但仍有6%~8%的单体未聚合。剩余单体的种类和数量与中和度以及引发剂加量息息相关。MA在水溶液中部分水解成了马来酸,尽管马来酸数量较少,但其聚合活性相对较差,导致共聚物的分子量呈双峰分布。添加碱可以中和马来酸,当中和度不超过100%时,马来酸主要变为具有较好聚合活性的马来酸单钠盐,间接促进了MA类单体的聚合;当中和度为200%时,马来酸主要变为马来酸二钠盐,其聚合活性相对较差,严重阻碍了聚合;未中和以及中和度为100%时,需7.0~7.2 g引发剂才能将单体全部转化,而在适当的中和度(约20%)下,用少量引发剂(4.0~4.2 g)就可以获得聚合较完全的共聚物,节约了大约40%的引发剂用量。用较佳条件下合成的MA/SAS共聚物对碳酸钙、磷酸钙和硫酸钙的静态阻垢性能进行了研究,共聚物表现出良好的阻磷酸钙垢和阻硫酸钙垢、较好的阻碳酸钙垢性能,对应的最大阻垢率分别为94.38%、100.00%、59.03%。

关键词:马来酸酐;烯丙基磺酸钠;中和度;无机盐垢;阻垢率

文献标识码:A **DOI**:10.19346/j.cnki.1000-4092.2024.02.021

中图分类号:TE358+.5 **开放科学(资源服务)标识码(OSID)**:

0 前言

解决各种类型水中不溶性无机盐结垢的问题一直是人们关注的焦点。防止结垢的方法较多,如使用反渗透装置、软化水的化学品、防腐蚀抑制剂,甚至物理方法[1-4]。自20世纪70年代以来,由于具有较强的络合和分散性能,聚合物开始被用作阻垢剂[5-7]。随着环境保护意识的提高,人们越来越关注不含磷和氮的阻垢剂[8]。马来酸酐与烯丙基磺酸钠(MA/SAS)的共聚物作为一种无磷无氮的阻垢剂,对环境友好,已在各种行业中使用多年:锅炉水、冷却水、海水、微咸水、油田水、煤处理水和工业处理厂水中的水垢处理,如碳酸盐、磷酸盐、硫酸盐等[9]。然而,截至目前,只有少数几篇专利[9-11]和文献[12-15]涉及到其合成方法和阻垢性能,且大多基于马来酸与SAS的共聚,并主要以宏观阻垢性能与配方的关系作为研究重点,其聚合过程本身例如剩余单体组成和数量、产物分子量大小及分布,以及影响上述结果的因素等方面的研究却少有文献报道。研究MA与SAS聚合过程的影响因素将对类似聚合物的

* **收稿日期**:2024-01-06;**修回日期**:2024-02-23;**录用日期**:2024-03-06。

作者简介:梁骏逸(2002—),男,四川大学匹兹堡学院材料科学与工程专业学士(2021—),研究方向为材料合成、改性和表征,E-mail:476041449@qq.com。梁兵(1967—),男,副教授,本文通讯联系人,从事水溶性聚合物的合成,通讯地址:610065 四川省成都市武侯区一环路南一段24号四川大学高分子研究所,E-mail:billl85@sina.com。

研究和开发以及工业生产具有指导意义。

MA和SAS倾向于共聚，聚合单体经典的物质的量比为1∶1。因此，本研究考察二者物质的量比为1∶1时在水中的聚合过程，以及在不同引发剂加量和不同中和度下的聚合；用凝胶渗透色谱仪和核磁共振波谱仪对MA/SAS聚合产物进行了表征，研究了影响聚合的因素，获得了较佳的聚合工艺，并研究了该工艺条件下制备的共聚物对碳酸钙、磷酸钙和硫酸钙的阻垢性能；最后用扫描电镜和X射线衍射仪对碳酸钙垢进行了表征。

1 实验部分

1.1 材料与仪器

马来酸酐（MA），分析纯，99%；烯丙基磺酸钠（SAS），90%（使用前重结晶）；过硫酸钠，分析纯，99%；氢氧化钠，分析纯，98%；（二水）乙二胺四乙酸二钠（EDTA），优级纯，99%；碳酸氢钠，优级纯，99.8%；无水氯化钙，96%；磷酸二氢钾，分析纯，99.5%；无水硫酸钠，分析纯，99%；（五水）四硼酸钠，分析纯，99.5%；硝酸钠，分析纯，99%；以上试剂均来自上海阿拉丁生化科技有限公司。聚乙二醇标准品（PEG），Sigma-Aldrich公司。

DF-101S型集热式恒温加热磁力搅拌器，巩义市予华仪器有限公司；S212型恒速搅拌器，上海申顺生物科技有限公司；BT101L型蠕动泵，保定雷弗流体科技有限公司；PC超纯水机，成都品成科技有限公司；AV III HD 400 MHz核磁共振波谱仪，德国Bruker公司；LC-20A型凝胶渗透色谱仪，日本Shimadzu公司；TSK-GEL SW系列凝胶水性色谱柱：3000SWxl+5000SWxl，日本Tosoh公司；Apreo S HiVac型场发射扫描电子显微镜（SEM），美国Thermo Fisher Scientific公司；Ultima IV型X射线衍射仪（XRD），日本Rigaku公司；ZDJ-5型自动（电位）滴定仪，上海精密科学仪器有限公司；UV-1750型紫外-可见分光光度计，日本Shimadzu公司。

