

но считать, что приведенный набор констант скорости отдельных реакций является наиболее вероятным. Приведенная выше схема с указанными величинами констант скорости была применена также для описания кинетических кривых изменения концентрации АЦ, полученных при полимеризации ТГФ, инициируемой системой $\text{BF}_3 : \text{OP} = 1 : 2$ и $1 : 5$. Как видно из рис. 2, совпадение экспериментальных точек и расчетных кривых удовлетворительное.

Таким образом, математическое моделирование полимеризации ТГФ позволило не только рассчитать константы скорости отдельных реакций, не прибегая к помощи более тонкого и трудоемкого эксперимента, но и выявить отдельные детали механизма процесса, в частности такой факт, как сольватация активных центров ПА, приводящая к изменению реакционной способности растущих центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2733.
2. Эйзнер Ю. Б., Ерусалимский Б. Л. Электронный аспект реакций полимеризации. М.: Наука, 1976. 180 с.
3. Гурьянова Е. Н., Гольдштейн И. П., Ромм А. П. Донорно-акцепторная связь. М.: Химия, 1973. 415 с.
4. Kawakami J., Ogawa A., Yamashita J. J. Polymer Sci. Polymer Chem. Ed., 1979, v. 17, № 11, p. 3785.
5. Барзыкина Р. А., Комратов Г. Н., Таганов Н. Г., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 4, с. 729.
6. Комратов Г. Н., Барзыкина Р. А., Коровина Г. В., Энгелис С. Г. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 9, с. 2059.
7. Ratenberg A. C., Palko A. A. J. Phys. Chem. 1965, v. 69, № 4, p. 527.
8. Gramstad T. Spectrochim. Acta, 1963, v. 19, № 6, p. 497.
9. Горшова Г. Н., Баринова З. Б., Алексанян В. Т., Пономаренко В. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, № 2, с. 312.

Отделение Института химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
1.II.1983

УДК 541.64:547.422

ДИФФУЗИЯ ОКИСИ ЭТИЛЕНА В ПОЛИМЕРАХ

Лихтман Т. В., Комаркова Н. И., Васенин Р. М.

Окись этилена (ОЭ) широко применяется в медицинской промышленности для стерилизации изделий из полимерных материалов. Однако это вещество обладает весьма высокой токсичностью и мутагенностью, что обуславливает необходимость тщательной дегазации простерилизованных медицинских изделий. Безопасные остаточные количества ОЭ составляют обычно не более нескольких микрограмм на 1 г материала. Это обстоятельство обусловило необходимость изучения закономерностей явлений массопереноса в широком диапазоне концентраций ОЭ.

Коэффициенты десорбции и диффузии определяли путем изучения кинетики удаления ОЭ из полимеров. Определение содержания ОЭ в полимерах в процессе дегазации проводили фотоколориметрическим методом, так как его чувствительность (предел обнаружения — 0,5 мкг в 1 г материала) значительно выше, чем у обычных объемных и весо-

вых методов регистрации количества десорбирующегося газа. Для определения коэффициента диффузии D использовали решение второго уравнения Фика [1] для плоской пластины со следующими граничными условиями: диффундирующее вещество выходит из образца через боковые поверхности ($x=0; x=d$), на которых мгновенно устанавливается и поддерживается в течение всего эксперимента постоянная концентрация $c_{x=0}=0$. Для этого случая решение второго уравнения Фика имеет вид:

следующий вид:

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{2n+1} e^{-(2n+1)^2 \frac{D\tau}{d^2}} \pi^2,$$

где Q_0 – равновесное количество сорбата, Q – количество сорбата в данный момент.

Просуммировав члены уравнения, можно построить график зависимости Q/Q_0 от $D\tau/d^2$ или, что гораздо удобнее для расчетов особенно в области малых концентраций, $\lg Q/Q_0$ от $D\tau/d^2$ (рис. 1). Путем сравнения теоретической с экспериментальными кинетическими кривыми десорбции ОЭ из полимеров находили значение коэффициента диффузии.

