

УДК 541.64:539.3

О ПРИНЦИПИАЛЬНОЙ ВОЗМОЖНОСТИ СИЛОВОГО УПРОЧНЕНИЯ ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ОДНООСНОМ РАСТЯЖЕНИИ В ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СРЕДЕ

*Ливанова Н. М., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е.,
Рапопорт Н. Я.*

Показан экстремальный характер изотерм долговечности ориентированных пленок изотактического ПП при 120° и $P_{O_2}=600$ тор. Сопоставление концентрации карбонильных групп в зоне разрыва образцов со свойствами полимера под нагрузкой показало роль изменения кинетики окислительных процессов в существовании немонотонной зависимости долговечности от напряжения. Процесс окисления ПП в свободном и напряженном состоянии происходит неоднородно. Установлен локальный характер разрушения в условиях термоокислительной деструкции. Показана принципиальная возможность силовой стабилизации и силового упрочнения полимера в окислительной среде. Предложена схема разрушения полимера при нагружении в условиях термоокислительной деструкции.

В работах [1–3] было показано, что в условиях термоокислительной деструкции (130° , $P_{O_2}=600$ тор) изотерма долговечности ориентированных пленок изотактического ПП состоит из трех участков, не описывающихся уравнением Журкова [4]. Сопоставление этих изотерм с изотермами долговечности в вакууме свидетельствует о том, что в области небольших растягивающих напряжений (до появления значительных остаточных деформаций) определяющую роль в долговечности играет скорость термоокислительной деструкции полимера (участок 1). С появлением пластического течения возрастает механическое инициирование термоокислительного процесса, что приводит к резкому снижению долговечности (участок 2). Так как на участке 1 долговечность определяется скоростью окислительных разрывов проходных цепей в аморфной фазе полимера, то все воздействия, изменяющие эту скорость (в том числе и механические напряжения), симбатно изменяют долговечность [3]. Так, в работах [5, 6] было показано, что ориентационная вытяжка, приводящая к изменению конформационного набора участков цепей в аморфной фазе полимера, замедляет процесс окисления. При этом уменьшается доля быстро окисляющихся гош-гош-конформаций и растет доля транс-гош-конформаций, в которых, как было показано в работах [6, 7], затруднена реакция продолжения и разветвления кинетических цепей окисления. В соответствии с этим долговечность на участке 1 повышается с увеличением степени вытяжки [2]. Резкое уменьшение доли свернутых конформаций происходит при одноосном нагружении ориентированных образцов, поэтому можно ожидать уменьшения скорости окисления под нагрузкой.

Необходимо отметить, что при получении ориентированных образцов методом точечного нагревания под нагрузкой в них замораживаются вытянутые конформации; сильное межмолекулярное взаимодействие при комнатной температуре препятствует восстановлению компактных конформаций и усадке образцов. При нагревании выше 80° межмолекулярное взаимодействие уже не может противодействовать тепловому движению, стремящемуся сократить образец, и для поддержания постоянных размеров требуется прилагать внешнее растягивающее напряжение.

Для каждой степени вытяжки и каждой температуры существует свое напряжение, необходимое для поддержания образца в изометрических условиях [5], увеличивающееся со степенью вытяжки (такое напряжение

мы назвали «замороженным»). Оно имеет в основном энтропийную природу. При внешнем напряжении меньше «замороженного» образец подвергается усадке, при большем — деформации растяжения, сначала преимущественно упругой (конформационные перестройки, приводящие к разворачиванию макромолекул и протекающие без образования радикалов), а затем пластической (ползучесть, сопряженная с механическим разрывом молекул и образованием радикалов [2, 4]). Исходя из этого, на изотермах долговечности в интервале напряжений, соответствующих упругой деформации, следует ожидать появления максимума, связанного с распрямлением цепей и уменьшением скорости окисления. Намек на существование этого максимума мы видели на изотермах, представленных в работах [1, 2], в конце первого участка изотерм, измеренных при 130°. Экстремальный характер изотерм долговечности наблюдали при озонном старении напряженных резин [8]. Некоторые причины загибов на изотермах долговечности ПП рассмотрены в работе [9].

