

文章编号: 1005 - 8893 (2004) 03 - 0046 - 04

绿色化学品聚天冬氨酸的合成与应用进展^{*}

冷一欣¹, 韶 晖¹, 欧阳平凯²

(1. 江苏工业学院 化学工程系, 江苏 常州 213016; 2. 南京工业大学 制药与生命科学学院, 江苏 南京 210009)

摘要: 聚天冬氨酸是一类可生物降解、对环境友好的绿色化学品。系统地介绍了聚天冬氨酸的合成方法, 概括了各种合成方法和反应条件对产品相对分子质量的影响, 并介绍了不同相对分子质量的聚天冬氨酸及其衍生物在阻垢、降粘、肥料增效、高吸水树脂等领域的应用进展。

关键词: 聚天冬氨酸; 合成; 阻垢; 降粘; 肥料增效; 吸水树脂

中图分类号: TQ 316

文献标识码: A

聚天冬氨酸 (Polyaspartic acid) 是近几年来在全球销量日增的绿色化学品, 它是一种带有羧酸侧链的聚氨基酸, 可完全生物降解, 对环境友好。在工业高度发达的今天, 环境问题越来越引起人们的重视, 聚天冬氨酸的合成与应用倍受各国的关注。

聚天冬氨酸可以改变钙盐的晶体结构, 是一种优良的阻垢分散剂, 用于循环冷却水系统、锅炉及油气田水处理^[1~3]; 聚天冬氨酸具有良好的降粘作用^[4]; 聚天冬氨酸作为肥料增效剂, 能促进植物生长^[5,6]; 它还具有优良的保湿性能, 用于日用化妆品和保健用品的制造^[7]; 由聚天冬氨酸可制备高吸水树脂^[8~10]; 另外, 由聚天冬氨酸制备的给药载体材料已被广泛地应用于计划生育、抗肿瘤等药物上^[11]。

聚天冬氨酸应用领域十分广泛, 市场容量很大, 它的生产和使用必然带来巨大的经济效益和社会效益。Donlar 公司因开发热缩聚天冬氨酸曾获得了 1996 年度美国总统绿色化学挑战奖^[12], 目前 Donlar 和 Bayer 公司都有工业装置投入生产^[13]。本文综述了近年来聚天冬氨酸的合成与应用的研究进展。

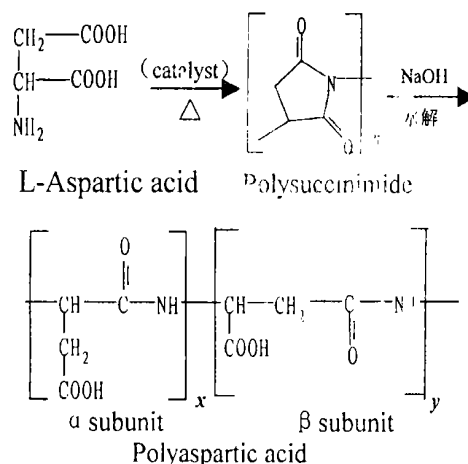
1 聚天冬氨酸的合成

合成聚天冬氨酸的原料主要有二类, 一类是以

L - 天冬氨酸为原料, 另一类是以马来酸酐及其衍生物为原料, 合成方法分述如下。

1.1 以 L - 天冬氨酸为原料

L - 天冬氨酸热缩合成聚天冬氨酸反应方程式为:



核磁共振测定结果显示^[6], 体约占 75 %, 体约占 25 %。

以 L - 天冬氨酸为原料热缩合成聚天冬氨酸, 工艺简单, 反应过程除生成少量水蒸汽外, 对环境无任何污染。根据反应条件的不同, 可得到产品的

* 收稿日期: 2004 - 05 - 26

基金项目: 江苏省科学技术厅资助 (BE2004044)

