

苛性条件下纳米氢氧化铝分散 和流变研究

梁磊, 郭奋, 陈建峰

(北京化工大学教育部超重力工程研究中心, 北京 100029)

摘要: 碳分氢氧化铝悬浮液是黏度极高的时变性非牛顿流体, 随固含量增加黏度显著增加, 在达到 0.14 g/mL 后已对搅拌等过程有显著影响。在 pH 大于 12, $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaCl}$ 质量分数高达 15% 和离子浓度高达 2.73 mol/L 的苛性条件下, 对纳米氢氧化铝 (ATH) 悬浮液进行了分散剂的选择和流变研究。用一种流变方法选择出分散剂, 利用分散剂在饱和 Na_2CO_3 溶液中, 获得固含量高达 50% (质量分数) 的高浓度氢氧化铝悬浮液, 悬浮液黏度理想。

关键词: 氢氧化铝悬浮液; 苛性条件; 分散剂; 流变

中图分类号: TQ314.255; TB126

文献标识码: A

文章编号: 0253-4320(2006)S1-0233-05

Dispersion and rheology studies on alumina trihydroxide under severe conditions

LIANG Lei, GUO Fen, CHEN Jian-feng

(Research Center of the Ministry of Education for High Gravity Engineering and Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Alumina trihydroxide (ATH) suspension from the carbonation is a very sticky time-dependent non-Newtonian fluid and its viscosity increases rapidly as the content of ATH raises and becomes intractable when the content of ATH reaches 0.14 g/mL. The rheology and dispersibility of ATH suspension is investigated under severe conditions of pH value above 12, contents of $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaCl}$ about 15 wt%, ion concentration up to 2.73 mol/L. A rheology method is used to select dispersants for the ATH suspension. A concentrated ATH suspension with 50wt% of content is obtained in a solution with pH = 12 and $[\text{Na}^+] = 2.7 \text{ mol/L}$, and the viscosity is good.

Key words: alumina trihydroxide suspension; severe conditions; dispersant; rheology

纳米粒子容易团聚, 并导致水和树脂等分散体系黏度升高。为了得到分散性和加工性良好的纳米材料, 在无离子或低离子浓度下的水等介质中研究纳米粒子的分散和体系的流变性质逐渐成为研究方向^[1~3], 一些研究还探索了在反应过程中应用表面活性剂^[4]。纳米氢氧化铝 (ATH) 是重要的工业产品, 团聚和增稠极大影响了它的应用, 纳米 ATH 的团聚与增稠作用贯穿于反应制备过程^[5]。文献^[6]探讨了流变对于碳分过程 ATH 的团聚控制的原理。但悬浮液流变与分散研究是定态的, 再者一般悬浮液的分散与流变研究的 pH 范围为 2~10, 离子浓度小于 0.01 mol/L, 因为在超过上述 pH 和离子浓度的范围里, 纳米粒子会不稳定或絮凝, 而苛性条件下悬浮液的分散与流变研究很少见。笔者在苛性条件下研究了碳分制备的纳米 ATH 的分散与流变。

碳分实验制备的纳米 ATH 碳分悬浮液非常黏

稠, 固含量仅 0.14 g/mL 和 0.10 g/mL 的碳分悬浮液的泵送黏度分别达到 818~8 805 mPa·s, 355~2 640 mPa·s, 显著影响了反应传质, 限制了反应器效率的提升。采用流变方法研究了多种分散剂的效果, 实验中多种分散剂对 ATH 有分散作用, 但并不都有降低黏度的作用, 如低分子量无机盐以及阳离子分散剂, 而阴离子聚电解质、多聚磷酸盐的分散剂对纳米 ATH 有良好的分散和降黏作用; 在中性条件下有分散降黏作用的分散剂在苛性条件下的性能都有不同程度下降, 其中一种聚电解质与阳离子分散剂在苛性条件下保持了较好的降黏作用, 添加这种分散剂后, 悬浮液流变性质发生很大改变, 黏度降低一个数量级以上, 高剪切黏度与改进的 Einstein 公式不吻合, 并对上述现象进行了分析。获得固含量高达 50% (质量分数) 且流动性良好的苛性悬浮液, 分散剂可以大幅度碳分反应过程的设备投入及能耗, 并在反

收稿日期: 2005-12-19

基金项目: 国家“863”计划资助项目 (2002AA302605)

