

马来酸酐合成聚天冬氨酸及其 分子质量对阻垢性能的影响

杨士林 黄君礼 陶虎春 张玉玲

(哈尔滨工业大学市政环境工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150090)

摘要:以马来酸酐和碳酸铵为原料合成了聚天冬氨酸(PASP),研究了反应条件对聚合物产率和分子质量的影响,考察了 PASP 黏均相对分子质量与其阻 CaCO_3 垢性能的关系,并用红外光谱和核磁共振技术对反应产物进行了结构分析。结果表明聚合产物具有 PASP 的结构特征;当 n (马来酸酐): n (氨) = 1:1.2、 t = 1.0 h 和 T = 170℃时, PASP 产率最高;当 t = 22 min 时, PASP 黏均相对分子质量约为 1 万,此时的 PASP 阻 CaCO_3 垢性能最好,最大阻垢率达 93.7%。

关键词:聚天冬氨酸;固相合成;马来酸酐;阻垢

中图分类号:TQ049

文献标识码:A

文章编号:0253-4320(2003)12-0026-04

Synthesis of polyaspartic acid by maleic anhydride and influence of its molecular weight on inhibiting performance

YANG Shi-lin, HUANG Jun-li, TAO Hu-chun, ZHANG Yu-ling

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

Abstract: Polyaspartic acid was synthesized with maleic anhydride and salvolatile as raw materials. The influence of reaction conditions on the product conversion rate and molecular weight was analyzed. The relationship between viscosity average molecular weight of PASP and its performance of scale inhibiting to calcium carbonate was studied, and the structure of the product was analyzed by infrared spectrum and nuclear magnetic resonance spectroscopy. Results showed that the polymer had the structural characteristic of PASP. When the reacting substance reacts at 170℃ for 1 h with 1:1.2 of the stoichiometric number, the highest yield of PASP can be reached. If the reaction time is 22 min, the product will have a viscosity average relative molecular weight of about 10 000, and the best performance of scale inhibiting to calcium carbonate, the biggest scale inhibiting efficiency of PASP can reach 93.7%.

Key words: polyaspartic acid; maleic anhydride; calcium carbonate; scale-inhibiting

我国工业循环冷却水处理药剂已发展到了以磷酸和磺酸类为主体的第四代复合配方药剂^[1], 这类药剂毒性小, 阻垢和缓蚀效率高, 但配方中磷含量较高, 会促进冷却水系统中的藻类的生长, 并能产生磷酸钙垢, 排入水体后还能造成富营养化, 导致水体污染。磺酸类聚合物生物降解性较差, 易在环境中积累。随着环保要求日趋严格, 无磷非氮可生物降解的新一代阻垢缓蚀剂已引起人们的重视^[2]。聚天冬氨酸(简称 PASP)是新开发的一种可生物降解的

阻垢剂^[3], 其不仅阻垢效果好, 而且在生产、使用和废弃以后 PASP 对环境造成危害很小。马来酸酐法合成聚天冬氨酸, 原料资源充足, 价格低廉, 产物杂质含量较低^[4], 目前有很多对马来酸酐与氨水反应合成聚天冬氨酸的研究^[5-6], 但在反应过程中由于蒸发水分, 工艺耗能较大, 时间长。笔者提出了以马来酸酐与碳酸铵为原料进行反应, 并直接进行固相聚合合成 PASP, 能有效降低生产成本, 简化工艺过程和生产设备。通过对聚合物产率、分子质量和阻

收稿日期:2003-08-21

基金项目:哈尔滨市重点科技攻关项目(2003AA4CS123)

作者简介:杨士林(1965-),男,博士生,高级工程师,主要进行环境友好水处理剂的合成与应用研究,0451-86282106,ysl2000@sohu.com;黄君礼(1938-),男,大学,教授,博导,主要从事水处理剂研究。

垢效果的试验研究,确定了合成工艺的最佳反应条件。

1 材料与方法

1.1 材料与设备

马来酸酐,碳酸铵,碳酸氢钠,氯化钙,氢氧化钠,乙醇,二甲基甲酰胺等,均为分析纯。真空过滤器;恒温培养箱,天津实验仪器厂;乌式黏度计,沈阳精密仪器厂;红外光谱仪,Spectrum one 型,美国 PE;核磁共振波谱仪,ARX400 型,瑞士 Bruker。

1.2 PASP 制备方法

1.2.1 PSI 合成

研钵中将片状马来酸酐和块状碳酸铵晶体研成粉末,称取 20 g 的马来酸酐和一定量的碳酸铵,混合后置入反应器内,在 30 min 内缓慢升高温度至 65℃,恒温 60 min。生成反应中间产物,然后在 30 min 内提高温度至 170℃,聚合反应一定时间后,取出聚合反应产物备用。

1.2.2 PASP 制备

室温条件下聚合产物用质量分数为 14% NaOH 的水溶液水解 1 h,完全溶解后用稀盐酸调至中性,溶液中加入乙醇混合,形成棕色沉淀,沉淀物经真空过滤、105℃干燥 2 h 得 PASP 产品,计算产率。

