

# $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$ 离子液体中聚天冬氨酸的合成

杨士林<sup>1,2</sup>, 刘春涛<sup>2</sup>, 曲滨鸿<sup>2</sup>, 黄君礼<sup>1</sup>

(1. 哈尔滨工业大学 市政环境工程学院, 150090 哈尔滨, Ysl3000@126.com;

2. 黑龙江大学 化学化工与材料学院, 150080 哈尔滨)

**摘要:** 为改进传统 L-天冬氨酸液相聚合方法, 以 L-天冬氨酸为原料, 在  $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  离子液体中液相聚合合成聚天冬氨酸(PASP). 研究离子液体组成、反应条件对聚天冬氨酸重均分子量及其  $\text{CaCO}_3$  阻垢效果的影响, 分析产品的红外谱图特征. 结果表明, 在离子液体  $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  中合成产品具有 PASP 结构特征; PASP 聚合物重均分子量为 1 000 ~ 5 000; 聚合反应的最佳条件为:  $\text{AlCl}_3$  与盐酸三乙胺的摩尔比为 2.2:1、反应温度为 220 °C、天冬氨酸质量浓度为 0.2 g/mL、反应时间为 2.0 h, 其合成产物重均分子量为 4 750、对  $\text{CaCO}_3$  阻垢率最佳可达 93.8%, 与传统液相聚合工艺相比阻垢率提高 5%. 离子液体可以用于 L-天冬氨酸液相聚合.

**关键词:** 离子液体; 聚天冬氨酸; 合成; 阻垢性能

中图分类号: TQ085.4 文献标志码: A 文章编号: 0367-6234(2011)06-0040-05

## Synthesis of polyaspartic acid in $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$ ionic liquids

YANG Shi-lin<sup>1,2</sup>, LIU Chun-tao<sup>2</sup>, QU Bin-hong<sup>2</sup>, HUANG Jun-li<sup>1</sup>

(1. School of Municipal and Environmental Engineering, Harbin Institute of Technology, 150090 Harbin, China, Ysl3000@126.com; 2. School of Chemistry and Materials Science, Heilongjiang University, 150080 Harbin, China)

**Abstract:** To improve traditional L-aspartic acid polymerization in organic liquids, Polyaspartic acid(PASP) was synthesized in the medium of  $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  ionic liquids by polymerization using L-aspartic acid as a raw material. The influence of composition of ionic liquids and reaction conditions on PASP weight average molecular weight and inhibiting effect on calcium carbonate were studied. The characteristics of the infrared spectrum of the product were analyzed. The results show that the obtained product in the medium of  $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  ionic liquids is PASP, the molecular weight of PASP is between 1 000 - 5 000, and the optimal conditions of polymeric reaction are that the molar ratio of anhydrous aluminum chloride and triethylamine hydrochloride is 2.2:1, reaction temperature is 220 °C, concentration of L-aspartic is 0.2 g/mL and reaction time is 2.0 h. Under the above conditions, its molecular weight is 4 750, the scale inhibition rate to calcium carbonate reaches to 93.8% and it is increased by 5% compared with the traditional liquid-phase polymerization process. The PASP can be synthesized in ionic liquids.

**Key words:** ionic liquids; polyaspartic acid; synthesis; scale inhibition performance

聚天冬氨酸(PASP)是一种“环境友好”型阻垢剂, 被誉为是工业阻垢剂聚丙烯酸的更新换代品种, 其合成研究备受关注<sup>[1-3]</sup>. 液相催化聚合主

要以 L-天冬氨酸(L-ASP)为原料, 在有机溶剂体系和催化剂条件下热缩聚合. 液相反应体系多采用 1,3,5-三甲苯和环丁砜等有机溶剂<sup>[4]</sup>, 有机溶剂溶解 L-ASP 能力较弱; 挥发损失量大, 易对环境造成污染; 化学和热稳定性差, 使用不安全, 因而其工程应用受到很大限制. 离子液体作为聚合反应溶剂具有诸多突出优点: 溶解范围宽; 不挥发、热稳定性好; 能促进反应活性, 提高反应的

收稿日期: 2010-01-12.