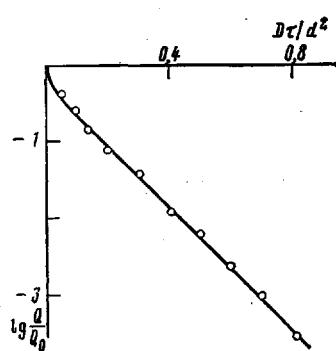


Рис. 1. Теоретическая зависимость $\lg Q/Q_0 - D\tau/d^2$

Кинетику удаления ОЭ из полимеров изучали на установке, представляющей собой стеклянный термостатируемый сосуд, внутри которого на металлической сетке размещали образцы. Скорость воздушного потока в сосуде с образцами выбирали так, чтобы выполнялось условие $c_{x=0}=0$. Для этого

изучали зависимость скорости диффузии от скорости воздушного потока. Опыты показали, что начиная с 20 см/мин и выше диффузия не зависит от скорости воздушного потока, т. е. выполняются указанные граничные условия.

В работе использовали полимерные композиции, применяемые в медицинской практике: ПВХ, пластифицированный диоктилфталатом, ПЭ высокой плотности, резины из НК, наполненные активным (сажа) и инертным (мел) наполнителями, а также из поливинилсилоксанового каучука СКТВ с аэросилом. Образцы представляли собой прямоугольные пластины площадью 15×15 мм 2 и толщиной ~1 мм.

Образцы, насыщенные ОЭ [2], помещали внутрь сосуда и дегазировали при 23, 35 и 55°. Через строго фиксированные промежутки времени (в интервале 1–7 ч и 1–13 сут; а для кремнийорганического полимера дополнительно в интервале 2–20 мин) образцы отбирали для определения содержания в них ОЭ. Экстракцию последней осуществляли с помощью 40%-ного раствора серной кислоты при перемешивании на автоматическом встряхивателе. В экстракте ОЭ определяли фотоколориметрическим методом с помощью динатриевой соли хромотроповой кислоты [3].

Зависимости относительного содержания ОЭ в изучаемых образцах полимеров от продолжительности дегазации при 23, 35 и 55° представляют собой пучки прямых (рис. 2, а), различающихся углом наклона к оси абсцисс: чем выше температура, тем больше угол наклона. При переходе в область малых концентраций и больших времен угол наклона уменьшается (рис. 2, б), и здесь он не зависит от температуры. Таким образом, во всем диапазоне концентраций получили два отрезка прямых с разным

углом наклона: большим для области высоких концентраций (первая область) и меньшим для малых концентраций (вторая область).

Можно предположить, что изменение угла наклона прямых в координатах $\lg Q/Q_0 - t$ связано с изменением механизма процесса, определяющего характер указанной зависимости. Эта гипотеза подтверждается опытами, проведенными с образцами разной толщины. В тех случаях, когда лимитирующей скоростью является скорость диффузии, время выхода ОЭ из образцов должно быть пропорционально квадрату его толщины d^2 . Опы-

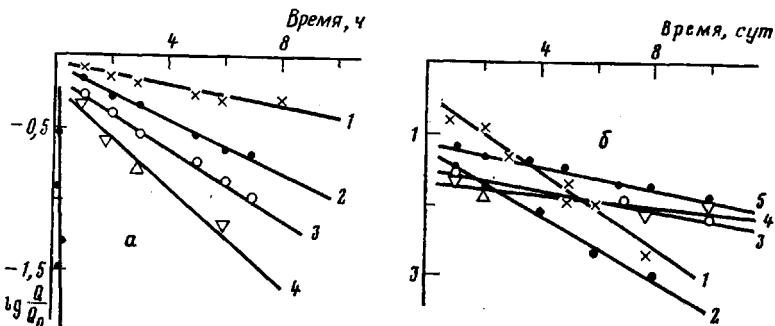


Рис. 2. Зависимости $\lg Q/Q_0$ от длительности дегазации для ПЭ (1), ПВХ (2), НК с мелом (3), НК с сажей (4), СКТВ (5) для первой (а) и второй (б) областей при 23°

