

УДК 541.64:542.943:539.3

МОДЕЛЬ РАЗРУШЕНИЯ ОКИСЛЯЮЩИХСЯ ОРИЕНТИРОВАННЫХ ПЛЕНОК ПОЛИПРОПИЛЕНА ПОД НАГРУЗКОЙ

Ливанова Н. М., Заиков Г. Е.

Исследована долговечность ориентированных пленок изотактического ПП различной ширины в условиях интенсивного окисления при низких напряжениях. При уменьшении ширины образцов наблюдается масштабный эффект, проявляющийся в значительном увеличении разброса экспериментальных данных, что обусловлено уменьшением вероятности нахождения нескольких дефектов в благоприятном для слияния расположении. Наблюдается дискретность значений долговечности и кратность их для узких образцов целым числам. Сделан вывод о том, что различия в долговечности определяются не столько природой дефектных зон полимера, сколько числом способных к слиянию дефектов, которое зависит от статистического распределения их по матрице.

Исследованию механизма разрушения полимеров посвящено большое количество работ, однако в этом вопросе остается много неясного. Объясняется это отчасти разнообразием исследуемых объектов. Помимо химической и физической природы тел на экспериментально определяемую прочность материалов влияет размер образца (масштабный фактор) и его форма. Разнообразие приемов испытаний и исследуемых материалов породило различные теоретические подходы к изучению процесса разрушения твердых тел [1]. Наибольшие успехи достигнуты с развитием кинетической теории прочности [2], однако она не учитывает влияния на прочность случайного распределения различного рода дефектов, имеющихся в реальных твердых телах. Помимо более или менее регулярно повторяющихся дефектов структуры (например, концов микрофибрилл в ориентированных полимерах [3]) имеются статистически распределенные случайные дефекты: включения твердых частиц, пустоты, микротрешины и т. п. Учет влияния на прочность материала имеющихся в нем дефектов возможен при использовании статистических методов, сочетание которых с морфологическим анализом может быть очень плодотворным, однако таких работ очень мало [4].

Одним из важнейших вопросов является установление связи долговечности с характером распределения дефектов в образце и определение их природы. Без этого невозможно прогнозирование сроков службы полимерных изделий и поиски эффективных путей значительного увеличения их долговечности.

Известно, что поверхность твердого тела отличается по своим свойствам от материала в объеме. На поверхности ориентированного полимера макромолекулы имеют более высокую ориентацию, чем в блоке [5]. Вследствие этого уменьшение поперечного размера образца оказывает существенное влияние на прочность [6]. В работе [7] предполагают смену механизма разрушения при переходе от массивных к плоским образцам. В работе [7] проведен статистический анализ долговечности большого числа пленок ПЭТФ и показано, что долговечность имеет дискретные значения, не зависящие от напряжения. Авторы делают вывод о том, что при разрушении пленок полимеров ведущим процессом является не рост микротрешин, а образование дефектов структуры иного типа. Природа дефектов не рассмотрена, отмечено лишь, что они возможны в объеме и на поверхности. Поскольку вероятность нахождения дефекта зависит от размера образца, наблюдается масштабный эффект, исследованный также в работах других авторов [6–9].

Все указанное выше относится к механическому разрушению. Разрушение полимерных материалов при интенсивном воздействии химически агрессивных сред (в частности, кислорода) представляет особый интерес с точки зрения практической значимости и благодаря тем возможностям, которые открывает применение метода локальной ИК-дефектоскопии. В работах [10, 11] исследована долговечность ориентированных пленок изотактического ПП (ИПП) в условиях интенсивного окисления и установлено, что локальность разрушения при низких напряжениях обусловлена очаговым характером окисления полимера. В этих работах методом локальной ИК-спектроскопии выявлены очаги повышенной скорости термоокислительной деструкции, через которые проходит катастрофическая трещина. В работе [12] показано, что в условиях окисления при низких напряжениях опасные очаги разрушения уже существуют в образце. Механическое напряжение не участвуя в создании такого очага, формирует его, влияя на скорость распространения реакции окисления от зоны первичного инициирования по полимерной матрице. Локальный характер окисления

ПП – следствие микрогетерогенности его структуры и наличия в нем статистически распределенных дефектов, в том числе инородных включений, среди которых могут быть соединения металлов переходной валентности (остатки катализаторов полимеризации, частицы железа [13–15]), являющиеся инициаторами реакции окисления. Местами локализации таких включений являются наименее упорядоченные зоны аморфной фазы полимера, обладающие наибольшей реакционной способностью [16]. Следствием этого является высокая скорость инициирования и окисления в очаге. Слияние благоприятно расположенных очагов приводит к макроскопическому разрушению образца.