1.2 实验方法

（1）MA/SAS共聚物的合成

基本配方为20 g MA和30 g SAS，不同引发剂（过硫酸钠）用量和不同中和度，通过调节去离子水用量保持50%的单体、引发剂和助剂的总质量分数。一个经典的配方和聚合工艺如下。在恒温加热磁力搅拌器（水浴锅）中安装一个500 mL的四口瓶，配有恒速搅拌器、恒压滴液漏斗、回流冷凝器和氮气保护装置。向四口瓶中加入20 g MA、30 g SAS和40 mL去离子水，升温使其溶解。如果单体在溶解后需要中和，则滴加相应的碱性溶液。按MA的物质的量分数计算氢氧化钠用量并配成碱液。例如中和度为20%：称取1.63 g氢氧化钠于5 g去离子水中溶解，使用恒压滴液漏斗滴加，滴加时间约10 min，调整其他项目的用水量以满足单体、引发剂和助剂的总质量分数为50%。升温至95 ℃，使用蠕动泵滴加引发剂溶液（2.4 g过硫酸钠溶于12.4 mL去离子水中），滴加时间1 h。引发剂滴完后继续保温反应2 h。反应结束后，将聚合物溶液倒出并密封于干净的试剂瓶中备用。制备MA/SAS共聚物的化学反应方程式见图1。

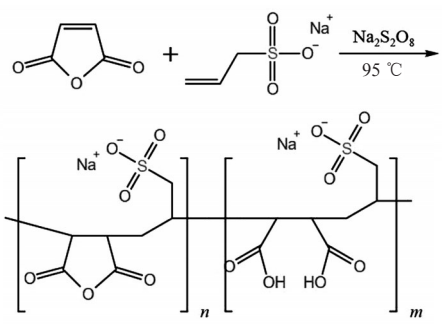


图1 制备MA/SAS共聚物的化学反应方程式

Fig.1 Chemical reaction equation for preparing MA/SAS co-polymers

（2）表征方法

^{13}CNMR测试。将一定量的样品用去离子水稀释至30%，加入约10%体积比的D_2O，混合均匀，再装入核磁管中送测，1024次扫描。

凝胶渗透色谱（GPC）测试。标准品为PEG，柱温30 ℃，洗脱液浓度为0.1 mol/L硝酸钠，流速1.0 mL/min，样品体积20 μL。获得聚合物、未聚合单体的质量分数，聚合物的数均分子量、重均分子量及分子量分布系数。

碳酸钙阻垢性能测试。参考国家标准GB/T 16632—2019《水处理剂阻垢性能的测定 碳酸钙沉积法》，评价碳酸钙的阻垢性能。Ca^{2+}质量浓度为600 mg/L、HCO_3^-质量浓度为1200 mg/L，均以$CaCO_3$计，70 ℃下恒温24 h。使用EDTA标准溶液滴定Ca^{2+}浓度。收集沉淀物，并用去离子水冲洗多遍，自

然晾干，使用场发射扫描电子显微镜观察水垢形态；使用X射线衍射仪分析样本的晶体结构，衍射角（2θ）为5°～80°。

磷酸钙阻垢性能测试。参考国家标准GB/T 22626—2008《水处理剂阻垢性能的测定 磷酸钙沉积法》，评价磷酸钙的阻垢性能。Ca^{2+}的质量浓度为250 mg/L（以$CaCO_3$计）、PO_4^{3-}的质量浓度为5 mg/L，用硼砂缓冲液（四硼酸钠溶液）将溶液pH值调到9.0，70 ℃下恒温24 h。使用紫外-可见分光光度计测定吸光度。

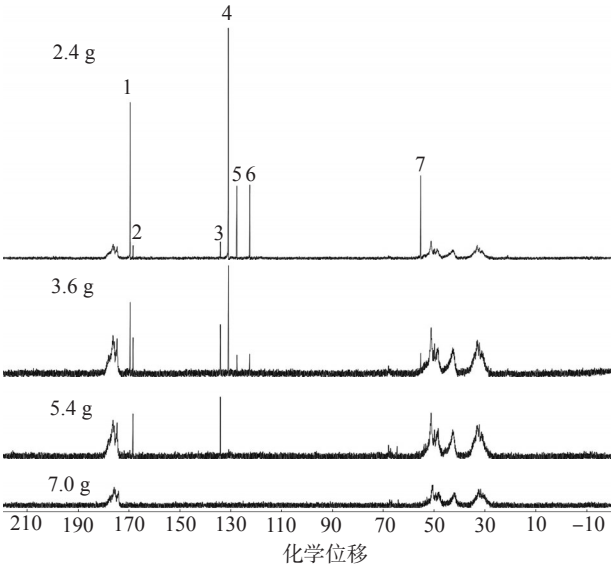
硫酸钙阻垢性能测试。参考石油天然气行业标准SY/T 5673—2020《油田用防垢剂通用技术条件》，评价硫酸钙的阻垢性能。Ca^{2+}质量浓度为6800 mg/L、SO_4^{2-}质量浓度为7100 mg/L，80 ℃下恒温10 h。使用EDTA标准溶液滴定Ca^{2+}浓度。