基金项目: 黑龙江省自然科学基金资助项目(E2007-25).

作者简介: 杨士林(1965—), 男, 博士, 副教授;

黄君礼(1938—), 男, 教授, 博士生导师.

转化率和选择性;聚合速率快;可设计性,通过调整阴、阳离子组合或嫁接适当的官能团获得特定需求的离子液体<sup>[4-7]</sup>.为改进传统有机溶剂的液相聚合方法,选用  $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  离子液体作为反应介质合成了 PASP,分析了合成产品对  $\text{CaCO}_3$  的阻垢性能,为制备高效 PASP 阻垢剂开辟了新的研究方向.

## 1 实验

### 1.1 材料与仪器

L-ASP(纯度  $\geq 99.29\%$ );无水  $\text{AlCl}_3$ (分析纯);盐酸三乙胺(分析纯);无水乙醇(分析纯);美国 Nicolet 公司 NEXUS670 型红外光谱仪;美国 Perkin Elmer 公司 Serirs200 凝胶色谱仪.

### 1.2 合成方法

#### 1.2.1 $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$ 离子液体制备

在氮气保护下,将盐酸三乙胺加入到洁净的三口烧瓶中并搅拌,控制反应温度为  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ,搅拌过程中将无水  $\text{AlCl}_3$  分批缓慢加入,连续搅拌 2 h,形成黄绿色离子液体.

#### 1.2.2 PASP 合成与分离

将安装搅拌器和温度计的 250 mL 三口烧瓶固定在沙浴中,加入 50 mL  $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  离子液体,搅拌条件下加入一定量的 L-ASP,控制温度完成聚合反应;然后三口烧瓶中去离子水搅拌,抽滤分离得到黄色聚琥珀酰亚胺中间体,用 NaOH 溶液水解,乙醇沉析后干燥得 PASP 产品.

### 1.3 静态阻垢性能

各取 50 mL  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{HCO}_3^-$  离子水样,加入 PASP 阻垢剂混合,在培养箱中 ( $80 \pm 1$ )  $^\circ\text{C}$  恒温 6 h,取出实验溶液冷却至室温,取上层清液,用 EDTA 络合滴定法测定溶液中  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度.阻垢率按下式计算:

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

式中:  $V_1$  为加 PASP 水样消耗 EDTA 的体积数;  $V_2$  为未加 PASP 水样消耗 EDTA 的体积数;  $V_0$  为未加药剂水样(空白)消耗 EDTA 的体积数.

### 1.4 产物结构表征

IR: KBr 压片. GPC: 聚乙二醇为标准品(重均分子量分别为 400、600、2 000、6 000、10 000);流动相为 0.1 mol/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  溶液,  $\text{pH} = 7$ .

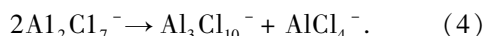
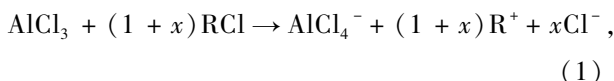
## 2 结果与讨论

### 2.1 离子液体催化机理分析

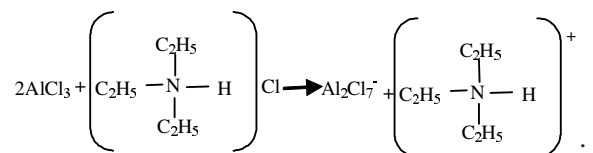
#### 2.1.1 离子液体酸性分析

无水  $\text{AlCl}_3$  与盐酸三乙胺按照不同摩尔比例

配制成氯铝酸盐离子液体,随着参与合成的  $\text{AlCl}_3$  摩尔分数的增加,阴离子种类也在发生相应的变化<sup>[8]</sup>,变化过程见式(1)~(4):



