

聚天冬氨酸的合成

雷 武 徐 瑾 夏明珠 宋文煜 王风云*

(南京理工大学工业化学研究所 南京 210094)

关键词 聚天冬氨酸, 合成, 缓蚀阻垢, 热稳定性, 水解稳定性, 生物降解性

中图分类号: O621; TQ085.4; TU991.2

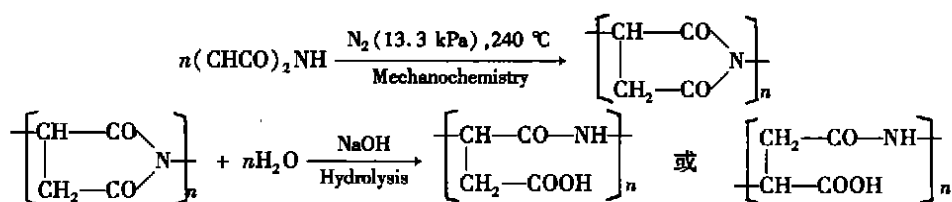
文献标识码: A

文章编号: 1000-0518(2003)04-0397-03

聚天冬氨酸(PASP)作为水处理剂无毒, 兼具缓蚀阻垢效能及良好的水溶性和生物降解性, 从而受到了人们越来越广泛的重视。PASP 主要有以下 3 种合成方法: 一、将 L-天冬氨酸热聚合成聚琥珀酰亚胺, 然后再水解生成聚天冬氨酸^[1~3]; 二、以马来酸为原料, 与氨反应后所得的白色晶体在酸性催化剂和有机溶剂中进行聚合^[4]; 三、以马来酸(或富马酸)和氨为原料, 通过力化学方法合成聚琥珀酰亚胺, 再水解成聚天冬氨酸^[5, 6]。方法一的原料天冬氨酸价格较贵, 在实际应用中缺乏竞争力; 方法二由于在有机溶剂中进行, 因此对设备和操作的要求都较高; 方法三的原料价格较低, 合成步骤较简单, 产品收率高。前人对产品的缓蚀阻垢性能讨论较少。本文通过力化学法合成了聚天冬氨酸, 并探讨了所获产品的综合性能。

马来酸酐(分析纯); 氨水(质量分数 25%~28%, 分析纯); 氢氧化钠(分析纯)。

本文所采用的反应分 4 步进行: 第 1 步反应是马来酸酐的水解反应。在较高温度下马来酸酐水解生成马来酸, 高温和搅拌可以提高反应的速度。第 2 步反应是羧酸与氨的反应, 考虑氨水的挥发性, 马来酸与氨水的物质的量比约为 1.0E: 1, 为控制放热反应的速度, 投料采用滴加法。氨水滴加完毕后, 加热蒸去水分, 发生分子内缩合反应, 得到白色晶体马来酰亚胺。该物质吸湿性强, 熔点低, 因此反应温度过高则引起双键断裂, 转变为红棕色晶体琥珀酰亚胺。第 3 步反应为单体聚合反应: 在 N₂ 气保护条件下, 采用机械力化学方法替代引发剂引发单体聚合, 聚合最终产物为红棕色、不溶于水的聚琥珀酰亚胺。第 4 步为在碱性条件下的水解反应: 碱催化时, 碱性溶液提供的氢氧根离子是一种强的亲核试剂, 容易攻击羰基碳原子。第 3、4 步反应的方程式可表示为:



在搅拌的情况下, 向 250 mL 四口烧瓶中加入 29.4 g 马来酸酐和 60 mL 去离子水, 升温至 85 °C 后一边冷却一边滴加质量分数为 25% 的氨水 45 mL。氨水滴加完毕后得一无色溶液。

将上述溶液在 90 °C 下减压蒸馏, 得白色晶体和少量粘稠液体的混合物。加约 45 mL 水后再次加热至晶体溶解。将液体在冰浴中冷却, 有晶体析出, 抽滤得白色片状晶体马来酰亚胺。

