

УДК 541(64+127) : 539.3

**О ВЛИЯНИИ МЕХАНО-ИНИЦИИРОВАННЫХ ПРОЦЕССОВ
НА КИНЕТИКУ ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДЕСТРУКЦИИ
И ДОЛГОВЕЧНОСТЬ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА
ПОД НАГРУЗКОЙ**

Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б.

Исследована долговечность ориентированного изотактического ПП в условиях термоокислительной деструкции и в вакууме ($T=130^\circ$) в широком интервале растягивающих напряжений. Показано, что в условиях упругой деформации образцов долговечность практически постоянна и определяется исключительно скоростью термоокислительной деструкции полимера. При нагрузках, вызывающих ползучесть образцов, скорость термоокислительной деструкции возрастает с увеличением напряжения за счет вклада термофлуктуационных разрывов в стадию инициирования процесса окисления. При значительных скоростях деформации происходит дополнительная вытяжка образцов, приводящая к ориентационному упрочнению и связанному с ним падению скорости окисления за счет снижения конформационной подвижности проходных молекул аморфной фазы. Это приводит к появлению на изотермах нового участка практически постоянной долговечности, на котором долговечность определяется исключительно скоростью механодеструкции.

В работе [1] показано, что на изотермах долговечности ориентированных пленок изотактического ПП в условиях термоокислительной деструкции существует интервал напряжений, в котором долговечность постоянна и определяется исключительно скоростью окислительной деструкции внутрифибрильных проходных цепей [2]. В области более высоких напряжений наблюдается резкое падение долговечности [1], которое объясняется ростом скорости механо-инициированных разрывов несущих нагрузку проходных макромолекул. В настоящей работе более подробно исследована эта область напряжений, где окислительная деструкция сочетается с механической, а зависимость долговечности от структуры образцов определяется не только скоростью окисления, но и связью скорости механодеструкции со структурой.

Исследование долговечности ориентированных пленок изотактического ПП (плотность порошка $0,92 \text{ г}/\text{см}^3$) в кислороде и в вакууме при 130° проводили по методике, описанной в работе [1]. Для поддержания постоянного напряжения на образце использовали пятикратный фигурный рычаг. Приготовление ориентированных пленок и отжиг их в изометрических условиях в вакууме при 161 – 162° проводили, как описано в работе [3]. Толщина образцов со степенью вытяжки 450–850% не превышала 30 мкм . Концентрацию нелетучих кислородсодержащих продуктов окисления определяли по ИК-спектрам.

На рис. 1, а представлены изотермы долговечности ориентированных пленок изотактического ПП различной степени вытяжки и термообработки в окислительной среде ($P_{O_2}=600 \text{ torr}$) и в вакууме в широком интервале растягивающих напряжений. Как видно из рисунка, степень вытяжки влияет на силовую зависимость долговечности в кислороде и в вакууме, причем изотермы имеют нетривиальный вид. В вакууме изотермы долговечности состоят из двух участков. Первый участок описывается формулой Журкова для температурно-временной зависимости прочности твердых тел [4]: $\tau =$

$=\tau_0 \exp(U_0 - \gamma \sigma / RT)$. С изменением степени вытяжки меняется структурно-чувствительный коэффициент γ при сохранении постоянства величин предэкспоненты τ_0 и активационного барьера U_0 . Природа второго участка будет обсуждаться ниже. В кислороде изотерма долговечности изотактического ПП состоит из трех участков (рис. 1, а). В области относительно малых напряжений вклад механо-инициированных разрывов пренебрежимо мал по сравнению со скоростью термоокислительной деструкции проходных макромолекул [2] и долговечность практически не зависит от нагрузки [1, 2] (участок I). Протяженность участка I симбатна степени вытяжки и несколько уменьшается после отжига образцов. Падение долговечности с ростом напряжения (переход на участок II) происходит тогда, когда в полимере под действием нагрузки начинают развиваться с высокой скоростью большие необратимые деформации (рис. 1, б). В этом интервале при небольшом увеличении напряжения скорость ползучести возрастает в десятки раз. Из рис. 1, б видно, что скорость установившейся ползучести $\dot{\varepsilon}$ в атмосфере кислорода при одном и том же напряжении значительно выше, чем в вакууме, и возрастает с уменьшением степени вытяжки и после отжига образцов. С этим эффектом, по-видимому, и связана зависимость протяженности участка I от степени вытяжки и термообработки ориентированных образцов.