Четкое выявление наличия максимума в ПП требует таких условий эксперимента, когда в заметном интервале напряжений упругая деформация полимера не осложняется пластическим течением, сопряженным с быстрым механическим инициированием [2]. Естественный путь создания таких условий — понижение температуры. Пластическое течение сопряжено с одновременным перемещением значительно больших участков макромолекул, чем конформационные перестройки, и требует более высокой энергии активации, поэтому понижение температуры заметнее снижает скорость ползучести, чем скорость развития упругих деформаций. Однако требование достаточной скорости автоокисления не позволяет сильно понижать температуру эксперимента, поэтому в настоящей работе изотермы долговечности ориентированного ПП измеряли при 120°.

Исследовали ориентированные до различных степеней вытяжки λ пленки изотактического ПП марки «Моплен» (плотность порошка 0,92 г/см³) с различной степенью ориентации f кристаллической фазы и величиной замороженных напряжений.

Соотношения между λ и f исследованных образцов таковы:

$\lambda, \%$	400	400 (отожженная пленка)	750	850
f	0,88	0,76	0,91	0,95

Приготовление ориентированных пленок и их изометрический отжиг при 166–168° проводили, как описано в работах [1, 5]. Толщина образцов при $\lambda=400$ –850% не превышала 30 мкм. Изотермы долговечности определяли при 120 и 130° и $P_{O_2}=600$ тор при постоянном напряжении по методике, описанной в работе [1]. Степень ориентации кристаллической фазы определяли методом ИК-дихроизма по полосе 840 см⁻¹, как описано в работе [10].

Концентрацию карбонильных групп в образцах после разрушения определяли в зоне разрыва образца и в максимально удаленной от нее области по ИК-спектрам, снятым на спектрофотометре фирмы «Perkin – Elmer» с помощью микроконденсора, фокусирующего пучок света на площадь 1×4 мм² (рис. 1), по отношению интенсивностей полос поглощения в области 1700–1750 (карбонильные группы) и 2720 см⁻¹ (внутренний стандарт толщины). Кроме того, измеряли градиент концентрации карбонильных групп по мере удаления от места разрыва по длине образца через каждый миллиметр при минимальном размере сфокусированного луча 1×1 мм². Вследствие наличия градиента концентрации от места разрыва вдоль образца, абсолютная величина которого определяется степенью вытяжки, предварительной термообработкой и внешней механической нагрузкой (см. ниже), измеряемая концентрация карбонильных групп зависит от положения образца по отношению к оптическому окну, что является источником ошибок. Данные по концентрации карбонильных групп в месте разрыва образца являются некой усредненной по площади 1 мм² величиной, дающей, однако, чрезвычайно ценную информацию.

Структурно-физические изменения в образцах под механической нагрузкой фиксировали по изменению скорости поступательной диффузии стабильного нитроксильного радикала 4-метил-2-спироциклогексил-2',3',3,4-тетрагидрофурано-1,2,3,4-тетрагидрохинолинаотоксики [11], которую измеряли по убыли концентрации радикала в процессе пребывания образца под нагрузкой при 120° в атмосфере кислорода в течение 20 мин (при наличии холодной стенки). В контрольных экспериментах с ненагруженными образцами в запаянных ампулах в кислороде при 120° расходования радикала не происходило, что свидетельствует об отсутствии химических реакций радикала с полимером или примесями. В рабочих экспериментах убыль концентрации радикала была связана с его диффузией из образцов и улетучиванием на холодную стенку. В работе [12] было показано, что скорость улетучивания радикала характеризует сегментальную подвижность полимерной матрицы и зависит, в частности, от степени ориентационной вытяжки [13].

На рис. 2 представлены изотермы долговечности пленок ПП различной степени вытяжки при 120° и $P_{O_2}=600$ тор. Там же указаны границы по напряжениям, соответствующие развитию в образцах упругой деформации и деформации ползучести. Видно, что при 120° зависимость долговечности от напряжения имеет четко выраженный экстремальный характер. При 130° это проявляется значительно слабее. В области малых напряжений, соответствующих упругим деформациям $\sim 12\text{--}14\%$, наблюдали минимум долговечности. Затем она вновь возрастала и достигала максимума при разрывных деформациях, соответствовавших границе между упругим и вязкотекучим состояниями. При больших напряжениях начиналось