随着  $\text{AlCl}_3$  摩尔分数的增加,溶液中阴离子种类按  $\text{AlCl}_4^- \rightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_7^- \rightarrow \text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$  规律转化,其 Lewis 酸性逐步增强,因此,可以通过调整  $\text{AlCl}_3$  的摩尔分数来调整  $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  和  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$  的比例,进而调整离子液体的酸强性.当  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 1.5$  时,溶液中表现两种不同的铝分子结构,分别为  $\text{AlCl}_4^-$ 、 $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ;当  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 2.0 \sim 2.2$  时,溶液中阴离子只表现出一种结构,为  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ ,反应过程为



当  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 2.2 \sim 2.5$  时,主要存在  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  和  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$  两种结构<sup>[9]</sup>.

#### 2.1.2 离子液体催化机理分析

PASP 合成为氨基酸缩聚反应,是氨基氮上的孤电子对对羧基碳进行亲核加成,此类反应总反

应速率取决于中间体  $\text{R}-\overset{\text{O}^-}{\underset{+\text{NH}_3}{\text{C}}}-\text{OH}$  最初形成的难易,而

$\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  离子液体中  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  是 Lewis 酸,具有吸电子的诱导效应<sup>[10]</sup>,能够吸引 L-ASP 羧基氧上的电子对,使羧基碳上的  $\pi$  电子云发生偏移,从而增加了羧基碳的碳正性,有利于亲核试剂氨基对羧基的进攻,使中间体更易形成.同时由于 PASP 在反应过程中生成水,在离子液体中能够进一步反应生成  $\text{H}^+$ :  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Al}_2\text{Cl}_6(\text{OH})^- + \text{HCl}$ <sup>[11]</sup>,此时离子液体也兼具 Brønsted 酸性,能够提供质子,也有助于  $\text{C}^+$  的形成.因此,当  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 1.5 \sim 2.5$  时,离子液体中含有  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  和  $\text{H}^+$ ,对 PASP 聚合过程起到催化作用.实验中分别按  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 1.5$ 、2.0、2.2、2.5 配置 4 种酸性离子液体.

#### 2.1.3 L-ASP 溶解性实验

实验过程中,当温度低于  $100\text{ }^\circ\text{C}$  时,L-ASP 不溶于离子液体,此时为两相非均相状态;当温度

升高至 100 ~ 120 °C, L-ASP 晶体开始逐渐溶解; 继续升高温度, L-ASP 晶体可以完全溶解于离子液体, 形成均相黄绿色液体. 说明  $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  离子液体对 L-ASP 具有较强的溶解能力, 并且主要受温度影响. 其原因可能是离子液体极性较强, 可以与 L-ASP 上的羟基形成氢键, 温度升高, 离子液体中阴离子与 L-ASP 羟基形成氢键的相互作用得以加强<sup>[12]</sup>, 由此促进了 L-ASP 的溶解.

## 2.2 合成条件实验

### 2.2.1 离子液体组成对 PASP 聚合反应的影响

各取 2.1.2 中 4 种离子液体各 50 mL 进行 PASP 合成实验, 固定聚合温度 220 °C, L-ASP 单体投加量 10.0 g, 反应时间 2 h, 测得 PASP 对  $\text{CaCO}_3$  阻垢率及其重均分子量见表 1, PASP 样品 GPC 谱图见图 1.

表 1 PASP 对  $\text{CaCO}_3$  阻垢率与重均分子量

$n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}}$	阻垢率/%	$M_w$
1.5	72.7	1 167
2.0	90.1	1 984
2.2	93.8	4 750
2.5	92.5	2 789

由表 1 可见, 随  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}}$  的增加, PASP 的阻垢率增加, 当  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 2.2$  时, 阻垢率达到最大值 93.8%, 但继续增加  $\text{AlCl}_3$  的比例, 阻垢率略有降低.