作者简介: 梁磊 (1973-), 男, 博士研究生; 郭奋 (1958-), 男, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事化学反应器、超重力技术的基础和应用研究, 通讯联系人, 010-64413196, guof@mail.buct.edu.cn。

应过程中控制流变的同时,为实现粒度控制提供了手段。

1 实验部分

1.1 碳分实验

NaOH 与 $\text{Al}(\text{OH})_3$ (摩尔比 1.3:1) 沸煮得到偏铝酸钠溶液,过滤至清亮后备用。碳分反应温度在 20 ~ 50 °C, pH 终点 12 左右, CO_2 流量 0.06 ~ 0.4 m^3/h , 铝酸钠溶液浓度 0.1 ~ 3 mol/L。反应结束后部分悬浮液洗涤干燥得到样品,剩余悬浮液用塑料瓶盛置。

1.2 主要仪器与试剂

Brookfield 可编程流变仪 DV-3+, 速度 0.01 ~ 0.99 r/min 时精度 0.01 r/min, 速度 1.0 ~ 250 r/min 时精度 0.1 r/min, 使用支腿 (guardleg), 剪切速率 0 ~ 0.5 s^{-1} 时使用 1# 转子, 剪切速率 1 ~ 50 s^{-1} 时使用 4# 转子, 样品用 Griffin 烧杯盛装, 内径 8.25 cm。计算机与 Rheocalc 3.2 软件自动采集流变数据。GFJ-0.4 高速分散机, 转速 0 ~ 8 000 r/min。

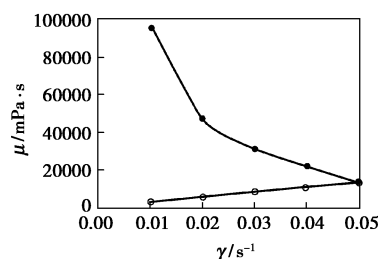
阴离子聚电解质、阳离子聚电解质等为商业样品, 磷酸盐等固体药品为分析纯。固体药品在实验中配置成溶液使用, 成分质量分数为: Na_3PO_4 14%、十二烷基苯磺酸钠 6.5%、六偏磷酸钠 20%、阳离子表面活性剂 7.3%、 Na_2CO_3 饱和、NaCl 15%。悬浮液测试前高速分散 60 s。

2 结果与讨论

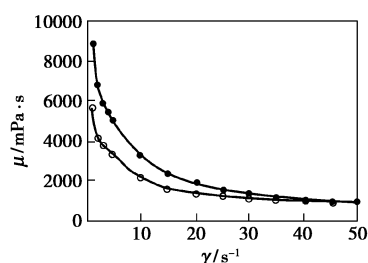
2.1 碳分 ATH 悬浮液

图 1(a)、(b) 测试的 ATH 悬浮液固含量 0.14 g/mL, 剪切速率在 0.01 ~ 0.1 s^{-1} 时, 为膨胀性

流体; 剪切速率在 1 ~ 50 s^{-1} 时, 为假塑性流体, 流体表现出时变性, 在低/高剪切下分别表现出震凝性与触变性, 悬浮液超高的黏度和时变性来自 ATH 粒子形成的网络结构^[6]。固含量 0.14 g/mL 的碳分悬浮液泵送黏度达到 818 ~ 8 805 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 与 ATH 水悬浮液黏度范围约在 760 ~ 10 692 $\text{mPa}\cdot\text{s}$ 相比, 低剪黏度下降说明 ATH 粒子结构强度下降, 而高剪黏度上升, 是由于分散相黏度升高。同时说明 pH 和离子浓度的提高对 ATH 悬浮液黏度影响不大。图 1(c)、(d) 显示固含量 0.10 g/mL 的泵送黏度 355 ~ 2 640 $\text{mPa}\cdot\text{s}$, 说明悬浮液黏度在固含量达到这个水平后急剧升高。上述现象一定程度上符合 Einstein 公式的描述, 即介质黏度和分散相体积分数的升高均导致悬



(a) 剪切速率 0.01 ~ 0.05 s^{-1} , Na_2CO_3 浓度 1.63 mol/L, ATH 固含量 0.14 g/mL



(b) 剪切速率 1 ~ 50 s^{-1} , Na_2CO_3 浓度 1.63 mol/L, ATH 固含量 0.14 g/mL

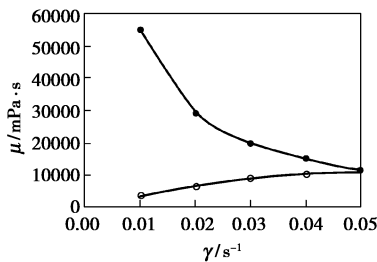
(上接第 232 页)