2　结果与讨论

2.1　聚合研究

2.1.1　未中和

MA/SAS共聚物在未中和时不同引发剂加量下的^{13}CNMR谱图见图2。峰1和峰4表示未聚合的MA，峰2和峰3表示未聚合的马来酸（源于MA的水解），峰5—7表示未聚合的SAS。在引发剂加量



1—MA的羰基；2—马来酸的羰基；3—马来酸的双键；4—MA的双键；5、6—SAS的双键；7—SAS的亚甲基。

图2　未中和时不同引发剂加量下MA/SAS共聚物的^{13}CNMR谱图

Fig.2　^{13}CNMR of MA/SAS copolymers at different initiator dosages without neutralization

（2.4 g）较小时，溶液中含有3种类型的未聚合单体，可以看出马来酸的数量相对较小。随着引发剂用量的增加，MA和SAS迅速消失。当引发剂用量达到5.4 g时，溶液中只剩下未聚合单体马来酸，表明马来酸的聚合活性相对较差。这可能与其空间位阻较大有关，阻碍了自由基的靠近。

图2中相应样品的GPC谱图见图3，分子量和分子量分布见表1。Ⅰ、Ⅱ峰代表MA/SAS共聚物，Ⅲ峰代表未聚合剩余单体。当引发剂用量为2.4 g时，单体转化率约93%，表明MA和SAS具有良好的共聚活性，但仍有约7%的未聚合单体。随着未聚合单体数量的减少，对引发剂的需求逐渐增加，当只剩下马来酸时，对引发剂的需求变得更加明显，需7 g引发剂才能聚合完全。MA/SAS共聚物分子量呈双峰分布，这与MA和马来酸之间聚合活性的显著差异有关。当增长中的大分子自由基遇见马来酸时，聚合速率下降，导致该大分子链分子量降低，宏观上造成聚合物分子量呈双峰分布。双峰间的质量比约为4，表明可能约有20%的MA水解成了马来酸。

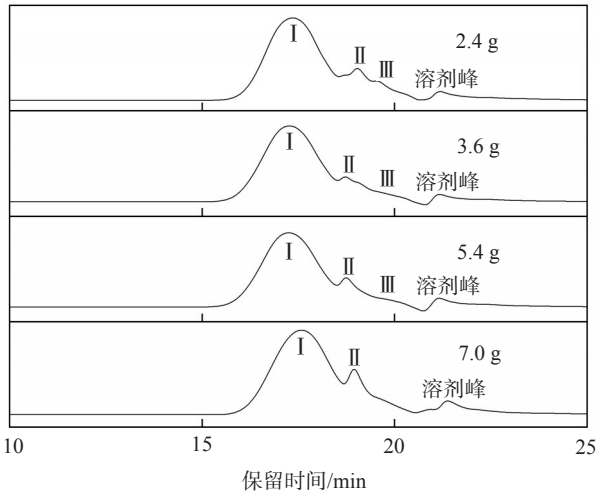


图3　未中和时不同引发剂加量下MA/SAS共聚物的GPC谱图

Fig. 3　GPC chromatogram of MA/SAS copolymers at different initiator dosages without neutralization

2.1.2　中和度20%～200%

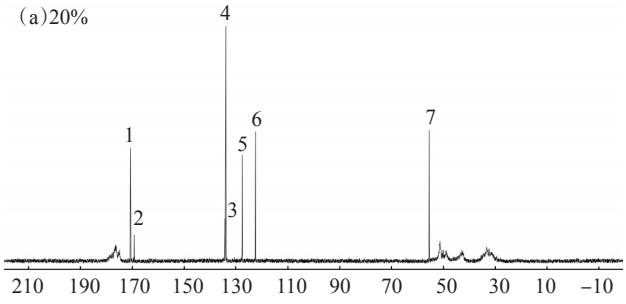
当引发剂加量为2.4 g时，具有不同中和度的MA/SAS共聚物的^{13}CNMR谱图见图4。随着中和度的增加，溶液中MA、马来酸或马来酸盐的含量逐渐降低。在中和100%时，MA类组分几乎消失，体