Статистическое распределение дефектов проявляется во влиянии масштабного фактора на долговечность ПП [12]: с уменьшением длины образца ниже некоторого предела падает вероятность нахождения в образце дефектов в благоприятном для слияния расположении (так называемой «заготовки»), что ведет к значительному росту долговечности. При уменьшении ширины такой однозначной зависимости нет. В понятие «заготовки» в работе [12] не введено конкретного представления о характере распределения дефектов в образце, приводящему к их слиянию, и о связи его с долговечностью пленки. Относительно природы очагов сделано предположение, что они различаются по скорости первичного инициирования в них.

В настоящей работе детально исследован масштабный эффект при уменьшении ширины образцов (стандартная длина 20 мм, толщина постоянна).

Долговечность ориентированных пленок ИПП марки «Моплен» (плотность порошка 0,92 г/см³) различных степеней вытяжки ($\lambda=7$ и 9) при 130° и $P_{O_2}=20$ и 80 кПа измеряли как описано в работе [17]. Содержание карбонильных групп определяли ИК-спектроскопически на участке образца 3,0 мм² с помощью ИК-микроскопа на спектрофотометре UR-20 и характеризовали карбонильным индексом (отношением оптических плотностей полос 1710–1740 и 2720 см⁻¹). Локальные значения структурных характеристик получали методом поляризационной ИК-спектроскопии: степень кристалличности α по полосам 840 и 1170 см⁻¹ [18]; соотношение нерегулярных и регулярных конформеров на проходных цепях аморфных прослоек β по отношению оптических плотностей перпендикулярно поляризованных полос 1155 и 810 см⁻¹ ($D_{1155}^{\perp}/D_{810}^0$) [19], принадлежащих соответственно аморфной и кристаллической фазе; ориентацию кристаллических областей γ по полосе 840 см⁻¹ [20]. Ориентационную вытяжку проводили методом локального нагревания при 130°, отжиг ориентированных пленок – в изометрических условиях при 163° в вакууме.

На рис. 1 представлено распределение времен долговечности ориентированных пленок ИПП различной структуры (степени вытяжки, термообработки) и ширины при различных напряжениях. Как и при механическом разрушении [7], наблюдается дискретность значений долговечности, что может свидетельствовать либо о наличии в образцах дефектов различной природы (скорости инициирования и, следовательно, интенсивности окисления), либо о различном их числе. Наблюдается зависимость распределения времен долговечности от степени вытяжки, термической предыстории, давления кислорода, напряжения, т. е. тех факторов, которые влияют на скорость окисления (рис. 1). Чем выше скорость распространения реакции окисления от очага первичного инициирования, тем ниже долговечность.

При низких напряжениях (5 МПа), роль которых сводится к предотвращению релаксации напряжений при повышенных температурах (130° в нашем эксперименте) и макроскопическому разделению образца на части, долговечность определяется временем разрастания очагов окисления до таких размеров, которые делают возможным их слияние. При этом, очевидно, не все очаги имеют равные возможности для этого. Для слияния очагов необходимы структурные предпосылки (малая степень изолированности, которая определяется надмолекулярной структурой полимера) и топографические, т. е. степень пространственной разобщенности очагов, их удаленность друг от друга. Вероятность слияния близко расположенных очагов близка к единице. Удаление очагов на расстояние, превышающее некоторую величину, характерную для образцов данной структуры при данном напряжении, делает слияние их невозможным. С уменьшением размера образца падает вероятность нахождения нескольких близко расположенных очагов, что приводит к росту долговечности. Этот эффект наблюдали при уменьшении длины образцов в работе [12].