合, $n(\text{AM}):n(\text{MAA})=2:1$ 、 $w(\text{AM}-\text{MAA})=8\% \sim 10\%$ 、 $n(\text{BA}):n(\text{St})=1.2$ 、 $w(\text{环氧硅氧烷})=2.0\%$ 、 $w(\text{PVA})=2\% \sim 3\%$ 、反应温度 80 °C、反应时间 4.0 ~ 5.0 h。当以质量分数为 1.0% 的聚合物乳液进行表面施胶时, 纸张施胶度可达 9.68 s, 表面强度达 3.8 m/s。GPC 测量出共聚物的相对分子质量为 2.2 万, 分子质量分布仅为 1.28。TEM 显示加入环氧硅氧烷的聚丙烯酸酯无皂乳液颗粒明显出现了轻度交联现象。

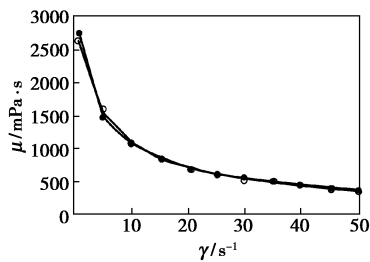
参考文献

[1] 沈一丁, 等. 轻化工助剂[M]. 北京: 中国轻工业出版社, 2004: 133 - 136.

- [2] 朱志博, 张力. 环氧硅氧烷对丙烯酸酯类无皂涂料性能的影响[J]. 应用化学, 2003, 20(6): 574 - 577.
- [3] Hercules Incorporated (Wilmington, DE). Method for surface sizing paper with cellulose reactive and cellulose non-reactive sizes, and paper prepared thereby: US, 6162328[P]. 2000 - 12 - 19.
- [4] Wang C C, Cheng M H, Cheng C Y, et al. Facilitated transport of molecular oxygen in cobalt-chelated copolymer membranes prepared by soap-free emulsion polymerization[J]. J Membrane Sci, 2002, 208: 133 - 145.
- [5] Elena C, Polina T, Chuong B, et al. Effect of comonomer composition on the controlled free-radical copolymerization of styrene and maleic anhydride by reversible addition-fragmentation chain transfer (RAFT) [J]. Polymer, 2003, 44: 4101 - 4107.
- [6] Anna S, Harald D. Polymer microcapsules by interfacial polyaddition between styrene-maleic anhydride copolymers and amines [J]. Journal of Membrane Science, 2002, 209: 421 - 432. ■



(c) 剪切速率 0.01 ~ 0.05 s⁻¹, Na₂CO₃ 浓度 1.37 mol·L⁻¹,
ATH 固含量 0.10 g/mL



(d) 剪切速率 1 ~ 50 s⁻¹, Na₂CO₃ 浓度 1.37 mol·L⁻¹,
ATH 固含量 0.10 g/mL

图 1 ATH 碳分悬浮液流变曲线

悬浮液黏度升高,但碳分 ATH 悬浮液黏度随分散相体积分数变化不是线性的,主要原因是颗粒间存在强的相互作用。

由图 1 可见碳分悬浮液黏度很高,已经显著影响了搅拌过程,碳分反应传质受到抑制,碳分反应浓度很难提高,制备悬浮液固含量低。这在纳米材料制备中比较常见,由于粉体具有较大的比表面积,通常方法得到的 SiO₂ 悬浮体固含量仅为 0.05 ~ 0.10 左右^[7];固含量为 20% 体积分数的纳米 Y-TZP 粉体,若不加分散剂则浆料团聚过于严重,无法流动^[7]。然而为了防止 ATH 粒子团聚,碳分体系又必须保持一定的黏度^[6],这样使碳分的理想反应浓度范围缩小到 1 ~ 3 mol/L 的小范围内,反应器效率很低。若提高反应浓度,必须调节碳分悬浮液流变。