表 1 未中和时不同引发剂加量下 MA/SAS 共聚物的 GPC 测试结果

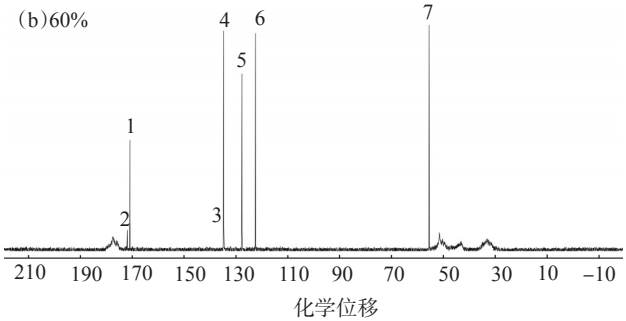
Table 1 GPC data of MA/SAS copolymers at different initiator dosages without neutralization

引发剂加量/g	峰	面积占比/%	数均分子量($\overline{M}_n$)	重均分子量($\overline{M}_w$)	分布系数($\overline{M}_w$/$\overline{M}_n$)
2.4	Ⅰ	79.611	6706	8207	1.22
	Ⅱ	13.513	1793	1893	1.05
	Ⅲ	6.876			
3.6	Ⅰ	81.646	7053	8792	1.24
	Ⅱ	12.004	1919	2028	1.05
	Ⅲ	6.350			
5.4	Ⅰ	80.505	7138	8943	1.25
	Ⅱ	13.818	1883	2017	1.07
	Ⅲ	5.677			
7.0	Ⅰ	81.046	5829	7236	1.24
	Ⅱ	18.954	1310	1560	1.19

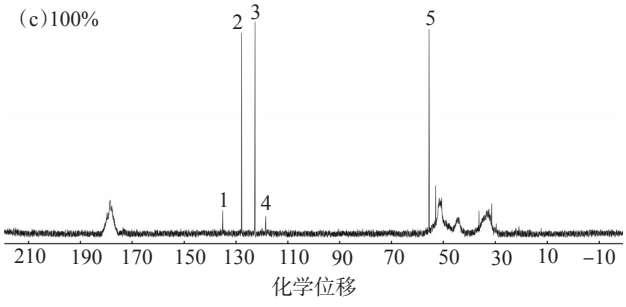
系中只剩下未聚合的SAS单体(还有少量由SAS水解产生的烯丙醇);当200%中和时,情况发生了逆转,留下了大量的MA、马来酸或马来酸盐,以及小部分SAS。未中和时系统中剩余的MA类单体约为SAS的2倍,中和20%时几乎等于SAS,中和60%时约为SAS的一半,中和100%时MA类单体几乎完全聚合,中和200%时约为SAS的9倍。加碱中和了马来酸,马来酸变为马来酸单钠盐和二钠盐。当中和度不超过100%时,马来酸主要为马来酸单钠盐。实验结果表明,随着中和度的增加,体系中剩余的MA类单体含量持续下降,在中和100%时达到最低,表明马来酸单钠盐具有良好的共聚活性,间接促进了MA类单体的聚合。GPC测试结果也表明,共聚物的高分子量部分的比例略有增加。马来酸单钠盐一边为羧基一边为羧酸根,二者间易形成氢键。当两个单钠盐相遇时易通过氢键联在一起,从而表现出较好的聚合活性(中和100%时完全聚合的共聚物易从溶液中结晶出来,也可看作单钠盐具有较好聚合活性的一个旁证)。当中和200%时,大部分马来酸转化为马来酸二钠盐。马来酸二钠盐具有与马来酸相同的对称结构,其聚合活性与马来酸相似,除空间位阻外,电荷排斥也比较明显,阻碍了自由基的靠近,表现出相对较差的聚合活性。GPC测试结果表明,未聚合单体占比约为16%。进一步证实,当中和200%时,马来酸主要以马来酸二钠盐的形式存在,阻碍了聚合。如果需要完全聚合,预计会消耗大量的引发剂。因此,采用200%中和度的聚合工艺是不可取的。



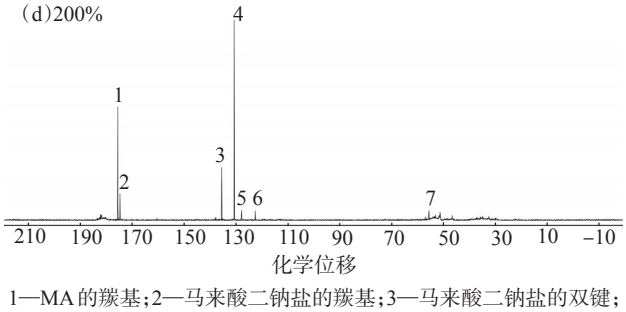
1—MA的羰基;2—马来酸的羰基;3—马来酸的双键;4—MA的双键;5、6—SAS的双键;7—SAS的亚甲基键。



1—MA的羰基;2—马来酸的羰基;3—马来酸的双键;4—MA的双键;5、6—SAS的双键;7—SAS的亚甲基键。



1、4—烯丙醇的双键;2、3—SAS的双键;5—SAS的亚甲基键。



1—MA的羰基;2—马来酸二钠盐的羰基;3—马来酸二钠盐的双键;4—MA的双键;5、6—SAS的双键;7—SAS的亚甲基键。

图4 2.4 g引发剂加量下中和20%～200%时MA/SAS共聚物的^{13}CNMR谱图

Fig.4 ^{13}CNMR of MA/SAS copolymers at 2.4 g initiator dosage and 20%—200% neutralization

