

УДК 541(64+127+8)

**МАКРОКИНЕТИКА ДЕСТРУКЦИИ НИТЕЙ ПОЛИГЛИКОЛИДА
В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

*Привалова Л. Г., Даурова Т. Т., Воронкова О. С.,
Гумаргалиева К. З., Заиков Г. Е., Моисеев Ю. В.,
Разумова Л. Л.*

Изучена макрокинетика деструкции полигликолидных волокон в воде, водных растворах солей, кислот и оснований при 37°. Обнаружена высокая катализическая активность растворов, содержащих фосфатные ионы. Предложен механизм процесса, объясняющий кинетические закономерности деструкции нитей. Получено выражение для изменения веса нитей от времени деструкции и значения констант скоростей распада волокон в воде при 37°. Выведено уравнение, позволяющее прогнозировать изменение веса волокон в широком интервале температур и pH.

Полигликолид (ПГ) — полиэфир гликоловой кислоты является перспективным полимером, используемым для производства различных изделий с регулируемыми сроками разрушения в водных средах.

Известно, что деструкция полиэфиров в воде и в водных растворах кислот происходит во внутренней кинетической области [1, 2], в то время как в водных растворах щелочей ($\text{pH} > 11$) процесс осуществляется в основном с поверхности изделий, т. е. во внешней диффузионно-кинетической области [3, 4].

Интересно было исследовать макрокинетику деструкции полигликолида при переходе от водных растворов к растворам щелочей различной концентрации.

В работе использовали плетеные волокна из полигликолида, выпускаемые фирмой «Cyanamid» (USA) под названием «Dexon».

Кинетику деструкции исследовали в стеклянных термостатированных ячейках, в каждой из которых находилось около 10 мг волокна и 35 мл буферного раствора с заданным pH (фосфатно-цитратного или боратного). Через определенные промежутки времени ячейки извлекали из термостата, буферный раствор фильтровали, волокно, осажденное на бумажном фильтре, промывали водой, высушивали и взвешивали.

Характеристическую вязкость полученных образцов определяли вискозиметрически в бензиловом спирте при 195°.

Структуру полигликолидных нитей (исходных и деструктированных) исследовали методом рентгеновской дифракции под большими и малыми углами и методом электронной микроскопии.

Рентгенограммы были получены на медном излучении с никелевым фильтром фотометром в больших и малых углах. Распределение интенсивности на малоугловые рентгенограмме получали методом ионизационной регистрации. Электронно-микроскопические исследования проводили на растровом микроскопе фирмы «Jeol», реплики с образцов готовили напылением в вакууме (металл — золото) *.

Сорбцию воды волокном определяли на термостатированных весах Мак-Бена с кварцевой спиралью чувствительностью 0,5–0,7 мг/мм.

Структура волокна ПГ. Результаты рентгенодифракционных исследований показали, что материал нитей высококристалличен и высокоориентирован.

* Электронно-микроскопические исследования проведены Н. С. Снегиревой, за что авторы выражают ей благодарность.

тирован. Волокно представляет собой набор микрофибрилл с периодическим чередованием аморфно-кристаллических участков; величина макро-периода ~ 100 Å, степень кристалличности $\sim 80 \pm 5\%$. Кристаллиты можно представить в форме эллипсоидов с размерами осей 70 и 80 Å [5].

Согласно работам [6, 7], конформация молекул ПГ представляет собой плоский зигзаг с периодом идентичности вдоль оси макромолекулы 7,02 Å. Очевидно, что на каждые 10–12 звеньев, находящихся в кристаллите, приходится 2–3 звена в аморфных участках.