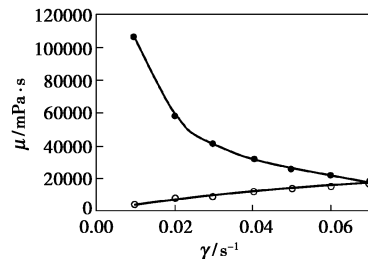
对上述 2 个碳分悬浮液及饱和 Na₂CO₃ 的 pH 值和离子浓度进行了计算,见表 1。

表 1 碳分悬浮液的 pH 值及离子浓度计算

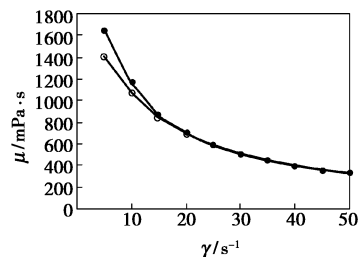
| 编号 | Na ₂ CO ₃ 质量 分数/% | Na ₂ CO ₃ 浓度/ mol·L ⁻¹ | pH | Na ⁺ 浓度/ mol·L ⁻¹ |
|----|--|--|-------|--|
| 1# | 14.49 | 1.37 | 12.19 | 0.031 |
| 2# | 17.31 | 1.63 | 12.23 | 0.034 |
| 饱和 | 24.81 | 3.11 | 12.37 | 0.047 |

图 2 是用碳分得到 ATH 粉体和 NaCl 溶液配置的固含量 0.10 g/mL 悬浮液,剪切速率 5 ~ 50 s⁻¹下

的黏度是 320 ~ 1 660 mPa·s,黏度变化很小。这说明离子浓度很高以后,对结构影响不大。按照经典 DLVO 理论,在上述离子浓度下,悬浮液中粒子应当絮凝,但碳分 ATH 悬浮液以及高离子浓度 ATH 悬浮液均能稳定存在。扩展 DLVO 理论^[8]提出水合作用力使得在 IEP 时,高浓度的电解质溶液中,溶胶能够稳定存在,文献^[9]利用伸展双电层模型定量计算了 8 nm 伸展层对粒子间势能的提高。由于电解质稳定的空间位阻型分散剂的应用,粒子水化层厚度显著提高,因此在高 pH 值和高离子浓度的情况下有可能获得流变性质良好的、稳定的悬浮液体系。但调节碳分悬浮液流变必然破坏 ATH 间作用力和起分散作用的吸附水层,调节流变必须有效地保证 ATH 粒子的分散,分散剂选择十分重要。



(a) 剪切速率 0.01 ~ 0.07 s⁻¹, pH = 10, NaCl 浓度 2.73 mol/L,
ATH 固含量 0.10 g/mL



(b) 剪切速率 5 ~ 50 s⁻¹, pH = 10, NaCl 浓度 2.73 mol·L⁻¹,
ATH 固含量 0.10 g/mL

图 2 ATH 苛性悬浮液流变曲线

2.2 分散剂筛选

称取 5 g 左右 ATH 粉体置于表面皿上,加水至粉体刚刚润湿形成团;在粉体团上滴加试剂并研磨,粉体团会变成液体,当超过试剂最佳用量后,液体黏度又上升,这样就可以确定最佳用量。首先在无离子浓度的情况下筛选分散剂,筛选出有明显流变作用的多聚磷酸盐等,其中有两种阴离子分散剂聚电解质 A、B 等效果较好。磷酸盐类等小分子对流变没有贡献,与聚电解质配伍无正效应。具有协同(是指用量减少或效果改善)效果的有:另一种阳离子表面活性剂 C 与 A 的组合等。然后进行苛性条件下

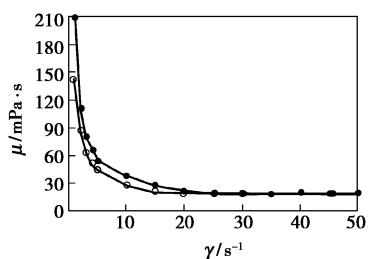
分散剂筛选,取样品是 5 g 粉体团,分别添加上述好的分散剂,之后滴加 Na₂CO₃ 饱和溶液、NaCl 溶液和水,并观察流动变化情况数据。

