

УДК 541(64+15):539(2+3):543.943

СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОЧНОСТИ ОРИЕНТИРОВАННОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ РАДИАЦИОННОМ ОКИСЛЕНИИ В ПРИСУТСТВИИ ИНГИБИТОРА

© 1995 г. А. А. Далинкевич*, В. И. Дробышев*, И. М. Пискарев**

* Институт химической физики им. Н. Н. Семенова Российской академии наук
117334 Москва, ул. Косягина, 4

** Научно-исследовательский институт ядерной физики
Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова
119899 Москва, Ленинские горы

Поступила в редакцию 10.10.94 г.

Исследовано изменение прочности ориентированного ПП, содержащего антиоксидант, после радиационного окисления на воздухе. Показано, что в периоде индукции окисления прочность падает быстрее, чем после его окончания. Это связано с разрывом наиболее напряженных проходных цепей (отнесенных к межфибрillным) непосредственно под действием излучения, т.е. в актах иницирования. Понижение прочности после завершения индукционного периода может быть обусловлено деструкцией менее напряженных внутрифибрillных проходных цепей на стадии продолжения или обрыва кинетических цепей окисления. Экспериментальные результаты могут быть описаны моделью, учитывающей механическую и кинетическую неэквивалентность различных типов проходных цепей. Полученное на основе модели уравнение первого порядка относительно концентрации проходных цепей разных типов позволяет описать кинетику изменения прочности ориентированного ПП при окислительном радиолизе на воздухе и хорошо согласуется с экспериментом. Определены кинетические параметры окисления и уменьшения прочности полимера.

Радиационно-химические превращения полиолефинов изучали многие исследователи [1 - 11] с позиций как радиационного модифицирования свойств [1, 3, 5, 7, 10] так и радиационного старения этих полимеров [6, 8, 10]. Однако в большинстве опубликованных работ предметом исследования являлся ПЭ или сополимеры этилена с пропиленом. Радиационно-химические превращения ПП изучены значительно меньше [6, 10, 12]. Еще в меньшей степени для ПП исследована взаимосвязь между кинетикой радиационного окисления и изменением прочности полимера.

Цель настоящей работы – выяснение кинетических закономерностей изменения прочности ориентированного ПП (пленочные нити) в результате радиационного окисления и взаимосвязи изменения прочности со структурными особенностями полимера.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовали промышленно выпускаемые пленочные нити ПП толщиной 105 ± 5 мкм, получаемые из стабилизированного ПП методом экструзии с последующей термовытяжкой. Содержание стабилизатора "ирганокса 10-10" было определено методом экстракции гептаном с последующей УФ-спектрофотометрической регистрацией.

концентрацией стабилизатора по методике [13] и составило 8.7×10^{-3} моль/кг.

Облучение образцов ПП тормозным рентгеновским излучением с энергией 40 кэВ проводили на воздухе при $22 \pm 2^\circ\text{C}$. Мощность поглощенной дозы составляла 0.3 Гр/с (30 рад/с), интервал изменения поглощенной дозы 0 - 0.2 МГр (0 - 20 Мрад). Диаметр слаборасходящегося пучка рентгеновского излучения при его падении на поверхность образца 55 мм. Поэтому радиационному воздействию подвергалась только срединная часть образца, общая длина которого составляла ~ 110 мм. Такая мера способствовала повышению надежности последующих механических испытаний, поскольку при этом в зажимы разрывной машины помещались крайние, минимально облученные, т.е. минимально поврежденные части образца длиной 25 мм, которые были дополнитель но упрочнены путем заклеивания между двумя полосками плотной бумаги. В результате перечисленных мер подготовки образцов их разрушение при механических испытаниях практически всегда происходило в облученной части. Механические испытания (растяжение вдоль оси ориентации) проводили на разрывной машине FP-10 при скорости подвижного зажима 35 мм/мин. Прочность рассчитывали по результатам испытаний восьми-девяноста образцов. Прочность исходной пленочной нити составляла 370 ± 12 МПа при надежности

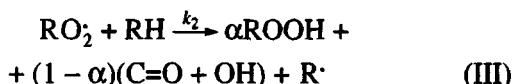
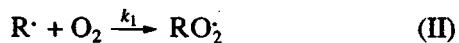
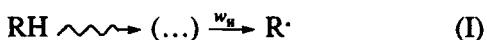
95%. Степень кристалличности, величину фактора ориентации и концентрации кислородсодержащих групп определяли методом ИК-спектроскопии с помощью ИК-фурье спектрометра "Perkin-Elmer-1720X". Степень кристалличности полимера в изучаемых образцах, определенная по соотношению оптических плотностей полос с $\nu_{\max} = 1220$ и 1256 см^{-1} по методике [14 - 16], учитывающей поправку на поляризацию, равна $80 \pm 2\%$.

