

ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЕ ПРИ СИНТЕЗЕ АЛЮМИНАТА КАЛЬЦИЯ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ МЕТОДОМ

Л.А. Селюнина, Л.Н. Мишенина, Ю.Г. Слизов, В.В. Козик

Методами вискозиметрии и газовой хроматографии изучен процесс гелеобразования при синтезе алюмината кальция золь-гель методом. Установлено влияние состава исходного раствора и соотношения реагентов на реакцию полимеризации, определено время расходования лимонной кислоты и полимеризующего агента – этиленгликоля – в процессе гелеобразования.

Ключевые слова: золь-гель метод, лимонная кислота, этиленгликоль, алюминат кальция.

ВВЕДЕНИЕ

Благодаря благоприятному сочетанию физико-химических свойств, таких как механическая прочность, химическая инертность, термическая стабильность, алюминат кальция широко применяется в качестве огнеупоров, структурной керамики, промышленных катализаторов. УФ-люминофоры на основе алюмината кальция, активированного редкоземельными ионами, характеризуются высокой яркостью и длительным временем послесвечения, что позволяет их использовать в практических целях: в системах автономного аварийного освещения и сигнализации, эвакуационных, предупреждающих светознаках, изготовлении спецодежды, защите ценных бумаг, иллюминации высотных зданий и мостов[1-2].

Одним из наиболее простых и эффективных способов, позволяющих получать материалы с заданными свойствами является золь-гель метод. Особый интерес представляет синтез с использованием полимерных комплексов, основанный на способности α -гидроксикислот образовывать хелатные комплексы с ионами металлов, вступающие в дальнейшем в реакцию этерификации с многофункциональными спиртами при нагревании до 100-130°C с образованием низкомолекулярных олигомеров. Последующая полимеризация приводит к образованию геля с гомогенно-распределенными атомами металлов, при разложении которого формируется целевой продукт при относительно низкой температуре в различной форме, удобной для применения. На процессы, протекающие в системе при гелеобразовании оказывает влияние большое число факторов, основными из которых являются природа и соотношение исходных реагентов, время и температура протекания процесса. В связи со значительным влиянием стадии образования геля на свойства получаемого материала необходимо изучить возможность управления фак-

торами, оказывающими влияние на вязкость растворов.

Данная работа посвящена исследованию процесса гелеобразования при синтезе алюмината кальция золь-гель методом в зависимости от состава исходной смеси и соотношения реагентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения прекурсоров использовали водные растворы наногидрата нитрата алюминия, тетрагидрата нитрата кальция, моногидрата лимонной кислоты (H_4Cit) и этиленгликоля (Eg) (все реактивы квалификации «ч»). Выбор соотношения реагентов основывался на данных фазовой диаграммы системы $CaO-Al_2O_3$ [3]. Состав исходных растворов приведен в табл. 1.

Таблица 1

Состав исходных растворов для получения алюмината кальция

Исходное вещество	Количество реагентов, моль			
	№1	№2	№3	№4
$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$	1	1	1	1
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	2	2	2	2
$C_6O_7H_8 \cdot H_2O$	3	3	6	6
$C_2O_2H_6$	-	1,5	-	1,5

Для протекания реакции этерификации растворы подвергали термической обработке при 130°C в сушильном шкафу SNOL 58/350. Для определения временного диапазона нагрева, исследовали скорость расходования полимеризующего агента и лимонной кислоты методом газохроматографического анализа на приборе «Хром 5» с пламенно-ионизационным детектором. Условия эксперимента: стеклянная насадочная колонка (1,2 м x 3 мм) с 10 % карбовакса 20М на Инертоне-супер, термически модифицированного при 260°C; температура испарителя составляла 230°C, температура колонки варьировалась в диапазоне 180-190°C. Кон-

троль за процессом гелеобразования осуществляли методом измерения кинематической вязкости на капиллярном вискозиметре ВПЖ-4 с диаметром капилляра – 1,47 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Изучая процессы, протекающие в исходных растворах при помощи газовой хроматографии определили, что образование комплексов лимонной кислоты и металлов происходит мгновенно, об этом свидетельствует прямая линия на хроматограмме, полученной для раствора состоящего из нитрата алюминия, нитрата кальция и лимонной кислоты с мольным соотношением $\text{Ca}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-H}_4\text{Cit-Eg}$ – 1-2-3-0, отсутствие изменения значения pH раствора также указывает на быстрое комплексообразование.

