

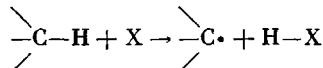
УДК 541.64:542.943

**ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ПОЛИМЕРОВ ПОД НАГРУЗКОЙ.
ОЗОНOKИСЛОРОДНОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА ОРИЕНТИРОВАННЫЙ
ПОЛИЭТИЛЕН**

*Попов А. А., Блинов Н. Н., Крисюк Б. Э.,
Карпова С. Г., Неверов А. Н., Заиков Г. Е.*

Изучено влияние внешних механических нагрузок на скорость озонового окисления ориентированного полиэтилена низкой и высокой плотности. Исследования проводили в режимах постоянного напряжения и постоянной деформации. Показано ускоряющее действие растягивающих напряжений на кинетику реакции отрыва атома водорода. Отмечена более высокая чувствительность к нагрузкам образцов полиэтилена низкой плотности по сравнению с полиэтиленом высокой плотности и показана связь чувствительности к нагружению с молекулярно-массовым распределением в полиэтилене.

Распространено мнение, что напряжения, прикладываемые извне или имеющие внутренний характер, могут лишь увеличивать реакционную способность системы, повышая ее исходное энергетическое состояние. Однако как теоретически, так и экспериментально [1, 2] показаны различные возможности влияния структурных напряжений на кинетику химических реакций: ускоряющего, замедляющего и нейтрального. Это определяется структурными изменениями реакционного центра, которые должны происходить при переходе из исходного в переходное состояние, координатой точки перевала данной конкретной реакции, характером напряжения (в простейшем виде — растяжение или сжатие). Исходя из этих положений, предсказывалось [1] ускоряющее влияние растягивающих напряжений на химические реакции макромолекул, при которых атом основной цепи меняет гибридизацию с увеличением валентных углов. Например, на реакцию отрыва атома водорода, сопровождающуюся переходом атома углерода из sp^3 в sp^2 состояние



Сюда относятся, в частности, реакции инициирования и продолжения цепи при окислительной деструкции полимеров. Поэтому данные, полученные для озона как акцептора водорода, носят более общий характер. Ранее уже было обнаружено ускорение реакции озона с ПП при действии как внешних механических нагрузок [3], так и внутренних перенапряжений на поверхности пленок [4]. Однако конформация макромолекулы ПЭ отличается от конформации ПП. В первом случае это плоский зигзаг, а во втором — спираль З₁. Кроме того, у ПП наблюдали необычное увеличение молекулярной подвижности при нагружении [5]. Это не позволяет априори считать, что закономерности, полученные для ПП, будут характерны и для ПЭ. Поэтому исследования с ПЭ представляются как самостоятельная задача.

Цель данной работы – установление влияния внешних механических нагрузок на скорость озона окисления ориентированного ПЭ. Это важно как для прогнозирования срока службы реальных полимерных материалов, подвергающихся в процессе производства и эксплуатации одновременному воздействию напряжений и агрессивных сред, так и для целенаправленного поиска эффективных путей их защиты в указанных условиях.

В работе использовали пеингибированные образцы ПЭ высокой плотности (ПЭВП) с числом разветвлений менее $0,5 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$, $M_w/M_n=2$, $M_w=140\,000$, а также ПЭ низкой плотности (ПЭНП) марки 15303-003, $\rho=921 \text{ кг}/\text{м}^3$, показатель текучести расплава 0,3. Число разветвлений $\sim 20 \text{ CH}_3/1000 \text{ C}$, $M_w/M_n=3,3$, $M_w=96\,000$.

Пленки прессовали из гранул при $140-160^\circ$ и давлении $2\cdot 10^7 \text{ Па}$ на подложке из целлофана с последующим быстрым охлаждением в воде для получения мелкосферолитной структуры. Ориентационную вытяжку полученных пленок проводили методом локального нагревания при 90° [6]. Толщина пленок составляла $(15-20)\cdot 10^{-6} \text{ м}$ при изучении реакции озона окисления и $(20-40)\cdot 10^{-6} \text{ м}$ при исследовании структуры образцов.