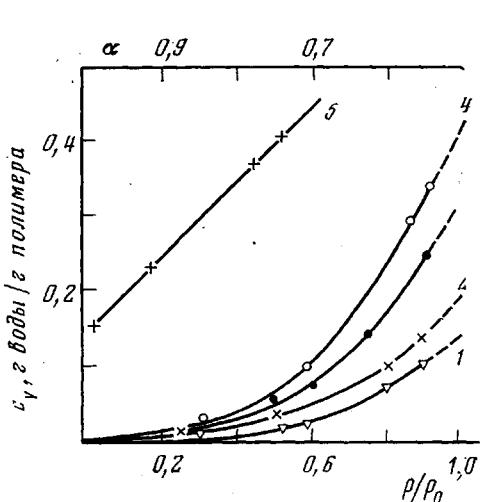


Рис. 1

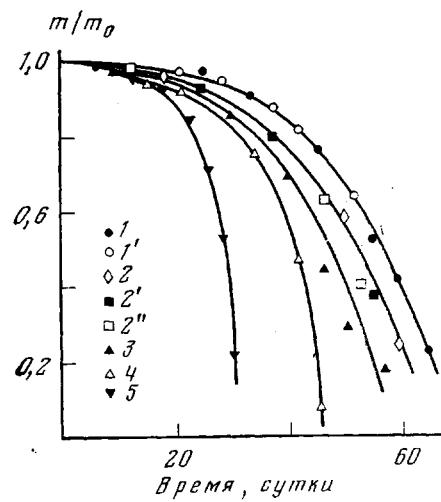


Рис. 2

Рис. 1. Изотермы сорбции воды волокном ПГ при 37°:
1 — исходное волокно; 2—4 — после деструкции ($\alpha=8,5$ (2), $22,8$ (3) и $24,5\%$ (4)); 5 — зависимость сорбции воды полимером от величины α при 37°

Рис. 2. Кинетические кривые изменения веса волокна ПГ в процессе его деструкции при 37°

1 — в воде; 1' — в буферном растворе с pH 4,0; 2 — в физиологическом растворе; 2' — в растворе Рингера — Локка; 2'' — в буферном растворе с pH 2,0; 3—5 — в растворе фосфатного буфера с pH 7,4 (3 — $0,1 M$; 4 — $0,5 M$ и 5 — $1,0 M$)

Сорбция воды волокном ПГ. Сорбция воды при 37° происходит за несколько минут. Изотермы сорбции имеют вид, типичный для гидрофильных полимеров (рис. 1) и могут быть обработаны по уравнению Флори — Хаггинаса

$$\ln p/p_0 = \ln \varphi + 1(1-\varphi) + \chi(1-\varphi)^2, \quad (1)$$

где φ — объемная доля воды в полимере; χ — параметр, зависящий от относительного давления паров воды, особенно при малых p/p_0 . Среднее значение χ при 37° можно принять равным $4,0 \pm 0,3$.

Коэффициент диффузии D , рассчитанный по формуле

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{r} \left(\frac{Dt}{\pi} \right)^{1/2},$$

где M_t и M_∞ — текущее и предельное количество воды, сорбированной волокном; r — радиус элементарной нити; t — время сорбции воды волокном, практически не зависит от давления паров воды и при 37° равен $(5 \pm 1) \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$.

Как видно из рис. 1 (прямая 5), содержание воды в полимере увеличивается пропорционально глубине его превращения $\alpha = m/m_0$, где m_0 и m — начальный и текущий вес полимера соответственно. С достаточной степенью точности это изменение может быть выражено уравнением

$$c_V = c_0 + \gamma(1-\alpha), \quad (2)$$

где γ — коэффициент пропорциональности, c_v — текущая концентрация воды в волокне, c_0 — предельное значение сорбции воды исходным волокном, которое может быть оценено либо экстраполяцией изотерм сорбции при $p/p_0=1$, либо рассчитано по уравнению (1). При 37° $c_0=(0,14\pm0,01)$ г воды/г полимера.

