

УДК 541.64 : 539.3

**ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК
ПОЛИПРОПИЛЕНА В УСЛОВИЯХ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ
ДЕСТРУКЦИИ**

***Н. М. Ливанова, Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер,
И. Н. Мусаелян***

Изучена долговечность пленок изотактического ПП со степенью вытяжки 850–900 при 130° и различных давлениях кислорода под постоянной нагрузкой, а также при 130° и давлении кислорода 600 *ат* при различных напряжениях. Показано, что в среде кислорода нет «безопасных» напряжений и что с увеличением давления кислорода долговечность падает. Долговечность образцов в вакууме на несколько порядков выше, чем в среде кислорода. При постоянном давлении в некотором интервале напряжений долговечность практически не зависит от напряжения, при более высоких нагрузках происходит ее резкое падение.

В процессе переработки и эксплуатации на воздухе полимерные материалы подвергаются одновременно воздействию механических напряжений и окислительной среды. При прогнозировании долговечности полимерных изделий в этих условиях необходимо учитывать оба вида деструкции: механическую и термоокислительную. Задача усложняется тем, что существует взаимовлияние этих процессов. Так, в работах [1, 2] показано, что механическое напряжение существенно тормозит начальную стадию термоокисления; в то же время термоокислительная деструкция ускоряет релаксационные процессы [3].

В связи с этим в данной работе была поставлена задача исследования долговечности ориентированных пленок изотактического ПП в условиях термоокислительной деструкции. Наблюдающиеся при этом закономерности не только важны в практическом отношении, но и представляют теоретический интерес.

В работе использовали изотактический ПП марки «Моплен» с $[\eta]=1,53$ (тетралин, 135°) и плотностью 0,92 без стабилизирующих добавок.

Из порошка ПП прессовали пленки при 190° и давлении 250 *ат* в течение 3 мин., которые затем быстро охлаждали в воде. Полоски полученной закаленной пленки толщиной ~200 *мкм* подвергали ориентационной вытяжке при 130° до степени ориентации $\lambda=(8,5-9,0)\cdot10^2$. Толщина ориентированных образцов составляла ~30 *мкм*.

Для исследования кинетики окисления пленок ПП под различными нагрузками при повышенных температурах в присутствии различных концентраций кислорода была сконструирована установка, основной частью которой является герметичный реакционный сосуд, в термостатируемой части которого длиной 320 *мм* подвешивается на зажимах пленка полимера. На нижнем зажиме укрепляется груз на проволоке, проходящей через дно реакционного сосуда без нарушения герметизации [4]. Фигурный рычаг обеспечивает постоянство напряжения на образце. Интервал напряжений до 3,8 *кГ/мм²* при $\lambda=8,5-9$ и 130° соответствует хрупкому разрыву; при больших напряжениях в образцах развиваются высокие необратимые деформации, сопровождающиеся дополнительной ориентацией материала [5]. Установка снабжена конвекционным циркуляционным насосом, в дюаре которого, заполненном сухим льдом, происходит вымораживание летучих продуктов деструкции. Для исследования кинетики поглощения кислорода реакционный сосуд соединен с дифференциальным ртутным манометром. Из баллонов в установку подается осушенный кислород.

В работе была исследована кинетика поглощения кислорода и долговечность ориентированных пленок ПП при 130° и различных давлениях кислорода (150–600 тор) при постоянном растягивающем напряжении, равном $0,725 \text{ кГ/мм}^2$ (рис. 1). Выбранное напряжение в вакууме можно считать «безопасным», поскольку долговечность образцов намного превышает 10^6 сек. В атмосфере кислорода происходит резкое падение долговечности и при давлении 150 тор, соответствующем парциальному давлению кислорода в воздухе, она составляет $1,9 \cdot 10^4$ сек. Сильное снижение времени жизни пленок ПП наблюдается до ~ 250 тор. При дальнейшем повышении давления кислорода долговечность меняется незначительно.