分散剂在添加 Na₂CO₃ 饱和溶液和 NaCl 溶液后,悬浮液均发生凝固,增加分散剂用量后,出现不同程度的恢复,但继续增加 Na₂CO₃ 饱和溶液后,阴离子聚电解质分散剂 A 与阳离子表面活性剂的配伍 C 能保持对悬浮液的降黏作用。说明不同分散剂承受苛性环境的能力不同,在苛性条件下,达到相同降黏效果需要的量要大于温和条件。原因是悬浮液流动需要自由溶剂,分散剂通过破坏或削弱粒子间羟基吸引作用,释放出大量自由水,从而恢复流动。但在高离子浓度下,分散剂表现为低亲和^[10],必须提高用量才能恢复其分散/降黏作用。由于不同分散剂承受的离子强度不同,恢复的分散/降黏作用表现出差别。

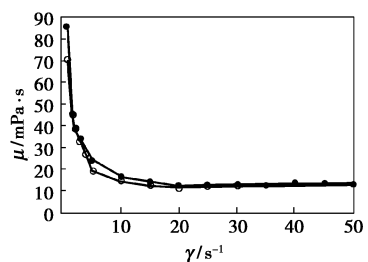
流变法实验中苛性条件没有采用 NaOH 调节的原因是,碳分反应在 pH 为 12 左右时停止,此时悬浮液中基本不存在游离 NaOH。再者纳米粒子活性高,在 pH 大于 10 可能发生溶解。筛选出分散剂后,添加到上述碳分悬浮液和高离子浓度 ATH 悬浮液中进行了流变研究。

2.3 添加分散剂的流变研究

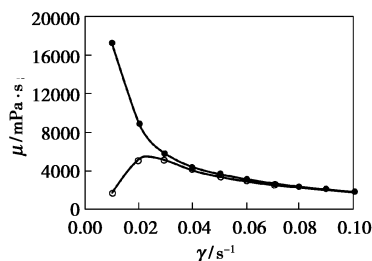
上述悬浮液添加筛选的分散剂 A + C,对分散剂后的流变行为进行了研究。结果表明随着分散剂加入,黏度显著降低,最终黏度降低一个数量级以上,见图 3,其中(a)、(b)、(d)均使用 1# 转子。添加分散



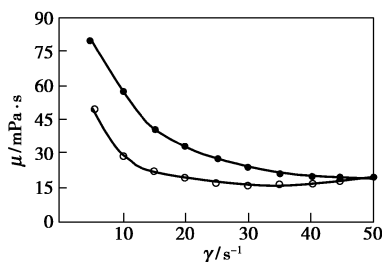
(a) 剪切速率 1 ~ 50 s⁻¹, Na₂CO₃ 浓度 1.63 mol/L, ATH 固含量 0.14 g/mL



(b) 剪切速率 1 ~ 50 s⁻¹, Na₂CO₃ 浓度 1.37 mol/L, ATH 固含量 0.10 g/mL



(c) 剪切速率 0.01 ~ 0.10 s⁻¹, pH = 10, NaCl 浓度 2.73 mol/L, ATH 固含量 0.10 g/mL



(d) 剪切速率 5 ~ 50 s⁻¹, pH = 10, NaCl 浓度 2.73 mol/L, ATH 固含量 0.10 g/mL

图 3 添加分散剂后流变曲线

剂后悬浮液仍保持非牛顿流体性质,剪切速率在 1 ~ 50 s⁻¹时,为假塑性流体,低剪切速率时,为膨胀性流体;流体表现出时变性,在低/高剪切下分别表现出震凝性与触变性。

由于高速剪切下 ATH 网络结构快速破坏,此时片状 ATH 沿流场平行方向快速定向,可看做刚性棒状质点,采用忽略速度梯度定向作用的改进的 Einstein 公式计算黏度: $\mu = \mu_0 [1 + (2.5 + J^2/16)\Phi]$,以图 3(c)为例: μ_0 是 NaCl 和分散剂混合溶液的黏度,测量值是 2.8 mPa·s; Φ 为分散相所占体积分数(%),为 10/2.42/100 = 4.13%; J 是长短轴之比, $J = 200/20 = 10$,得到 $\mu = 3.82$ mPa·s,其他结果列于表 2。

表 2 黏度计算与比较

| 编号 | Na ⁺ 浓度/ mol·L ⁻¹ | Φ /% | μ_0 / mPa·s | 计算值/ mPa·s | 测量值/ mPa·s |
|----|--|-----------|--------------------|---------------|---------------|
| 1# | 0.034 | 5.76 | 3.6 | 5.45 | 18.9 |
| 2# | 0.031 | 4.13 | 3.6 | 4.92 | 12.55 |
| 3# | 2.73 | 4.13 | 2.8 | 3.82 | 17.10 |

