

Для систем ПЭГ – бензол, ПЭГ – CCl_4 и ПЭГ – ацетон при $\varphi_2(0) = -0,63$ значения $r_\kappa(\infty)$ равны 0,52, 0,71 и 0,80 соответственно. Подставляя эти значения и полученные ранее величины α в формулу (4), удалось оценить значения $D^*(\infty)$. Оказалось, что для указанных выше систем они равны 3,1, 6,0 и 12,5 соответственно. Это удовлетворительно согласуется с экспериментально определенными величинами $D^*(\infty)$ (2,2, 3,4 и 4,2 соответственно).

Следует заметить, что, вообще говоря, процесс самодиффузии макромолекул при кристаллизации полимера из раствора можетискажаться из-за появления градиента концентрации вблизи поверхности образующихся кристаллических структур. Однако из-за большой вязкости раствора, большой концентрации зародышей и сильной локализации градиента концентрации эти искажения невелики, поэтому наблюдаемые закономерности могут трактоваться на основе законов, описывающих процессы самодиффузии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Манделькерн Л. Кристаллизация полимеров. М.: Химия, 1966. 336 с.
2. Двояшкін Н. К., Маклаков А. И., Смирнов В. С. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 12, с. 2702.
3. Двояшкін Н. К. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Казань: Изд-во Казапск. ун-та, 1980, 135 с.
4. Маклаков А. И., Двояшкін Н. К. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 6, с. 424.
5. Папков С. П. Равновесие фаз в системе полимер – растворитель. М.: Химия, 1981, с. 17.

Казанский государственный университет
им. В. И. Ульянова-Ленина

Поступила в редакцию
23.III.1982

УДК 541.64:547.422

ИЗУЧЕНИЕ ДЕСОРБЦИИ ОКИСИ ЭТИЛЕНА ИЗ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДНЫХ ПЛЕНОК

Григорьев Ю. Н., Скоромнов И. В., Горелик Б. А.,
Семененко Э. И.

Окись этилена (ОЭ) широко применяется для газовой стерилизации полимерных изделий медицинского назначения. Одной из наиболее важных проблем, ограничивающих применение газовой стерилизации, является удаление остаточной ОЭ из стерилизуемых объектов. В литературе имеется достаточно много публикаций по данному вопросу [1, 2]. Однако большинство работ носит качественный характер: в них, как правило, не приводятся количественные характеристики процесса сорбции ОЭ полимерными материалами. Нами предпринята попытка изучения взаимодействия окиси этилена с ПВХ, одним из наиболее широко применяемых полимеров в медицинских изделиях.

Сорбцию ОЭ изучали на непластифицированном ПВХ марки С-70 ($M_n=1,04 \cdot 10^5$, $M_w=2,05 \cdot 10^5$). Образцы в виде пленок толщиной 40–50 мкм были получены поливом из 2%-ного раствора ПВХ в ТГФ на целлофановую подложку. Остаточный растворитель экстрагировали в течение 120 ч диэтиловым эфиrom в аппарате Сокслетта. После этого пленки вакуумировали до остаточного давления 1,3 Па и выдерживали при 70° в течение 4 ч. Содержание ТГФ в ПВХ, определенное на хроматографе «Беккер – Паккард 407» с пламенно-ионизационным детектором, составило не более 0,05 %. После вакуумирования пленки подвергали термическому отжигу при 100–110° и давлении 1,5·10⁻⁷ Па в течение 5 мин. Рассчитанный объем ОЭ вводили шприцем при комнатной температуре в сорбционную ячейку, где полимер насыщался ОЭ при давлении 4·10⁴ Па. Кинетику десорбции ОЭ из ПВХ изучали на термовесах TGS-2 («Перкин – Элмер») и в вакуумной ячейке с обогревом на ИК-спектрофотометре «Перкин – Элмер 577» (остаточное давление 13 Па).

Зависимость оптической плотности полосы поглощения сориентированной ОЭ в области 870 см^{-1} от ее весовой доли в ПВХ для температур 300–350 К имеет линейный характер. Коэффициент экстинкции ε этой полосы поглощения рассчитывали для разных температур по формуле

$$\varepsilon = \frac{D_\tau M}{[(m_0 - m_\tau)/m_0] \rho l},$$

где D_τ — оптическая плотность, меняющаяся со временем τ ; M — молекулярная масса ОЭ; $(m_0 - m_\tau)/m_0$ — весовая доля ОЭ в ПВХ; m_0 — масса пленки без остаточной ОЭ; m_τ — текущее значение массы пленки в момент времени τ ; ρ — плотность ПВХ; l — толщина пленки. Его значение мало меняется в зависимости от температуры, и можно принять $\varepsilon = 13\,300 \pm 1400 \text{ м}^2/\text{кмоль}$ ($\varepsilon = 1330 \pm 140 \text{ м/моль}\cdot\text{см}$) с доверительной вероятностью 0,95.