在 N₂ 气保护和温度为 240~260 °C 的条件下, 在自制的螺旋挤压装置中加热、挤压 1.5 h, 白色晶体逐渐转变为棕红色固体聚琥珀酰亚胺。

将聚琥珀酰亚胺冷却并移入 150 mL 烧杯中, 加入 15 mL 水, 再加入 0.075 g/mL 的氢氧化钠溶液, 搅拌。水解反应结束后, 静置 1 h。将上层清液过滤, 得红棕色澄清液。将溶液倾倒入 200 mL 甲醇中, 析出黄白色固体, 静置, 过滤。甲醇挥发后, 黄白色固体变为红棕色粘性物。

将合成产物的红外谱图与天冬氨酸的标准谱图比较,发现大多数特征峰都相似,可知2物质结构近似。所不同的是在标准谱图的 $3\,497\sim 3\,077\text{ cm}^{-1}$ 处有2个吸收峰,是由于 $-\text{CONH}_2$ 基团的2个官能团 $\text{C}=\text{O}$ 和 $\text{C}-\text{N}$ 偶合产生的,而产物谱图中在这个波长范围内只有1个峰。这种现象是由于聚合引起的:一般 $\text{R}-\text{CONH}_2$ 的 ν_{NH} 在 $3\,100\sim 3\,600\text{ cm}^{-1}$ 有2个尖峰,而 $\text{R}-\text{CONH}-\text{R}'$ 在这个区域内只有1个尖峰。2个谱图中 $1\,600\text{ cm}^{-1}$ 及 $1\,410\text{ cm}^{-1}$ 附近的峰是 $-\text{COO}^-$ 的特征峰,可见聚合对其产生的影响不大。

结果与讨论

我们用经典的静态阻垢法($80\text{ }^\circ\text{C}$, 10 h)对本文合成产品的阻碳酸钙性能进行研究,实验配水的水质指标为: Ca^{2+} 4.00 mmol/L ; HCO_3^- 8.00 mmol/L ,属于中高硬度和中高碱度的实验水质;实验水的pH值为溶液的自然pH值。不同药剂种类、不同投药浓度下的静态阻垢率如图1所示。

从图1可以看出,在中高硬度、中高碱度的实验水质下,本工作合成产物聚天冬氨酸(PASP)对 CaCO_3 的阻垢性能略逊于2-膦酸基-1,2,4-三羧酸丁烷(PBTCA)和羟基乙叉二膦酸(HEDP),远优于水解聚马来酸酐(HPMA)。表明对于中高硬度和中高碱度的水质,本文所合成的产品具有与PBTCA和HEDP相似的阻垢性能。研究表明,当实验水的硬度和碱度继续升高至 $\text{Ca}^{2+} > 6.00\text{ mmol/L}$, $\text{HCO}_3^- > 11\text{ mmol/L}$ 时, HEDP的性能下降较明显,最后使得在较为恶劣的水质条件下, PASP的阻垢性能略优于HEDP,但仍明显逊于PBTCA。

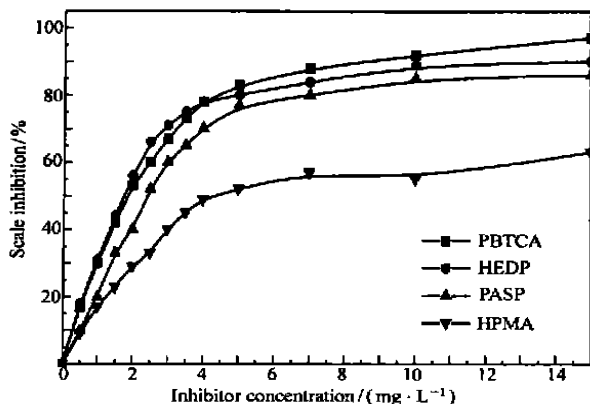


图1 不同阻垢剂浓度时的阻垢率

Fig. 1 The scale inhibition of the inhibitors in different concentration

$[\text{Ca}^{2+}] = 4.00\text{ mmol/L}$, $[\text{HCO}_3^-] = 8.00\text{ mmol/L}$,
 $80\text{ }^\circ\text{C}$, 10 h