由表 2 可见计算值与剪切速率 50 s⁻¹下的测定值偏差很大,偏离原因是:

(1) 羟基作用。与低离子浓度的情况^[6]不同,苛性条件下分散剂由于低亲和不能完全消除羟基作用,从图 1(c)、(b)、(d)可以看出在所测试的范围

内,悬浮液保持非牛顿流体性质,说明其网络结构破坏需要一定的剪切强度和时,也就是说分散剂很难完全消除羟基作用,因此需要额外的能量,黏度也就比模型质点高,这是根本原因;分散剂效果受离子浓度影响,离子浓度越高,分散剂降黏效果越差,粒子间剩余羟基作用越强,偏离程度越大,如表2的2[#]和3[#],见图3(b)和图3(d)。采用考虑粒子相互作用的 Batshelor 公式^[13]: $\mu_r = 1 + 2.5\phi + 6.2\phi^2$, 计算值分别为 5.52、4.96、3.86 mPa·s, 差别仍很大。颗粒间作用取决于表面性质等,不同粒子和条件下作用不同,说明苛性条件下分散剂包裹的 ATH 粒子间残余羟基还是非常强的。

(2)刚性棒状质点的假设。当剪切速率低或测试时间短时,片状 ATH 还不能完全沿流场平行方向定向,因此偏离改进的 Einstein 公式的计算值,当剪切速率提高或时间延长时,接近改进的 Einstein 公式计算值。从图3(d)中可以清晰看出随剪切速率提高和测试时间延长 μ 的下降,因此不对称质点在流场中的定向过程解释了滞后环的形成。

(3)质点溶剂化。悬浮液中的 ATH 为高分子聚合物包裹,水化层的厚度在 2.5 nm 以上^[11],一般在 10~20 nm。导致 ATH 实际体积分数变大, Einstein 黏度方程校正为: $\mu/\mu_0 = 1 + 2.5(1 + 3\Delta R/R)\Phi$, 式中 ΔR 为溶剂化层厚度, R 为颗粒半径,即溶剂化作用也导致黏度增加^[1]。如果计入这部分体积结果会更接近一些计算值。尤其碱性条件下,电离羧基间的排斥力将使聚合物链较为伸展,从而使其水力半径增加^[12-13]。

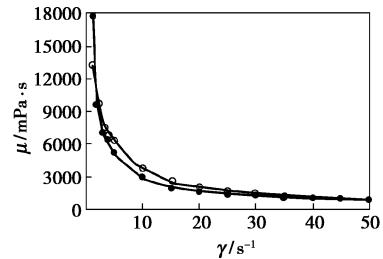
(4)长短轴之比。ATH 长短轴长来自电镜照片,是一定数量粒子的统计值,主观因素多。

综上,在强离子条件下,上面的公式均不宜计算悬浮液,但可以考察剩余羟基强度。如果能确定相互作用系数和水化层厚度,在强离子条件下准确计算 ATH 悬浮液黏度还是可能的。

2.4 高浓度碳分 ATH 悬浮液

根据上述 2.2 所获得的分散剂优化配方和比例,在 pH=12、Na⁺ 浓度 2.7 mol/L 的苛性条件下得到 50% (质量分数) 的高浓度 ATH 悬浮液,其流变曲线见图4,在 1~50 s⁻¹ 剪切速率下的黏度范围是 884~17 736 mPa·s。与图1(c)和(d)未添加分散剂的悬浮液相比,1~10 s⁻¹ 剪切黏度相差很大,主要是黏度的产生原因不同,无分散剂下悬浮液黏度主要由粒子结构形成,结构破坏后黏度下降很快,而高浓度下,连续相体积的减小,颗粒的相对运动变得较

困难,悬浮液的流动性下降^[14]。10~50 s⁻¹ 剪切黏度相同,悬浮液浓度却提高了近3倍。因此添加分散剂可大幅度节省制备 ATH 的反应器和容器等设备体积,提高反应器效率,减少改性过程的热热水等介质用量,降低泵送能量和干燥的消耗。



