

$A_1=A_2=A_3=230$ ;  $B_1=24,75$ ;  $B_2=27,32$ ;  $B_3=46,59$ . Сопоставление результатов теоретических расчетов с экспериментальными данными по временным зависимостям температуры и момента начала кристаллизации при различных скоростях охлаждения (рис. 2) и зависимости валовой степени кристалличности от скорости охлаждения (рис. 3) показывает, что расхождения не превышают 12%. Это подтверждает применимость и адекватность использованной модели.

Приведенные на рис. 3 зависимости хорошо аппроксимируются соотношениями для ПП:  $\lambda_n=0,63 \exp(-2 \cdot 10^{-8} v^{3,76})$ , для ПКА:  $\lambda_n=-0,37 \exp(-6,04 \cdot 10^{-7} v^{3,52})$ .

## ЛИТЕРАТУРА

1. Зяблицкий А. Теоретические основы формования волокон. М.: Химия, 1979. 503 с.
2. Зубов Ю. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А., Бедер Л. М., Краснов Е. П., Чеголя А. С. В кн.: III Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин: ВНИИСВ, 1981, т. 1, с. 34.
3. Рейн Д. М., Бедер Л. М., Баранов В. Г., Чеголя А. С. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, № 6, с. 1422.
4. Rein D. M., Beder L. M., Baranov V. G., Chegolya A. S. Acta Polymerica, 1981, B.32, N 1, S. 1.
5. Теплов В. Н., Межирова С. Я., Фильберт Д. В. В кн.: III Междунар. симп. по химическим волокнам. Калинин: ВНИИСВ, 1981, т. 1, с. 189.
6. Spruiell J. E., White J. L. Appl. Polymer Simp., 1975, N 27, p. 121.

Всесоюзный научно-исследовательский институт  
синтетических волокон

Поступила в редакцию  
23.VII.1984

УДК 541.64:532.72

## ДИФФУЗИЯ ФОРМАЛЬДЕГИДА В ПОЛИМЕРАХ

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

Формальдегид (ФА) издавна применяется для целей дезинфекции и стерилизации. Однако до настоящего времени не изучались закономерности процессов массопереноса ФА, что связано, по-видимому, с серьезными трудностями, обусловленными его склонностью к полимеризации. В работе [1] показано, что при  $t \geq 80^\circ$  ФА не полимеризуется. Эта температура была рекомендована как оптимальная для стерилизации и дезинфекции ФА с целью повышения его проникающей способности и, следовательно, эффективности стерилизации. Дегазацию простерилизованных ФА изделий из полимеров проводят на практике при комнатной температуре.

Цель настоящей работы — изучение закономерностей сорбции, десорбции и диффузии ФА в полимерных материалах медицинского назначения в условиях, соответствующих практической стерилизации и дегазации.

В работе использовали полимерные материалы, наиболее широко распространенные в медицинской практике: композиции на основе ПВХ,

Значения параметров  $\sigma$ ,  $D$ ,  $k$  и  $P$  для системы ФА — полимер

Материал	$\sigma \cdot 10^6$ , Па $^{-1}$	$D \cdot 10^{12}$ , м $^2$ /с		$k \cdot 10^6$ , с $^{-1}$	$P \cdot 10^{17}$ , м $^2$ /с·Па
	80°	23°	80°	23°	80°
ПЭ	0,04	10,4	—	—	—
ПВХ	2,24	2,1	56	2,5	125
НК с сажей	2,28	5,8	90	1,4	205
НК с мелом	4,07	8,4	41	0,5	167
СКТВ	0,75	122,0	—	1,5	—

пластифицированного диоктилфталатом, ПЭВП, резины на основе НК с сажей и мелом и силиконового каучука СКТВ с аэросилом.

Указанные материалы использовали в виде пленок прямоугольной формы толщиной 1 мм и площадью  $10 \times 10$  мм<sup>2</sup>. Источником ФА служил стерилизующий раствор в аэрозольной упаковке следующего состава (в вес. %): этанол – 30, ФА – 20, хлор-12 – 50. Данная рецептура применяется для предотвращения полимеризации ФА в растворе [2].