作者简介: 冷一欣 (1961 -), 女, 江苏丹阳人, 副教授, 从事精细化学品、绿色化学品的研究开发。

质均相对分子质量在 1 000 ~ 200 000 范围内。

1.1.1 直接热缩合成

将一定质量的 L - 天冬氨酸放入 200 ~ 270 的油浴^[14]或马弗炉中^[15], 天冬氨酸热缩合成聚琥珀酰亚胺 (Polysuccinimide), 每隔一段时间测定失重并计算其转化率, 表 1 为 30 g L - 天冬氨酸在 250 °C 下的反应结果。

表 1 反应时间与转化率的关系

Table 1 The relationship of reaction time and conversion			
反应时间/ min	颜色	失重/ g	转化率/ %
0	白色	0.0	0.0
10	浅粉色	2.4	29.6
20	棕色	5.5	67.7
30	褐色	7.3	89.9
40	褐色	7.9	97.3
50	褐色	8.2	100.0

将聚琥珀酰亚胺在碱性条件下水解成聚天冬氨酸, 凝胶色谱法测得该产物质均相对分子质量在 1 000 ~ 5 000 左右。

1.1.2 酸催化下热缩合成^[16]

L - 天冬氨酸中, 加入适量的酸催化剂, 搅拌

表 3 溶剂法合成聚天冬氨酸

Table 3 Synthesis of polyaspartic acid in the solvents							
L - 天冬氨酸/ g	溶剂		催化剂		温度/ °C	时间/ h	相对分子质量
	名称	质量/ g	名称	质量/ g			
5.1	环丁砜	25.1	聚磷酸	1.0	175	0.66	5 105
50.0	环丁砜	250.0	85 % 磷酸	3.1	190	2.25	2 919
10.1	3 - 甲基环丁砜	5.1	85 % 磷酸	1.0	175	2.00	12 887
10.0	环丁砜	50.0	硫酸氢铵	2.0	180	1.00	4 229
40.0	环丁砜	200.0	偏磷酸	10.0	170	2.00	10 816
5.0	碳酸异丙烯酯	15.0	85 % 磷酸	0.6	180	2.00	17 231
5.1	碳酸异丙烯酯	25.1	85 % 磷酸	0.3	165	2.00	44 924 ¹⁾
5.0	碳酸异丙烯酯	25.1	焦硫酸钾	0.5	175	2.00	23 943
5.0	碳酸异丙烯酯	25.1	硫酸氢铵	1.0	170	1.00	8 500

1) 反应在真空中进行。

成均相混合物, 置于恒温的烘箱中反应。所得产物用蒸馏水洗至中性, 水解成聚天冬氨酸。反应条件及产物的质均相对分子质量见表 2。

表 2 酸催化热缩合成聚天冬氨酸

Table 2 Synthesis of polyaspartic acid using acid as catalyst						
L - 天冬氨酸 / g	催化剂 名称	体积/ mL	温度 / °C	压力 / kPa	时间 / h	相对分子质量
75	磷酸	37.5	180	101.3	2.0	3 468
75	磷酸	37.5	180	101.3	3.0	11 300
75	磷酸	37.5	180	101.3	8.0	30 667
250	聚磷酸	37.5	190	5.1	4.5	30 000

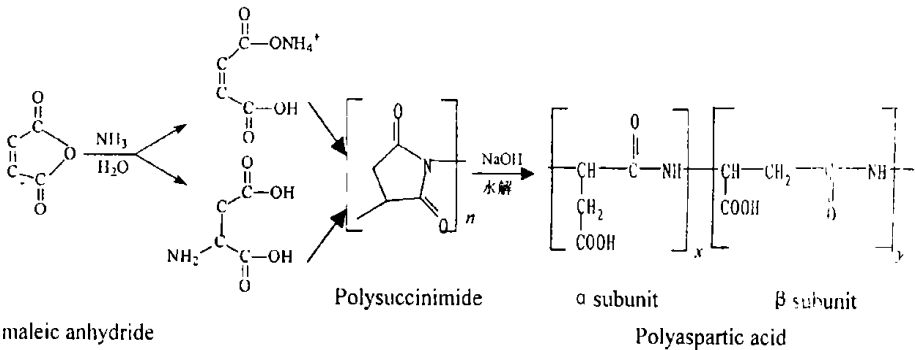
该反应所得产物碾磨成粉状后, 进行二次热缩合反应, 可得到质均相对分子质量在 100 000 ~ 200 000 的聚天冬氨酸^[17]。