1.3 产物纯化和阻垢性能测试

取聚合反应产物 5.0 g 于 250 mL 三角瓶中,加入 20 mL 二甲基甲酰胺,搅拌条件下在 40℃ 的水浴

中恒温 2 h,此时聚合物全部溶解,混合溶液经真空过滤,滤液用乙醇沉析,沉淀物为纯化的 PSI。

取纯化 PSI 0.5 g,溶于 100 mL 二甲基甲酰胺(DMF)配制的 0.5% 溶液,(25±0.1)℃ 条件下用 $\eta = 0.5$ mm 的乌式黏度计测定溶液黏度 η_{sp} ,PASP 黏均分子量 M 按下列公式计算^[7]:

$$n = 3.52 \times \eta_{sp}^{1.56}, \eta_{sp} = (t - t_0)/t_0, M = 115.1 \times n + 18$$

式中 n 为 PSI 聚合度; M 为 PASP 黏均分子量; η_{sp} 为溶液相对黏度; t_0 为纯溶剂流过毛细管的时间,s; t 为溶液流过毛细管的时间,s。

各取 50 mL Ca^{2+} 和 HCO_3^- 水样,加入不同浓度 PASP 阻垢剂,(70±2)℃ 预热 0.5 h,然后混合在(70±2)℃ 水溶液中恒温 16 h,溶液冷却至室温,取上层清液,用 EDTA 络合滴定法测定 Ca^{2+} 离子浓度,由下列公式计算阻垢率:

$$\text{阻垢率} = (V_1 - V_0)/(V_2 - V_0) \times 100\%$$

式中 V_1 为加 PASP 水样消耗 EDTA 溶液的体积, V_2 为未加 PASP 水样消耗 EDTA 溶液的体积, V_0 为未加药剂水样(空白)消耗 EDTA 溶液的体积。

2 结果分析

2.1 聚合物的结构表征

当温度升高至 55℃ 时,碳酸铵分解,氨气和水迅速被马来酸酐吸收,此时发生氨转移反应,生成

(上接第 25 页)

应进行了优化: n (苯丙氨酸): n (多聚甲醛): n (HBr) = 1:1.4:8.8(氢溴酸含 40% 质量分数的 HBr),反应温度为 60℃ 时,可使消旋体 Tic 的合成收率达到 87.1%。当反应温度为 30℃,酶/底物的质量比为 0.2, pH 值为 7.5 时,可得到光学收率 > 99%,化学收率为 49.1% 的(S)-Tic。

参考文献

- [1] Kimiaki H, Ken-ichi N, Kazuo S. [J]. Chem Pharm Bull, 1985, 33(5): 2011 - 2022.
- [2] Hoechst A G. Peptide mit bradykinin-antagonistischer wirkung[P]. DE 4013270, 1990.
- [3] Syntex, Inc. Selective amidination of diamines[P]. EP 260118, 1988.
- [4] Kuo Long Y, William F H. [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 1993, 3(4): 535 - 538.
- [5] Clariant Life Science Molecules (Italian) SPA. Method of preparation of (S)-N-tert-butyl-1, 2, 3, 4-tetrahydroisoquinoline-3-carboxylic[P]. WO 02/30905, 2002 - 04 - 18.
- [6] Gianfranco B, Remo G, Severo S. [J]. J Med Chem, 2002, 45(3):

713 - 720.

- [7] Gianfranco B, Severo S, Remo G, et al. [J]. J Med Chem, 2002, 45(25): 5556 - 5563.
- [8] Hans M, Manfred S, Wilfrid S, et al. [J]. Bioorganic and Medicinal Chemistry, 2002, 10(11): 3529 - 3544.
- [9] Sambasivara K, Nampally S. [J]. Eur J Org Chem, 2001, (17): 3375 - 3383.
- [10] Isabelle M P, Dieter S. [J]. Hev Chi Act, 1987, 70(7): 1944 - 1954.
- [11] 何立文, 黄文龙, 彭司勋, 等. [J]. 药学进展, 1997, 21(1): 31 - 35.
- [12] Jame E T, Amy J P, Madeleine M J. [J]. J Org Chem, 2001, 66(23): 7575 - 7587.
- [13] Amy J P, Matthew D V, Xiaobin D, et al. [J]. Bioorganic and Medicinal Chemistry Letters, 1998, 8(24): 3653 - 3656.
- [14] Subramanian G, Raghunathan R, Nethaji M. [J]. Tetrahedron, 2002, 58(44): 9075 - 9079.
- [15] Kimiaki H, Yasuhiko O, Ken-ichi N, et al. [J]. Chem Pharm Bull, 1983, 31(1): 321 - 324.
- [16] Kammermeier B O T, Lench U. [J]. Synthesis, 1992, (11): 1157 - 1160.
- [17] Sambasivarao K, Nampally S. [J]. Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters, 2000, 10: 1413 - 1415. ■

件下进行聚合,测定得到了不同反应时间的PASP黏均分子质量,结果如图5所示。在聚合初期,反应物为熔融态,这时分子质量增长快。在约40 min以后,反应物开始固化,分子质量的增长速率减缓。60 min后分子质量基本停止了增长,PASP最大黏均分子质量可达到21 240 g/mol。