剪切速率 1~50 s⁻¹, pH=12, NaCl 浓度 2.7 mol/L,
Na₂CO₃ 浓度 0.62 mol/L

图4 添加分散剂后流变曲线

Na₂CO₃ 在 25℃ 的溶解度是 33 g, 溶液最高摩尔浓度为 3.11 mol/L, 碳分反应浓度一般不会使生成的 Na₂CO₃ 达到析出的状态, 要求 NaAlO₂ 浓度小于 6.22 mol/L。因此制备 ATH 的悬浮液最高固含量为 485.7 g/L (质量分数 32.7%), 小于本研究得到的 50% 质量分数高浓度苛性 ATH 悬浮液。按碳分反应转化率 80% 计算, 理论上需要 7.78 mol/L NaOH 制备 NaAlO₂, 实际则需要化学计量 1.3 倍左右的 NaOH, 则反应开始时游离 NaOH 最高 2.33 mol/L 左右, 也小于本研究得到苛性悬浮液的离子浓度。因此上面实验研究的结果表明利用分散剂可以在碳分理论浓度内实现碳分反应, 而通常情况, 由于黏度急剧升高, 纳米 ATH 碳分制备的浓度不会超过 3 mol/L。同时由于制备纳米 AHT 的碳分反应受流变影响, 分散剂可以主动地调节碳分悬浮液的流变, 控制纳米 ATH 的团聚胶结过程, 为粒度控制提供了新的手段。

3 结语

实验得出结论, 离子浓度对 ATH 悬浮液黏度影响不大。在中性条件和苛性条件下, 磷酸盐类等小分子对流变没有贡献, 与聚电解质配伍无正效应。阳离子对流变没有贡献, 与聚电解质配伍正效应。筛选出了一种阴离子聚电解质与一种阳离子配伍的分散剂, 它们对碳分 ATH 悬浮液有良好的分散和降黏作用, 添加后的 0.10~0.14 g/mL ATH 苛性悬浮液流变性质发生很大改变, 黏度下降一个数量级以上, 但苛性 ATH 悬浮液仍保持时变性非牛顿流体性

(下转第 240 页)

表 4 时间对反应的影响

| 时间/h | 0.5 | 1 | 1.5 | 2 |
|--------------|------|------|------|------|
| 6,9-亚胺醚产率/% | 70.2 | 97.4 | 90.3 | 79.6 |
| 9,11-亚胺醚产率/% | 0 | 1.2 | 6.8 | 15.8 |

由上述实验可发现,在反应温度为 5℃、pH 为 6~7 的条件下,完全可以用甲醇为溶剂代替丙酮-水为溶剂进行红霉素肟的贝克曼重排反应,从而实现与还原反应在一个容器中进行。

3 结论

通过选用甲醇代替丙酮-水进行贝克曼重排反应,实现了由红霉素肟经贝克曼重排反应,然后直接在同一个反应器内进行还原合成 AZA 的一锅煮合成工艺,而不需将红霉素 6,9-亚胺醚从反应液中分离,提高了红霉素肟和红霉素 6,9-亚胺醚的利用率,减少了合成中的溶剂品种和操作程序,使得 AZA 在纯度(90.5%)符合要求的前提下,总收率达到 98%。

参考文献

[1] Bright G M, Nagel A A, Bordnor J, *et al.* Synthesis, in vivo activity of

novel 9-deoxo-9a-aza-homoerythromycin A derivatives; A new class of macrolide antibiotics, the azalides[J]. *J Antibiot*, 1988, 41(8): 1029 - 1047.