2.1.3　合成条件优选

残留单体量的控制对聚合物的环保应用至关重要。根据核磁和GPC数据（谱图类似，略），当中和度不超过100%时，MA和SAS的共聚活性良好，并且在引发剂加量（2.4 g）较少时具有较高的单体转化率，但仍有6%～8%的单体未聚合。由于中和条件的不同，这些剩余的未聚合单体完全聚合所需的引发剂量变化很大：未中和时，剩余的单体为马来酸，而在中和100%时剩余单体为SAS，为实现完全聚合，需要2倍甚至3倍量（7.0～7.2 g）的引发剂；相反，当中和20%时，剩余MA类单体与SAS的量大致相等，少量（4.0～4.2 g）引发剂足以进行完全聚合，节约了约40%的引发剂。因此，20%中和度的聚合工艺较佳。

GPC测试结果表明，MA/SAS共聚物（20%中和度，完全聚合）表现出双峰分子量分布，具有约6000道尔顿和2000道尔顿的数均分子量，两者的质量比为4～5，分子量分布系数约为1.2，分子量分布较窄且较集中。

2.2　MA/SAS共聚物的阻垢性能

中和20%时完全聚合的MA/SAS共聚物抑制不同钙盐垢的效果见图5。由图5（a）可见，在4～20 mg/L的剂量范围内，MA/SAS共聚物对$CaCO_3$的阻垢率随着阻垢剂浓度的增加而线性增加，在20 mg/L下达到59.03%，此后阻垢率基本保持不变，表现出阈值效应。一般羧基含量决定聚合物的阻碳酸钙垢性能，羧基越多，阻碳酸钙垢性能越好。MA/SAS共聚物中羧基含量只占一半，其阻碳酸钙垢性能属于中等偏上。由图5（b）可见，当MA/SAS共聚物加量从10 mg/L增至16 mg/L时，对磷酸钙的阻垢率大幅提高，从26.49%提高到86.51%。随后，随着剂量的进一步增加，阻垢率增幅放缓，60 mg/L时的阻垢率达94.38%。当剂量大于或等于20 mg/L时，阻垢率可保持在90%以上，表明MA/SAS共聚物在碱性条件下表现出良好的抑制磷酸钙垢的能力。对磷酸钙垢的阻垢机理主要以分散作用为主，磺酸基和醚基都有类似的分散作用[16]。MA/SAS共聚物中含有磺酸基，具备良好的阻磷酸钙垢的能力。由图5（c）可见，MA/SAS共聚物加量为8.31 mg/L时，对硫酸钙垢的阻垢率已达到100%；当剂量达到10.39 mg/L时，阻垢率仍保持在100%，表明MA/SAS共聚物具有相当优异的抗硫酸钙垢的能力。聚合物的螯合、凝聚、分散和晶格畸变作用是影响阻硫酸钙垢性能的主要因素[17]。MA/SAS共聚物中含有具备螯合作用的羧基、具备分散作用的磺酸基，以及由其引起的晶格畸变作用等，导致了该聚合物具有较强的阻硫酸钙垢的能力。

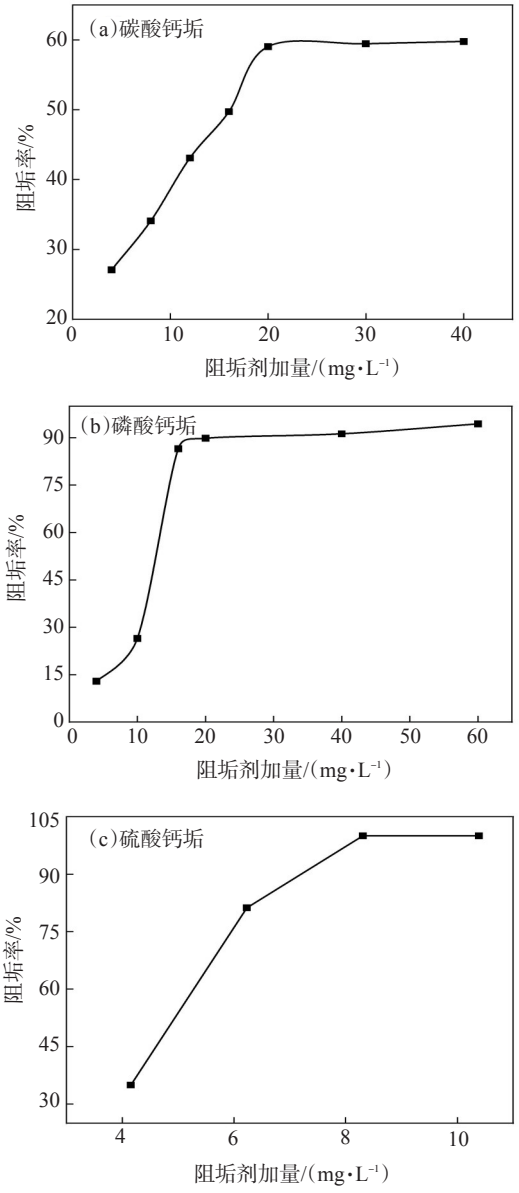


图5　MA/SAS共聚物加量对不同钙盐垢阻垢性能的影响

Fig.5　Effect of MA/SAS copolymer dosage on scale inhibition to different calcium salt