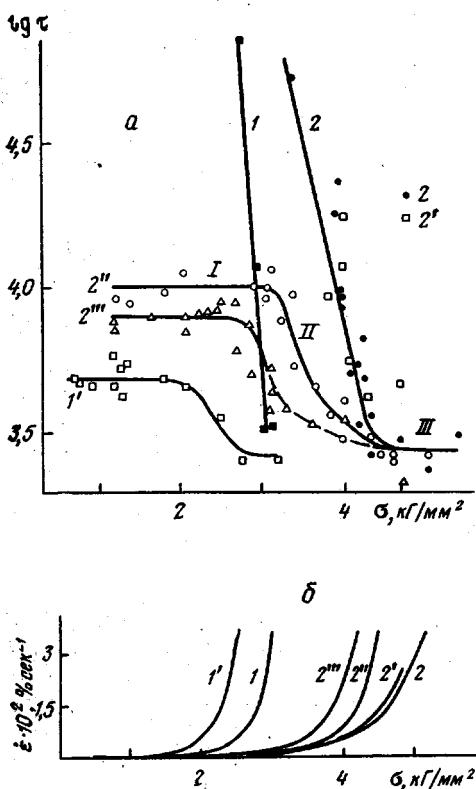


Рис. 1. Зависимость $\lg \tau$ (а) и скорости деформации $\dot{\varepsilon}$ (б) при 130° от напряжения для образцов ПП с $\lambda=500$ (1, 1', 1'') и 700% (2, 2'', 2'''); неотожженные (1, 1', 2, 2'') и отожженные (2', 2''') образцы.

ность. Например, при изменении напряжения падает в ~ 2 раза, а скорость ползучести возрастает в 20 раз ($\lambda = 700\%$).

В атмосфере кислорода механо-инициированные разрывы сочетаются с окислительной деструкцией макромолекул, поэтому при одном и том же напряжении и фиксированной структуре образца скорость ползучести в кислороде выше, чем в вакууме (рис. 1, б). Изометрический отжиг при $161-162^\circ$ сильнее влияет на скорость ползучести и долговечность образцов в кислороде, чем в вакууме (рис. 1). Это значит, что возрастание скорости ползучести и падение долговечности в окислительной среде после отжига пленок связано главным образом с увеличением скорости окислительной, а не механо-инициированной деструкции образцов.

Таким образом, если на участке I изотермы долговечность определяется практически только скоростью термоокислительной деструкции, то на участке II — суммой скоростей окислительной и механической деструкции. Рассмотрим относительный вклад этих процессов в макроскопическое разрушение полимера. Усредненную скорость механической деструкции на участке II изотермы можно оценить по долговечности образца в вакууме как $W_{\text{мех}} = (1/\tau)_{\text{вак}}$, тогда в кислороде при том же напряжении $W_{\text{мех}} + W_{\text{ок}} =$

Оценка средних значений скорости окислительной деструкции на различных участках изотермы долговечности

$\lambda \cdot 10^{-2}$, %	Участок	$\sigma, \text{kG/mm}^2$	$\tau \cdot 10^{-4}$, сек.		$(1/\tau) \cdot 10^4$, сек $^{-1}$		$(1/\tau)_{\text{ок}} - (1/\tau)_{\text{вак}} \cdot 10^4$, сек $^{-1}$	$W_{\text{ок}}^{\text{II}} / W_{\text{ок}}^{\text{I}}$
			O ₂	вакуум	O ₂	вакуум		
7 *	I	0,5–3,2	1,08	>1000	0,92			
		3,4	0,85	6,90	1,17	0,14	1,03	1,12
		3,5	0,69	5,25	1,45	0,19	1,26	1,37
		3,7	0,60	3,16	1,67	0,32	1,35	1,47
		3,8	0,45	2,50	2,22	0,40	1,82	1,98
		3,9	0,38	1,91	2,65	0,52	2,13	2,32
		4,2	0,35	0,87	2,83	1,20	1,63	1,77
		4,4	0,32	0,54	3,16	1,86	1,30	1,41
		0,5–1,9	0,48	>1000	2,08			
		2,0	0,44	~1000	2,28	0,00	2,28	1,09
5 **	II	2,4	0,35	40,0	2,82	0,03	2,79	1,35
		2,6	0,30	10,0	3,33	0,10	3,23	1,55
		2,8	0,24	7,24	4,17	0,14	4,03	1,93
		3,2	0,25	3,17	3,97	3,15	0,82	0,39