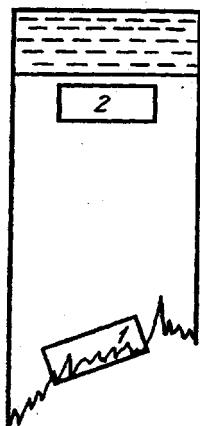


Рис. 1

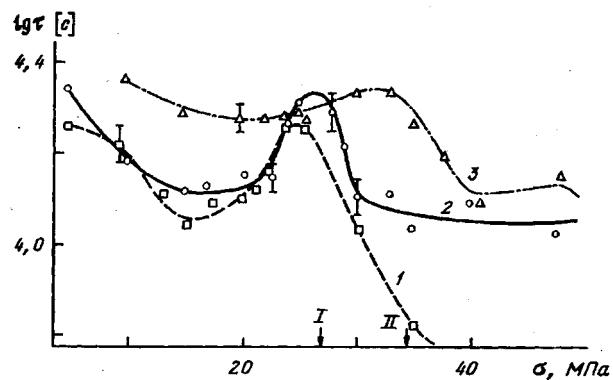


Рис. 2

Рис. 1. Участки образца, в которых определяли концентрацию продуктов окисления в месте разрыва (1) и вдали от места разрыва (2)

Рис. 2. Изотермы долговечности ориентированных пленок ПП с $\lambda=400$ (1), 750 (2), 850% (3) при 120° и $P_{O_2}=600$ тор. Стрелками показаны границы области ползучести 750 (I) и 850% (II)

пластическое течение, сопровождающееся механическим инициированием, и долговечность вновь уменьшалась. Напряжения, соответствующие экстремумам на изотермах долговечности, повышаются с увеличением степени вытяжки. Это понятно, если учесть, что «замороженные» напряжения возрастают с ростом степени вытяжки и эластическая деформация растяжения для более ориентированных образцов требует больших напряжений.

Следует отметить различие в поведении низкоориентированных ($\lambda=400\%$) и высокоориентированных ($\lambda=750\text{--}850\%$) пленок полимера под нагрузкой. На рис. 3 приведены кривые развития деформации во времени образцов различной степени вытяжки. Видна разница деформационных свойств низко- и высокоориентированных полимеров. Высокая деформируемость образцов низкой степени вытяжки обусловлена низким модулем высокоэластической деформации [5]; деформация таких образцов в области небольших напряжений связана со структурными перестройками и дополнительной ориентацией структурных элементов вдоль оси действующей силы [14, 15] и в меньшей степени — с разрывами молекул [16]. При этом образец в процессе нагружения успевает приобрести более высокую степень ориентации, соответствующую данному напряжению (рис. 4), и упрочниться. Вследствие этого кривые развития деформации в значительной области напряжений носят затухающий характер (рис. 3). В максимуме долговечности низкоориентированные образцы достигают 100%-ной деформации и степени ориентации, соответствующей пленкам со степенью вытяжки 700–800%. В дальнейшем эти образцы ведут себя как высокоориентированные, и положение и величина максимума на изотерме долговечности свидетельствуют о том, что происхождение его имеет ту же высокоэластическую природу. В отличие от этого для образцов с

высокой степенью вытяжки, с большей жесткостью и малой деформируемостью устанавливается постоянная скорость ползучести, соответствующая данному напряжению и связанная с разрывами макромолекул.

Структурно-физические изменения в ориентированном ПП под нагрузкой исследовали по изменению динамики макромолекул при одноосном нагружении, которую характеризовали по изменению коэффициента поступательной диффузии стабильного нитроксильного радикала.

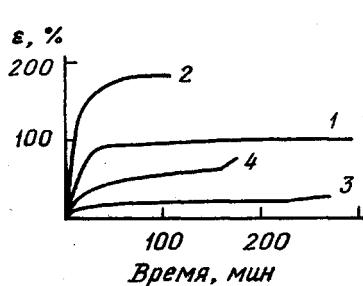


Рис. 3. Кривые развития во времени деформации ориентированных до $\lambda = 400$ (1, 2) или 750% (3, 4) образцов ПП при $\sigma = 25$ (1, 3) и 35 МПа (2, 4)