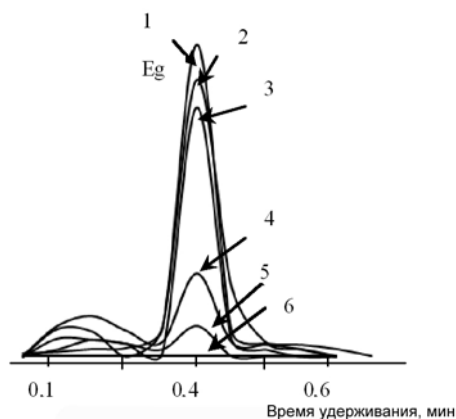


Рисунок 1. Хроматограмма раствора №2 (время взаимодействия реагентов, мин.: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45; 5 – 60; 6 – 90).

На хроматограмме системы со стехиометрическим соотношением исходных реагентов в присутствии этиленгликоля, представленной на рис.1, пик лимонной кислоты изначально отсутствует, что говорит о её полном взаимодействии с нитратами металлов с образованием цитратных комплексов. При этом, содержание этиленгликоля постепенно уменьшается в ходе реакции и полностью исчезает через 90 минут после добавления, из чего можно сделать вывод о необходимости выдерживания раствора в течение 1,5 часов перед удалением растворителя при более высокой температуре.

Кроме того, нами была предпринята попытка установить влияние избытка лимонной кислоты на процесс гелеобразования. Результат газохроматографического исследования системы с двукратным количеством лимонной кислоты, представленный на рис.2, свидетельствует о том, что она не участвует

в реакции этерификации с этиленгликолем, а остается в неизменном виде до окончания процесса, при том, что спирт полностью расходуется в конкурирующей реакции с оставшимися –COOH группами образовавшегося комплекса. Это связано с тем, что введение атомов металлов приводит к перераспределению электронной плотности в молекуле, тем самым на кислороде в –COOH группе увеличивается электронная плотность и он легче протонируется ионами водорода по сравнению с чистой кислотой.

Результаты вискозиметрии, представленные на рис.3, показали, что в системах без этиленгликоля наблюдается закономерное увеличение вязкости при добавлении избытка лимонной кислоты.

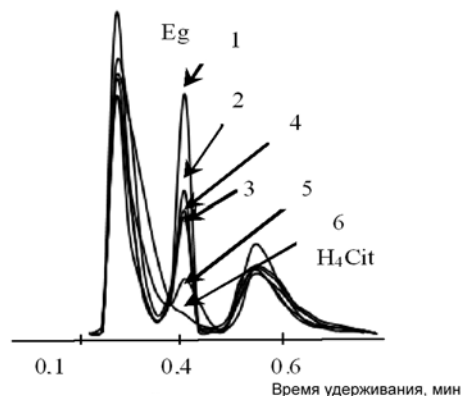


Рисунок 2. Хроматограмма раствора №4 (время взаимодействия реагентов, мин.: 1 – 0; 2 – 15; 3 – 30; 4 – 45; 5 – 60; 6 – 90).

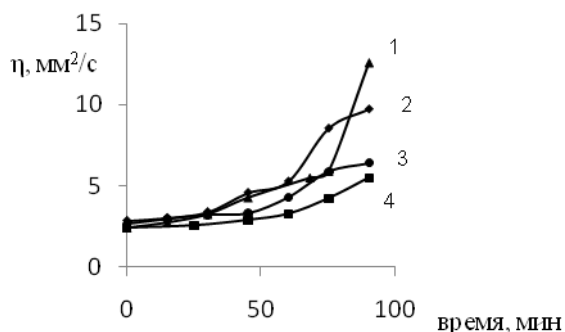


Рисунок 3. Изменение вязкости раствора во времени термической обработки при 130°C (для образцов: №1-4, №2-1, №3-3, №4-2).