Фактор ориентации макроцепей в регулярной конформации ($T - G$)_n рассчитывали по величине дихроизма полос поглощения с $\nu_{\max} = 998 \text{ см}^{-1}$ ($n = 10 - 12$, кристаллические области) и $\nu_{\max} = 975 \text{ см}^{-1}$ ($n = 4 - 5$, кристаллические и аморфные области) при значении угла момента перехода $\phi = 18^\circ$ по формуле $f = (R - 1)(R + 2)^{-1}2\operatorname{ctg}^2\phi$ [14, 15]. Определенные таким образом значения f составили 0.3 и 0.8 для полос $\nu_{\max} = 975$ и 998 см^{-1} соответственно.

Концентрацию кислородсодержащих групп продуктов радиационно-окислительной деструкции ПП определяли по интенсивности полос поглощения с ν_{\max} в области $1705 - 1720 \text{ см}^{-1}$ в случае карбонильных и $3340 - 3410 \text{ см}^{-1}$ в случае гидроксильных групп. Коэффициенты экстинкции принимали равными 260 и 50 $\text{кг}/(\text{моль см})$ для групп C=O и OH соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Основные реакции, протекающие при радиационном окислении ПП в присутствии ингибитора, могут быть описаны следующей схемой [10]:



где $k_1 - k_7$ – константы соответствующих реакций (II) - (V), w_i – скорость инициирования.

На начальной стадии окисления в периоде индукции преобладают реакции (I), (II) и (V). Вклад реакций (III) и (IV), приводящих к образованию карбонильных групп, при этом достаточно мал и им можно пренебречь [11, 12].

После окончания периода индукции развивается цепной процесс окисления, приводящий к быстрому росту концентрации карбонильных групп (рис. 1). На этой стадии при установленном режиме окисления разрывы макромолекул, в том числе и ответственных за механическую прочность, будут происходить уже не только в ак-

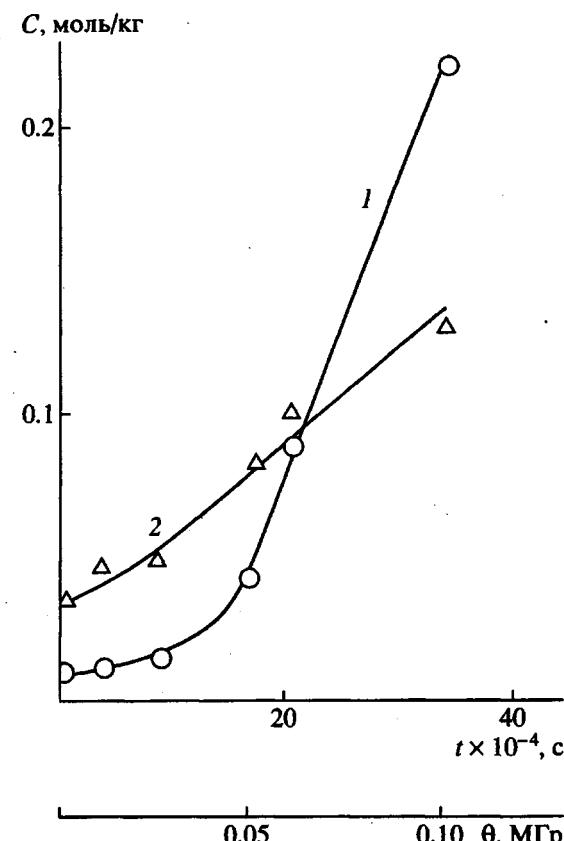


Рис. 1. Кинетические кривые накопления карбонильных (1) и гидроксильных (2) групп при радиационном окислении пленочных нитей полипропилена. Мощность дозы 0.3 Гр/с, воздух, $20 \pm 2^\circ\text{C}$.