Интересно отметить, что если предельное количество воды, поглощенной исходным волокном, составляет 0,14 г на 1 г полимера, то при деструк-

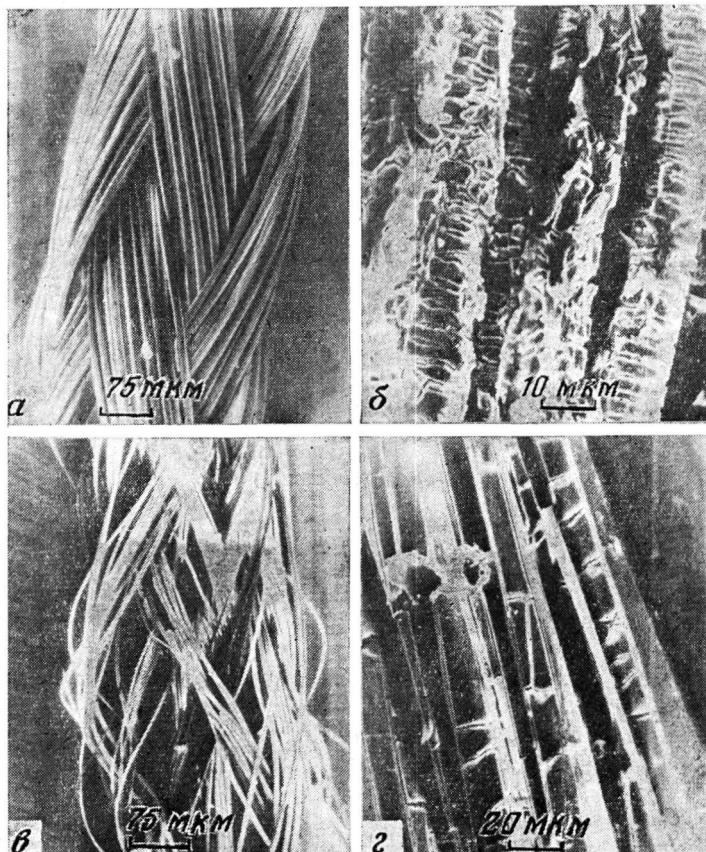


Рис. 3. Электронные микрофотографии волокна ПГ: а — исходное волокно, б—г — волокно, обработанное водой в течение 5 час при 100° , 0,1 н. раствором KOH в течение 95 мин при 60° и 1,0 н. раствором H_2SO_4 в течение 5,5 час при 80° соответственно

ции полимера эта величина возрастает и, например, при $\alpha=0,75$, $c_v=0,42$ г воды/г полимера (рис. 1, кривая 4).

Если принять, что вода, сорбированная волокном, локализована главным образом в аморфных областях и на поверхности кристаллитов, как обычно бывает во всех кристаллизующихся полимерах, то значение c_v (с учетом набухания полимера) будет составлять $0,4 \text{ г}/\text{см}^3$. Эта величина не является характерной для полиэфиров и обусловлена, по-видимому, высокой полярностью эфирных групп в полигликолиде.

Если же предположить, что вода может сорбироваться в толщу кристаллитов, то сорбционные кривые должны в этом случае иметь сложный профиль, характерный для двухстадийного процесса, чего мы не наблюдаем (рис. 1). Кроме того, это приводило бы, вероятно, к изменению упаковки макромолекул в кристаллитах. Однако рентгенограммы полимера, сорби-

ровавшего воду, свидетельствуют об отсутствии каких-либо необратимых изменений в структуре кристаллитов [5].

Для ряда гидрофильных полимеров, например, целлюлозы, известна прямая пропорциональность между количеством поглощенной воды и степенью аморфности полимеров [8].

Деструкция волокна в воде. В настоящее время мы не располагаем данными о типе распада макромолекул ПГ под действием воды. Такие сведения могут быть, например, получены при анализе кривых ММР образцов полимера, подвергнутых деструкции [9].

По аналогии с полиоксиметиленом [10] можно ожидать, что деструкция ПГ будет происходить по смешанному типу, распад макромолекул по закону случая будет сопровождаться деполимеризацией образующихся осколков. В то же время нельзя исключить и более сложный тип распада, обусловленный наличием в твердом полимере химически нестойких связей, обладающих повышенной реакционной способностью. Таким образом, процесс деструкции мы можем охарактеризовать только эффективной константой скорости, отнесенной к макрокинетическому параметру — изменению веса волокна.