Степень ориентации определяли поляризационной ИК-спектроскопией [7] и методом двойного лучепреломления на поляризационном микроскопе МИН-8 с кальцитовым поворотным компенсатором КПК-4. Степень кристалличности χ оценивали ИК-спектральным методом по отношению полос поглощения при 720 и 731 см^{-1} по формуле [7]

$$\chi = 1,4(D_{731}/D_{720})/[1+0,4(D_{731}/D_{720})], \quad (1)$$

где D – оптическая плотность, определяемая для ориентированных образцов по формуле

$$D = \frac{D_{\parallel} + 2D_{\perp}}{3} \quad (2)$$

Пленки ПЭ окисляли в двух различных режимах: 1. Серию идентичных образцов, каждый из которых находился под строго определенным и неизменным в течение опыта напряжением $\sigma=\text{const}$, окисляли озонокислородной смесью в определенных условиях ($[O_3]=6,2\cdot 10^{-2} \text{ моль}/\text{м}^3$, $t_{\text{окисл}}=4 \text{ ч}$, 20° и $[O_3]=3\cdot 10^{-1} \text{ моль}/\text{м}^3$, $t_{\text{окисл}}=2$ и 5 ч , 20°). Образцы помещали в специальную термостатируемую камеру, через которую продували озонокислородную смесь, и нагружали с помощью устройства, описанного в работе [8]. 2. Идентичные образцы ПЭ, каждый из которых предварительно растягивали до определенной и неизменной в течение опыта деформации ($\varepsilon=\text{const}$), одновременно окисляли в термостатируемом боксе, через который продували озонокислородную смесь.

Степень окисления определяли по интенсивности поглощения карбонильных групп в области 1720 см^{-1} с помощью ИК-спектрометра «Specord-71-IR». Измерения в этой области проводили в неполяризованном свете. В качестве полосы сравнения использовали полосу при 720 см^{-1} , оптическую плотность которой рассчитывали по формуле (2).

Концентрацию озона, которую варьировали в диапазоне $10^{-3}-1 \text{ моль}/\text{м}^3$, определяли УФ-спектральным методом. Наблюдение за сегментальной подвижностью проводили методом парамагнитного зонда с помощью спектрометра ЭПР-В и ЭПР-2-ИХФ. Зондом служил стабильный нитроксильный радикал – 2,2,6,6-тетраметилпиридин-1-оксил, который вводили в пленки ПЭ из паров при 40° . Концентрация радикала-зонда в пленках составляла $\sim 1 \text{ моль}/\text{м}^3$. Время корреляции t_c , характеризующее вращательную подвижность зонда, рассчитывали по способу, описанному в работе [9]. Измерение величины t_c нагруженных пленок проводили по методу, описанному в работе [5]. Образцы ориентированного ПЭ длиной $0,1 \text{ м}$ и шириной $5-7\cdot 10^{-3} \text{ м}$ помещали в ЭПР-спектрометр и нагружали в режиме постоянного напряжения. Одновременно с записью спектра ЭПР автоматически регистрировали величину деформации образца. Релаксацию напряжения ориентированного ПЭ исследовали на четырехпозиционном релаксометре [10], приспособленном для работы с агрессивными газовыми средами. Термостатирование проводили с точностью $\pm 1^\circ$.

В литературе имеются многочисленные данные, характеризующие поведение ориентированного ПЭ под нагрузкой [11], однако величины и диапазон структурных изменений, происходящих при нагружении, могут отличаться у образцов ПЭ, имеющих различные параметры (ММ, ММР, число разветвлений и др.). Поэтому в работе исследовали изменение структурных параметров различных марок ПЭ в процессе нагружения.

Вначале кратко рассмотрим влияние ориентационной вытяжки. Из рис. 1 видно, что по мере увеличения степени вытяжки λ у ПЭНП и ПЭВП замедляется вращательная подвижность радикала-зонда, находящегося

в аморфной фазе полимера (рис. 1, а). Наблюдаемое увеличение τ_c , свидетельствующее об уменьшении сегментальной подвижности в аморфной фазе более ориентированных образцов, хорошо согласуется с ЯМР-исследованиями ориентированных полимеров [12, 13], также свидетельствующими об ослаблении молекулярного движения с вытяжкой. Кроме того, аналогичный эффект уже наблюдали ранее [14, 5], в случае изотактического ПП значение τ_c увеличивалось с ростом λ .

Причиной этого явления могут быть, на наш взгляд, как увеличение плотности аморфной фазы полимера с ростом ориентации [11], так и частичный переход *гош*-изомеров в *транс*-форму [15], что, как показали ЯМР-исследования [13], сопровождается уменьшением сегментальной подвижности.