* Образцы 2 и 2'; ** 1 и 1' (рис. 1).

$= (1/\tau)_{\text{ок}}^{\text{II}}$. По разности обратных долговечностей можно получить грубую оценку средней скорости окислительной деструкции на участке II (таблица)

$$W_{\text{ок}}^{\text{II}} = (1/\tau)_{\text{ок}}^{\text{II}} - (1/\tau)_{\text{вак}}$$

Среднюю скорость термоокислительной деструкции на участке I можно оценить как $W_{\text{ок}}^{\text{II}} = (1/\tau)^{\text{I}}$. Сравнение этой величины с усредненной скоростью окислительной деструкции на участке II (таблица) показывает, что скорость окислительных разрывов на этом участке выше, чем на участке I и увеличивается с ростом напряжения, т. е. механические напряжения на участке II способствуют ускорению окислительной деструкции напряженных цепей. Например, при $\sigma = 3,9 \text{ кГ/мм}^2$ (таблица) скорость окислительной деструкции на участке II в 2 раза превышает скорость окислительных разрывов на участке I. Из данных, приведенных в таблице, видно также, что на обоих участках изотермы скорость термоокислительной деструкции пленок тем выше, чем ниже степени вытяжки.

Возрастание скорости окислительной деструкции механически напряженных образцов на участке II подтверждается более высокими концентрациями нелетучих кислородсодержащих продуктов в них по сравнению с образцами, окислявшимися такое же время без нагрузки. Например, в ненагруженном образце с $\lambda = 700\%$, окисленном в течение 75 мин., концентрация кислородсодержащих продуктов ниже предела чувствительности ИК-спектрометра, так как процесс окисления находится еще в индукционном периоде. В том же образце под нагрузкой $3,8 \text{ кГ/мм}^2$ при долговечности 75 мин. концентрация карбонильных групп составляет $\sim 5,0 \cdot 10^{-2} \text{ моль/кг}$.

Ускорение окислительной деструкции с ростом механического напряжения на участке II изотермы вызвано, очевидно, возрастанием скорости инициирования реакции окисления за счет термофлуктуационных разрывов напряженных связей. Известно [4], что возникновение свободных радикалов в ориентированных образцах под действием механических напря-

жений связано с деформацией образцов. Эта связь представлена на рис. 2 по данным [4] (при 130° концентрации радикалов слишком низки для проведения такого рода исследования). Из рисунка видно, что первая стадия деформирования (упругая деформация) протекает без образования радикалов. Эта стадия соответствует участку I изотермы долговечности, на котором образцы испытывают практически только обратимые упругие деформации, а скорость ползучести очень низка (не более 10⁻³ %/сек). В этих условиях механические напряжения не инициируют окисление. При переходе на участок II изотермы в образцах развиваются необратимые деформации ползучести, сопровождающиеся возникновением радикалов.

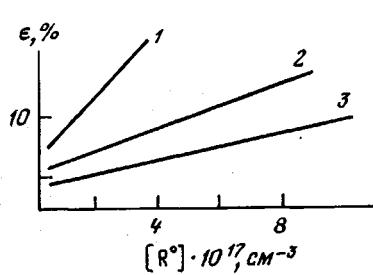


Рис. 2

Рис. 2. Связь деформации с концентрацией свободных радикалов в образцах нагруженного ориентированного капрона со степенью вытяжки 4,25 (1), 5,4 (2), 5,9 (3) при комнатной температуре