На рис. 2 приведена типичная кинетическая кривая 1 изменения веса волокна ПГ при его деструкции в воде при 37°. Видно, что в течение первых 30 суток она изменяется незначительно, затем процесс ускоряется и через ~70 суток волокно полностью деструктируется. Электронно-микроскопические исследования исходного волокна (рис. 3, а) и образца, подвергшегося действию воды при 100° в течение 5 час (рис. 3, б), показали, что исходное волокно характеризуется ровной поверхностью. Под воздействием водной среды на этой поверхности появляются единичные случайные поперечные дефекты, приводящие впоследствии к раскалыванию элементарных нитей на небольшие фрагменты (~20–100 мкм) при практически неизменном диаметре. Постоянство диаметра нитей при их деструкции указывает на то, что в воде ПГ распадается главным образом по объему.

Наши экспериментальные результаты (в том числе рентгеноструктурные данные) позволяют следующим образом объяснить наблюдаемые на опыте кинетические закономерности потери веса.

На первой стадии процесса вода, сорбированная полимером, проникает в доступные для нее аморфные участки и катализирует распад сложноэфирных связей, приводя к разрыву проходных цепей, связывающих кристаллиты. Незначительное уменьшение веса волокна на этом участке кривой обусловлено переходом продуктов деструкции из аморфных областей полигликолида (объемная доля которых составляет ~20%) в окружающую среду.

Поскольку 80% веса полимера составляют кристаллиты, то именно их распад и должен главным образом определять изменение веса полимера на втором участке кинетической кривой.

При рассмотрении макрокинетических закономерностей деструкции ПГ-волокна необходимо учитывать оба процесса: распад сложноэфирных связей в аморфных участках полимера и деструкцию полимера с поверхности кристаллитов.

Деструкция волокна в аморфных областях. Учитывая значительное содержание воды в аморфных участках полимера и небольшую скорость деструкции, можно полагать, что десорбция растворимых в воде продуктов распада не будет лимитировать общую скорость процесса, т. е. скорость уменьшения веса полимера будет определяться только скоростью химической реакции.

Быстрая сорбция воды полимером и локализация ее в наиболее доступных аморфных областях указывают на то, что на первой стадии деструкции происходит преимущественно распад сложноэфирных связей во фрагментах полимерной цепи, находящихся в аморфных областях. Это под-

тврждается значительным падением относительной вязкости растворов полимера в бензиловом спирте в ходе деструкции. Кроме того, как показали рентгенодифракционные исследования [5], воздействие воды приводит к некоторому увеличению степени кристалличности и уменьшению макропериода образцов, которые превращаются в хрупкий, частично полый материал. О наличии микропустот в этих образцах свидетельствует заметное усиление фона вблизи первичного пучка на малоугловой рентгенограмме.

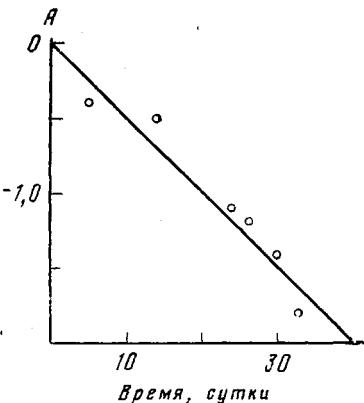


Рис. 4

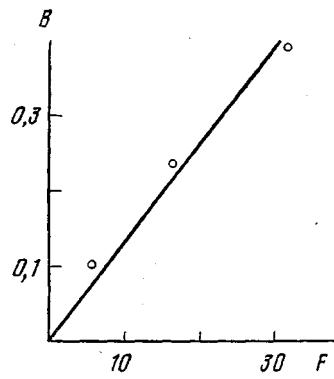


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость $A = \ln \left[1 - 2,23 \left(1 - \frac{m}{m_0} \right)^{1/2} \right] / c_v$ от времени для

процесса деструкции волокна ПГ в воде при 37° и $(m/m_0) > 0,9$

Рис. 5. Зависимость $B = 1 - \sqrt{1,25m/m_0 - 0,25 + 0,25(1 - e^{-k_{tc}})^2}$ от $F = t[1 - m/m_0 - 0,2(1 - e^{-k_{tc}})^2]$ для процесса деструкции волокна ПГ в воде при 37° и $(m/m_0) < 0,9$.