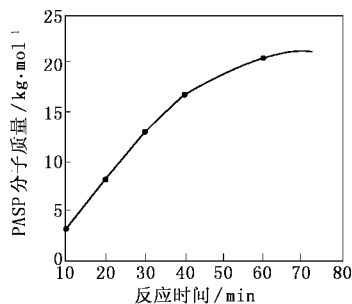


图5 时间对PASP黏均分子质量的影响

2.4 PASP分子质量对其阻垢性能的影响

在溶液中起阻垢分散作用的主要是PASP阴离子,通过晶格畸变和凝聚分散作用达到阻垢效果。首先大分子侧链上羧酸根阴离子与晶粒中成垢阳离子 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等螯合,使聚合物大分子附着在晶粒表面,一方面通过大分子的空间阻碍作用破坏结晶过程,防止晶粒长大,另一方面通过分散作用将晶粒分散到溶液中,阻止晶粒沉淀。但PASP分子质量过大,由于其高分子链较长,在溶液中不仅对晶粒有吸附作用,而且还能起到架桥的作用,将更多的晶粒连在一起,最后形成絮凝沉淀。不同分子质量PASP对成垢阳离子的螯合能力不同,Nakato^[9]的研究结果证明,当PASP重均分子质量小于31 000 g/mol时,它对 Ca^{2+} 的螯合能力最强。

取黏均分子质量不同的PASP样品,测定其对 CaCO_3 的阻垢效果,结果见表1,试验溶液离子浓度: $c(\text{Ca}^{2+}) = 600 \text{ mg/L}$, $c(\text{HCO}_3^-) = 600 \text{ mg/L}$ 。由表1可以看出,聚合物黏均分子质量小于9 980 g/mol时,随着分子质量的增大,PASP对 CaCO_3 的阻垢率迅速提高,而聚合物黏均分子质量大于9 980 g/mol时,阻

垢率有明显的下降趋势,说明分子质量大于10 000 g/mol时,PASP大分子逐渐发挥絮凝作用,分散性能下降。所以PASP阻 CaCO_3 垢的最佳黏均分子质量应在10 000 g/mol左右。

从图5可以看出,当反应22 min时,聚合物黏均分子质量约为10 000 g/mol。所以作为水处理阻垢剂,PASP合成的最佳条件应是: n (马来酸酐): n (氨) = 1:1.2,在170℃下反应22 min。

表1 不同黏均分子质量的PASP的阻垢率 %

PASP投加量/ mg·L ⁻¹	PASP分子质量/g·mol ⁻¹				
	2850	4500	9980	15200	21600
1.0	13.2	42.6	72.4	71.6	67.5
2.0	16.3	52.3	80.6	81.4	75.8
4.0	42.5	61.3	93.7	92.8	88.4

3 结语

使用马来酸酐与碳酸铵直接高温聚合生成了具有聚天冬氨酸结构特征的产物,在 n (马来酸酐): n (氨) = 1:1.2,在170℃下反应1 h,PASP产率最高,可达82.5%。如作为阻垢剂的PASP,最佳反应时间应为22 min,因为当PASP黏均分子质量为10 000 g/mol左右时阻碳酸钙垢的效果最好,最高阻垢率为93.7%。

参考文献

- [1] 陆柱,蔡兰坤,等.水处理药剂[M].北京:化学工业出版社,2002.
- [2] 杨巍,杨玉琦,纪永亮.[J].工业水处理,2000,20(增刊):9-13.
- [3] Donlar Corp. Polyaspartic acid as a calcium carbonate and a calcium phosphate inhibitor[P]. US 5152902,1992-10-06.
- [4] 方莉,谭天伟.[J].化工进展,2001,(3):24-28.
- [5] 韶晖,冷一欣.[J].江苏石油化工学院学报,2001,13(1):18-20.
- [6] 王亚权,阮刚,傅家春.[J].化学通报,1998,(10):29-30.
- [7] 徐耀军,杨文忠,唐永明.[J].南京工业大学学报,2002,24(1):87-89.
- [8] 熊蓉春,董雪玲,魏刚.[J].工业水处理,2001,21(1):17-20.
- [9] Nakato T, Yoshitake M.[J]. Macromolecules, 1998, 31:2107-2113. ■

第十七届中国国际塑料橡胶工业展在京召开

第十七届中国国际塑料橡胶工业展于2003年12月4~7日在中国北京中国国际展览中心举行。此次此展览无论在展商数目或展场面积上,都屡创佳绩,规模为历届之冠。展场面积达40 000 m²,有来自23个国家及地区,约700家展商参加,其中奥地利、加拿大、德国、意大利、中国台湾省、英国及美国更组织了阵容庞大的展团,向国内用户介绍及展示了超过300部的机构及设备。此外,中国塑料加工工业协会为了便于部分塑料协会会员单位参观展览会,还同时举办了3个塑料行业会议。因应市场需要,同期举办了3个专题研讨会,分别关于塑料建材生产技术、食品及饮料之塑料包装及应用于橡胶制品之新技术及新材料。(张力)