тах инициирования, но в основном в реакциях продолжения цепи (III) и рекомбинации радикалов RO_2^\cdot (IV) одновременно с образованием карбонильных групп [11]. Соотношение вкладов собственно радиационной деструкции макроцепей (в актах инициирования (I)) и деструкции за счет реакций (III) и (IV) в общем случае будет определяться длиной кинетических цепей окисления, т.е. скоростью инициирования (пропорциональной мощности дозы) и структурными особенностями полимера.

В кристаллических полимерах, таких как ПЭ и ПП, кислород и ингибиторы находятся в аморфных областях [13], где и протекают реакции окисления и деструкции (I) - (IV). В то же время и деформационно-прочностные свойства ориентированных аморфно-кристаллических полимеров определяются в основном также структурой аморфных областей [17]. Важнейшими структурными характеристиками этих областей, определяющими механические свойства волокон и пленок, являются концентрация проходных цепей, их ориентация, разнодлинность, вид конформации. Вследствие этих морфологических различий в на-

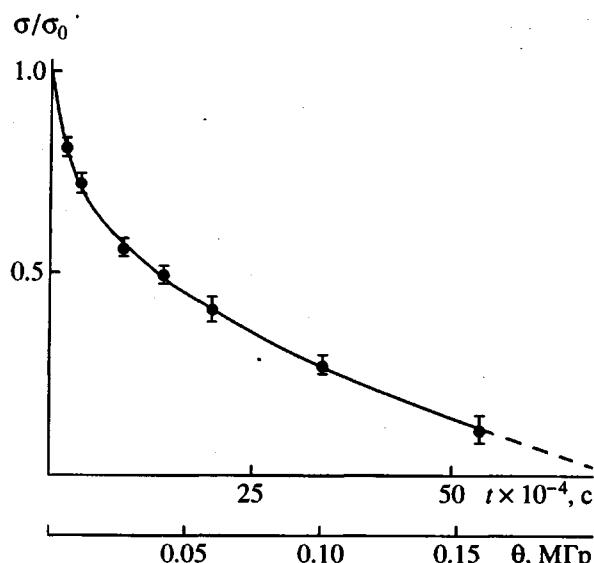


Рис. 2. Кинетическая кривая изменения прочности пленочных нитей полипропилена при их радиационном окислении. Мощность дозы 0.3 Гр/с, воздух, 20 ± 2°C.

груженном образце возникнет некоторое распределение проходных цепей по степени нагруженности. Наиболее длинные цепи, находящиеся в свернутой конформации $GTGGTG$, будут нагружены минимально, наиболее короткие (спираль $GTGT$) и ориентированные вдоль приложенного внешнего усилия – максимально.

Механическая нагрузка, разрушающая полимерный образец, затрачивается как на разрыв держащих проходных, т.е. ковалентных химических связей, так и на преодоление межмолекулярных (водородных, дисперсионных и т.д.) связей [18]. Преобладающий вклад каждого из этих факторов зависит от химической природы полимера.

В случае ориентированного ПП прочность образца определяется в основном вкладом держащих проходных цепей, так как в данном случае энергетические затраты на разрыв ковалентных связей основной цепи существенно выше суммарной энергии межмолекулярного взаимодействия. Согласно работе [18], при одноосном растяжении прочность σ ориентированного аморфно-кристаллического полимера пропорциональна концентрации проходных цепей в аморфных прослойках

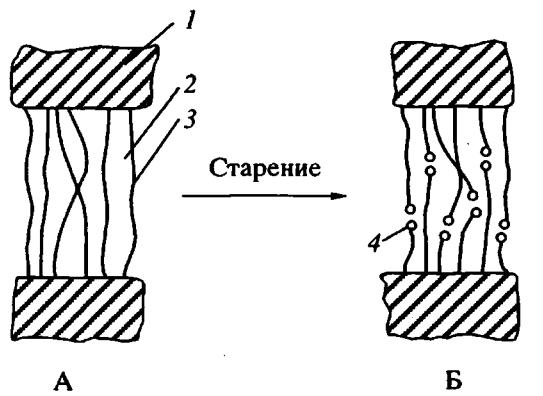
$$\sigma \approx \alpha_N N, \quad (1)$$

где α_N – коэффициент пропорциональности (МПа). Очевидно, что увеличение или уменьшение концентрации проходных цепей будет приводить к соответствующему изменению прочности. Так, при облучении пленочных нитей ПП на воздухе в результате радиационно-инициированной окислительной деструкции макромолекул проис-

ходит накопление карбонильных групп (рис. 1) и понижение прочности полимера (рис. 2).