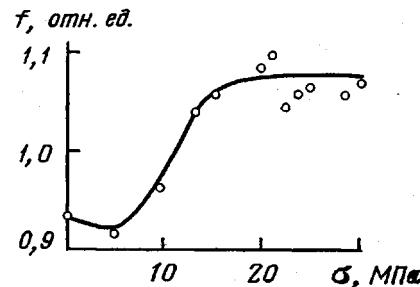


Рис. 4. Изменение степени ориентации f кристаллических областей при одноосном растяжении ориентированных до $\lambda = 400\%$ пленок ПП (120° , $P_{O_2} = 600$ тор)

Скорость улетучивания радикала из пленки зависит от коэффициента его поступательной диффузии, толщины полимерного образца, концентрации радикала в полимере [12] и описывается формулой

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = \frac{4}{V\pi} \left(\frac{D_n t}{l^2} \right)^{1/2} \quad \text{для } \frac{\Delta I}{I_0} < 0,5$$

$$\frac{\Delta I}{I_0} = 1 - 8/\pi^2 \exp \left(- \frac{\pi^2 D_n t}{l^2} \right) \quad \text{для } \frac{\Delta I}{I_0} > 0,5$$

В настоящей работе изучали не кинетику испарения радикала, а концентрационную зависимость количества испарившегося радикала при фиксированной длительности испарения 20 мин при 120° . В широком интервале концентраций количество испарившегося радикала пропорционально его начальной концентрации (рис. 5, б). При фиксированной толщине

Зависимость глубины окисления и характеристики матрицы от напряжения при 130°

$\lambda, \%$	$P_{O_2}, \text{ тор}$	$\sigma, \text{ МПа}$	$\tau, \text{ мин}$	$\frac{c \sigma}{c_0} > \text{C=O}$	D_n^σ / D_n^0	$\text{ГП} \cdot 10^2, *$ моль/кг
500	150	10	116	0,5	0,4	-
500	150	15	105	1,2	2,0	-
500	150	20	130	0,8	1,3	-
700	600	10	152	-	-	2,9
700	150	15	275	1,8	-	-
700	600	20	235	-	-	1,4
700	600	25	217	-	-	1,3
700	600	31	179	-	-	~0
700	600	31	151	-	-	~0
700	600	32	191	-	-	~0
700	600	36	82	-	-	~0
700 **	600	6	126	-	-	2,4
700 **	600	20	131	-	-	~0
700 **	600	23	137	-	-	~0
1200	150	70	307	0	-	-
1200	150	80	260	0,1	-	-

* Содержание гидроперекиси (ГП) определяли модометрически.

** Отожженные образцы.

пленки угол наклона этой зависимости характеризует скорость испарения и позволяет рассчитать коэффициент поступательной диффузии радикала D_n , зависящий от молекулярной подвижности матрицы. На рис. 5, а представлена зависимость D_n от внешнего напряжения. Из рисунка видно, что зависимость D_n от напряжения имеет сложный характер: в изученном интервале напряжений на кривых $D_n=f(\sigma)$ имеются два минимума и острый максимум. Коэффициент поступательной диффузии низкомолекулярной частицы в полимере определяется сегментальной подвижностью аморфных участков и геометрическими препятствиями диффузионному переносу [17]. По-видимому, в определенном интервале напряжений из-

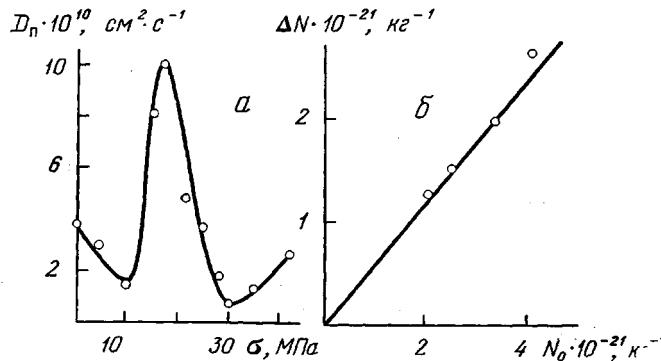


Рис. 5. Зависимости коэффициента поступательной диффузии (а) радикала от растягивающего напряжения и количества испарившегося радикала (б) от его исходной концентрации в пленке при $\sigma=0$ ($\lambda=600\%$, 120° , $P_{O_2}=600$ тор)

менения сегментальной подвижности матрицы под нагрузкой являются определяющими в изменении D_n радикала-зонда.