Рис. 3. Зависимость скорости окислительной деструкции $W_{ок}$ (1) и скорости механического инициирования $W_{мех}$ (1') от σ ($\lambda=700\%$, $P_{O_2}=600$ tor, 130°)

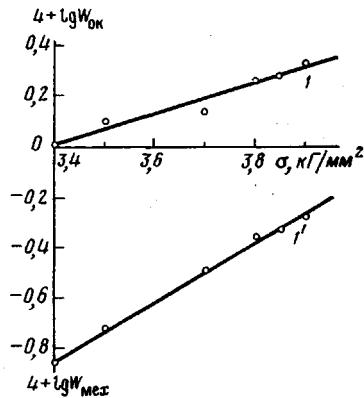


Рис. 3

Если предположить, что механические напряжения на участке II играют только инициирующую роль и не влияют существенно на другие кинетические параметры, определяющие скорость окисления, то можно записать

$$W_{ок} = (k_2/\bar{k}_s) [RH] \cdot \sqrt{W_i} \sim \{(1/\tau)_0 - (1/\tau)_{вак}\},$$

где

$$W_i = W_{мех} = W_0 e^{-\frac{u_0 - \gamma \sigma}{RT}} = A e^{\gamma' \sigma} \sim (1/\tau)_{вак},$$

откуда

$$W_{ок} = (k_2/k_s) [RH] \sqrt{A e^{\gamma' \sigma}}$$

и угол наклона зависимости $\lg W_{ок}$ от σ должен быть вдвое меньше, чем угол наклона аналогичной зависимости для $\lg W_i$. Как видно из рис. 3, это условие удовлетворительно выполняется.

Механическое инициирование вносит существенный вклад в возрастание скорости окисления на участке II, потому что ненагруженные образцы при временах окисления, соответствующих участку II, находятся еще в индукционном периоде, и скорость автоинициирования за счет распада гидроперекиси очень мала.

Таким образом, на участке II изотермы долговечность полимера определяется суммой скоростей механической и термоокислительной деструкции, причем первая ускоряет вторую.

В конце участка II (таблица) скорость окислительной деструкции начинает уменьшаться. Это связано с тем, что при высоких начальных ско-

ростях ползучести, соответствующих напряжениям конца второго участка, образцы за короткое время ($\sim 20\%$ от долговечности) деформируются почти вдвое, что приводит к значительному увеличению их степени вытяжки и ориентационному упрочнению. Механически это проявляется в уменьшении скорости ползучести во времени (рис. 4), кинетически — в уменьшении скорости окисления. На рис. 4 для сравнения приведена зависимость скорости ползучести от времени для образца, окисленного под меньшей нагрузкой.

Чем выше растягивающее напряжение, тем выше достигаемая в процессе ползучести степень ориентационной вытяжки, меньше скорость окисления и больше ориентационное упрочнение. В результате, падение долговечности с ростом нагрузки замедляется и изотермы переходят на участок III — новый участок практически постоянной долговечности. Интересно, что на участке III изотермы долговечности в кислороде и в вакууме сливаются. Это означает, что при таких высоких напряжениях долговечность определяется целиком скоростью механодеструкции, которая существенно превышает скорость окислительных разрывов.

В работе [7] было показано, что внутренние напряжения в ориентированных образцах замедляют термоокислительную деструкцию ПП вследствие снижения конформационной подвижности проходных макромолекул аморфной фазы. Следовало ожидать, что в области напряжений, не вносящих вклад в инициирование окисления, т. е. на участке I изотермы, должен наблюдаваться рост долговечности с увеличением растягивающего механического напряжения. К сожалению, в условиях описанного эксперимента этот эффект мал (рис. 1, а).

Наблюдаемые при термоокислительной деструкции ПП под нагрузкой явления — частный случай усложненных процессов разрушения полимеров при сочетании механических воздействий с фото- и радиационным облучением [8, 9] или действием химически агрессивных сред [10]. Отличительными чертами являются существование области практической полной независимости долговечности от нагрузки (участок I) и области торможения механо-инициированной и окислительной деструкции (участок III), связанный с высокими скоростями ползучести при высокой температуре, приводящими к ориентационному упрочнению полимера.