Рис. 1. Исходные кинетические кривые десорбции оксида этилена из пленок ПВХ (толщиной $\sim 50 \text{ мкм}$) при 301 (1), 311 (2), 330 (3) и 350 К (4)

Рис. 2. Кинетические кривые десорбции оксида этилена из ПВХ, перестроенные для расчета коэффициента диффузии при малой (а) и большой (б) длительности десорбции для температур 301 (1), 311 (2), 330 (3) и 350 К (4)

Рис. 3. Зависимость коэффициента диффузии от доли оксида этилена, десорбированной из ПВХ при 301 (1) и 311 К (2)

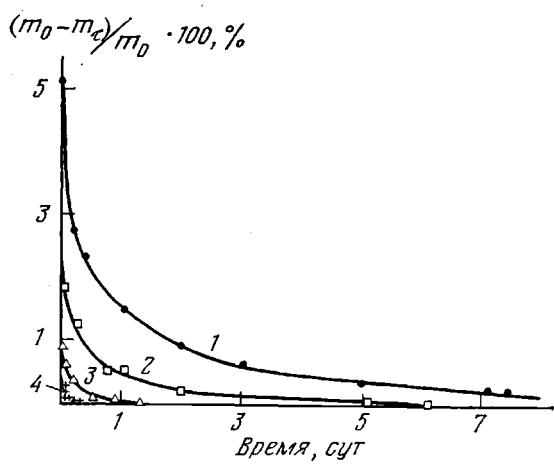


Рис. 1

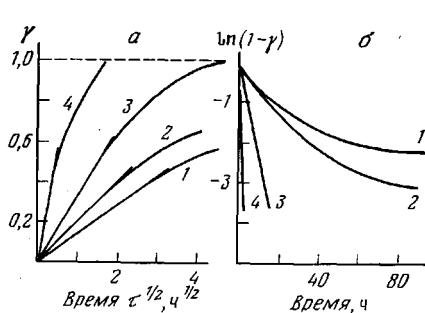


Рис. 2

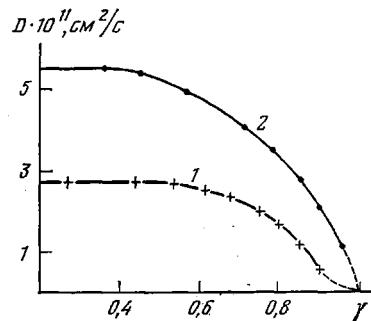


Рис. 3

На рис. 1 представлены кинетические кривые десорбции ОЭ из ПВХ. Начальный участок кинетической кривой был получен одновременно по данным термогравиметрического и ИК-анализа, в то время как участок десорбционной зависимости при достаточно больших временах ($\tau > 12 \text{ ч}$) относится только к результатам ИК-анализа исследуемых пленок.

На рис. 2 представлены зависимости для малой и большой длительности десорбции оксида этилена из ПВХ, полученные обработкой исходных данных рис. 1. По ним представилось возможным определить величину коэффициента диффузии при разных температурах для начальной и конечной стадий десорбции из соотношений вида [3]

$$D_1 = \frac{\pi l^2}{16} g^2 \quad \text{для } \gamma \leq 0,5$$

$$D_{II} = \frac{l^2}{\pi^2} \Phi \quad \text{для } \gamma > 0,5,$$

где $g = \frac{\partial \gamma}{\partial \tau^u}$, $\Phi = \frac{\partial \ln(1-\gamma)}{\partial \tau}$ — D_I и D_{II} — коэффициенты диффузии при малой и большой длительности десорбции соответственно; $\gamma = \frac{m_0 - m_\infty}{m_0 - m_\infty}$ — кинетический параметр.

Рассчитанные значения D_I и D_{II} приведены в таблице; там же даны значения продолжительности τ_∞ полной десорбции ОЭ из ПВХ. При 350 и 330 К коэффициенты диффузии совпадают для всего диапазона изменения γ от 0 до 1. Для низких температур десорбции (311 и 301 К) коэффициенты диффузии существенно зависят от γ (уменьшаются в ~5 раз) при возрастании значений последней от 0,5 до 0,95 (рис. 3).

Характеристики процесса десорбции окиси этилена из пленок ПВХ

T, K	$D_I \cdot 10^{11},$ см ² /с	$D_{II} \cdot 10^{11},$ см ² /с	$\frac{m_0 - m_\infty}{m_0} \cdot 100, \%$	$\tau_\infty, \text{сут}$
301	2,7	*	5,1	14
311	5,5	*	2,3	6
330	14,0	14,0	1,0	1,25
350	110	110	0,38	0,21

* См. рис. 3.