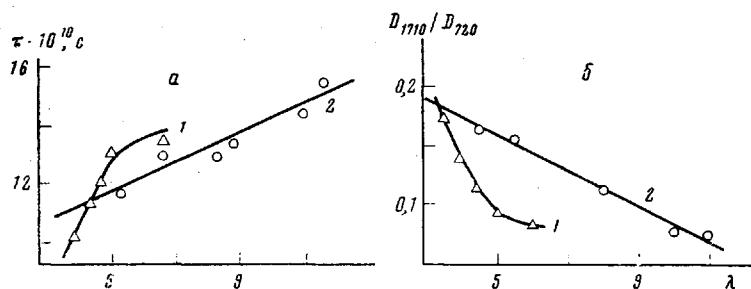


Рис. 1. Зависимость времени корреляции радикала-зонда (а) и степени окисления (б) от ориентационной вытяжки для ПЭНП (1) и ПЭВП (2); 20°

Остановимся теперь на возможных причинах падения степени окисления ПЭ с ростом λ (рис. 1, б). Известно [16], что окислительные процессы затрагивают по существу лишь аморфную часть полимера. В то же время обнаружено, что с вытяжкой может несколько увеличиваться степень кристалличности ПЭ. Так, для ПЭНП было получено возрастание этой величины на 5% при изменении λ от 3,5 до 6, и для ПЭВП степень кристалличности возрастает незначительно при изменении λ от 6 до 11. В литературе также отмечается рост χ с вытяжкой для ПЭ [17]. Однако таким незначительным увеличением χ невозможно объяснить столь заметное падение степени окисления (~ 2 раза).

Основную роль играет, видимо, снижение растворимости газа в полимер с ростом его ориентации [18, 25], а также падение сегментальной подвижности (рис. 1, а), которая, как следует из литературных данных [19, 20], оказывает влияние на кинетику твердофазных реакций.

Приводимая зависимость для ПЭ (рис. 1, б) хорошо согласуется с ростом устойчивости ориентированного изотактического ПП к озонному окислению [3] с данными по старению ориентированного ПЭ под действием электрического разряда [21], а также с выводами работы [14], в которой показано повышение стабильности изотактического ПП по отношению к термоокислительной деструкции по мере роста вытяжки полимерных образцов.

На рис. 2 показана зависимость количества карбонильных групп от толщины пленки. При этом варьировали степень вытяжки образцов и концентрацию озона. Критическая толщина образцов, в пределах которой реакция протекает в кинетической области, близка к $20 \cdot 10^{-6}$ м. В связи с этим во всех опытах толщина окисленных пленок не превышала $20 \cdot 10^{-6}$ м.

Перейдем теперь от рассмотрения результатов исследований ненагруженных пленок к основным данным работы, полученным для образцов в напряженном состоянии.

На рис. 3 показано изменение степени кристалличности ПЭНП и ПЭВП и времени корреляции радикала-зонда от приложенного напряжения. Эти зависимости сняты в режиме ступенчатого нагружения: образец выдерживали при неизменном напряжении некоторое время, в течение которого проходила съемка исследуемого параметра, после чего нагрузку на этот же образец увеличивали до некоторой величины и снова проводили измерение и так далее вплоть до разрыва пленки. Наблюдали некоторый рост τ в обоих случаях; менее заметный для высококристаллического ПЭВП и более ощущимый для ПЭНП. Из литературы известны случаи [11] небольшой дополнительной кристаллизации полимеров при нагружении. Это

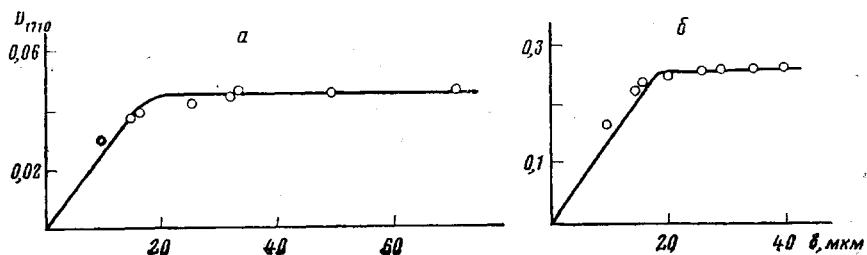


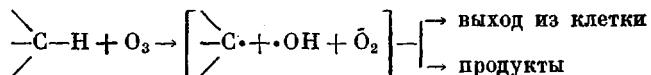
Рис. 2. Зависимость степени окисления от толщины ПЭВП (20°): *a* – изотропный, $[O_3]=7 \cdot 10^{-3}$ моль/м³, $\tau_{\text{окисл}}=30$ ч; *b* – $\lambda=7.5$, $[O_3]=3 \cdot 10^{-1}$ моль/м³, $\tau_{\text{окисл}}=50$ ч