С уменьшением ширины пленок также должна падать вероятность нахождения на достаточно близком расстоянии нескольких очагов, слия-

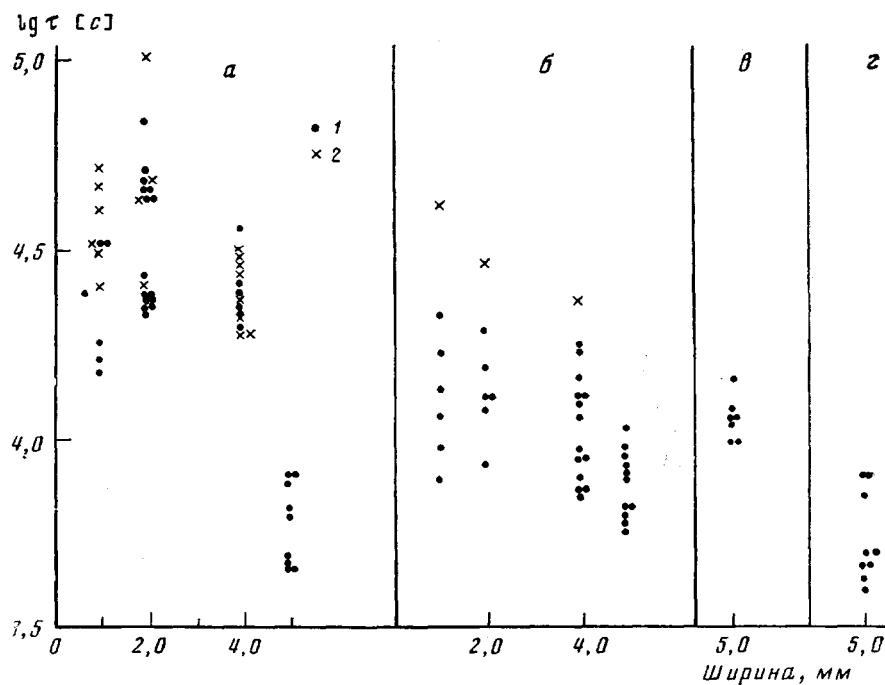


Рис. 1

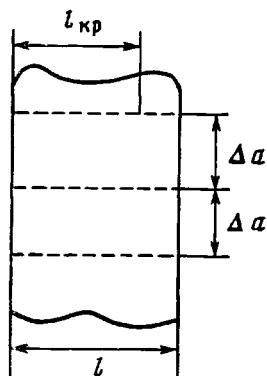


Рис. 2

Рис. 1. Спектр времен долговечности пленок ИПП различной ширины. $\lambda=7$ (1), и 9 (2); $\sigma=5$ (а), 26 (б) и 20 МПа (в, г); 130°, P_{O_2} в опытах с образцами шириной от 1,0 до 4,0 мм составляет 20 кПа, в опытах с образцами шириной 5,0 мм – 80 кПа; г – отожженные образцы с $\lambda=7$

Рис. 2. Иллюстрация к очаговой модели разрушения. Пояснения в тексте

ние которых приведет к разрушению образца с минимальной долговечностью. По этой причине для узких пленок должен наблюдаться значительный разброс долговечности. Из рис. 1 видно, что действительно разброс значений долговечности узких образцов составляет $>1/2$ порядка, тогда как для образцов стандартного размера он значительно уже [12]. В таблице указаны значения долговечностей образцов шириной 1,0 и 2,0 мм при напряжении 5 МПа. Из приведенных данных отчетливо проявляется дискретность значений долговечности и, что особенно интересно, кратность их целым числам 1, 2, 3.

В работе [12] было сделано предположение, что долговечность определяется скоростью инициирования в первичных очагах. Однако очевидно, что при макроскопических конечных размерах очагов (несколько миллиметров) главным фактором скорости их роста является скорость распространения реакции окисления от очага первичного инициирования. Последняя определяется скоростью внутри- и межмолекулярной передачи кинетической цепи, в которой основную роль играет эстафетная передача с участием низкомолекулярных активных радикалов, способных переносить кинетическую цепь на значительные расстояния. Скорость

этих процессов в свою очередь зависит от структуры полимера и механического напряжения, а при постоянстве напряжения — только от структуры в самом очаге и окружающих его областях. Чем больше размер дефектной зоны и меньше стерические препятствия для диффузии низкомолекулярных радикалов, тем больше конечный размер очага и возможность его слияния с другими очагами. Таким образом, долговечность должна определяться размерами дефектных областей и их расположением, т. е. их числом в некотором конечном объеме V .

Действительно, из приведенных в таблице данных видно, что наблюдается корреляция между долговечностью и размером дефектной зоны и глубиной термоокислительной деструкции в ней, достигнутой за время, равное долговечности образца. Однако эти данные не объясняют наблюдающуюся кратность величин долговечности целым числам. Для объяснения этого факта мы привлекли следующую модель разрушения полимера.