На рис. 1 представлена также зависимость периода индукции окисления крупносферолитных образцов ПП от давления кислорода, по данным

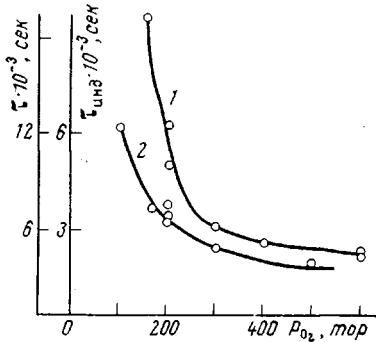


Рис. 1

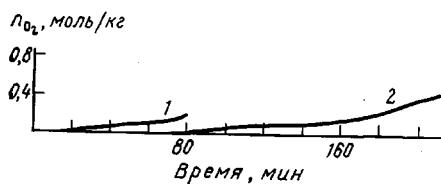


Рис. 2

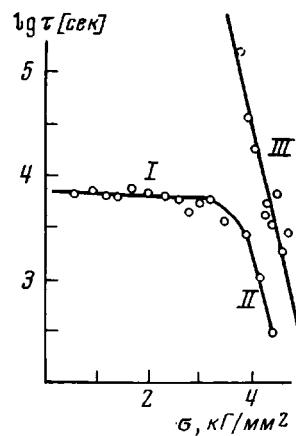


Рис. 3

Рис. 1. Зависимость долговечности τ (1) и периода индукции $\tau_{\text{инд}}$ окисления крупносферолитных образцов [5] (2) от давления кислорода при 130°

Рис. 2. Кинетика поглощения кислорода ориентированными пленками ПП при 130° и давлении кислорода 600 (1) и 200 тор (2)

Рис. 3. Изотермы долговечности ориентированных пленок ПП при давлении кислорода 600 тор (I и II) и в вакууме (III) при 130°

работы [6]. Как видно из сопоставления кривых 1 и 2, падение долговечности с ростом давления кислорода симметрично уменьшению индукционного периода, т. е. антибатно начальной скорости окисления. Как видно из рис. 2, при переходе от 200 к 600 тор индукционный период, соответствующий поглощению $4,0 \cdot 10^{-2}$ моль $O_2/\text{кГ}$ ПП, уменьшается в 2,8 раза, а долговечность падает в 2,6 раза. Это значит, что долговечность при данных условиях опыта определяется в основном цепным процессом термоокислительной деструкции напряженных цепей.

Представляло интерес выяснить, как влияет на изотерму долговечности сочетание цепной термоокислительной деструкции с механически инициированным разрывом напряженных связей. Как видно из рис. 3, в вакууме изотерма долговечности представляет собой прямую линию, описываемую формулой С. Н. Журкова для температурно-временной зависимости прочности твердых тел [7]. Энергия активации термофлуктуационного разрушения в вакууме составляет 48 ± 1 ккал/моль.

В кислороде изотерма долговечности состоит из двух ветвей: до напряжений $3,5 \text{ кГ/мм}^2$ долговечность практически не зависит от нагрузки (участок I) и лишь при более высоких напряжениях, сопровождающихся развитием больших деформаций, наблюдается ее резкое падение (участок II). Независимость долговечности от напряжения до $3,5 \text{ кГ/мм}^2$ свидетельствует о том, что скорость разрыва несущих нагрузку цепей определяется почти исключительно окислительными процессами, в то время как при более высоких нагрузках начинает превалировать механически инициированный разрыв связей [8]. По значению долговечности на

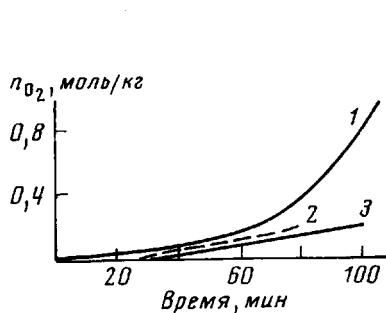


Рис. 4

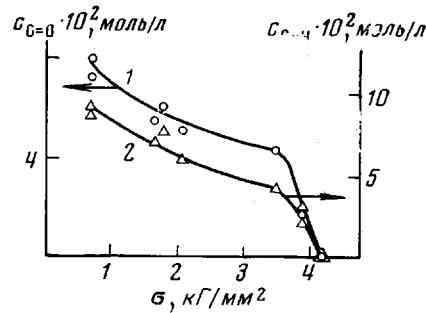


Рис. 5

Рис. 4. Кинетика окисления ориентированных пленок ПП в отсутствие нагрузки (1) и под механическим напряжением $0,725$ (2) и $2,350 \text{ кГ/мм}^2$ (3) при 130° , $P_{O_2} = 600 \text{ torr}$