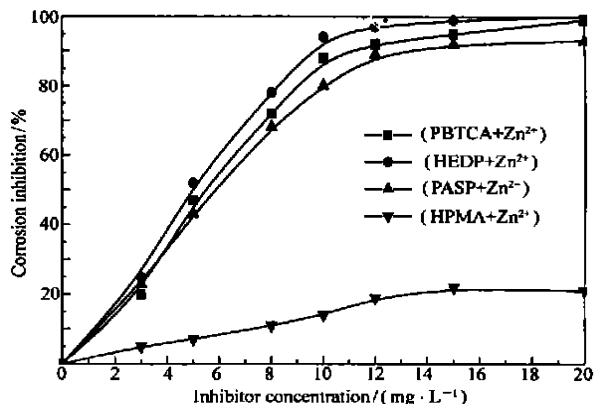


图2 不同阻垢剂浓度时的缓蚀率

Fig. 1 The corrosion inhibition of the inhibitors in different concentration

$c(\text{Cl}^-) = c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 100\text{ mg/L}$,
 $c(\text{Zn}^{2+}) = 3\text{ mg/L}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$, 72 h

聚天冬氨酸中的N原子,由于含有孤对电子,因此,易与具有空d轨道的过渡金属原子成键,最终吸附在金属表面从而达到保护金属的目的。我们用旋转挂片法($50\text{ }^\circ\text{C}$, 72 h)测定了不同浓度的PBTCA、HEDP、PASP(本工作合成产物)和HPMA与 3 mg/L Zn^{2+} 的复配药剂的缓蚀性能,其结果如图2所示。

所配制的实验水中含 Cl^- 、 HCO_3^- 和 SO_4^{2-} 各 100 mg/L 。从图2可见,与 Zn^{2+} 复配后,在给定配水中缓蚀率的次序为 $\text{HEDP} \geq \text{PBTCA} \geq \text{PASP} \gg \text{HPMA}$,表明本文工作所得到的产品PASP的缓蚀性能仅略逊于HEDP和PBTCA。

我们将产物PASP水溶液(固含量 30%)一分为三:第1份A(100 h 后稀释为固含量 1% 的水溶液)和第2份B(稀释为固含量 1% 的水溶液)按常规在室温下保存,第3份C(稀释为固含量 1% 的水溶液)在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 的水浴中放置 100 h 。然后在 $25\text{ }^\circ\text{C}$ 时的相同条件下测定其物理性质,并比较3份药剂的缓蚀($c(\text{Cl}^-) = c(\text{HCO}_3^-) = c(\text{SO}_4^{2-}) = 100\text{ mg/L}$, $50\text{ }^\circ\text{C}$, 72 h , $c(\text{inhibitor}) = 15\text{ mg/L}$, $c(\text{Zn}^{2+}) = 3\text{ mg/L}$)和阻垢效果($[\text{Ca}^{2+}] = 4.00\text{ mmol/L}$, $[\text{HCO}_3^-] = 8.00\text{ mmol/L}$, $80\text{ }^\circ\text{C}$, 10 h , $c(\text{inhibitor}) = 3\text{ mg/L}$)。3次测定的平均结果表明,在测定误差范围内,A、B、C药剂的密度、碳酸钙阻垢率和 A_3 碳钢缓蚀率均无明显差异。因此,我们认为原药在相应的温度($90\text{ }^\circ\text{C}$)和时间(100 h)范围内具有良好的热稳定性和水解稳定性。