随着离子液体组成中  $\text{AlCl}_3$  摩尔分数的增加, 聚合物重均分子量首先是逐渐增大, 当  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 2.2$  时, 重均分子量达到最大值 4 750, 继续增加  $\text{AlCl}_3$  的摩尔分数, 重均分子量下降至 1 984; PASP 对  $\text{CaCO}_3$  阻垢率受其重均分子量影响较大, 当聚合物重均分子量较低时, 对  $\text{CaCO}_3$  阻垢效果不明显; 当聚合物重均分子量在 2 000 ~ 5 000 时, 对  $\text{CaCO}_3$  具有较好的阻垢效果, 阻垢率均在 90% 以上. 由图 1 可见, 不同比例离子液体 PASP 样品 GPC 谱图曲线的半峰宽基本相同. 可见离子液体组成主要影响 PASP 重均分子量的变化, 对重均分子量分布影响不明显.

分析原因, 当  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 1.5$  时, 离子液体中存在两种阴离子  $\text{AlCl}_4^-$  和  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$ , 起催化作用的  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  浓度较低, 生成的低聚体较难进一步聚合成较大相对分子质量聚合物; 提高  $\text{AlCl}_3$  比例,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  浓度随之升高, 当  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 2.2$  时, 溶液中大量的  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  和  $\text{H}^+$  有利于低聚体进一步聚合成高重均分子量聚合物. 继续增加比例

时, 离子液体中形成的  $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$  具有 Lewis 强酸性, 能够促使聚合 PASP 分解, 使聚合物重均分子量降低. 可见调整  $\text{AlCl}_3$  和  $\text{Et}_3\text{NHCl}$  的摩尔比可以控制聚合物的重均分子量, 进而改善产物的阻垢性能.

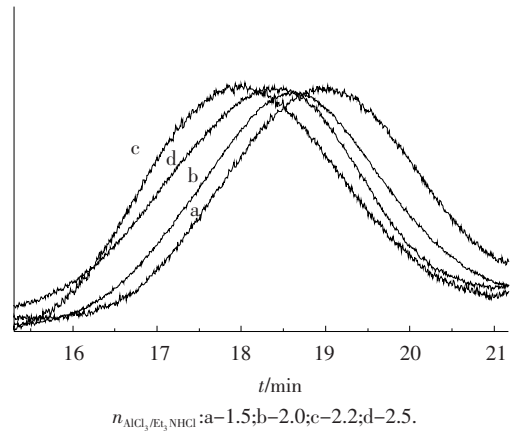


图 1 PASP 样品 GPC 谱图

实验结果表明: 离子液体最佳配比为

$$n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 2.2$$

### 2.2.2 反应温度对 PASP 阻垢率的影响

取  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 2.2$  的离子液体 50 mL, L-ASP 投加量 10.0 g, 反应时间 2 h, 考察不同反应温度条件下 PASP 对  $\text{CaCO}_3$  阻垢性能的影响, 实验结果见图 2.

由图 2 可见, PASP 对  $\text{CaCO}_3$  的阻垢率随聚合反应温度的升高而上升. 当反应温度为 200 °C 时, PASP 的阻垢率已达 90.74%; 升高温度至 220 °C 时, PASP 对  $\text{CaCO}_3$  阻垢率升至 93.8%, 继续升高温度阻垢率不再提高, 因此, 最佳反应温度确定为 220 °C. PASP 对  $\text{CaCO}_3$  的阻垢效果与其重均分子量有关, 表 1 数据表明, PASP 阻垢率随其重均分子量增大而提高, 温度升高有利于氨基酸的聚合反应, 因而重均分子量增大<sup>[13-14]</sup>. 但反应温度过高时容易促使聚合物热分解, 降低其重均分子量并影响阻垢效果.