Можно представить, что деструкция волокна происходит вследствие разрыва эфирных связей по закону случая с последующим быстрым распадом фрагментов макромолекул с карбонильными и гидроксильными группами на концах. Так как концентрация воды в кристаллитах намного меньше, чем в аморфных областях, то разумно предположить, что скорость деструкции фрагментов макромолекул внутри кристаллитов будет значительно ниже, чем на их поверхности и в аморфных участках полимера, т. е. можно считать, что деструкция будет осуществляться главным образом в аморфной части и степень превращения по весу α будет равна

$$\alpha = 1 - 0,2(1 - e^{-k_v t c_v})^2, \quad (3)$$

где k_v — эффективная константа скорости, включающая константу скорости распада эфирных связей по закону случая и константы скоростей деполимеризации и обрыва цепей при денполимеризации на торцевой поверхности кристаллитов; c_v — средняя концентрация воды в аморфной части полимера; 0,2 — объемная доля аморфных областей в ПГ.

Однако экспериментальные данные даже до $\alpha \sim 0,9$ не описываются уравнением (3). Можно предположить, что сложноэфирные связи в аморфных областях распадаются с различной скоростью. Так, около торцевой поверхности кристаллитов они распадаются медленнее, чем в срединной части аморфных областей. Учитывая, что таких связей, как было отмечено ранее, имеется в среднем две-три и единственным растворимым продуктом является оксикусусная кислота, степень превращения полимера α при одновременном распаде этих сложноэфирных связей будет равна [11]

$$\alpha = 1 - 0,2(1 - e^{-k_{v'} t c_v})^2, \quad (4)$$

где k_v' – константа скорости распада эфирной связи по закону случая. Как видно из рис. 4, экспериментальные данные удовлетворительно описываются уравнением (4) до степени превращения 0,9. Зависимость \bar{c}_v от степени превращения α рассчитывается по уравнению (2), которое показывает, что по мере деструкции полимера как в аморфных областях, так и с поверхности кристаллитов образующиеся микрополости заполняются водой и при этом не происходит в заметной степени изменения диаметров элементарных нитей.

При более высоких степенях превращения уравнение (4) не описывает экспериментальные данные, что связано со значительным вкладом процесса деструкции с поверхности кристаллитов. Интересно отметить, что при $\alpha=0,9$ нити ПГ практически полностью теряют прочность из-за значительного распада фрагментов макромолекул, соединяющих кристаллиты. Именно этим обусловлено упомянутое выше расщепление нитей на отдельные отрезки.

Деструкция кристаллитов. Согласно сделанным допущениям, деструкция кристаллитов происходит в основном в тонком поверхностном слое с боковой поверхности кристаллитов, так как на этой поверхности располагаются доступные для воды эфирные связи ПГ.

В первом приближении кристаллиты можно представить в виде эллипсоидов, изменение веса которых находится по уравнению

$$\frac{m}{m_0} = 0,8 \left(1 - \frac{k_{s-v} t \bar{c}_{s-v}}{N \bar{b}_0 \rho} \right)^2, \quad (5)$$

где k_{s-v} – эффективная константа скорости деструкции, зависящая от типа распада фрагментов макромолекул ПГ на поверхности кристаллита, от адгезии и растворимости в окружающей среде продуктов распада, \bar{c}_{s-v} – средняя концентрация воды на боковой поверхности кристаллитов, \bar{b}_0 – средний радиус кристаллитов, равный половине малой оси эллипса, ρ – плотность кристаллитов ПГ, N – число кристаллитов в поперечном срезе нити.

Объединяя уравнения (4) и (5), получим общее выражение для изменения веса нитей ПГ от времени деструкции

$$\frac{m}{m_0} = 0,2 - 0,2(1 - e^{-k_v' t \bar{c}_v})^2 + 0,8 \left(1 - \frac{k_{s-v} t \bar{c}_{s-v}}{N \bar{b}_0 \rho} \right)^2 \quad (6)$$

При использовании уравнения (6) необходимо учитывать зависимости \bar{c}_v и \bar{c}_{s-v} от степени превращения полимера по весу.