2.3　MA/SAS共聚物对碳酸钙晶体形貌的影响

无阻垢剂的空白组在70 ℃下恒温24 h产生的碳酸钙沉淀的SEM图像见图6（a）。方解石的晶体结构为菱形[18]，而文石的晶体呈尖锥形[19]。空白组

产生的沉淀主要由方解石组成，含有少量文石。在70 ℃下添加40 mg/L阻垢剂恒温24 h产生的碳酸钙沉淀的SEM图像见图6(b)。与没有阻垢剂相比，菱形和锥形结构几乎消失，晶粒更小且不规则，部分沉淀物为球霰石[20]。松散多孔的沉积物不易黏附在其他材料的表面，很容易被冲走[21]，而添加MA/SAS共聚物后形成的水垢(如球霰石)符合这些条件[22]，不易黏附，易被冲走。

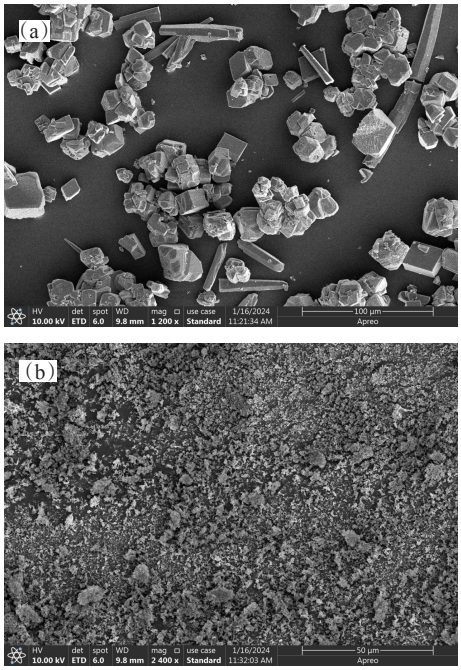


图6 添加40 mg/L MA/SAS共聚物前(a)后(b)产生碳酸钙垢的SEM图像

Fig.6 SEM images of calcium carbonate scale before (a) and after (b) addition of 40 mg/L MA/SAS copolymer

2.4 MA/SAS共聚物对碳酸钙垢晶体结构的影响

空白组在70 ℃下恒温24 h产生的沉淀物的XRD图谱见图7(a)。23.2°、29.5°、36.1°、39.5°、43.3°、47.6°、48.6°和57.5°的双倍入射角2θ附近的衍射峰分别对应于(012)、(104)、(110)、(113)、(202)、(018)、(116)和(122)的衍射平面，属于典型方解石晶体的特征谱线。在26.3°和27.3°的2θ角附近的较小衍射峰对应于文石相碳酸钙晶体的(111)和(021)衍射平面。在相同条件下添加40 mg/L MA/SAS产生的沉积物的XRD图像见图7(b)。在25.0°、27.2°、32.9°、43.9°和50.2°附近的2θ处的衍射峰分别对应于球霰石的(110)、(112)、(114)、(300)和(118)晶面。方解石的特征峰在图中缺失，表明形成的碳酸钙晶体主要为球霰石。晶型从稳定态向不稳定态的转变使水垢柔软易去除。这些变化可能是由共聚物中羧基和磺酸基对钙离子的螯合、增溶和分散引起的，这些作用改变了碳酸钙晶体的晶格形貌，抑制了晶格生长。

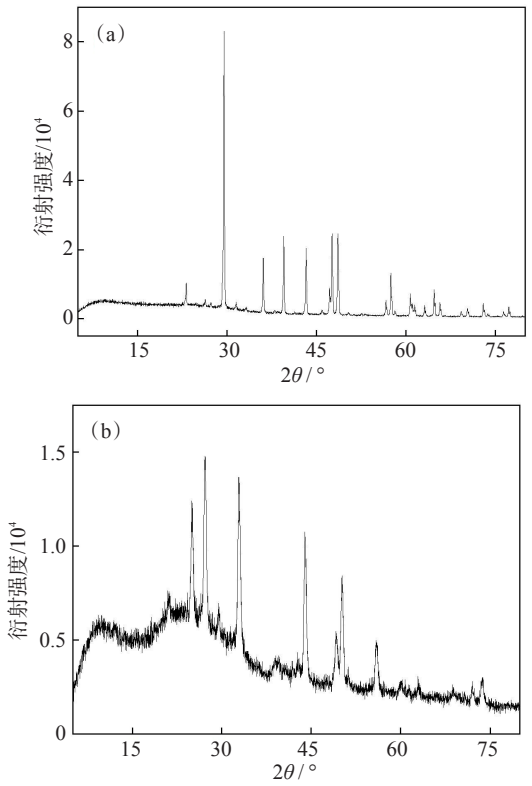


图7 添加40 mg/L MA/SAS共聚物前(a)后(b)产生碳酸钙垢的XRD图谱

Fig.7 XRD patterns of calcium carbonate scale before (a) and after (b) addition of 40 mg/L MA/SAS copolymer