- [2] Kobrebel G, Radobolja G, Tamburasev Z. 11-Aza-10-deoxo-10-dihydro erythromycin A and derivatives thereof as well as a process for their preparation: US, 4328334[P]. 1982 - 05 - 04.
- [3] Djokic S, Kobrebel G, Lazarevski G, *et al.* Erythromycin series. Part 11. Ring expansion of erythromycin A oxime by the Beckmann rearrangement [J]. *J Chem Soc, Perkin Trans I*, 1986: 1881 - 1890.
- [4] Kobrebel G, Djokic S. 11-methyl-11-aza-4-*o*-clad inosyl-6-*o*-desosaminyl-15-ethyl-7, 13, 14-trihydroxy-3, 5, 7, 9, 12, 14-hexamethyl-oxacyclopentadecane-2-one and derivatives thereof: US, 4517359 [P]. 1985 - 05 - 14.
- [5] Bingwei V Yang. Intermediates for azithromycin: WO, 9426758 [P]. 1994 - 11 - 24.
- [6] Miguel B-J, Rodrigo J, Carbajo. Synthesis of 9-deoxo-9a-aza-9a-homoerythromycin A 11, 12-hydrogen borate and azithromycin 11, 12-hydrogen borate. A new procedure to obtain azithromycin dihydrate [J]. *J Org Chem*, 1997, 62(21): 7479 - 7481.
- [7] Victor C, Rafael G, Marta P, *et al.* Macrolides: WO, 0100640 [P]. 2001 - 01 - 14.
- [8] 史颖, 姚国伟, 马敏. 9-脱氧-9a-氮杂-9a-同型红霉素的合成 [J]. *精细化工*, 2004, 21(7): 546 - 549.
- [9] 史颖, 姚国伟, 马敏, 等. 红霉素 E 肟贝克曼重排反应的研究 [J]. *现代化工*, 2004, 24(5): 41 - 43.
- [10] 薛永强, 王永忠, 张蓉. 现代有机合成方法与技术 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 322 - 323. ■

(上接第 237 页)

质,残余的羟基作用使黏度测量值与 Einstein 公式计算值产生较大偏差。pH = 12、离子浓度高达 2.7 mol/L 在苛性条件下添加上述分散剂,得到固含量高达 50% 质量分数 ATH 悬浮液,表明添加分散剂可以将碳分反应浓度提高 2 倍以上,同时为碳分反应控制粒度和节能、节省投资提供了方法。

参考文献

- [1] 贾志谦, 杜振霞, 陈建峰, 等. 改性纳米 CaCO₃ 悬浮液流变行为及填充聚酯氨基清漆性能研究 [J]. *材料科学与工程*, 2000, 18(1): 100 - 102.
- [2] 韦园红, 王相田, 刘洪来, 等. 超细 ρ -Al₂O₃ 悬浮液的流变性研究 [J]. *华东理工大学学报*, 1999, 25(5): 518 - 526.
- [3] 刘有智, 李裕, 柳来栓. 改性纳米 Al(OH)₃ 粉体的制备 [J]. *过程工程学报*, 2003, 3(1): 57 - 61.
- [4] 杨毅宏, 毕诗文, 谢雁丽. 表面活性剂对铝酸钠溶液种子搅拌分解的影响 [J]. *东北大学学报: 自然科学版*, 2002, 23(11): 1076 - 1078.
- [5] 王志, 毕诗文, 杨毅宏, 等. 铝酸钠溶液碳酸化分解过程中氢氧

化铝粒度和强度的变化 [J]. *现代化工*, 2004, 24(3): 28 - 31.

- [6] 梁磊, 郭奋. 碳分纳米氢氧化铝悬浮液的流变行为与纳米粒子团聚 [J]. *北京化工大学学报*, 2006, 33(2): 48 - 52.
- [7] 刘阳桥, 高濂. 纳米 Y-TZP 悬浮液的团聚抑制研究 [J]. *无机材料学报*, 2002, 17(6): 1292 - 1296.
- [8] Hiroki Yotsumoto, Roe-Hoan Yoon. Application of extended DLVO theory: II. Stability of silica suspensions [J]. *J Colloids and Interface Sci*, 1993, 157: 434 - 441.
- [9] 朱友益, 毛钜凡. 六偏磷酸钠等分散剂对微细粒菱锰矿的分散作用研究 [J]. *金属矿山*, 1990(12): 51 - 55.
- [10] 赖炜, 刘杏芹. 聚丙烯酸水溶液及 α -Al₂O₃ 悬浮液的流变性研究 [J]. *化学物理学报*, 2001, 14(3): 365 - 370.
- [11] 李葵英. 界面与胶体的物理化学 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1998.
- [12] 刘阳桥, 高濂, 郭景坤. 丙烯酸类共聚物在纳米 Y-TZP 粉体上的等温吸附研究 [J]. *无机材料学报*, 2001, 16(4): 635 - 640.
- [13] 刘阳桥, 高濂, 郭景坤. 丙烯酸类共聚物对 Al₂O₃ 表面及沉积物分形特性的影响 [J]. *高等学校化学学报*, 2000, 21(8): 1265 - 1268.
- [14] 王浚, 高濂. 高固含量 Y-TZP 悬浮液的流变学特性 [J]. *无机材料学报*, 1999, 14(4): 651 - 656. ■