Таким образом, долговечность ориентированного ПП под растягивающей нагрузкой в условиях окислительной деструкции определяется относительными скоростями окислительной и механодеструкции; при малых напряжениях определяющую роль играет скорость окислительных процессов, при больших — механо-инициированный разрыв напряженных связей, и существует промежуточная область, в которой механические напряжения ускоряют окислительную деструкцию, а разрушение образца зависит от суммы скоростей окислительных и механо-инициированных процессов.

Институт химической физики
АН СССР

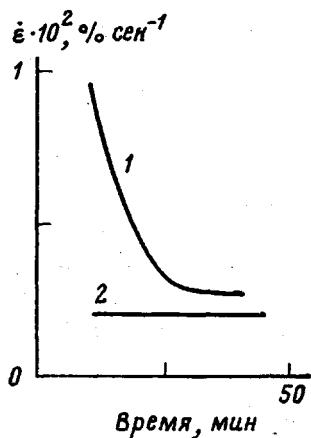


Рис. 4. Изменение скорости ползучести нагруженного образца во времени: $\lambda = 700\%$, $P_{O_2} = 600$ тор, 130° , $\sigma = 5,4$ (1), $3,2$ кГ/мм 2 (2)

Поступила в редакцию
2 XI 1977

Литература

1. Н. М. Ливанова, Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, И. Н. Мусаелян, Высокомолек. соед., А18, 2260, 1976.
2. Н. М. Ливанова, Н. Я. Рапопорт, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., Б20, 503, 1978.

3. Н. Я. Рапопорт, С. И. Берулава, А. Л. Коварский, И. Н. Мусаелян, Ю. А. Ершов, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A17, 2521, 1975.
 4. В. Р. Регель, А. И. Слуцкер, Э. Е. Томашевский, Кинетическая природа прочности твердых тел, «Наука», 1974; С. Н. Журков, С. А. Абасов, Высокомолек. соед., 3, 441, 1961.
 5. A. Peterlin, J. Polymer Sci., 7, A-2, 1151, 1969.
 6. Б. Я. Левин, А. В. Савицкий, А. Я. Савостин, Э. Е. Томашевский, Высокомолек. соед., A13, 941, 1971.
 7. Н. Я. Рапопорт, Н. М. Ливанова, В. Б. Миллер, Высокомолек. соед., A18, 2045, 1976.
 8. В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомолек. соед., 4, 925, 1963; Химич. волокна, 1965, № 6, 50; Механика полимеров, 1969, 636; М. П. Вершинина, В. Р. Регель, Н. Н. Черный, Высокомолек. соед., 6, 1450, 1964.
 9. Л. Н. Гусева, Ю. А. Михеев, Л. С. Рогова, Д. Я. Топтыгин, Высокомолек. соед., A16, 1093, 1974; Докл. АН СССР, 224, 1077, 1975; 226, 863, 1976.
 10. Ю. С. Зуев, Разрушение полимеров под действием агрессивных сред, «Химия», 1972.
-

**ON THE INFLUENCE OF MECHANICALLY INITIATED PROCESSES
UPON THE KINETICS OF THERMO-OXIDATIVE DEGRADATION
AND THE DURABILITY OF ORIENTED POLYPROPYLENE
SUBJECTED TO A LOAD**

Livanova N. M., Baroport N. Ya., Miller V. B.

Summary

The life time of oriented isotactic PP subjected to thermo-oxidative degradation and in vacuo ($T=130^\circ\text{C}$) within the wide range of stretching stresses has been investigated. It has been shown that under the elastic strain conditions, the life time is practically constant and is defined exclusively by a rate of thermo-oxidative degradation of a polymer. Under the loads causing the creeping of specimens, the rate of thermo-oxidative degradation increases with the increase of stress due to the contribution of thermo-fluctuational ruptures into the stage of oxidation process initiation. For considerable strain rates, the additional stretching of specimens occurs resulting in the orientational strengthening and in the decrease of the oxidation rate due to the decrease in the conformational mobility of the tie molecules of an amorphous phase. It results in the appearance of a new section of practically constant life time on isotherms, whereupon the life time is defined exclusively by the rate of mechanical degradation.