Принимаем следующие допущения: 1) центры первичного инициирования одинаковы по природе (т. е. по скорости инициирования) и имеют субмикронную величину, так что их первоначальным размером можно пренебречь в сравнении с конечным размером очага; находятся они в наименее упорядоченных зонах полимера (возможно, между концами микрофибрил на их стыке друг с другом); 2) скорость распространения реакции окисления из очагов для данного образца одинакова, но различается по направлениям: поперек направления ориентации выше, чем вдоль [21]; 3) разрушение образцов с минимальной долговечностью происходит путем слияния нескольких очагов, находящихся в объеме полимера V на расстоянии не более Δa от некоторого сечения (рис. 2); объем V равен $2 \Delta a l T$, где T — толщина образцов, равная 20–25 мкм, l — ширина образца; Δa и T для данной группы образцов постоянны (Δa зависит от структуры образца — степени вытяжки, термообработки — и напряжения); 4) максимальной долговечностью при ширине 1,0 мм обладает образец, содержащий в объеме только один очаг; образец шириной

Концентрация продуктов окисления в зоне разрыва и прилегающих областях полимера и структурные характеристики этих зон
($\lambda=7$, $\sigma=5$ МПа, 130° , 20 кПа, ширина образцов 2,0 мм)

№ образец,	$\tau \cdot 10^{-3}$, с	D_{1710}/D_{2720}	D_{1740}/D_{2720}	расстояние от места разрыва, мм						α	β	γ	
		1	3	1	3	1	3	1	3	1	3	1	3
1	21,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
2	21,6	2,4	1,5	1,8	1,2	0,03	0,07	0,4	0,5	1,4	1,9	0,3	0,4
3	21,7	1,3	0,8	0,8	0,8	0,12	0,08	0,6	0,8	1,6	1,1	0,6	0,8
4	23,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
5	23,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
6	24,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
7	24,0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8	26,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
9	41,4	1,8	0,4	1,6	0,3	0,04	0,12	0,3	0,7	2,0	1,5	0,7	0,5
10	42,0	0,4	0,6	0,7	0,6	0,07	0,19	0,7	0,7	1,2	1,1	0,8	0,9
11	44,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
12	44,4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
13	46,4	1,9	0,8	1,7	0,8	0,05	0,10	—	—	—	—	—	—
14	49,1	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
15	67,9	1,0	0,4	0,9	0,4	0,13	0,06	0,8	—	1,3	1,6	0,9	0,7
16 *	—	—	—	—	—	—	—	0,6	—	1,0	—	0,8	—

* Исходный образец.

Примечание. Долговечность пленок шириной 1,0 мм ($\lambda=8$) $\tau \cdot 10^{-3}=15,9$; 24,8; 29,9; 30,7; 32,1; 39,7; 45,0; 50,4 с.