1.1.3 在溶剂中催化聚合^[18,19]

在硫醚溶剂或环状碳酸酯溶剂中, 催化聚合 L - 天冬氨酸, 溶剂包括: 环丁砜、甲基环丁砜、二甲基环丁砜、二甲基砜、甲乙砜、碳酸异丙烯酯、碳酸亚乙酯等, 反应温度 50 ~ 200 °C, 反应时间 0.5 ~ 12 h, 凝胶色谱法测得样品的质均相对分子质量, 结果见表 3。

1.2 以马来酸酐及其衍生物为原料

马来酸酐与氨反应生成聚天冬氨酸的方程式



为:

核磁共振测定结果显示^[20], 体约占 85 %, 体约占 15 %。

以马来酸酐及其衍生物为原料合成聚天冬氨酸, 具有原料易得, 生产成本低的优势, 但所得聚合产品的相对分子质量较低。

1.2.1 马来酸酐与氨在高压釜中反应^[21]

在溶剂中, 马来酸酐与氨的物质的量比为 1 0.8 ~ 1 1.2, 反应温度 150 ~ 300 , 反应压力 0.2 ~ 7.0 MPa, 反应时间 5 ~ 300 min。溶剂可以是水、甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇等, 所得产物的质均相对分子质量为 500 ~ 10 000。

1.2.2 马来酸酐及其衍生物与含氮化合物反应^[22]

马来酸酐、马来酸、富马酸及其衍生物与脲、异脲、氨基甲酸、碳酸氢铵、碳酸铵等在浆式干燥器中充分混合, 进入螺杆挤出机中, 反应温度 160 ~ 220 , 反应时间 1.0 ~ 60 min, 所得产物的质均相对分子质量为 1 000 ~ 5 000。

1.2.3 马来酸酐与氨的二步法反应^[23]

首先, 马来酸酐与氨水在低于 150 下反应生成马来酸铵盐, 然后反应混合物在 200 以上热缩合成聚琥珀酰亚胺, 在碱性条件下水解成聚天冬氨酸, 该产物质均相对分子质量为 3 000 ~ 12 000。

2 聚天冬氨酸的应用

聚天冬氨酸是一类化合物, 根据其相对分子质量的不同, 可分别应用在阻垢、降粘、农田及吸水树脂等方面。

2.1 绿色阻垢剂

聚天冬氨酸是无毒、无污染、可降解的绿色阻垢剂, 从 20 世纪 90 年代以来, 成为世界各国特别是美国、德国、日本各大化学公司研究开发热点。我国从 1999 年开始, 陆续出现了多篇相关的研究报告^[15, 24~26]。研究结果显示, 聚天冬氨酸热稳定性好、阻垢性能优异、投加量少。质均相对分子质量在 4 000 左右的聚天冬氨酸阻碳酸钙垢性能优于聚马来酸和聚丙烯酸^[24]; 在 Ca^{2+} 质量浓度为 1 200 mg/L 时, 阻碳酸钙垢率仍可保持近 50 %; 当 pH 为 10.5, 投加药剂质量浓度为 3 mg/L 时, 阻垢率仍能达到 90 % 以上; 温度从 40 增加到 80 , 阻垢率随着温度的升高而下降的幅度较小^[24]。所以, 聚天冬氨酸是一种可应用于高温、高钙离子浓度水系统的水处理剂。

2.2 钻井液降粘剂

聚天冬氨酸能降低钻井液的粘度。在膨润土泥浆中, 聚天冬氨酸加入量越大, 降粘效果越好, 质均相对分子质量为 12 700 的聚天冬氨酸, 加入量为 0.4 % 时, 降粘率为 70.59 %, 达到油田化学中降粘剂的要求。在标准泥浆中, 质均相对分子质量为 17 000 的聚天冬氨酸, 加入量为 0.1 % 时, 降粘率为 70.51 %; 加入量为 0.3 % 时, 降粘率为 79.49 %。聚天冬氨酸还具有较好的抗盐和抗钙性能^[4]。