Рис. 5. Зависимость концентрации продуктов окисления в пленке ПП в момент разрыва от напряжения:

1 — суммарное содержание карбонильных групп; 2 — концентрация гидроксильных групп; 130° , $P_{O_2} = 600 \text{ torr}$

участке I можно оценить скорость термоокислительной деструкции нагруженных цепей в аморфной части полимера. Она оказалась примерно на 10 порядков выше, чем скорость термофлуктуационного разрыва связей С—С в вакууме.

Слабая зависимость долговечности от напряжения на участке I может быть объяснена тем, что с повышением напряжения все большее число проходных цепей переходит в напряженное состояние. В то же время, как показано в работе [9], процесс окисления затрагивает в первую очередь ненапряженные цепи, и передача кинетической цепи на напряженную полимерную молекулу затруднена вследствие замедленности конформационных переходов. Поэтому увеличение скорости механически инициированной деструкции при росте σ компенсируется падением скорости термоокислительного разрыва этих цепей. Действительно, как следует из данных по кинетике окисления напряженных пленок, приведенных на рис. 4, при повышении растягивающих напряжений скорость окисления (во всяком случае на начальном участке) уменьшается (расчет периода индукции).

С ростом напряжения падает концентрация нелетучих кислородсодержащих продуктов окисления в пленке в момент разрыва (рис. 5), что хорошо укладывается в рамки вышеизложенных представлений и согласуется с полученными ранее результатами [1].

Авторы работы [10] исследовали долговечность ориентированных волокон и пленок ПЭ и ПП в вакууме и атмосферных условиях при -70° — -18° и пришли к выводу, что долговечность образцов в вакууме и на воздухе практически не различается. Следовательно, по мнению авторов, при приготовлении изделий из полиолефинов их следует предохранять от разрушения вследствие цепных реакций, протекающих «вакуумным» пу-

тем. Полученные в работе (10) результаты можно объяснить столь низкой скоростью окислительной деструкции при отрицательных температурах, что вкладом ее в процессы разрушения полимера можно пренебречь. Но эти выводы нельзя переносить на область более высоких температур эксплуатации и, тем более, переработки полимеров (выше 200°), когда разветвленные цепные реакции термоокислительной деструкции начинают играть доминирующую роль в разрушении полимеров в условиях одновременного действия механических напряжений, повышенных температур и окислительной среды.

Из настоящей работы вытекает, что в полимере протекают процессы термоокислительной деструкции, для него не существует «безопасных» напряжений. При любой температуре долговечность образцов определяется относительными скоростями протекания термоокислительной и механодеструкции. При высоких температурах и небольших напряжениях долговечность определяется скоростью термоокислительной деструкции напряженных макромолекул. При низких температурах, когда скорость термоокислительной деструкции относительно мала, долговечность определяется в основном механически инициированным разрывом напряженных цепей.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
31 XII 1975

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаелян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А17, 2521, 1975.
2. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., А18, 2040, 1976.
3. Е. Б. Воронков, К. Т. Масалимов, И. В. Разумовская, Н. Я. Рапопорт, И. Н. Мусаелян, Высокомолек. соед., Б18, 510, 1976.
4. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974.
5. Д. Ф. Каган, Л. А. Кантор, Пласт. массы, 1968, № 4, 9.
6. Т. А. Богаевская, Б. А. Громов, В. Б. Миллер, Т. В. Монахова, Ю. А. Шляпников, Высокомолек. соед., А14, 1552, 1972.
7. С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
8. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Химич. волокна, 1965, № 6, 50; В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Механика полимеров, 1969, 636.
9. Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Докл. АН СССР, 227, 143, 1976.
10. С. И. Велиев, Т. П. Санфирова, В. И. Веттегренъ, Высокомолек. соед., Б17, 183, 1975.