Наличие полимеризующего агента способствует небольшому увеличению скорости гелеобразования к середине процесса термической обработки. Значительное отличие проявляется к восьмидесятой минуте в системах с многоатомным спиртом. Несмотря на данные газохроматографического исследования, свидетельствующие об отсутствии взаимодействия избытка лимонной кислоты с

промежуточными продуктами синтеза, её присутствие способствует увеличению вязкости системы с мольным соотношением реагентов Ca^{2+} - Al^{3+} - H_4Cit - Eg - 1-2-6-1,5, тогда как вязкость системы со стехиометрическим соотношением реагентов сравнима со значениями вязкости растворов без этиленгликоля. К моменту удаления полимеризующего агента ход кривой зависимости вязкости от времени резко изменяется. Таким образом наличие этиленгликоля в системе с мольным соотношением реагентов Ca^{2+} - Al^{3+} - H_4Cit - Eg - 1-2-3-1,5 значительно увеличивает скорость реакции полимеризации, в то время как избыток лимонной кислоты препятствует гелеобразованию и снижает вязкость системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, при синтезе алюмината кальция золь-гель методом изменение состава исходной смеси и соотношения реагентов

позволяет регулировать скорость гелеобразования, что приводит к возможности контроля качества конечного продукта и синтезу материала с заданными свойствами. Наличие этиленгликоля приводит к увеличению скорости полимеризации на последних этапах термической обработки, тогда как избыток лимонной кислоты, не вступает во взаимодействие с многоатомным спиртом и цитратными комплексами, тем самым препятствуя образованию геля.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Dejene F.B., Bem D.B., Swart H.C. // J. Rare Earth. 2010. Vol.28. № 2. P. 272.
2. Gaki A., Perraki Th., Kakali G. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. V.27. №6. P.1785-1789.
3. Hofmeister A.M., Wopenka B., Locock A.J. // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. V. 68. № 21. P. 4485-4503.

УДК 547.44(045)

СИНТЕЗ ФТАЛИМИДОУКСУСНОГО АЛЬДЕГИДА ОКИСЛЕНИЕМ ФТАЛИМИДОЭТАНОЛА В МЯГКИХ УСЛОВИЯХ

Григоренко А.В., Сысоев А.В., Мороженко Ю.В., Севодин В.П.

Синтезирован фталимидоуксусный альдегид двумя различными вариантами. Проверены условия мягкого окисления фталимидоэтанола до фталимидоуксусный альдегид.

Ключевые слова: фталимидоуксусный альдегид, мягкое окисление.

Аминоуксусный альдегид уникальное 1,2-бифункциональное соединение, содержащее активированную метиленовую группу. Его производные находят применение в синтезе гетероциклических соединений, продуктов альдольной конденсации. Последние в свою очередь открывают путь к синтезу аминоксальдегидов и аминокислот, входящим в структуру различных природных антибиотиков.

Высокая реакционная способность не позволяет получить аминоуксусный альдегид в качестве индивидуального соединения, поэтому в синтезах используют его производные, защищенные либо по одной, либо по обеим группам. На альдегидную группу обычно ставят ацетальную защиту, а аминогруппу ацилируют. При проведении реакции перекрестной конденсации с другими альдегидами наиболее

удачной защитной группой является фталонильная, так как она исключает конденсацию по амидному атому азота. Кроме того, такая группировка дополнительно активирует метиленовую группу. Наиболее распространенный подход к синтезу фталимидоуксусного альдегида (5) заключается в алкилировании калиевой соли фталимида диэтилацеталем бромуксусного альдегида (3), с последующим гидролизом ацетала (4) (схема 1).

Исходный диэтилацеталь бромуксусного альдегида получали по методике [1] с введенными нами модификациями, заключающимися в использовании избытка паральдегида. Такое проведение процесса позволяет максимально снизить образование ди- и трибромпроизводных. Получение ацетала проводили в 95% этаноле с добавкой 5% триэтилового эфира ортомуравьиной кислоты.