Увеличение кинетической гибкости цепей в аморфной фазе ПП в определенном интервале напряжений при упругой деформации в области температур -30 – $+50^\circ$ доказано методом ЯМР в работе [18] и по скорости вращательной диффузии радикала-зонда в работе [19].

Зависимость скорости окисления от напряжения симметрична зависимости D_n от напряжения. В таблице сопоставлены отношения концентраций кислородсодержащих продуктов в образцах, окисленных в течение одинакового времени под напряжением и без напряжения, с коэффициентами поступательной диффузии радикала-зонда в этих образцах¹. Приведены также данные для высокоориентированного образца $\lambda=1200\%$. Для него очень низка растворимость радикала-зонда, поэтому нет возможности точно измерить D_n , но есть основания полагать, что при указанных нагрузках $D_n^0/D_n \ll 1$ и наблюдается очень высокий эффект торможения окисления под нагрузкой. Важно также отметить, что максимуму на кривых зависимости $D_n=f(\sigma)$ соответствует минимум на изотерме долговечности, а минимуму D_n – максимум изотермы. Возрастание скорости расходования радикала при нагрузках выше 30 МПа (возрастание эффективного D_n) может быть связано не только с возрастанием истинного D_n , но и с химическим взаимодействием радикала-зонда с макрорадикалами, образующимися в полимере при его пластической деформации [14] под этими напряжениями (граница упругой деформации отмечена на рис. 2).

В области напряжений, соответствующих максимуму долговечности, молекулярная подвижность полимерной матрицы уменьшается. Это вызвано, очевидно, значительными упругими деформациями, связанными с обогащением конформационного набора малоподвижными *транс*-го *транс*-конформациями, предельно вытянутыми для ПП. Согласно работам

¹ Приведены усредненные по образцу концентрации карбонильных групп (съемка спектра без применения микроконденсора). В таблице концентрация карбонильных групп $c_{>C=O}^{\sigma}$ и коэффициенты диффузии D_n^{σ} под нагрузкой отнесены к соответствующим величинам $c_{>C=O}^0$ и D_n^0 при $\sigma=0$.

[6, 7], уменьшение молекулярной подвижности приводит к уменьшению скорости окисления из-за снижения скорости продолжения и разветвления кинетических цепей окисления, что и определяет в этом интервале напряжений долговечность полимера. Максимум долговечности соответствует граничному напряжению между упругой и необратимой деформацией пластического течения — ползучестью. Процесс ползучести, сопряженный со значительными перегрузками на связях [14], сопровождается быстрым термофлуктуационным разрывом перенапряженных связей, инициирующим реакцию окисления. Конкуренцией процессов структурной стабилизации и механического инициирования определяется падение долговечности в области больших напряжений.

Подтверждением этих предположений являются данные по накоплению кислородсодержащих продуктов окисления к моменту разрушения

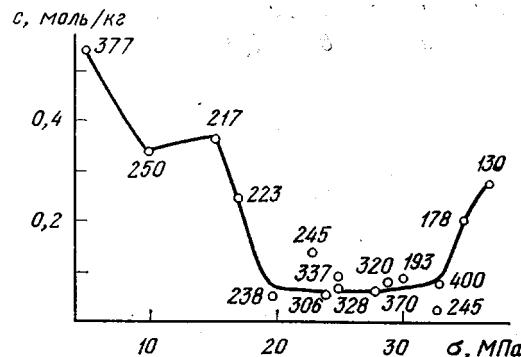


Рис. 6. Зависимость концентрации карбонильных групп c в месте разрушения образца от механического напряжения ($\lambda=750\%$, 120° , $P_{O_2}=600$ тор; числа около точек соответствуют долговечности образцов в мин).

образца (рис. 6, таблица). Концентрацию карбонильных групп определяли в месте разрыва образца (рис. 6) и вдали от него. При этом установлено, что во всех образцах, кроме отожженных, концентрация карбонильных групп в непосредственной близости от разрывного сечения во много раз выше, чем в остальной части образца. В то время как основная масса полимерной матрицы окисляется за время опыта незначительно (разрыв происходит, когда матрица находится еще в индукционном периоде окисления, за исключением отожженных пленок), в разрывном сечении образца окисление проходит очень глубоко. Вследствие этого в зоне разрыва имеется большой градиент концентрации карбонильных групп (изменение содержания карбонильных групп вдоль образца представлено на рис. 7).