作为绿色缓蚀阻垢剂, PASP 生物降解性是其特色之一。为了考察本产品的生物降解特性, 我们配制固含量为 0. 1% 的产物 PASP 水溶液, 用标准方法测得该溶液的 $COD_{Cr}=2\ 885\text{ mg/L}$, 分别取该溶液 100 mL 于若干 250 mL 小口中, 将这些小瓶分为 D、E、F 3 组(每组 3~5 个平行样)。向 D、E 中加入本实验室用固含量为 0. 05% 的产物 PASP 水溶液培植驯化而成的厌氧菌菌种液 1 mL(此时厌氧菌菌种液的 $COD_{Cr}=877\text{ mg/L}$), 完全密封后置于 $(35. 0\pm0. 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中培养。向 F 中加入用固含量为 0. 05% 的产物 PASP 水溶液培植驯化成的好氧菌菌种液 1 mL(此时好氧菌菌种液的 $COD_{Cr}=748\text{ mg/L}$), 用微孔曝气头以 10~15 mL/min 的速度鼓入被水蒸气饱和的空气, 置于 $(35. 0\pm0. 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中培养。72 h 后取出 E 组试样, 测定 E 组的 COD_{Cr} , 然后向 E 组水样中加入 1 mL 好氧菌菌种液(此时好氧菌菌种液的 $COD_{Cr}=782\text{ mg/L}$), 再用微孔曝气头以 10~15 mL/min 的速度鼓入被水蒸气饱和的空气, 继续置于 $(35. 0\pm0. 5)\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的恒温箱中培养。当总培养时间达到 120 h 后, 全部取出并用蒸馏水稀释至 150 mL, 测定水样的 COD_{Cr} 。结果如表 1 所示。

表 1 生化处理前后, 含 PASP 水样的 COD_{Cr} 值
Table 1 The COD_{Cr} values of water samples containing PASP before and after biological treatment

Samples	Treatment process	$COD_{Cr}/(\text{mg}\cdot\text{L}^{-1})$		
		Before	After	Efficiency/ %
D	Anaerobic, 120 h	1 929. 3	1 721. 6	10. 8
E	Anaerobic 72 h+Aerobic, 48 h	1 934. 0	311. 0	83. 9
F	Aerobic 120 h	1 928. 0	1 217. 3	36. 9

从表 1 可以看出, 在厌氧水解-好氧生化处理的传统生化处理工艺下, 实验水样的 COD_{Cr} 去除率近 84%, 表明聚天冬氨酸确实具有良好的生物降解性能, 为对环境友好的绿色缓蚀阻垢剂。

参 考 文 献

1 Koskan Larry P. US 5 315 01Q P], 1994

2 HUO Yu-Ning(霍宇凝), LIU Shan(刘珊), LU Zhu(陆柱). *J East China Univ Sci Tech*(华东理工大学学报)[J], 2000, **26** (3): 298

3 Makato Takeshi, Kuramochi Mayumi, Tomida Masayuki. CN 1 146 210A[P], 1997

4 Wood Louis L. US 5 288 783[P], 1994

5 Groth Torsten, Joentgen Winfried, Mueuer Nikolaus. EP 612 784[P], 1994

6 WU Wei(毋伟), SHAO Lei(邵磊). *New Chem Mater*(化工新型材料)[J], 2000, **28**(2): 10

Synthesis of Polyaspartic Acid

LEI Wu, XU Jin, XIA Ming-Zhu, SONG Wen-Yu, WANG Feng-Yun^{*}

(*Institute of Industrial Chemistry, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094*)

Abstract Polyaspartic acid(PASP) was prepared by hydrolysis of the polysuccinimide, which was mechanochemically synthesized from maleic anhydride and ammonium hydroxide in nitrogen atmosphere protection. The scale and corrosion inhibitions of PASP was evaluated and compared with 2-phosphonobutane-1, 2, 4-tricar-boxylic acid(PBT-CA), 1-hydroxyethylidene-1, 1-diphosphonic acid(HEDP) and hydrolyzed polymaleic anhydride(HPMA). The results revealed that the inhibition of the PASP is close to that of PBTCA and HEDP, but much better than that of HP-MA.

Keywords polyaspartic acid, synthesis, scale inhibitor, corrosion inhibitor