обусловлено тем, что в аморфных областях высокоориентированных полимеров цепи довольно хорошо выстроены вдоль оси ориентации, за счет чего и возможен небольшой прирост кристаллитов при нагружении. Подвижность радикала-зонда на начальном этапе нагружения меняется по-разному у образцов с различной λ , но во всех случаях заметно падает при больших σ (это выражается в увеличении τ_c). У ПЭВП с большой степенью вытяжки ($\lambda=10.5$) некоторое уменьшение сегментальной подвижности обнаружено уже на начальном этапе. Об уменьшении сегментальной подвижности при нагружении полимеров (так называемое механическое стеклование) свидетельствуют также многочисленные ЯМР-исследования [11].

Наблюдаемое снижение молекулярной подвижности, на наш взгляд, может быть объяснено дополнительной ориентацией, включающей обратимую и необратимую составляющие. Обратимая обусловлена прежде всего гош-транс-переходами (методом ИК-спектроскопии [22] доказан такой переход при деформировании ориентированного ПЭ). Необратимая составляющая вносит свой вклад при более значительных нагрузках и, видимо, связана с пластической деформацией. Процессы рекристаллизации, которые могут сопровождать пластическую деформацию ориентированного ПЭ [23], видимо, не вносят заметного вклада в рассматриваемую зависимость. Действительно, рекристаллизация, выражаясь в увеличении большого периода при низкотемпературной деформации, зафиксирована лишь при высоких значениях ε , в частности при 45% и выше, и не обнаружена при $\varepsilon=30\%$ [23], а приводимые на рис. 3 значения τ_c получены для образцов, деформация которых не превышала 30%.

Оба рассматриваемых фактора (степень кристалличности и сегментальная подвижность) меняются таким образом, что можно было бы ожидать снижения скорости окислительных процессов с ростом нагрузки на полимер. Однако экспериментально наблюдается обратная картина. Концентрация карбонильных групп, характеризующая степень окисления полимера, увеличивается с ростом напряжения (рис. 4, окисление проведено в режиме 1). Следовательно, в данном режиме окисления влияние растягивающих напряжений на кинетику химического процесса более значительно, что перекрывает замедляющий вклад структурных изменений в полимерной пленке.

Чувствительной к нагружению является стадия отрыва атома водорода от углеводородной цепочки



Ускорение этой стадии приводит к повышению скорости всего процесса окисления. Такое ускорение под действием растягивающих нагрузок возможно для любой реакции, сопровождающейся переходом атома углерода основной цепи из sp^3 - в sp^2 -состояние [1], включая процессы $R\cdot + R'H \rightarrow RH + R'$ и $ROO\cdot + RH \rightarrow ROOH + R\cdot$.

Рассмотрим теперь результаты окисления деформированного ПЭ, которые получены в режиме 2 (рис. 5). Для ПЭВП и ПЭНП наблюдали сход-

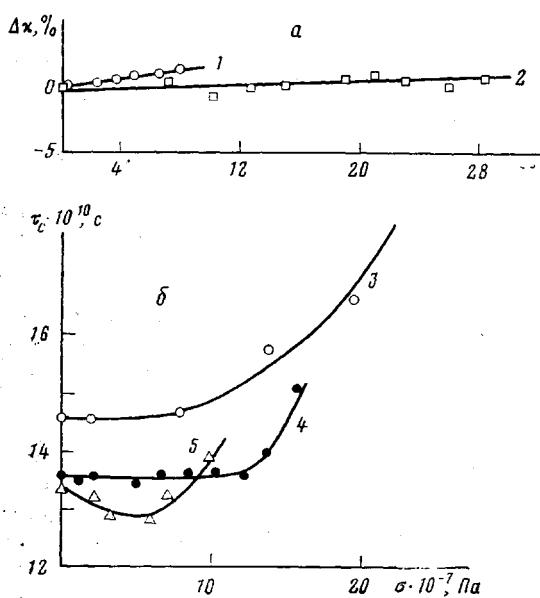


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость изменения степени кристалличности Δx (а) и времени корреляции τ_c радикала-зонда 2,2,6,6-тетраметилпиперидина-1-оксила (б) от σ для ПЭНП (1) при $\lambda=5$; ПЭВП (2-5) при $\lambda=6$ (2); 10,5 (3); 8,2 (4); 7,5 (5); 20°