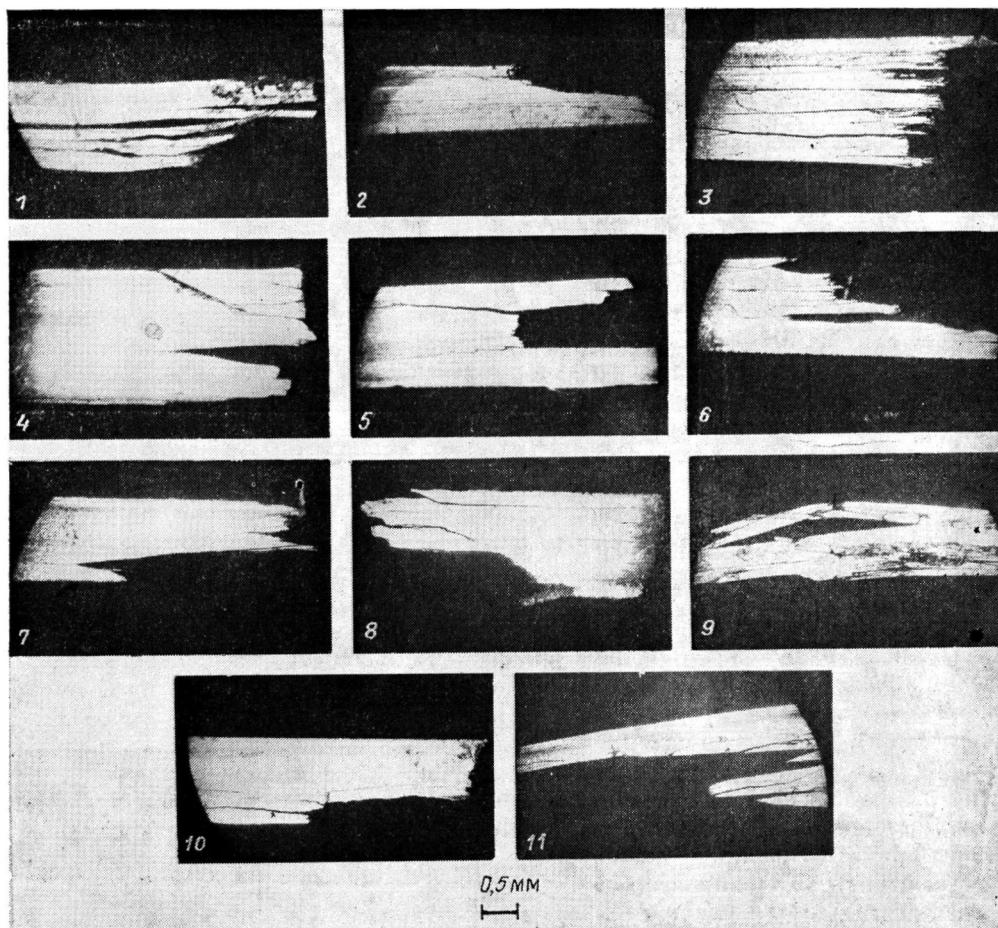


Рис. 3. Микрофотографии зон разрушения пленок ИПП. Номера соответствуют образцам, приведенным в таблице: 1 – 1, 2 – 2, 3 – 3, 4 – 6, 5 – 8, 6 – 9, 7 – 11, 8 – 12, 9 – 13, 10 – 14, 11 – 15

2,0 мм с максимальной долговечностью разрушается в результате слияния двух очагов, имеющихся в объеме; 5) минимальную долговечность имеет образец, в объеме V которого столько очагов, что проекция их конечного поперечного размера на сечение представит непрерывную линию длиной, равной критической длине трещины $l_{kp}=5/6 l$. l_{kp} определена экспериментально по ширине той части одномиллиметрового образца, где наблюдается интенсивное трецинообразование, что свидетельствует о перенапряжениях, тогда как образование трещин при термоокислительной деструкции сопровождается разгрузкой зон полимера выше и ниже створок микротрещины. Долговечность в этом случае равна времени распространения реакции окисления от очага первичного инициирования на расстояние, которое определяется числом очагов: $5/6 l/nw$, где $5/6 l/n$ – средняя длина дефектной зоны около первичного очага. Таким образом, долговечность должна определяться конечными размерами очагов или их числом. При малой ширине образца должна наблюдаться кратность величин долговечности τ целым числам. Предполагаем, что за время, необходимое для прорастания очага поперек, он успевает распространиться вдоль направления вытяжки на область не менее $\Delta a/2$.

Рассчитаем число очагов, через которые прошла катастрофическая трещина в образцах шириной 1,0 и 2,0 мм, имеющих различную долговечность. Предположив, что в первом образце с максимальной долговечностью в объеме V имеется только один очаг, а во втором – два, по известной их долговечности и критическому размеру трещины определим

скорость распространения реакции окисления от очага первичного инициирования: $w_o = 2/3l/\tau = 0,013$ мкм/с (для образца шириной 1,0 мм) и $w_o = 5/6l/n\tau = 0,013$ мкм/с (для образца шириной 2,1 мм). Тогда пленки шириной 1,0 мм, имеющие долговечность $15,9 \cdot 10^3$, $29,9 \cdot 10^3$, $39,7 \cdot 10^3$ с и размер критической трещины соответственно 0,4; 0,75 и 0,5 мм, содержат в объеме V два очага. Образцы шириной 2,0 мм со средней долговечностью $44,6 \cdot 10^3$ имеют в объеме V три очага, а с минимальной долговечностью — шесть очагов.