ты проводили с образцами ПВХ (толщиной 0,7 и 1,0 мм) и резинами из НК с сажей (толщиной 0,6 и 1,2 мм). В первой области эта закономерность соблюдалась, но для второй области время выхода ОЭ из образцов не только не было пропорционально d^2 , но вообще не зависело от d : время, необходимое для дегазации образцов до безопасного уровня концентраций ОЭ, было одинаковым для образцов разной толщины. Опыты показали, что в первой области лимитирующей скоростью была скорость диффузии, а во

Значения параметров D , k и E для ОЭ

Материал	$D \cdot 10^4$, см ² /с			$k \cdot 10^4$, с ⁻¹			E , кДж/моль
	23°	35°	55°	23°	35°	55°	
ПЭ	4,1	8,9	16,2	3,1	2,8	2,8	25,5
ПВХ	4,3	8,3	14,9	2,4	2,4	2,4	26,0
НК с сажей	15,6	20,3	27,0	0,5	0,6	0,5	11,3
НК с мелом	26,0	38,0	39,7	0,7	0,9	0,8	10,9
СКТВ	274,0	515,0	743,0	0,5	0,4	0,4	20,5

второй, по-видимому, десорбции молекул ОЭ, наиболее прочно удерживающихся в полимере. Дегазация проходила значительно медленнее на второй стадии, чем на первой (для резин на основе НК на 2 порядка, а для силиконовой на 4 десятичных порядка).

Для первой области были рассчитаны коэффициенты диффузии D . При этом все результаты подвергали математической обработке: определяли среднюю квадратичную погрешность и доверительный интервал среднего значения. Последний не превышал 5 %. Результаты расчетов приведены в таблице. Наименьшие коэффициенты диффузии получены для ПЭ и ПВХ, что объясняется, по-видимому, высокой упорядоченностью структуры первого и полярностью молекул второго полимера. Резины на основе НК занимают промежуточное положение между названными материалами и силиконовой резиной. Коэффициенты диффузии последней, как и

следовало ожидать, на 1–2 порядка выше, чем у других изученных материалов, вследствие большей гибкости ее молекул.

С увеличением температуры коэффициенты диффузии для всех материалов растут, причем температурные зависимости D подчиняются уравнению Аррениуса (рис. 3). Значения эффективной энергии активации E для всех материалов малы и соответствуют физическому взаимодействию, осуществляющему силами Ван-дер-Ваальса, причем у резин на основе НК они несколько меньше, чем у других материалов (таблица).

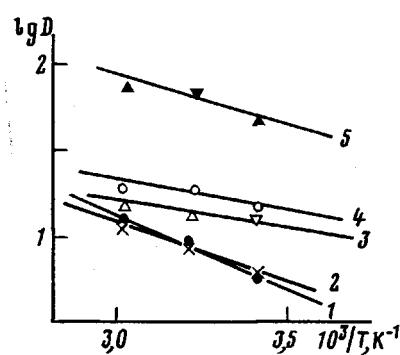


Рис. 3. Температурная зависимость $\lg D$ (прямые Аррениуса) для ПЭ (1), ПВХ (2), НК с сажей (3), НК с мелом (4), СКТВ (5)

коэффициентов десорбции получены для резин (самое низкое для силиконовой резины), наибольшие – для ПЭ и ПВХ в отличие от коэффициентов диффузии, где наблюдали противоположную картину: наибольшие значения коэффициентов диффузии были получены для СКТВ, а наименьшие – для ПЭ и ПВХ.

Полученные результаты дают возможность прогнозировать сроки дегазации простерилизованных полимеров и рекомендовать материалы для конструирования изделий медицинского назначения.

В заключение авторы благодарят Ю. И. Харкаца за помощь в составлении программы при расчете теоретической кривой и полезное обсуждение работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 17.
2. Лихтман Т. В., Комаркова Н. И., Кареев Н. В. Мед. техника, 1982, № 6, с. 46.
3. Critchfield D. E., Johnson J. B. Analyt. Chem., 1957, v. 29, N 5, p. 797.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт дезинфекции и стерилизации

Поступила в редакцию
12.II.1983