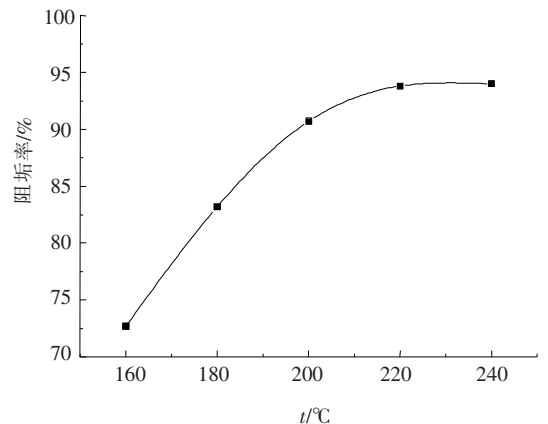


图 2 不同反应温度时 PASP 的阻垢效果

### 2.2.3 L-ASP 质量浓度对 PASP 阻垢率的影响

取离子液体 50 mL, 配制 L-ASP 质量浓度分别为 0.12、0.16、0.20、0.24 和 0.28 g/mL, 不同 L-ASP 质量浓度时合成 PASP 的重均分子量及其  $\text{CaCO}_3$  阻垢效果见图 3。

由图 3 可见: 当 L-ASP 质量浓度为 0.12 g/mL 时, 阻垢率为 84.5%。原因是此时体系中 L-ASP 单体质量浓度低, 分子间碰撞机会少, 聚合反应慢, 因此, 聚合物重均分子量较低, 仅为 1 167, 阻垢效果不高; 随着单体质量浓度的增加, 通过扩散分子发生碰撞的概率增大, 使聚合速率增大, 当质量浓度为 0.2 g/mL 时, 重均分子量达到最大值 4 750, 阻垢率提高至 93.8%。随着 L-ASP 质量浓度的继续增加, 所测 PASP 重均分子量下降为 3 037, 原因是当 L-ASP 质量浓度较大时, 离子液体的黏度继续增加, 降低了分子的运动速度, 使聚合物重均分子量降低。实验结果表明 0.20 g/mL 为最佳反应质量浓度。

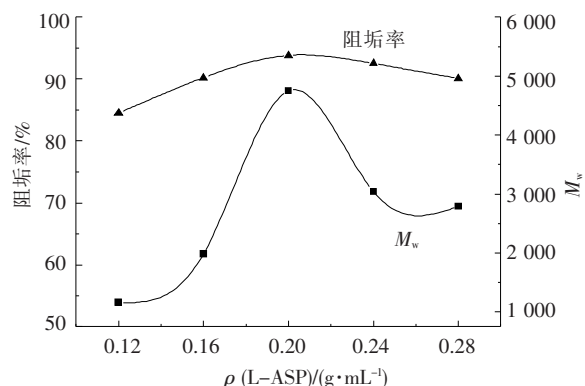


图 3 不同反应物质量浓度时 PASP 重均分子量及阻垢效果

### 2.2.4 反应时间对 PASP 阻垢率的影响

取离子液体 50 mL, 在反应温度 220 °C, L-ASP 投加量 10.0 g 时, 考察不同反应时间对产物 PASP 阻垢效果的影响, 实验结果见图 4。

分析图 4 可知, 在反应进行 30 min 时, 聚合产物阻垢率已达 73.6%, 说明在离子液体中该聚合反应速率很快。随着反应时间的延长, 当反应时间为 120 min 时, 其阻垢率达到最大值 93.8%, 进一步增加反应时间, 其阻垢性能增加不明显。因此, 确定最佳反应时间为 2.0 h。