Значения c_v в ПГ, вычисленные в зависимости от глубины деструкции, приведены на рис. 1 (прямая 5).

Расчет значений концентрации воды на боковой поверхности кристаллитов \bar{c}_{s-v} представляет трудную задачу. Мы предположили, что значения \bar{c}_{s-v} изменяются прямо пропорционально степени превращения полимера в кристаллических областях, поскольку при этом растет величина микрополостей между боковыми поверхностями кристаллитов

$$\bar{c}_{s-v} = c_{s-v}^0 \left\{ 1 - \left[\frac{m}{m_0} - 0,2(1 - e^{-k_v' t \bar{c}_v})^2 \right] \right\}, \quad (7)$$

где c_{s-v}^0 – предельное значение поверхностной концентрации воды при глубоких степенях превращения. Результаты обработки экспериментальных данных для глубоких степеней превращения ПГ ($\alpha < 0,9$) в соответствии с уравнением (6) приведены на рис. 5. В этом случае изменение \bar{c}_{s-v} от глубины превращения α рассчитывали по уравнению (7). Константы скоростей деструкции нитей ПГ в воде k_v' и k_{s-v} при 37° равны $(5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ сутки⁻¹·см³·г⁻¹ и $(1,3 \pm 0,2) \cdot 10^{-2}$ сутки⁻¹ соответственно.

Деструкция волокна ПГ в кислых средах и в растворах солей.

Представляло интерес исследовать деструкцию волокон ПГ в кислых средах, поскольку при распаде сложноэфирных связей образуются фрагменты макромолекул с карбоксильными группами и оксикусусная кислота, которые могут катализировать реакцию гидролиза, как это имело место в случае ПЭТФ [12]. Как видно из рис. 2, деструкция волокна в буферных растворах с pH 4,0 и 2,0 происходит со скоростью, близкой к скорости деструкции полимера в воде, т. е. кислая среда в данном интервале pH не ока-

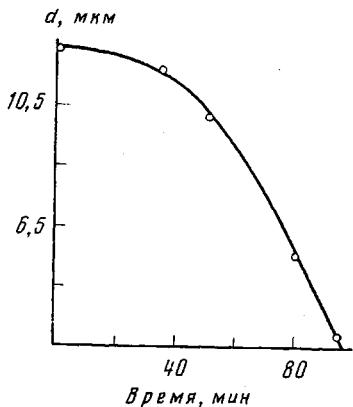


Рис. 6

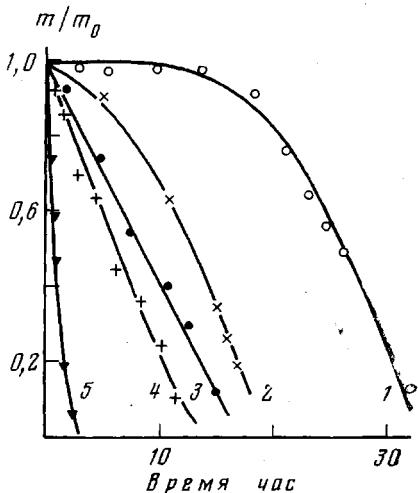


Рис. 7

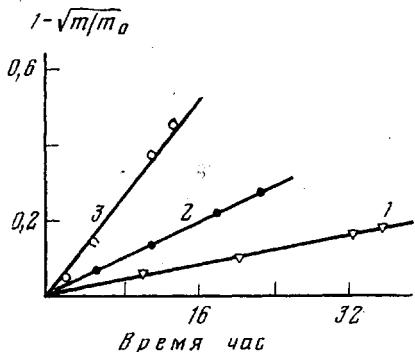


Рис. 8

зывает существенного влияния на реакцию гидролиза эфирных связей. Аналогичная картина наблюдается для гидролиза некоторых низкомолекулярных эфиров, например β -лактонов [13]. Кинетические кривые деструкции нитей ПГ в кислых средах удовлетворительно описываются уравнением (6).