Изучение равновесной сорбции проводили при 23 и 80° и концентрации ФА – 25, 50 и 100 мг/л в соответствии с методикой, приведенной в работе [3]. Коэффициент сорбции рассчитывали по уравнению  $c_p = \sigma p$ , где  $c_p$  – равновесная концентрация ФА в полимере, см<sup>3</sup>/см<sup>3</sup>;  $p$  – парциальное давление ФА, Па;  $\sigma$  – коэффициент сорбции, Па<sup>-1</sup>.

Диффузию ФА изучали по кинетике удаления его из полимерных образцов в широком интервале концентраций (от равновесной до минимально определимой порядка 1–10<sup>-5</sup> вес. %) при 23 и 80° на установке и по методике, описанных в работе [4]. Необходимость проводить исследования при столь низких концентрациях продиктована высокой токсичностью ФА, в том числе возможностью отдаленных эффектов (мутагенность, канцерогенность и т. д.), требующей дегазации простерилизованных изделий до очень низких остаточных количеств ФА. Определение содержания ФА в образцах в процессе дегазации проводили фотоколориметрическим методом с помощью динатриевой соли хромотроповой кислоты [5]; предел обнаружения составляет 0,5 мкг/г. Для определения коэффициента диффузии  $D$  по кинетике удаления газа из полимера использовали известное решение второго уравнения Фика [6] при следующих граничных условиях: в начальный момент ( $t=0$ ) концентрация диффузанта в образце толщиной  $d$  равна  $c=c_0$ ; диффундирующее вещество выходит из образца через боковые поверхности ( $x=0$ ;  $x=d$ ), на которых мгновенно устанавливается и поддерживается в течение всего эксперимента постоянная концентрация  $c_{x=0}=0$ .

$$x=d$$

Измеряли зависимость относительного изменения содержания диффузанта  $Q/Q_0$  от времени  $t$ . Значения  $D$  находили, сравнивая тангенсы углов наклона теоретической и экспериментальных кинетических кривых десорбции ФА в полулогарифмических координатах  $\lg Q/Q_0 - t$ .

В таблице даны значения ряда определенных параметров. Значения  $\sigma$  для 23° не приведены, так как данные по равновесной сорбции ФА при 23° характеризовались значительным разбросом результатов (средняя квадратичная погрешность до 100%), связанным, по-видимому, с полимеризацией ФА в газовой фазе, поэтому достоверных значений  $\sigma$  для 23° получить не удалось.

На рис. 1 представлены зависимости относительного содержания ФА в полимерах от времени дегазации при 23° (на рис. 1, а – для временного интервала 1–7 ч и на рис. 1, б – 1–7 сут). Как видно из графика, прямые в первом и втором указанных временных интервалах характеризуются разным углом наклона. При переходе из области больших концентраций и малых времен в область малых концентраций и больших времен наклон прямых меняется на более пологий, как показано на схеме зависимости  $\lg Q/Q_0 - t$  для всего диапазона концентрации (рис. 2). На это явление указывалось в работе [7], посвященной изучению диффузии окиси этилена, где установлено, что подобный излом связан с изменением механизма процесса, определяющего характер зависимости: если в первой области лимитирующей скоростью процесса дегазации была скорость диффузии, то во второй области лимитирует скорость десорбции молекул ФА, наиболее прочно удерживаемых полимером. Этот вывод сделан на основе опытов, проведенных с образцами разной толщины. В случаях, когда лимитирующей скоростью является скорость диффузии, время выхода вещества из образца должно быть пропорционально квадрату его толщины  $d^2$ . Опыты проводили с образцами ПВХ (толщина 0,7 и 1 мм) и резинами из НК с сажей (толщина 0,6 и 1,2 мм). В первой области закономерность соблюдалась, а для второй время, необходимое для дегазации образцов до безопасного уровня концентраций ФА, было одинаковым для образцов разной толщины. Количественной характеристикой скорости