Следовательно, расчет, основанный на допущении зависимости долговечности от числа одинаковых по природе дефектов в объеме полимера, дает вполне разумные результаты. С этих позиций приведенные в таблице данные по скорости накопления продуктов окисления и структурным характеристикам зоны разрыва и прилегающих областей при сопоставлении с профилем разрывного сечения (рис. 3) могут быть объяснены следующим образом. Минимальная долговечность, характерная для образцов стандартного размера (таблица), наблюдается у образцов с максимальной глубиной термоокислительной деструкции в зоне разрыва и прилегающих областях и максимальной разупорядоченностью зоны разрушения. В этих образцах в объеме V имеется несколько близко расположенных очагов, что подтверждается формой разрывного сечения (рис. 3). В образцах с долговечностью, в 2 раза большей, очагов меньше и расстояние между ними больше (длиннее путь катастрофической трещины по межфибрильным аморфным прослойкам), поэтому требуется больше времени на разрастание очагов до необходимых для слияния размеров. Разброс значений долговечности в пределах каждой группы образцов (таблица), составляющий около $\pm 3,5 \cdot 10^3$ с, обусловлен, по-видимому, различиями в относительном расположении очагов в образцах.

Таким образом, масштабный эффект в долговечности ориентированных пленок ИПП может быть объяснен уменьшением вероятности нахождения в образце нескольких достаточно близко расположенных очагов интенсивной окислительной деструкции с уменьшением размера образца (его длины или ширины).

Природа очагов остается невыясненной; ее установление и нахождение методов dezактивации очагов позволит значительно повысить долговременную прочность полимера.

Авторы благодарят Ю. А. Шляпникова за полезное обсуждение результатов работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кауш Г. Разрушение полимеров/Под ред. Ратнера С. Б. М., 1981. С. 440.
2. Регель В. Р., Слуцкер А. И., Томашевский Э. Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М., 1974. С. 560.
3. Peterlin A. // Intern. J. Fract. 1975. V. 11. № 5. P. 761.
4. Журков С. Н., Новак И. И., Левин Б. Я., Савицкий А. В., Веттегренъ В. И. // Высокомолек. соед. 1965. Т. 7. № 7. С. 1203.
5. Бронников С. В., Веттегренъ В. И., Коржавин Л. Н. // Высокомолек. соед. Б. 1981. Т. 23. № 2. С. 97.
6. Натов М. А., Тулецков Н. Г. // Механика полимеров. 1973. № 4. С. 741.
7. Бартенев Г. М., Каримов С. Н., Нарзуллаев Б. Н., Цой Б., Шерматов Д. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 9. С. 1981.
8. Микитишин С. И., Хомицкий Ю. Н., Тынный А. Н. // Физико-химическая механика материалов. 1969. Т. 5. № 1. С. 69.
9. Левин Б. Я., Савицкий А. В. // Хим. волокна. 1968. № 5. С. 48.
10. Ливанова Н. М., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е., Рапопорт Н. Я. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 8. С. 1742.
11. Рапопорт Н. Я., Ливанова Н. М., Григорьев А. Г., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 10. С. 2188.
12. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. // Высокомолек. соед. А. 1988. Т. 30. № 8.
13. Richters P. // Macromolecules. 1970. V. 3. № 2. P. 262.
14. Van Sickle D. E. // J. Polymer Sci. A-1. 1972. V. 10. № 2. P. 355.
15. Bilingham N. C. // Polymer. 1985. V. 26. № 11. P. 1713.
16. Рапопорт Н. Я., Заиков Г. Е. // Успехи химии. 1983. Т. 9. № 9. С. 1568.
17. Ливанова Н. М., Рапопорт Н. Я., Миллер В. Б., Мусаелян И. Н. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2260.

18. *Heinen W. J.* // *J. Polymer Sci.* 1959. V. 38. № 3. P. 545.
19. *Kissin Yu. V.* // *J. Polymer Sci. Phys. Ed.* 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
20. *Новак И. И., Веггеренъ В. И.* // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 4. С. 706.
21. *Васенин Р. М., Шапхаев Э. Г., Чалых А. Е.* // Докл. АН СССР. 1971. Т. 197. № 4. С. 876.

Институт химической физики
АН СССР

Поступила в редакцию
28.II 1987

**MODEL OF FRACTURE OF OXIDIZED ORIENTED POLYPROPYLENE
FILMS UNDER LOADING**

Livanova N. M., Zaikov G. Ye.

S u m m a r y

Durability of oriented isotactic PP films of various width has been studied in conditions of intensive oxidation under low stress. A decrease of the sample width is accompanied by the small-scale effect manifested in essential increase of experimental data spread as a result of decreasing of the probability to find several defects disposed suitably for confluence. The durability values are discret and for narrow samples multiple to integer numbers. The differences in durability are concluded to be related not only with the nature of defective zones of a polymer, but mostly with the number of defects capable to confluence being dependent on their statistical distribution in a matrix.