Мы показали, что закономерности деструкции ПГ в растворах таких солей, как физиологический раствор (0,85% NaCl) и раствор Рингера — Локка (0,04% KCl, 0,85% NaCl, 0,02% CaCl₂ и 0,01% NaHCO₃), также мало отличаются от его распада в воде (рис. 2). Наряду с этим обнаружена высокая катализическая активность фосфатов. Как видно из рис. 2, скорость деструкции полимера в присутствии фосфатных ионов значительно выше, чем в воде и возрастает с увеличением их концентрации при постоянном pH раствора, равном 7,4. Увеличение скорости гидролиза с ростом концентрации буферных растворов обусловлено общим кислотным или основным

катализом, закономерности которого достаточно полно изучены на примере гидролиза низкомолекулярных соединений [14]. Кроме этого, известно, что фосфат-ионы в ряде случаев проявляют свойства бифункционального катализатора, вследствие чего их действия оказываются более эффективными по сравнению с ожидаемыми в соответствии с каталитическим уравнением Бренстеда [14].

Деструкция волокон ПГ в растворах щелочей. Совершенно иная картина наблюдается при деструкции ПГ в щелочной среде ($\text{pH} \geq 11$), когда распад волокон осуществляется в десятки раз быстрее, чем в воде. Как видно из данных электронной микроскопии (рис. 3, в), деструкция полимера в этом случае протекает главным образом с поверхности волокон, на что указывает практически полное отсутствие их фрагментации и четко прослеживаемое уменьшение диаметра элементарных нитей (рис. 6), которые до конца сохраняют свою эластичность. Величина макропериода и кристалличность образцов остаются неизменными [5], что также является подтверждением их деструкции с поверхности.

Ранее в концентрированных растворах щелочей исследовалась деструкция пленок и волокон из ПЭТФ [3, 4]. Было установлено, что в этом случае реакция также протекает практически с поверхности изделий, т. е. во внешней диффузионно-кинетической области.

При изучении деструкции ПГ-волокон было обнаружено, что вид кинетических кривых потери веса при переходе от $\text{pH} 7,4$ к $\text{pH} 13$ сильно меняется. Как видно из рис. 7, при $\text{pH} \geq 11$ они имеют нулевой порядок по полимеру. Убыль веса нитей описывается уравнением (рис. 8)

$$\frac{m}{m_0} = \left(1 - \frac{k_s t}{r_{00}}\right)^2,$$

где k_s — эффективная константа скорости деструкции нитей с поверхности, r_0 — радиус элементарной нити при $t=0$. С уменьшением pH процессы деструкции с поверхности нитей и в объеме аморфных областей происходят с соизмеримыми скоростями, что приводит к изменению вида кинетических кривых (рис. 7).

Разделить эти два процесса можно следующим образом. Было установлено для ПЭТФ [3] и поликарбоната [15], что k_s в области умеренно концентрированных растворов щелочей изменяется с увеличением концентрации катализатора согласно уравнению

$$k_s = \frac{k_{s,\text{ист}}}{K_p} C_{\text{ОН}^-}, \quad (8)$$

где K_p — константа равновесия присоединения иона OH^- к сложноэфирной связи; $C_{\text{ОН}^-}$ — концентрация ионов гидроксила в растворе. Это уравнение выполняется при деструкции ПГ в растворах щелочей с $\text{pH} > 11$. С помощью уравнения (8) можно рассчитать значение отношения $k_{s,\text{ист}}/K_p$ и тогда для растворов щелочи с $\text{pH} < 11$ изменение веса полимера, обусловленное протеканием процесса с поверхности волокна, будет равно

$$\frac{m}{m_0} = \left(1 - \frac{k_{s,\text{ист}} t C_{\text{ОН}^-}}{K_p r_{00}}\right)^2$$

Ниже приведены значения $k_{s,\text{ист}}/K_p$ при различных температурах и $\text{pH} 11$.

	50	60	70
$k_{s,\text{ист}}/K_p \cdot 10^3, \text{ г} \cdot \text{мин}^{-1} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{моль}^{-1}$	$3,0 \pm 0,3$	$7,2 \pm 0,7$	$18,6 \pm 2,0$

Эффективная энергия активации равна $19,5 \pm 2,0 \text{ ккал/моль}$.