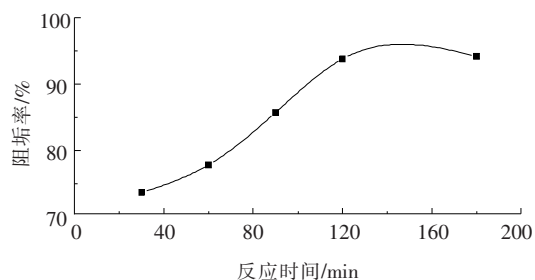


图 4 不同反应时间 PASP 的阻垢效果

### 2.3 聚合产物结构表征

以 L-ASP 为原料分别采用固体热缩聚合和离子液体液相聚合两种方法合成 PASP。制得产物的红外谱图见图 5。

PASP 含有羧酸、酰胺等特征结构, 红外谱图 a 中 3 416, 1 720 和 1 656  $\text{cm}^{-1}$  处的强吸收峰分别为酰胺中的 N—H 键、羧酸键和酰胺中羰基的吸收峰<sup>[15]</sup>。红外谱图 b 中聚合样品在 3 416  $\text{cm}^{-1}$  为二级酰胺中的 N—H 键的伸缩吸收峰, 说明聚合物中含大量的二级酰胺键; 在 1 656  $\text{cm}^{-1}$  为酰胺基吸收峰的酰胺 I 带, 即酰胺中羰基的吸收峰, 在 1 531 和 1 280  $\text{cm}^{-1}$  为酰胺基  $\delta_{\text{NH}}$  和  $\nu_{\text{C-N}}$  之间偶合造成酰胺 II、III 带, 表明聚合物水解开环后而具有仲酰胺结构。1 720 和 1 392  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别为羧酸根—COO—中 C=O 振动偶合产生的反对称伸缩振动和对称伸缩振动吸收峰。对比谱图 a 和 b 可知, 两种方法所得的谱图基本一致, 说明离子液体合成产品具有 PASP 结构特征。

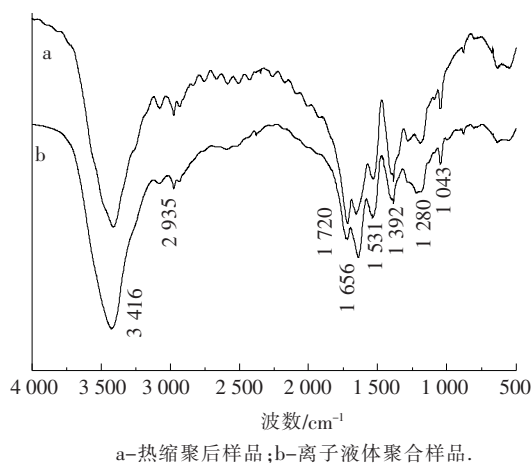
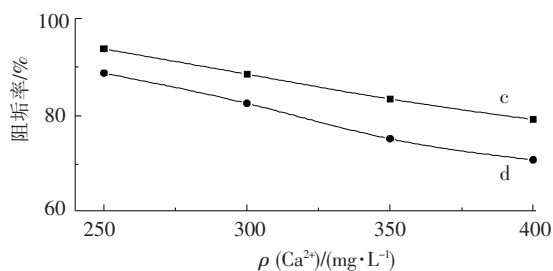


图 5 不同合成方法 PASP 红外谱图

### 2.4 产物的阻垢性能

在相同实验条件下, 研究了离子液体和有机介质中两种方法合成产物的阻垢性能, 实验结果见图 6。



c 代表离子液体, d 代表 1,3,5-三甲苯和环丁酮有机介质。

图 6 PASP  $\text{CaCO}_3$  阻垢对比实验结果

由图 6 可知, 随  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度增加, 聚合产物 PASP 阻垢率逐渐下降。但不同质量浓度时离

子液体中合成产物的阻垢率均高于传统有机液相催化聚合产品,当  $\text{Ca}^{2+}$  质量浓度为 250 mg/L (以  $\text{CaCO}_3$ ) 时,离子液体阻垢率为 93.8%,而传统方法合成产物阻垢率为 88.8%.