3 结论

马来酸酐(MA)与烯丙基磺酸钠(SAS)在水溶液中的聚合过程涉及MA的部分水解，水解产物马来酸的聚合活性相对较差，直接导致共聚物的分子量呈双峰分布。碱的加入可以中和马来酸，生成聚合活性大不相同的马来酸单钠盐和二钠盐。未中和与过度中和都需要大量的引发剂来实现完全聚合，适当的中和度(约20%)可以节省大量引发剂，并达到相同的聚合效果。具有20%中和度且聚合完全的MA/SAS共聚物具有良好的阻磷酸钙垢和阻硫酸钙垢、较好的阻碳酸钙垢的性能。

参考文献：

[1] CAN H K, ÜNER G. Water-soluble anhydride containing alternating copolymers as scale inhibitors [J]. Desalination, 2015, 355: 225-232.

[2] 程杰成. 三元复合驱结垢防治关键技术进展[J]. 石油钻采工艺, 2022, 44(5): 540-545.
CHENG J C. Progress in key technologies of scaling prevention and treatment in ASP flooding [J]. Oil Drilling & Production Technology, 2022, 44(5): 540-545.

[3] 李海涛, 李然, 刘涛, 等. 阻垢剂对硫酸钡结晶动力学参数影响研究[J]. 西南石油大学学报(自然科学版), 2022, 44(5): 175-184.
LI H T, LI R, LIU T, et al. The study of effect of inhibitors on $BaSO_4$ crystallization kinetic parameters [J]. Journal of Southwest Petroleum University (Science & Technology Edition), 2022, 44(5): 175-184.

[4] 郝少军, 施晓雯, 安小絮, 等. 裂缝性高温基岩气井硫酸钙溶垢研究及现场应用[J]. 钻井液与完井液, 2022, 39(6): 787-792.
HAO S J, SHI X W, AN X X, et al. Study and field application of calcium sulfate scaling in fractured high temperature bedrock gas wells [J]. Drilling Fluid & Completion Fluid, 2022, 39(6): 787-792.

[5] REDDY M V, NANCOLLAS G H. Calcite crystal growth inhibition by phosphonates [J]. Desalination, 1973, 12(1): 61-73.

[6] 凌革, 李张洁, 李宁博, 等. 油田开发用绿色阻垢剂的研究进展[J]. 油田化学, 2022, 39(3): 564-570.
LING G, LI Z J, LI N B, et al. Research progress of green scale inhibitor in oilfield development [J]. Oilfield Chemistry, 2022, 39(3): 564-570.

[7] 张积楷, 江力, 黄文艳, 等. 超支化聚醚阻垢剂的制备及性能[J]. 高分子材料科学与工程, 2022, 38(10): 40-45.
ZHANG J K, JIANG L, HUANG W Y, et al. Synthesis of hyperbranched polyether-based scale inhibitors and their scale inhibition performance [J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2022, 38(10): 40-45.

[8] LIU G, ZHOU Y, HUANG J, et al. Carboxylate-terminated double-hydrophilic block copolymer as an effective and environmentally friendly inhibitor for carbonate and sulfate scales in cooling water systems [J]. Water, Air, & Soil Pollution, 2012, 223(7): 3601-3609.

[9] GRIFFIN R. Methods and compositions comprising anti-scalants: US 0295026[P]. 2023-09-21.

[10] CHEN S T, VAUGHAN C W. Method for controlling scale deposition in aqueous systems using allyl sulfonate/maleic anhydride polymers: US 5000856[P]. 1991-03-19.

[11] GREY R. Process for preparing alternating copolymers of olefinically unsaturated sulfonate salts and unsaturated dicarboxylic acid anhydrides: US 5210163[P]. 1993-05-11.

[12] 刘展, 闫美芳, 李娜, 等. 马来酸衍生物水处理剂的合成及阻垢机理研究[J]. 应用化工, 2023, 52(11): 3057-3059.
LIU Z, YAN M F, LI N, et al. Synthesis and research of a phosphorus-free and nitrogen-free environmental protection agent [J]. Applied Chemical Industry, 2023, 52(11): 3057-3059.

[13] 王忠辉, 刘庆旺. MA/SAS水溶性聚合物阻垢剂的合成与评价[J]. 精细石油化工进展, 2005, 6(10): 19-22.
WANG Z H, LIU Q W. Synthesis and evaluation of water soluble MA/SAS polymer scale inhibitor [J]. Advances in Fine Petrochemicals, 2005, 6(10): 19-22.

[14] 李国希, 喻献国, 胡金丰, 等. 一种适用于磷系和弱碱性水处理系统的聚合物阻垢剂[J]. 湖南大学学报(自然科学版), 2003, 30(3): 27-30.
LI G X, YU X G, HU J F, et al. Polymeric scale inhibitor suitable for phosphate-containing or weakly alkline circulating water system [J]. Journal of Hunan University (Natural Science), 2003, 30(3): 27-30.