Рис. 4. Зависимость степени окисления от напряжения для ПЭВП. $\lambda=7,5$; $[O_3]=3 \cdot 10^{-1}$ моль/м³, $\tau_{\text{ок}}=5$ ч (1, 4); $\tau_{\text{ок}}=2$ ч (3, 5), 20°; $[O_3]=1,5$ моль/м³, $\tau_{\text{ок}}=1$ ч (2, 6), 50°

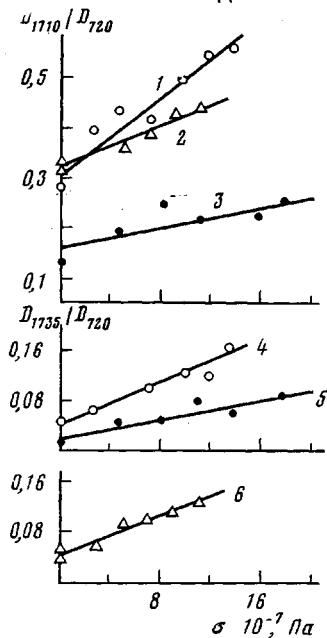


Рис. 4

ную зависимость с максимумом степени окисления при $\varepsilon=10-15\%$ независимо от λ . В отличие от режима 1 в данном случае происходит достаточно быстрый спад напряжения по сравнению со временем окисления. В дополнительных опытах по релаксации напряжения было обнаружено, что существенная разница в величине σ при различной деформации наблюдается лишь в начале опыта. В присутствии озона скорость релаксации еще значительно, например за первые 10–15 мин исходное напряжение падает в ~2,7 раза при $[O_3]=5 \cdot 10^{-2}$ моль/м³. Следовательно, основную часть времени окисления образцы ПЭ, деформированные в различной степени, имеют близкое по величине внутреннее напряжение. Это не относится к диапазону малых деформаций, в котором относительное падение напряжения во времени невелико по сравнению с диапазоном больших ε . Поэтому и разница во внутренних напряжениях образцов сохраняется более продолжительное время, что должно отражаться на скорости окисления.

Действительно, на начальном этапе деформации (до 10–12%) наблюдается заметный рост степени окисления с растяжением образцов, т. е. как и в режиме 1 (рис. 4) определяющим фактором в данном случае является увеличение напряжения. При дальнейшем возрастании деформации степень окисления уменьшается (рис. 5), что, по-видимому, связано с необратимыми структурными изменениями в образцах. Об этом свидетельствует изменение степени ориентации пленок ПЭ, выдерживавшихся в растянутом состоянии на воздухе в течение 24 ч (рис. 6, а). Видно, что до $\varepsilon=10$ –12% величина Δn сохраняется постоянной, увеличиваясь при дальнейшем растяжении, и если учесть, что из-за относительно быстрой релаксации напряжения заметного увеличения σ при этом не происходит, имен-

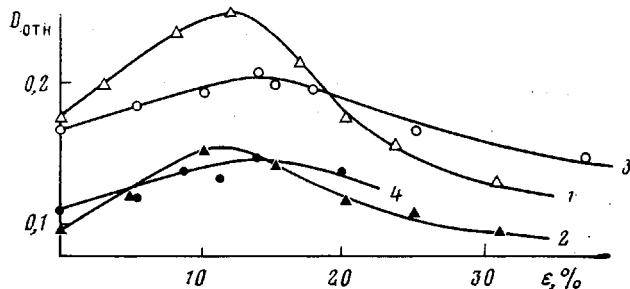


Рис. 5. Зависимость степени окисления от деформации: $\lambda=3,5$ (1), 5 (2) для ПЭНП; $\lambda=4,5$ (3), 8 (4) для ПЭВП; $[O_3]=6,2 \cdot 10^{-2}$ моль/м³; $\tau_{окисл}=24$ ч; 20°

