

санов, пригодный для практического применения, не разработан.

Нами проведено детальное исследование иницированных излучением физико-химических процессов в полисилоксанах в присутствии карбонилсодержащих органических соединений в качестве фотоинициаторов. Пленки силоксанового каучука, допированные карбонильными соединениями, облучали полным светом лампы ДРТ-1000 в вакууме, в инертной атмосфере (азот, аргон, гелий), в присутствии кислорода воздуха при различных температурах. Облученные пленки исследовали различными методами. Для получения достоверных результатов применяли широкий набор методов исследования, включая электронную люминесцентную и абсорбционную спектроскопию, ИК-, ЯМР- и ЭПР-спектроскопию, ДТА, вискозиметрию, гель-золь анализ, газовую и жидкостную хроматографию, микроэлементный анализ и др. Установлено, что при фотолизе в анаэробных условиях происходит сшивание макромолекул полисилоксанов и, как результат этого, их отверждение с образованием эластичных, прочных пленок. Изучено влияние природы фотоинициаторов, времени облучения, температуры и других факторов на процесс отверждения. Так как отвержденный полисилоксан теряет растворимость в органических растворителях, то за процессом фотосшивания удобно следить методом гель-золь анализа. Изучена кинетика фотосшивания полисилоксанов, установлены фотохимические превращения фотоинициаторов в полимерной матрице, предложен механизм, описывающий поведение исследуемой системы. Первичным фотохимическим процессом является реакция фотодегидрирования, заключающаяся в том, что возбужденная молекула карбонильного соединения (хинона, ароматического или гетероароматического кетона), взятого в качестве фотоинициатора, отрывает атом водорода от метильной группы полисилоксана. При этом карбонильные соединения дают соответствующие кетильные радикалы, которые, подвергаясь вторичным (темновым) реакциям, превращаются в более стабильные соединения, а из макромолекул полисилоксана образуются макрорадикалы, рекомбинация которых приводит к сшиванию с образованием пространственной решетки. С процессом фотосшивания конкурирует процесс фотопрививки инициатора к полимерной матрице, однако, вследствие малого клеточного эффекта в полисилоксанах, выход продуктов фотопрививки незначителен.

При фотолизе полисилоксанов в присутствии кислорода воздуха в ИК-спектрах облученных образцов появляется интенсивная полоса поглощения при 1726 см^{-1} , появление которой (на основании специально проведенных характерных химических реакций) было приписано образованию кетонной карбонильной группы. Установлено, что карбонильная группа образуется по месту сшивок. Наряду с полосой поглощения кетонной группы выявлены также менее интенсивные полосы поглощения, отвечающие карбоксильной и сложноэфирной группам, образование которых, по-видимому, обязано окислению метильных групп. Высказаны предположения о механизме фотоокисления. Степень окисления полимеров можно варьиро-

вать, изменяя время и температуру реакции фотоокисления. Высокая химическая активность кетонной карбонильной группы позволяет замещать ее другими группами, например, остатками N-нуклеофилов. Это открывает широкие перспективы модификации свойств полисилоксанов и возможности получения новых полимерных материалов с практически ценными свойствами.

С целью выяснения границ применимости фотохимического метода для модификации структуры и свойств полисилоксанов нами изучена фотохимическая прививка некоторых мономеров и полимеров к полисилоксановой матрице. В качестве прививаемых полимеров были выбраны поли-N-винилпирролидон, полиэтилен, полиакриловая кислота, в качестве прививаемого мономера – метилметакрилат. Данные соединения выбраны из-за их доступности. Процесс прививки проводили в случае полимеров с помощью фотолиза в твердой фазе в присутствии карбонильного соединения, в случае метилметакрилата – прививкой мономера из газовой фазы на смесь полисилоксана и фотоинициатора при контролируемом давлении паров и температуры. За процессом прививки следили с помощью ИК-спектроскопии и по изменению веса полимера. Установлено, что полиэтилен как гидрофобный полимер хорошо совместим с полисилоксаном, одновременно с фотопрививкой происходит фотоотверждение и образуется композиционный полимерный материал. Степень прививки зависит от степени отверждения полисилоксана и может достигать 80%. Достаточно эффективно происходит также фотопрививка метилметакрилата к полисилоксану (количество полимера, подвергшегося прививке, доходит до 20%). Гидрофильные полимеры (поли-N-винилпирролидон, полиакриловая кислота) в процессе фотопрививки мало активны (количество привитого полимера не превышает 1% от веса полисилоксана). Модифицированные путем фотопрививки полисилоксаны представляют собой новые полимерные материалы, свойства которых изучаются.

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРЕМНЕЗЁМНЫХ СОРБЕНТОВ. ПРЕДМЕТ ИЗУЧЕНИЯ – КОПРОПОРФИРИН III

Малков М.А., Мишуткин С.Н., Момот Н.Н.

Организация ООО «Элест»,

Санкт-Петербург

Существует большое количество различных минеральных сорбентов на основе кремния [1]. Для колоночной хроматографии часто используют такие минеральные сорбенты как окись алюминия. Это мелкодисперсный порошок, обладающий большим гидродинамическим сопротивлением, с чем связано проведение процесса при повышенном давлении (порядка 100 атмосфер). Это затрудняет создание технологического процесса производства целевого продукта. Нами была предпринята попытка использовать в качестве хроматографического носителя различные кремнеземы, такие как силикогель L, силикогель КСК, силохром С-80, силохром СХ-2,5. Наилучшей разрешающей способностью обладает силохром С-80.