Была найдена также эффективная энергия активации E_a в диапазоне температур 301—350 К. На начальной стадии десорбции ОЭ из ПВХ ($0 < \gamma < 0,5$) $E_a = 64$ кДж/моль в диапазоне 301—350 К. На конечной стадии ($0,5 < \gamma < 0,95$) для температур 330—350 К E_a также равняется 64 кДж/моль, но для 301—311 К эффективная энергия активации существенно возрастает от 64 до 95 кДж/моль из-за существования концентрационной зависимости коэффициентов диффузии при этих температурах.

Полученные нами значения D_I на порядок выше коэффициентов диффузии винилхлорида в пленках ПВХ [4]. В работах [4—7] были исследованы процессы сорбции и десорбции винилхлорида, метанола, бензола и паров других органических соединений на порошках и пленках из ПВХ. Наблюдаемые в большинстве случаев отклонения от закона Фика объясняются автором либо неоднородностью частиц полимера по размерам, либо релаксационными процессами, развивающимися в ПВХ при его набухании под действием указанных выше сорбентов. Изменение коэффициента диффузии ОЭ в ПВХ (рис. 3) при 301 и 311 К, т. е. температурах, заведомо меньших температуры стеклования, и соответственное изменение E_a для $0,5 < \gamma < 0,95$ также указывают на аномальный характер процесса десорбции ОЭ из ПВХ.

Указанные особенности процесса десорбции окиси этилена из ПВХ, по нашему мнению, свидетельствуют о существенном пластифицирующем воздействии сорбента на матрицу полимера.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brown D. J. J. Assoc. Offic. Anal. Chem., 1970, v. 53, № 5, p. 263.
2. Stetson M. D., Whitbourne J. E. Anesthesiology, 1976, v. 44, № 2, p. 174.
3. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. М.: Химия, 1979, с. 263.

4. Berens A. R. Polymer, 1977, v. 18, № 7, p. 697.
5. Berens A. R. Polymer, 1978, v. 19, № 5, p. 489.
6. Berens A. R. J. Macromol. Sci., 1977, v. 14, № 4, p. 483.
7. Berens A. R. Polymer Engng Sci., 1980, v. 20, № 1, p. 95.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт медицинских полимеров

Поступила в редакцию
23.IV.1982

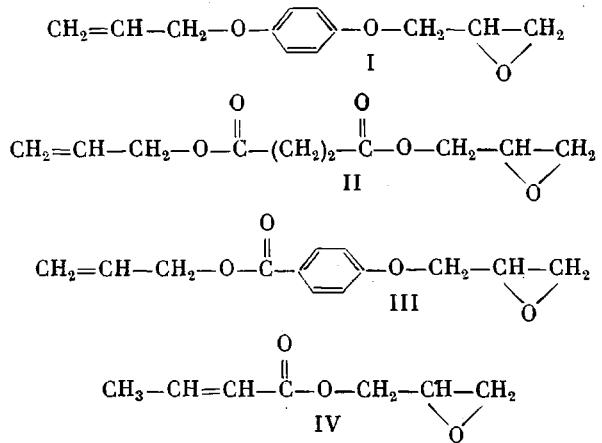
УДК 541.64 : 547(745+422)

СОПОЛИМЕРЫ N-ВИНИЛПИРРОЛИДОНА И ЭПОКСИДСОДЕРЖАЩИХ МОНОМЕРОВ

*Коршак В. В., Штильман М. И., Табидзе Р. П.,
Корнаков М. Я., Залукаева Т. П.*

Реакционноспособные полимеры в последнее время привлекают большое внимание. Это обусловлено, в частности, интенсивно расширяющимся их использованием в качестве носителей и модификаторов различных природных и синтетических биологически активных соединений. Заметное место среди таких полимеров занимают высокомолекулярные соединения, содержащие эпоксидные группы, не требующие дополнительного активирования и способные вступать в различные химические реакции в достаточно мягких условиях [1, 2]. В то же время набор известных эпоксидсодержащих полимеров, которые могут быть использованы в качестве таких носителей и модификаторов, весьма ограничен.

В настоящей работе описан синтез новых водорастворимых сополимеров N-венилпирролидона и ряда ненасыщенных эпоксидсодержащих соединений — аллилглицидилового эфира гидрохинона (I), аллилглицидилового эфира янтарной кислоты (II), аллилового эфира *n*-глицидоксибензойной кислоты (III), а также глицидилового эфира кротоновой кислоты (IV):



Наличие в этих соединениях радикалов различного строения давало возможность получать на их основе продукты, обладающие различной реакционной способностью. Влияло различие в строении таких мономеров и на их способность к сополимеризации. Для сравнения в ряде случаев в работе использовали сополимер N-венилпирролидона с аллилглицидиловым эфиром [3].

Исходные мономеры I и III, II, IV получали по методикам работ [4, 5, 6] соответственно. Их чистоту контролировали тонкослойной или газожидкостной хроматографией. Сополимеризацию проводили в ампулах в среде диоксана в атмосфере аргона в присутствии азодизобутиронитрила. Полученные сополимеры дважды осаждали в диэтиловый эфир. Состав сополимеров определяли по данным элемент-