### 3 结 论

1)  $n_{\text{AlCl}_3/\text{Et}_3\text{NHCl}} = 1.5 \sim 2.5$  时,离子液体具有 Lewis 酸性,对 L-ASP 具有较好的溶解性,同时对 PASP 聚合反应具有较好的催化作用.

2) 红外分析结果表明,  $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  离子液体催化聚合产品具有 PASP 的结构特征.

3)  $\text{AlCl}_3 - \text{Et}_3\text{NHCl}$  离子液体中催化合成 PASP 的最佳条件为:离子液体中无水  $\text{AlCl}_3$  与盐酸三乙胺的摩尔比为 2.2:1, L-ASP 质量浓度为 0.2 g/mL,反应温度为 220 °C,聚合时间为 2.0 h,此时聚合产物重均分子量为 4 750,对  $\text{CaCO}_3$  阻垢率为 93.8%. 与传统的液相聚合工艺相比阻垢率提高了 5%.

### 参 考 文 献:

- [1] FUJITA Y, MIE M, KOBATAKE E. Construction of nanoscale protein particle using temperature - sensitive elastin - like peptide and polyaspartic acid chain[J]. *Biomaterials*, 2009, 30(20): 3450 - 3457.
- [2] XUE Mingyuan, TAN Tianwei. Novel synthesis method of polyaspartic acid[J]. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2009, 108(1): S32.
- [3] 杨士林, 黄君礼, 赵哲. 热缩聚天冬氨酸合成方法研究[J]. *工业水处理*, 2008, 28(2): 49 - 52.
- [4] TOMIDA M, NAKATO T, MATSUNAMI S, *et al.* Convenient synthesis of high molecular weight poly(succinimide) by acid - catalysed polycondensation of L - aspartic acid [J]. *Polymer*, 1997, 38: 4733 - 4736.
- [5] LU Jianmei, YAN Feng, TEXTER J. Advanced applications of ionic liquids in polymer science[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(5): 431 - 448.
- [6] KUBISA P. Ionic liquids as solvents for polymerization processes: progress and challenges[J]. *Progress in Polymer Science*, 2009, 34(12): 1333 - 1347.
- [7] GUERRERO - SANCHEZ C, WIESBROCK F, SCHUBERT U S. Polymer synthesis in ionic liquids: free radical polymerization in water - soluble systems[J]. *ACS Symposium Series*, 2005, 913: 37 - 49.
- [8] 张彦红, 刘植昌, 黄崇品. 离子液体的离子存在形式和物性研究[J]. *化学世界*, 2003, 12: 665 - 669.
- [9] 任鹏举. 盐酸三乙胺 - 三氯化铝离子液体催化异丁烷/丁烯烷基化反应的研究[D]. 北京: 北京化工大学, 2006.
- [10] 吴芹, 韩明汉, 辛洪良, 等. 氯铝酸离子液体酸性的红外光谱探针和量子化学研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(2): 282 - 284.
- [11] CAMMARATA L, KAZARIAN S G, SALTER P A, *et al.* Molecular states of water in room temperature ionic liquids[J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2001, 23: 5192 - 5200.
- [12] VYGODSKII Y S, LOZINSKAYA E I, SHAPLOV A S. Direct polycondensation in ionic liquids[J]. *European Polymer Journal*, 2004, 40(9): 2065 - 2075.
- [13] 许迎春, 吴一弦. 微波辅助合成聚天冬氨酸[J]. *北京化工大学学报: 自然科学版*, 2009, 36(3): 41 - 45.
- [14] 刘振法, 王延吉, 田彩莉, 等. 聚天冬氨酸与磁场协同效应对碳酸钙晶型及阻垢性能的影响[J]. *化工学报*, 2006, 57(10): 2361 - 2366.
- [15] PIVCOVA H, SAUDEK V, DROBNIK H. Study of the structure of polyaspartic acid[J]. *Polymer*, 1982, 23: 1237 - 1241.

(编辑 刘 彤)