Хроматографическую очистку проводили с помощью колонок диаметром 2 см, и объемом сорбента 100 мл на различных биологических жидкостях, как на нативном растворе, так и на растворах полученных в результате анализа содержания копропорфирина III в культуральной жидкости тальковым методом. Во всех случаях нами было обнаружено, что кроме основного продукта эти жидкости содержат как минимум 3 балластных компонента. Основное количество балластных компонентов выходит из колонки перед зоной копропорфирина III. Были построены выходные кривые. В зависимости от применяемой биологической жидкости площадь балластных компонентов на выходной кривой составляет от 10 до 20 % от общей площади.

Ранее была предложена формула для количественного определения содержания копропорфирина III в биологических жидкостях [2], заключающаяся в следующем:

$$X = ((2 * D_{401} - (D_{430} + D_{380})) * V_{эл} * P) / (E * 1,835 * Y_{КЖ}) \quad (1)$$

где:

- $D_{430}, D_{380}, D_{401}$ – оптическая плотность раствора полученного при разбавлении водно-ацетонового элюата в 100-200 раз при длинах волн 430, 380 и 401 нм соответственно;

- $V_{эл}$ – объем водно-ацетонового элюата, мл;

- $V_{КЖ}$ – объем культуральной жидкости в которой происходила сорбция копропорфирина III тальком;

- P – разведение водно-ацетонового элюата перед определением оптической плотности;

- $E = 0,667$, удельный показатель поглощения 1,835 – поправочный коэффициент.

По методике описанной выше (хроматографическое разделение) было проведено масштабирование процесса хроматографической очистки препарата, как из нативного раствора, так и из водно-ацетонового

элюата полученных после анализа тальковым методом, что дало возможность выделить балластные компоненты и очищенный копропорфирин III, в достаточных для проведения анализа количествах. Были сняты спектры поглощения балластных компонентов и копропорфирина III при длинах волн от 300 до 700 нм с интервалом 2 нм. Оказалось что длины волн при максимумах поглощения балластных веществ и копропорфирина III практически совпадают. При этом оптические плотности этих веществ при длинах волн 380 и 430 нм значительно меньше оптической плотности максимумов поглощения.

Поэтому вычитание оптических плотностей: $D_{401} - (D_{430} + D_{380})$ в формуле (1) не обоснованно так как максимумы поглощения копропорфирина III и балластных веществ совпадают. Это завышает содержание копропорфирина III в культуральной жидкости на 10-20 %. Таким образом, имеется следующее предложение. В наиболее ответственных операциях (например, при составлении балансовых операций), для получения наиболее объективных результатов необходимо использовать хроматографическую очистку биологических жидкостей на кремнеземах, выделив при этом фракцию копропорфирина III. Затем провести анализ содержания копропорфирина III в выделенной фракции по той же методике, используя формулу (1), но вместо объема водно-ацетонового элюата подставить в неё объем фракции копропорфирина III.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. В.М. Коликов, Б.В. Мчедlishvili. - Хроматография биополимеров на макропористых кремнеземах - Ленинград: Наука, 1986, сс. 3 - 15
2. J.E. Falk. Porphyrins and metalloporphyrins. - Amsterdam, London, New York, Elsevier publ. comp., 1964. pp. 169, 171, 172, 263.

Производственные технологии

К ПРОБЛЕМЕ КЛИНКЕРНОГО ПЫЛЕНИЯ

Беляева В.И.

*Белгородский государственный
технологический университет им. В.Г.Шухова,
Белгород*

При обжиге цементного клинкера во вращающихся печах нередко наблюдается нарушение процесса гранулообразования с появлением клинкерной пыли, что приводит к снижению качества, повышению удельного расхода топлива, уменьшению стойкости футеровки и коэффициента использования оборудования, значительному ухудшению условий труда людей. Установлено, что, как правило, при клинкерном пылении в обжиговой печи происходит формирование клинкерных гранул и последующее разрушение их в пыль. В связи с этим представляется весьма важным выявление причин и механизма данного процесса. По мнению большинства исследователей, вероятность появления клинкерной пыли увеличивается при повышенном содержании щелоче- и серосодержащих примесей в обжигаемом материале. В настоящей ра-

боте рассмотрены особенности полиморфных превращений двухкальциевого силиката в присутствии примесных компонентов и их возможное влияние на формирование и структуру клинкерных гранул.

Как известно, среди четырех основных полиморфных модификаций ортосиликата кальция α - и γ - C_2S характеризуются минимальной плотностью 2940 кг/м³ [1], плотность β - C_2S на 8,8% выше, и если превращение $\beta \rightarrow \gamma$ - C_2S происходит после кристаллизации основного клинкерного расплава, наблюдается рассыпание клинкера. Область устойчивости высокотемпературной α - модификации C_2S 2130-1425°C [2], т.е. в зоне спекания во вращающейся печи присутствует α - C_2S . Превращение $\alpha \rightarrow \alpha^I$ - C_2S , сопровождающееся уменьшением объема кристаллической решетки на 5,6%, в обычных условиях проходит в присутствии расплава, и, несмотря на значительное изменение плотности, не приводит к рассыпанию клинкера. Примеси могут стабилизировать высокотемпературную α - модификацию C_2S и значительно снижать температуру перехода $\alpha \rightarrow \alpha^I$ - C_2S . По