В процессе радиационно-инициированной окислительной деструкции проходные цепи рвутся и их концентрация понижается от некоторого исходного значения N_0 (при времени старения $t = 0$) до $N \approx 0$ ($t > 0$). Прочность полимера при этом уменьшается от своего начального максимального значения σ_0 ($N = N_0, t = 0$) до некоторого значения σ_∞ ($N \approx 0, t > 0$). Эта остаточная прочность σ_∞ в рамках нашего подхода обусловлена в основном межмолекулярным взаимодействием (так как $N \approx 0$) достаточно длинных окисленных фрагментов макромолекул в аморфных прослойках.

Сказанное выше иллюстрируется на приведенной ниже схеме, где показаны изменения в структуре ориентированного аморфно-кристаллического полимера.



$$N = N_0; \sigma = \sigma_0; \\ t = 0$$

$$N \approx 0; \sigma = \sigma_\infty \ll \sigma_0; \\ t > 0$$

В этой схеме А – исходный, Б – деструктированный полимер. 1 – кристаллические области, 2 – аморфные прослойки, 3 – проходные цепи, 4 – концевые кислородсодержащие группы, образовавшиеся в результате деструкции.

Таким образом, изменение прочности как функции убывающей концентрации N держащих проходных цепей с учетом пропорциональности (1) может быть описано линейной функцией

$$\sigma - \sigma_\infty = \alpha_N N = \sigma_n. \quad (2)$$

Изменение прочности по сравнению с исходным полимером составит

$$\sigma_0 - \sigma_\infty = \alpha_N N_0 = \sigma_{0n}, \quad (3)$$

где N_0 – концентрация проходных цепей в исходном полимере.

При достаточно малом σ_∞ , т.е. при $\sigma_\infty \ll \sigma$ ($N \neq 0, t \neq 0$) и тем более при $\sigma_\infty \ll \sigma_0$ ($N = N_0, t = 0$) значением σ_∞ в уравнениях (2) и (3) можно пренебречь. Тогда получается известная [18] зависимость

$$\sigma \approx \alpha_N N, \quad (4)$$

$$\sigma_0 \approx \alpha_N N_0. \quad (4a)$$

Экспериментально значение σ_∞ достигается при достаточной степени старения, когда уменьшение прочности резко замедляется со временем старения (облучения) и кривые зависимости σ -доза выходят на низкое плато, соответствующее значению σ_∞ [8].

Как показано в работе [8], пренебречь σ_∞ можно не всегда. Поэтому учет "остаточной" прочности σ_∞ , обусловленной межмолекулярным взаимодействием деструктированных и окисленных (содержащих полярные кислородные группы) фрагментов макроцепей в общем случае необходим, особенно на глубоких стадиях окисления или других видов старения, сопровождающихся разрывом проходных цепей.

В рассмотренном в настоящей статье случае радиационно-окислительного старения ориентированного ПП тенденции выхода кривой зависимости σ -доза на некоторое плато не наблюдается. Поэтому можно считать, что в нашем случае текущее значение прочности σ остается все еще заметно выше σ_∞ и последним можно пренебречь.

В литературе рассмотрены различные модели [18, 19], учитывающие влияние разнодлинности держащих проходных цепей на механические свойства (в основном статическую долговечность) полимера. В настоящей работе, по аналогии с работой [8], мы использовали модель, близкую к рассмотренной в работе [18]. С учетом неоднородности держащих проходных цепей выражение (2) примет вид

$$\sigma_n = \sum_{i=1}^n \alpha_{N_i} N_i, \quad (5)$$

где N_i и α_{N_i} соответственно концентрация и коэффициент пропорциональности цепей i -го типа.

Структурная неоднородность различных проходных цепей в аморфных прослойках ориентированного аморфно-кристаллического полимера приводит к их кинетической неэквивалентности [20]. Наиболее выпрямленные проходные цепи т.е. наиболее короткие, и, следовательно, наиболее напряженные механически "активированы", поэтому их разрыв при радиационно-окислительной деструкции облегчен.