Различие в концентрации карбонильных групп обусловлено скоростью распространения реакции окисления от разрывного сечения в глубь образца, поскольку в разрывном сечении все цепи порваны и окислены. Эта скорость уменьшается с увеличением внешних механических напряжений. По-видимому, упругие деформации проходных цепей аморфной фазы под нагрузкой приводят к снижению скорости распространения реакции окисления от дефектного сечения в глубь образца, что сопровождается ростом градиента концентрации продуктов окисления и снижением выхода продуктов в зоне разрыва (рис. 6). Отжиг образцов, приводящий к полной релаксации внутренних напряжений и переходу ранее напряженных проходных цепей в свернутые гош-гош-конформации, ведет к росту скорости брутто-процесса окисления полимерной матрицы и падению градиента концентрации от места разрыва вдоль образца.

Большой градиент концентрации продуктов окисления в зоне разрушения неотожженных образцов однозначно указывает на локальный характер разрушения при одноосном нагружении полимера в условиях термоокислительной деструкции. Макроскопическое разрушение образца опре-

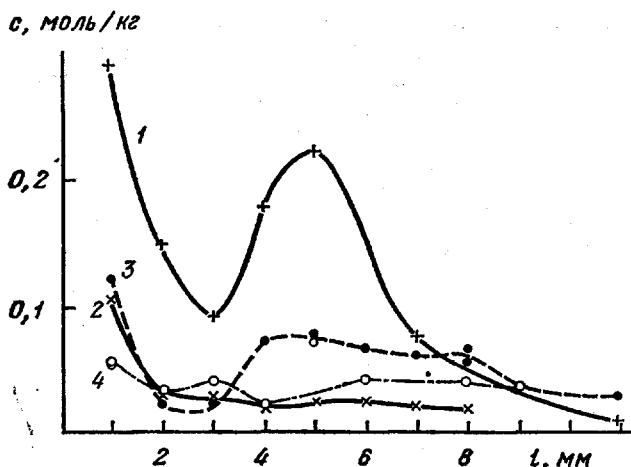


Рис. 7

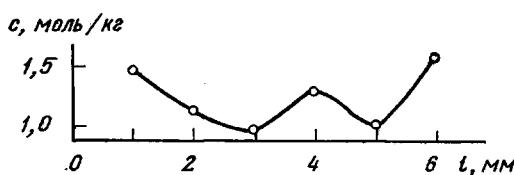


Рис. 8

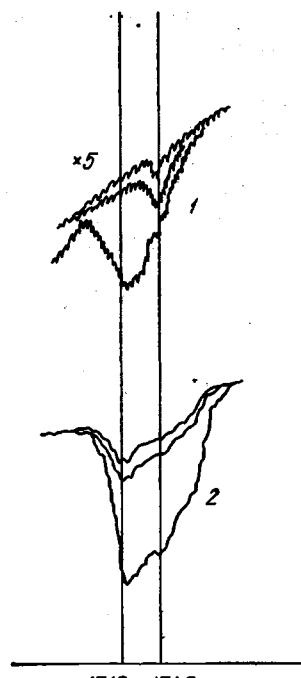


Рис. 9

Рис. 7. Профиль концентрации продуктов окисления вдоль пленки $\lambda=400$ (1, 2, 4 (отожженный образец), 750% (3); $\sigma=4,8$ (1); 17,5 (2); 17 (3); 6,25 МПа (4)

Рис. 8. Профиль концентрации карбонильных групп вдоль изотропной пленки (130° , $P_{O_2}=150$ тор, 63 мин)

Рис. 9. ИК-спектры образцов ПП, окисленных изометрически (1), и образцов со свободными концами (2) (130° , $P_{O_2}=600$ тор)