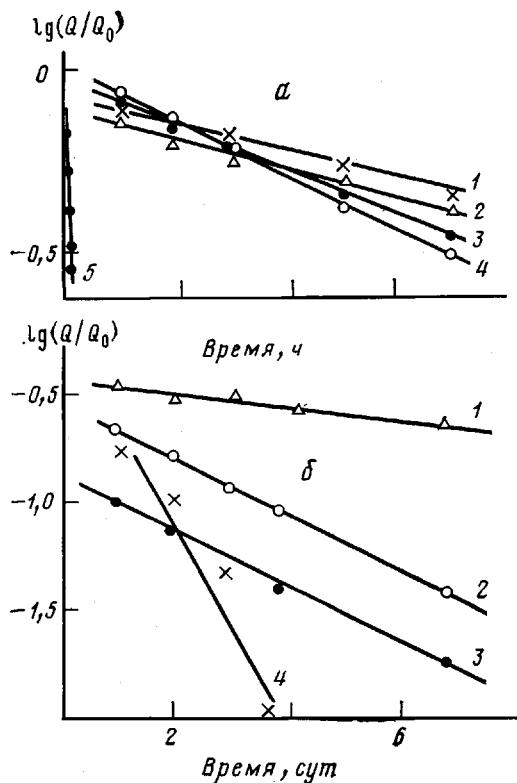


Рис. 1. Экспериментально определенные зависимости  $\lg Q/Q_0$  от времени дегазации при  $23^\circ$  для двух временных областей 0–7 ч (а) и 0–7 сут (б). а: 1 – ПВХ, 2 – НК с мелом, 3 – НК с сажей, 4 – ПЭ, 5 – СКТВ; б: 1 – НК с мелом, 2 – НК с сажей, 3 – СКТВ, 4 – ПВХ

скорости процесса служит коэффициент десорбции (константа скорости десорбции)  $k$

$$Q = Q'_0 e^{-kt},$$

где  $Q'_0$  – содержание ФА в образцах, соответствующее точке пересечения прямой, характеризующей вторую область, с осью ординат. Значения коэффициентов десорбции приведены в таблице.

Для ПЭ коэффициент десорбции не удалось определить, так как уже в конце первой области содержание ФА в образцах незначительно (на уровне предела обнаружения) вследствие очень низкой сорбционной способности ПЭ.

Для  $80^\circ$  коэффициенты диффузии удалось определить только для ПВХ и резин на основе НК. В ПЭ и СКТВ содержание ФА в образцах было ниже предела обнаружения. По той же причине не определена константа скорости десорбции при  $80^\circ$ . Для ПВХ и резин на основе НК рассчитаны коэффициенты проницаемости  $P$  при  $80^\circ$  по формуле  $P = \sigma D$ .

Таким образом, в работе получены все необходимые количественные характеристики для процесса стерилизации при  $80^\circ$  ( $\sigma$  и  $P$ )

процесса удаления ФА из полимеров для первой области является коэффициент диффузии, значения которого приведены в таблице.

Полученные данные свидетельствуют о том, что величина  $D$  минимальна для ПВХ, что объясняется полярностью его макромолекул. У ПЭ, несмотря на его неблагоприятную для диффузии ФА структуру (наличие кристаллической фазы), коэффициент диффузии на порядок выше, чем у ПВХ из-за неполярности его молекул. Самый высокий коэффициент диффузии, как и следовало ожидать, у силиконовой резины вследствие высокой гибкости и подвижности ее макромолекул.

У резины на основе НК коэффициенты диффузии близки к ПЭ, что является результатом одновременного действия двух противоположных факторов: с одной стороны, преимуществом резин, связанным с гибкостью макромолекул НК, с другой стороны, наличием в резинах большого количества наполнителей, затрудняющих диффузию.