Действительно, как видно из рис. 1 и 2, в индукционном периоде ингибионного радиационно-окисления ориентированного ПП, т.е. при минимальной скорости окисления (рис. 1), наблюдается наиболее быстрое падение прочности полимера (рис. 2). В периоде индукции эти разрывы происходят в основном в актах инициирования, т.е. непосредственно под действием излучения (реакция I), так как на этом этапе вклад реакций продолжения (III) и гибели кинетических цепей (IV) при рекомбинации радикалов RO_2 в

общее число разрывов макроцепей очень мал и им можно пренебречь.

Можно принять, по аналогии с работой [8], что скорость расходования держащих проходных цепей при окислительной деструкции ПП будет пропорциональна концентрации этих цепей

$$\frac{dN}{dt} = \sum_{i=1}^n \frac{dN_i}{dt} = \sum_{i=1}^n (-k_i N_i), \quad (6)$$

$$N = \sum_{i=1}^n N_i, \quad (6a)$$

где k_i – константа скорости расходования держащих проходных цепей i -го типа. Из уравнения (6) при начальных условиях

$$t = 0, N_0 = \sum_{i=1}^n N_{0i} \text{ и } t \neq 0, N = \sum_{i=1}^n N_i$$

получаем зависимость концентрации держащих проходных цепей от времени старения t

$$N = \sum_{i=1}^n N_i = \sum_{i=1}^n N_{0i} \exp(-k_i t). \quad (7)$$

Из выражений (2), (6) и (7) получим уравнение для измеряемой прочности как функции t

$$\begin{aligned} \sigma = \sigma_n + \sigma_\infty &= \sum_{i=1}^n \alpha_{N_i} N_{0i} \exp(-k_i t) + \sigma_\infty = \\ &= \sum_{i=1}^n \sigma_{0i} \exp(-k_i t) + \sigma_\infty, \end{aligned} \quad (8)$$

где $\sum_{i=1}^n \sigma_{0i} = \sigma_{0n}$ при $t = 0$.

Перейдя к безразмерным величинам, получим

$$\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0} = \sum_{i=1}^n \frac{\sigma_{0i}}{\sigma_0} \exp(-k_i t). \quad (9)$$

Как следует из формулы (9), изменение прочности ориентированного ПП (пленочных нитей) в соответствии с рассмотренными структурно-кинетическими представлениями может быть описано набором экспонент с различными показателями. Проанализируем случаи, когда в уравнении (9) значения константы близки и когда они различаются.

Константы k_i равны между собой

Равенство между собой значений k_i означает, что в полимере имеется достаточно узкое распределение держащих проходных цепей по длине и строению и соответственно по их реакционной способности, а в предельном случае все держащие проходные цепи можно рассматривать как

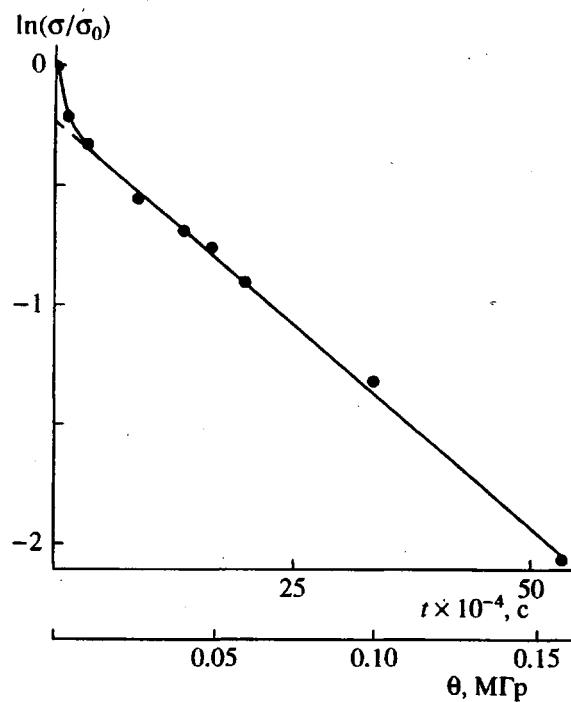


Рис. 3. Трансформация кинетической кривой изменения прочности пленочной нити полипропилена (кривая на рис. 2) в координатах уравнения (15).