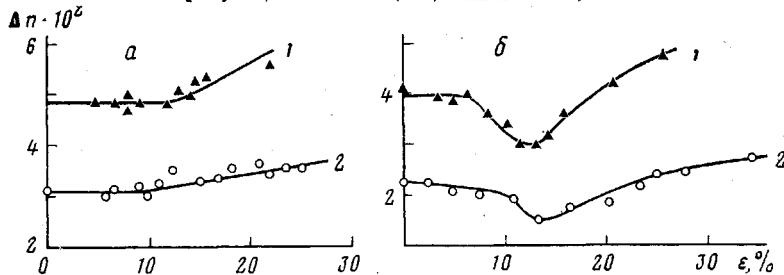


Рис. 6. Зависимость степени ориентации от деформации для ПЭНП (1) и ПЭВП (2) на воздухе (а) и в атмосфере озонокислородной смеси (б); $[O_3]=6,2 \cdot 10^{-2}$ моль/м³; $\tau_{окисл}=24$ ч. 1 – $\lambda=3,5$; 2 – $\lambda=4,5$; 20°

но рост степени ориентации при больших ε становится основным фактором, влияющим на степень окисления.

Иную зависимость Δn от ε наблюдали у образцов ПЭ, обработанных озонокислородной смесью (рис. 6, б). В области максимального окисления ($\varepsilon=10$ –15%) происходит заметное снижение ориентации пленок ПЭ, т. е. в этом диапазоне деформаций окисление является причиной разориентации. Эти два процесса — окисление и разориентация — взаимосвязаны, поэтому падение ориентации должно в свою очередь увеличивать степень окисления.

Сравнивая результаты, полученные для ПЭВП и ПЭНП, следует отметить их качественное сходство. И в том и в другом случае наблюдали одинаковый характер зависимости степени окисления от приложенного к образцам напряжения и деформации. Однако в количественном отношении имеются отличия. Образцы ПЭНП более чувствительны к нагрузкам по сравнению с ПЭВП. Отметим, что сравнивали образцы двух марок с близкими исходными параметрами окисления, а не с одинаковыми λ , например образцы ПЭНП с $\lambda=4,5$ и ПЭВП с $\lambda=8$ в ненагруженном состоянии окисляются в одинаковой степени (рис. 1, б).

Возможно, что повышенная чувствительность к нагрузкам образцов ПЭНП связана как с большим числом разветвлений, так и с более широким

ММР по сравнению с ПЭВП. Для выявления роли этих факторов необходимы дополнительные данные, полученные, например, для образцов с одинаковым числом разветвлений, но с различным ММР. Именно такие данные и были получены. В режиме $\varepsilon=\text{const}$ были окислены образцы ПЭВП трех марок с малым числом разветвлений (до 0,5/1000 С) и различным отношением \bar{M}_w/\bar{M}_n (2,5, 3 и 13). У образца с широким ММР ($\bar{M}_w/\bar{M}_n=13$) обнаружена наибольшая чувствительность степени окисления от деформации. Для двух других марок в пределах ошибки опыта получены одинаковые данные. Это свидетельствует о меньшей чувствительности зависимости D от ε .