Для второй области количественной характеристикой склонности процесса служит коэффициент десорбции (константа скорости десорбции)  $k$

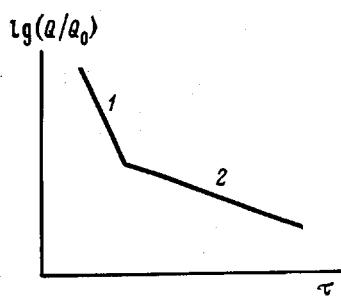


Рис. 2. Схема зависимости  $\lg Q/Q_0 - \tau$  во всем изученном диапазоне концентраций для малых (1) и больших (2) длительностей процесса

и для процесса дегазации при  $23^\circ$  ( $D$  и  $k$ ), дающие возможность разумно выбирать материалы с оптимальными сорбционно-диффузионными свойствами для конструирования изделий медицинского назначения и прогнозировать сроки дегазации расчетным путем.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Лихтман Т. В., Комаркова Н. И., Кареев Н. В. В кн.: Основные направления развития науки и практики дезинфекционного дела. М.: ВНИИ дезинфекции и стерилизации, 1981, с. 52.
2. Лебедева С. П., Лихтман Т. В., Руденко Б. А., Шиткин В. М. Хим.-фармацевт. журн., 1979, № 6, с. 114.
3. Лихтман Т. В., Комаркова Н. И., Кареев Н. В. Мед. техника, 1982, № 6, с. 46.
4. Комаркова Н. И., Лихтман Т. В. Мед. техника, 1983, № 3, с. 33.
5. Critchfield F. E., Johnson J. B. Analyt. Chem., 1957, v. 29, № 5, p. 797.
6. Рейтлингер С. К. Прониаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 17.
7. Лихтман Т. В., Комаркова Н. И., Васенин Р. М. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 1, с. 57.

Всесоюзный научно-исследовательский  
инstitut дезинфекции и стерилизации

Поступила в редакцию  
25.VII.1984

УДК 541(64+24)

#### МОЛЕКУЛЯРНО-МАССОВЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА, СИНТЕЗИРОВАННОГО НА ПОВЕРХНОСТИ АКТИВИРОВАННЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ

Абдурашидова Ш. Т., Юсупбеков А. Х., Кузаев А. И.,  
Дьячковский Ф. С.

Изучение молекулярно-массовых характеристик полимеров ацетиленового ряда, синтезированных под действием различных каталитических систем, приобретает особое значение в связи с возможностью выяснения механизма полимеризации [1, 2]. В этом направлении большая роль отводится методам ГПХ, которые позволяют получить ценную информацию о молекулярно-массовых характеристиках полимеров [3].

В последние годы значительный интерес исследователей привлекает изучение полимеризации ацетиленовых соединений на металлокомплексах, закрепленных на поверхности неорганических и органических носителей, однако ММР образующихся полимеров не исследовано [4].

Цель настоящей работы — изучение методом ГПХ полифенилацетиленов (ПФА), полученных полимеризацией фенилацетилена (ФА) под действием  $\text{MoCl}_5$ , закрепленного на поверхности органических носителей (лигнина и целлюлозы).

Использовали ФА квалификации х.ч., очищенный и перегнанный в вакууме над гидридом кальция (т. кип.  $41\text{--}43^\circ/1330$  Па,  $n_D^{20}$  1,5480). ФА хранили в сосудах Шленка под аргоном при температуре не выше  $0^\circ$ .  $\text{MoCl}_5$  подвергали двукратной возгонке в кварцевой трубке в токе сухого хлора при  $210^\circ$ . Катализатор представлял собой темно-бурые игольчатые кристаллы с т. пл.  $194\text{--}195^\circ$ .

В качестве носителей использовали гидролизный лигнин, выделенный из гузапии, с диаметром частиц 90 мкм. Предварительно лигнин инклюдировали бензолом в аппарате Сокслета в течение 3—4 ч, затем высушивали в вакууме в течение 5—6 ч и хранили в среде инертного газа. Использовали неотбеленную целлюлозу, выделен-