Общее выражение для изменения веса полимера при рН < 11 имеет следующий вид:

$$\frac{m}{m_0} = 1 - 0,2(1 - e^{-k_{\text{v}} t \bar{c}_{\text{s-v}}}) - 0,8 \left[2 \frac{k_{\text{s-v}} t \bar{c}_{\text{s-v}}}{N \bar{b}_{00}} - \left(\frac{k_{\text{s-v}} \bar{c}_{\text{s-v}}}{N \bar{b}_{00}} \right)^2 \right] - \\ - 2 \frac{k_{\text{s-ион}} t c_{\text{OH}^-}}{K_p \bar{r}_{00}} + \left(\frac{k_{\text{s-ион}} t c_{\text{OH}^-}}{K_p \bar{r}_{00}} \right)^2$$

Таким образом, получено уравнение, позволяющее прогнозировать изменение веса нитей ПГ в широком интервале температур и pH.

Институт химической

физики АН СССР

Институт хирургии
им. А. В. Вишневского

Поступила в редакцию

20 XII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. Д. Равенс, Дж. Сислей, В кн. Химические реакции полимеров, под ред. Е. Фетте-са, «Мир», 1967, т. 2, стр. 5.
2. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мусеев, В. Ч. Пальванов, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А16, 1356, 1974.
3. Т. Е. Рудакова, Ю. В. Мусеев, А. Е. Чалых, Г. Е. Заиков, Высокомолек. соед., А14, 449, 1972.
4. Ю. В. Мусеев, В. С. Маркин, Г. Е. Заиков, Успехи химии, 45, 510, 1976.
5. L. L. Razumova, T. T. Daurova, A. A. Veretenikova, L. G. Privalova, K. Z. Gumargaliyeva, O. S. Voronkova, Polymers in Medicine, 9, 119, 1979.
6. Y. Chatani, K. Suehiro, Y. Okita, H. Tadokoro, K. Chujo, Makromolek. Chem., 113, 215, 1968.
7. R. Marchessault, J. Cornibert, Polymer Preprints, 12, 185, 1971.
8. С. П. Панков, Э. З. Файнберг, В кн. Взаимодействие целлюлозы и целлюлозных материалов с водой, «Химия», 1976, стр. 221.
9. M. Chang, T. C. Pound, R. St. J. Manley, J. Polymer Sci., Polymer Phys. Ed., 11, 399, 1973.
10. Л. В. Иванова, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Ал. Ал. Берлин, Высокомолек. соед., А16, 1831, 1974.
11. Н. М. Эмануэль, Д. Г. Кнорре, Курс химической кинетики, «Высшая школа», 1974.
12. Т. Е. Рудакова, С. С. Кулева, В. В. Пашкевичус, Ю. В. Мусеев, Г. Е. Заиков, Д. В. Жукаускене, Р. В. Кумпикене, Высокомолек. соед., А17, 1550, 1975.
13. H. Iohansson, Lunds univ. arsskr. Avd., 12, 8, 1916.
14. В. Дженкс, Катализ в химии и энзимологии, под ред. И. В. Березина, «Мир», 1972.
15. В. И. Астрина, С. В. Власов, Г. В. Сагалаев, Ю. В. Мусеев, Р. Г. Гужен, Пласт. массы, 1977, № 5, 18.

MACROKINETICS OF POLYGLYCOLIDE THREADS DEGRADATION IN AQUEOUS SOLUTIONS OF ELECTROLYTS

*Privalova L. G., Daurova T. T., Voronkova O. S., Gumargaliyeva K. Z.,
Zaikov G. Ye., Moiseyev Yu. V., Razumova L. L.*

Summary

The macrokinetics of polyglycolide fibers degradation in water, aqueous solutions of salts, acids and bases at 37° has been studied. The high catalytic activity of solutions containing phosphate ions was found. For the explanation of the kinetic regularities of threads degradation the mechanism of the process was proposed. The expression describing the change of the threads weight with time was obtained, and the values of rate constants for the fibers degradation in water at 37° were found. The equation permitting to predict the change of the fibers weight in the wide range of temperatures and pH values was deduced.