2.3 肥料增效剂

聚天冬氨酸不是肥料, 也不是激素, 在不施肥的情况下仅施用它, 对植物的生长没有明显优势。质均相对分子质量为 3 000 ~ 5 000 的聚天冬氨酸供给植物时 (通常在根部或叶片处), 能增强植物对肥料的摄取, 使植物更有效地利用养分, 故称其为肥料增效剂。研究结果显示^[5, 6], 在相同施肥量情况下, 使用聚天冬氨酸 0.015 ~ 3.6 g/m², 能增加谷物产量 5 % ~ 30 %; 在得到相同谷物产量的情况下, 可减少 1/2 ~ 1/3 的肥料用量, 极大改善农村的生态环境。所以, 聚天冬氨酸在农业上的推广应用, 有着可观的经济效益和重大的社会效益。

2.4 吸水树脂

以聚天冬氨酸制备过程的中间体聚琥珀酰亚胺为原料, 与有机交联剂在极性、疏质子溶剂中反应, 生成凝胶的交联聚琥珀酰亚胺, 碱性条件下水解成高吸水树脂。聚琥珀酰亚胺合适的质均相对分子质量为 5 000 ~ 50 000, 反应温度 25 ~ 80 , 交联剂用量为 0.1 ~ 50 %, 合适的交联剂包括: 乙二胺、己二胺、间苯二甲胺、聚乙二醇二胺等, 合适的溶剂包括: 二甲亚砜、二甲基甲酰胺、环丁砜等。所得产物吸水树脂的吸水倍率可达到 1 090, 吸生理盐水倍率为 96^[27]。该吸水树脂可完全生物降解, 应用于尿片和妇女卫生用品中, 还可用作土壤保湿剂, 使在贫瘠、干旱的土壤上取得丰收、沙漠变绿洲成为可能^[9]。

3 结束语

聚天冬氨酸及其衍生物由于可完全生物降解, 又具有螯合和分散功能, 越来越被广泛重视。目前, 国内科研工作者对其阻垢性能开展了大量的研

研究工作,但在降低成本、推广使用上还有待努力;聚天冬氨酸的其它应用研究在国内报道很少,与国外的差距较大,应加大研究力度,使绿色化学品真正地造福于人民。

参考文献:

- [1] Low K C, Wheeler A P, Koskan L P. Green Chemistry Applied to Corrosion and Scale Inhibitors [J]. Adv Chem Ser, 1996, 248: 99 - 111.
- [2] Robert J Ross, Kim C Low, James E Shannon. Green Chemistry Applied to Corrosion and Scale Inhibitors [J]. Material Performance, 1997, (4): 52 - 57.
- [3] Koskan Larry P. Polyaspartic Acid as a Calcium Sulfate and a Barium Sulfate Inhibitor [P]. US: 5116513, 1991 - 05 - 26.
- [4] 韶晖, 冷一欣, 蒋俊杰. 新型绿色钻井液降粘剂 - 聚天冬氨酸 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2002, 14 (1): 4 - 6.
- [5] Kinnersley Alan M, Koskan Larry P. Method for More Efficient Uptake of Plant Growth Nutrients [P]. US: 5593947, 1997 - 01 - 14.
- [6] 冷一欣, 韶晖, 蒋俊杰, 等. 肥料增效剂聚天冬氨酸的应用效果研究 [J]. 安徽农业科学, 2002, 30 (3): 412 - 413.
- [7] Matthias Kroner, Gunnar Schornick. Use of Polyaspartic Acid in Detergents and Cleaners [P]. US: 5770553, 1998 - 06 - 23.
- [8] Haar Jr, Joseph P. Super - Absorbing Polymeric Networks [P]. US: 5998492, 1999 - 12 - 07.
- [9] Yueting Chou, Paul Feast. Superabsorbing Fibers and Films and Processes for Preparing Same [P]. US: 6465536, 2002 - 10 - 15.
- [10] Ross Robert J, Low Kim C. Soluble, Crosslinked Polyaspartates [P]. US: 5552516, 1996 - 09 - 03.
- [11] 王朝阳, 任碧野, 童真. 可生物降解材料聚天冬氨酸的研究进展 [J]. 高分子通报, 2002, (5): 29 - 33.
- [12] 闵恩泽, 傅军. 绿色化学的进展 [J]. 岩矿测试, 1999, 18 (2): 81 - 85.
- [13] 杨士林, 黄君礼, 张玉玲, 等. 聚天冬氨酸制造工艺研究进展 [J]. 环境污染治理技术与设备, 2002, 3 (9): 38 - 41.
- [14] Kalota Dennis J, Martin David A. Preparation of Polysuccinimide [P]. US: 5329020, 1994 - 07 - 12.
- [15] 冷一欣, 芮新生. 阻垢剂聚天冬氨酸的性能研究 [J]. 精细化工增刊, 1999, 16: 228 - 229.
- [16] Steven Sikes C, Thomas Vickers Jr. Polysuccinimide and Polyaspartate as Additives to Cementitious Materials [P]. US: 5908885, 1999 - 06 - 01.
- [17] Knebel Joachim, Lehmann Klaus. Method of Increasing the Molecular Weight in the Manufacture of Polysuccinimide [P]. US: 5142062, 1992 - 08 - 25.
- [18] Mazo Grigory Ya, Mazo Jacob. Production of Polysuccinimide and Polyaspartate in Thioether Solvents [P]. US: 5939522, 1999 - 08 - 17.
- [19] Mazo Grigory Ya, Batzel Daniel A. Polyaspartate (salt) by Polymerizing Aspartic Acid and Hydrolyzing [P]. US: 5939518, 1999 - 08 - 17.
- [20] 韶晖, 冷一欣. 以马来酸为原料合成的聚天冬氨酸的阻垢性能 [J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13 (1): 18 - 20.
- [21] Groth Torsten, Joentgen Winfried. Process for Preparing Polyaspartic Acid [P]. US: 5714558, 1998 - 02 - 03.
- [22] Groth Torsten, Joentgen Winfried. Process for the Preparation of Polysuccinimide and Polyaspartic Acid [P]. US: 5371180, 1994 - 12 - 06.
- [23] Koskan Larry P, Meah Abdul R Y. Production of High Molecular Weight Polysuccinimide and High Molecular Weight Polyaspartic Acid from Maleic Anhydride and Ammonia [P]. US: 5219952, 1993 - 06 - 15.
- [24] 霍宇凝, 刘珊, 陆柱. 新型水处理剂聚天冬氨酸的研究 [J]. 华东理工大学学报, 2000, 26 (3): 298 - 300.
- [25] 熊蓉春, 董雪玲, 魏刚. 绿色生物高分子聚天冬氨酸的合成及其阻垢性能研究 [J]. 工业水处理, 2001, 21 (1): 17 - 20.
- [26] 韶晖, 冷一欣. 聚天冬氨酸阻垢性能的研究 [J]. 油田化学, 2001, 18 (2): 181 - 183.
- [27] Yoshihiro Irizato, Makoto Sukegawa. Production Process of Cross - Linked Polysuccinimide Resin [P]. US: 6346569, 2002 - 02 - 12.

Progress in the Synthesis and Application of Green Chemicals, Polyaspartic Acid

LENG Yi - xin¹, SHAO Hui¹, OU YANG Ping - kai²

(1. Department of Chemical Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213016, China; 2. College of Life Science and Pharmacy, Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract: Polyaspartic acid is a green, biodegradable and environment friendly chemical. The synthesis of polyaspartic acid was systematically introduced. The influence of different synthetic methods and reaction conditions on average molecular weights was summarized. The progress in the application of polyaspartic acid and its derivatives in scale inhibition, viscosity reduction, fertilizer synergism and super - absorbing networks were described in this article.

Key words: polyaspartic acid; synthesis; scale inhibition; viscosity reduction; fertilizer synergia; water - absorbing resin