деляется процессами в том микрообъеме, через который пройдет магистральная трещина. Исходя из анализа полученных в работе результатов, можно представить следующую схему разрушения напряженного ПП в окислительной среде. Полимерная матрица является микрогетерогенной, и скорость окисления соседних микрообъемов может существенно различаться даже в изотропном образце (рис. 8). На рис. 9 представлены ИК-спектры в области поглощения карбонильных групп для различных «микрообластей» (площадью 1 mm^2) ориентированных образцов с $\lambda=900\%$, окисленных либо в свободном состоянии, либо с закрепленными концами. Видно, что в первом случае концентрация карбонильных групп в соседних «микрообъемах» может различаться более чем в 2,5 раза, а во втором случае от точки к точке изменяется не только концентрация, но и соотношение карбонильных групп. Окислительная деструкция начинается в определенном «микрообъеме» полимера раньше, чем в других «микрообъемах», а механическое напряжение способствует быстрой локализации разрушения именно в этом сечении, поскольку «выгорание» части несущих нагрузку макромолекул приводит к концентрации механического напряжения на оставшихся, в результате чего в конце концов происходит уже не окислительный, а механический разрыв. При этом в виде тепла выделяется запасенная в напряженных макромолекулах упругая механическая энергия, что также способствует ускорению окисления соседних областей. Реакция окисления, начавшаяся в таком «очаге», приводит к образованию субмикротрещин и

распространяется вверх и вниз от створок субмикротрешины по разгруженному полимеру. Глубина распространения этой реакции зависит от размеров разгруженных областей, обогащенных свернутыми конформациями. Этим определяется профиль карбонильных групп в разрушенных образцах.

Авторы благодарят И. Алиева за снятие спектров ЭПР и В. А. Раддига за полезные дискуссии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б., Мусаелян И. Н. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2260.
2. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 8, с. 1893.
3. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 7, с. 503.
4. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1974.
5. Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 9, с. 2045.
6. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Докл. АН СССР, 1976, т. 227, № 4, с. 911.
7. Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2343.
8. Зуев Ю. С. Разрушение эластомеров в условиях, характерных для эксплуатации. М.: Химия, 1980, с. 56, 137, 142.
9. Шерматов М., Султанов У., Куксенко В. С., Слуцкер А. И. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 7, с. 1613.
10. Новак И. И., Веттегрен В. И. Высокомолек. соед., 1964, т. 6, № 4, с. 706.
11. Лобанова Т. В., Касацкина О. Т., Поваров Л. С., Шапиро А. Б., Гагарина А. Б. Докл. АН СССР, 1979, т. 245, № 5, с. 1154.
12. Вассерман А. М., Барашкова И. И. Высокомолек. соед. Б, 1977, т. 19, № 11, с. 820.
13. Барашкова И. И., Вассерман А. М., Рапопорт Н. Я. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1683.
14. Кауш Г. Разрушение полимеров. М.: Мир, 1981, с. 236.
15. Марихин В. А., Масникова Л. П. Надмолекулярная структура полимеров. Л.: Химия, 1977.
16. Велиев С. И., Корсуков В. Е., Веттегрен В. И., Шалаева Л. Ф., Новак И. И. Механика полимеров, 1971, т. 3, с. 387.
17. Peterlin A. J. Macromolec. Sci. Phys., 1975, v. 11, № 1, p. 57.
18. Егоров Е. А., Жиженков В. В. Высокомолек. соед. Б, 1972, т. 14, № 5, с. 357.
19. Попов А. А., Карпова С. Г., Подкопаева Е. В., Коварский А. Л., Неверов А. Н., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1980, т. 22, № 4, с. 868.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
16.IV.1982

ON PRINCIPAL POSSIBILITY OF STRENGTH REINFORCEMENT OF POLYPROPYLENE DURING UNIAXIAL STRETCHING IN OXIDATIVE MEDIUM

Livanova N. M., Grigor'ev A. G., Zatkov G. Ye., Rapoport N. Ya.

Summary

The extremal character of isoterms of durability of oriented films of isotactic PP at 120° and $P_{O_2}=600$ torr is shown. The comparison of concentrations of carbonyl groups in the zone of fracture of samples with properties of the polymer under stress shows the role of the change of kinetics of oxidative processes in existence of non-monotonic dependence of durability on the stress. Oxidation of PP proceeds inhomogeneously in free and stressed states. The local character of fracture in conditions of thermooxidative degradation is shown. The principal possibility of force stabilization and force reinforcement of the polymer in oxidative medium is proved. The scheme of polymer fracture at the stress in conditions of thermooxidative degradation is proposed.