[15] 姚克俊, 秦增金, 叶传耀. 水溶性聚合物的研究：马来酸-烯丙基磺酸钠共聚物的合成与性能[J]. 山东大学学报(自然科学版), 1991, 26(1): 93-99.
YAO K J, QIN Z J, YE C Y. Studies on water-soluble polymers: Synthesis and properties of maleic acid-sodium allylsulfonate copolymer [J]. Journal of Shandong University (Natural Science), 1991, 26(1): 93-99.

[16] 孙绪兵, 罗玉梅, 梁兵. 聚醚型阻垢剂对磷酸钙垢阻垢性能的研究[J]. 工业水处理, 2008, 28(4): 16-18.
SUN X B, LUO Y M, LIANG B. Researches of the effect of polyether-typed scale inhibitors on the performance of calcium phosphate [J]. Industrial Water Treatment, 2008, 28(4): 16-18.

[17] 唐帅. 硫酸钙结晶机理及化学阻垢研究[D]. 南京：东南大学, 2021: 58.
TANG S. Investigation on the crystallization mechanism and chemical scale inhibition of calcium sulfate [D]. Nanjing: Southeast University, 2021: 58.

[18] DUFRESNE W J B, RUFLEDT C J, MARSHALL C P. Raman spectroscopy of the eight natural carbonate minerals of calcite structure [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2018, 49(12): 1999-2007.

[19] ŠEVČÍK R, MÁCOVÁ P, PÉREZ-ESTÉBANEZ M. Crystallization of aragonite from vaterite precursor during various refluxing times [J]. Advanced Materials Research, 2015, 1119: 466-470.

[20] NEHRKE G, CAPPELLEN P V. Framboidal vaterite aggregates and their transformation into calcite: A morphological study [J]. Journal of Crystal Growth, 2006, 287(2): 528-530.

[21] SHEN Z, LI J, XU K, et al. The effect of synthesized hydrolyzed polymaleic anhydride (HPMA) on the crystal of calcium carbonate [J]. Desalination, 2012, 284: 238-244.

[22] CHEN T, NEVILLE A, SORBIE K, et al. In-situ monitoring the inhibiting effect of polyphosphinocarboxylic acid on $CaCO_3$ scale formation by synchrotron X-ray diffraction [J]. Chemical Engineering Science, 2009, 64(5): 912-918.

Polymerization Process and Scale Inhibition Performance of Maleic Anhydride and Sodium Allyl Sulfonate Copolymer

LIANG Junyi[1], ZOU Jincheng[2], LI Lin[2], ZHANG Xi[2], LIANG Bing[2]

(*1. Sichuan University-Pittsburgh Institute, Chengdu, Sichuan 610207, P R of China; 2. State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute, Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065, P R of China*)

Abstract: In order to analyze the polymerization process of maleic anhydride (MA) and sodium allyl sulfonate (SAS), two variables were designed, such as neutralization degree and initiator dosage, while the formula and process remained basically unchanged. A series of MA/SAS samples were synthesized by changing one of the variables, and then were characterized by nuclear magnetic resonance spectrometer and gel permeation chromatograph. The results showed that the copolymerization activity of MA and SAS was good. When the neutralization degree did not exceed 100% (relative to the mole percentage of MA), a small amount of initiator (2.4 g sodium persulfate) would cause a high monomer conversion, but 6%—8% of the monomers remained unpolymerized. The type and quantity of remaining monomers were closely related to the neutralization degree and initiator dosage. MA was partially hydrolyzed into maleic acid in aqueous solution. Although the amount of maleic acid was relatively small, it could make a bimodal molecular weight distribution of the copolymer as a relatively poor polymerization activity. Adding alkali could neutralize maleic acid. When the neutralization degree did not exceed 100%, maleic acid mainly became a monosodium maleate with good polymerization activity, indirectly promoting the polymerization of MA monomers. When the neutralization degree was 200%, maleic acid mainly turned into disodium maleate, which had relatively poor polymerization activity and seriously hindered polymerization. When it was not neutralized or the neutralization degree was 100%, it took 7.0—7.2 g of initiator to convert all the monomers. At an appropriate neutralization degree (about 20%), a small amount of initiator (4.0—4.2 g) was needed. A more completely polymerized copolymer could be obtained, saving about 40% of the initiator dosage. The static scale inhibition performance of calcium carbonate, calcium phosphate, and calcium sulfate was studied using MA/SAS copolymers synthesized under optimum conditions. The copolymers showed excellent inhibition of calcium phosphate scale and calcium sulfate scale, as well as good inhibition of calcium carbonate scale. The corresponding maximum scale inhibition rates were 94.38%, 100.00% and 59.03%, respectively.

Keywords: *maleic anhydride*; *sodium allyl sulfonate*; *neutralization degree*; *inorganic salt scale*; *scale inhibition rate*