ЛИТЕРАТУРА

- Попов А. А., Заиков Г. Е. Влияние структурных напряжений на кинетику химических реакций.—Докл. АН СССР, 1979, т. 244, № 5, с. 1178.
- Попов А. А., Парфенов В. М., Крашенинникова Г. А., Заиков Г. Е. Влияние структурных напряжений на кинетику химических реакций полидиеновых каучуков. Взаимодействие цис-1,4,транс-1,4- и 1,2-изомерных структур с озоном.—Докл. АН СССР, 1979, т. 248, № 2, с. 396.
- Попов А. А., Крисюк Б. Э., Заиков Г. Е. Роль механических нагрузок в низкотемпературном окислении полимеров. Озонокислородное воздействие на изотактический полипропилен.—Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 6, с. 1366.
- Крисюк Б. Э., Попов А. А., Заиков Г. Е. Влияние поверхностных напряжений полимерных пленок на кинетику химических реакций. Воздействие озона на полипропилен.—Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 2, с. 329.
- Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. О молекулярной подвижности цепей в аморфных областях полипропилена в нагруженном состоянии.—Высокомолек. соед. А., 1980, т. 22, № 4, с. 868.
- Журков С. Н., Левин Б. Я., Савицкий А. В. Высокопрочные полимерные волокна.—Докл. АН СССР, 1969, т. 186, № 1, с. 132.
- Пентин Ю. А., Тарасевич Б. Н., Эльцефон Б. С. Метод НПВО в исследовании окисления некоторых полиолефинов.—Вестник МГУ. Химия, 1973, т. 14, № 1, с. 13.
- Томашевский Э. Е., Слуцкер А. И. Устройство для поддержания постоянного напряжения в односторонне растягивающемся образце.—Заводск. лаб., 1963, т. 29, № 1, с. 994.
- Бучаченко А. Л., Вассерман А. М. Стабильные радикалы. М.: Химия, 1973, с. 349.
- Пастухов С. М., Воронков Е. Б., Оптов В. А., Мусаэлян И. Н., Чирков Н. М. Установка для исследования релаксации в полимерных материалах: Информ. листок, № 509-72.—М.: ГОСИНТИ, 1972.
- Маркин В. А., Мясникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
- Olf H. G., Peterlin A. NMR-Observations of Drawn Polymers. VII. Nylon 66 Fibers.—J. Polymer Sci. A-2, 1971, v. 9, № 8, p. 1449.
- Жиженков В. В., Пахомов П. М., Егоров Е. А., Корсуков В. Е. О поворотной изомерии и кинетической гибкости макромолекул полиэтилена.—Высокомолек. соед. А., 1976, т. 18, № 6, с. 1349.
- Рапорт Н. Я., Берулава С. И., Коварский А. Л., Мусаэлян И. Н., Ершов Ю. А., Миллер В. Б. О связи кинетики термоокислительной деструкции со структурой и молекулярной подвижностью в ориентированном полипропилене.—Высокомолек. соед. А., 1975, т. 17, № 11, с. 2521.
- Гафуров У. Г., Новак И. И. О молекулярном механизме деформации ориентированных кристаллических полимеров.—Механика полимеров, 1973, № 4, с. 584.
- Богаевская Т. А., Монахова Т. В., Шляпников Ю. А. О связи между кристалличностью полипропилена и кинетикой его окисления.—Высокомолек. соед. Б., 1978, т. 20, № 6, с. 465.
- Onogi S., Tanaka A., Ishikawa Y., Igarashi T. Rhee-Optical Studies of Drawn Polyethylene Films.—Polymer J., 1975, v. 7, № 4, p. 467.
- Рейтлингер С. А. Проницаемость полимерных материалов. М.: Химия, 1974, с. 146.
- Эмануэль Н. М. Некоторые проблемы химической физики старения и стабилизации полимеров.—Успехи химии, 1979, т. 48, № 12, с. 2114.
- Гриба А. П., Денисов Е. Т. Корреляция константы скорости реакции радикального замещения с частотой вращения радикала в полимерной матрице.—Докл. АН СССР, 1974, с. 219, № 3, с. 640.
- Джалилов А. Я. Изменение свойств полиэтилена под действием электрических разрядов в воздухе: Автореф. дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Баку: Ин-т физики АН АзербССР, 1974.
- Гафуров У. Г., Новак И. И. Конформационные переходы при деформации ориентированных волокон полиэтилена.—Механика полимеров, 1970, № 1, с. 170.

23. Пахомов П. М., Шерматов М., Корсуков В. Е., Куксенко В. С. Связь конформационных переходов с деформацией большого периода в полиэтилене.— Высокомолек. соед. А., 1976, т. 18, № 1, с. 132.
24. Герасимов В. И., Смирнов В. Д., Занегин В. Д. Структурные изменения при пластической деформации ориентированного полиэтилена.— Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 6, с. 1361.
25. Peterlin A. Dependence of Diffusive Transport on Morphology of Crystalline Polymers.— J. Macromol. Sci.-Phys., 1975, B11 (1), p. 57.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
14.IV.1980

OXIDATIVE DEGRADATION OF POLYMERS UNDER LOADING.
OZONE-OXYGEN ACTION ON ORIENTED POLYETHYLENE

*Popov A. A., Blinov N. N., Krisyuk B. E.,
Karpova S. G., Neverov A. N., Zaikov G. Ye.*

S u m m a r y

An influence of external mechanical loads on the rate of ozone oxidation of oriented LDPE and HDPE in conditions of constant stress and strain has been studied. The accelerating action of tensile stresses on the kinetics of the reaction of hydrogen atom abstraction exceeding the retarding effect of structural changes in polymer film under its tension is shown. The higher sensibility to loading of LDPE samples comparing with HDPE is noted, and the relation between the sensibility to loading and MMD of PE is shown.