имеющие одинаковую микроструктуру и характеризующиеся одной константой k . Уравнение (9) при этом переходит в следующее:

$$\sigma = \sigma_{0n} \exp(-kt) + \sigma_\infty, \quad (10)$$

где

$$\sigma_{0n} = \sigma_0 - \sigma_\infty. \quad (11)$$

В полулогарифмических координатах уравнение (10) описывается прямой линией с тангенсом угла наклона, равным k

$$\ln \frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0 - \sigma_\infty} = -kt. \quad (12)$$

Как видно из сравнения выражений (9) и (10), по кривым $\sigma = f(t)$ можно в принципе установить моно- или полидисперсность распределения основной доли держащих нагрузку проходных цепей по константам их расходования в аморфных областях ориентированного полимера. Уравнение (10), полученное здесь как частный случай выражения (9), ранее было предложено и экспериментально подтверждено в работе [8] при изучении радиационного старения волокон ПЭВП, полученных вытяжкой из раствора полимера. Таким образом, из данных [8] с учетом уравнений (9) и (10) и изложенных выше представлений следует, что в случае ПЭ-волокон держащие нагрузку проходные цепи были монодисперсными и характеризовались одной константой их расходования, что согласуется также и с выводами работы [16],

полученными для ориентированных пленок ПЭ при использовании физико-химических методов анализа структуры цепей в аморфных областях ПЭ.

Константы k_i не равны между собой

Когда константы k_i не равны между собой, то в аморфных прослойках имеется распределение ответственных за прочность проходных макромолекул по константам их расходования k_i , где i изменяется от 1 до n . Представляет интерес рассмотреть случай $n = 2$, т.е. когда распределение цепей можно представить из двух групп, например меж- и внутрифибриллярных с константами их расходования соответственно k_1 и k_2 . Из уравнения (9) получим

$$\frac{\sigma - \sigma_\infty}{\sigma_0} = \frac{\sigma_{01}}{\sigma_0} \exp(-k_1 t) + \frac{\sigma_{02}}{\sigma_0} \exp(-k_2 t). \quad (13)$$

Если при исследуемой глубине старения $\sigma_\infty \ll \sigma_n$, т.е. вкладом компоненты межмолекулярного взаимодействия цепей в аморфных прослойках можно пренебречь, то

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\sigma_{01}}{\sigma_0} \exp(-k_1 t) + \frac{\sigma_{02}}{\sigma_0} \exp(-k_2 t). \quad (14)$$

В том случае, когда $k_1 \gg k_2$ при сравнимых σ_{01} и σ_{02} , начиная с некоторого достаточного значения t , $\exp(-k_1 t) \rightarrow 0$ и первым слагаемым в уравнении (14) можно пренебречь

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} \approx \frac{\sigma_{02}}{\sigma_0} \exp(-k_2 t). \quad (15)$$

При малых t , когда выполняется соотношение $\exp(-k_1 t) \ll \exp(-k_2 t)$, изменение прочности будет связано в основном с изменением первого, наиболее быстро меняющегося слагаемого в выражении (14).

Таким образом, из изложенного выше следует, что изменение прочности может быть описано в полулогарифмических координатах ломаной линией, состоящей из двух участков, один из которых (при больших t) является с достаточной точностью прямолинейным. Действительно, как видно из рис. 3, изменение прочности нити ПП после 3.3×10^4 с (≈ 1 Мрад) облучения хорошо описывается в координатах уравнения (15).

Рассчитанные значения кинетических параметров для радиационного окисления ориентированного ПП на воздухе при мощности дозы рентгеновского излучения 0.3 Гр/с и $20 \pm 2^\circ\text{C}$ следующие: $\frac{\sigma_{01}}{\sigma_0} = 0.21$; $\frac{\sigma_{02}}{\sigma_0} = 0.79$; $k_1 = 8.2 \times 10^{-5} \text{ с}^{-1}$; $k_2 = 3.4 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$; соответствующие им радиационные выходы падения прочности $G_{\sigma_1} = 270 \text{ МГр}^{-1}$;

$G_{\sigma_2} = 11.4 \text{ МГр}^{-1}$ и радиационные выходы окисления $G_{C=O} = 30.2$; $G_{OH} = 9.9$ молекул на 100 эВ.

Таким образом, предложенный модельный подход, учитывающий неэквивалентность различных типов проходных цепей и полученные на его основе выражения хорошо согласуются с экспериментом и позволяют описать изменение прочности ориентированного ПП при окислительном радиолизе. Предложенный подход по мере его развития и дополнения может быть распространен и на другие ориентированные полимеры и виды старения, сопровождающиеся разрывом макроцепей, например фото- и термоокислительное.

Авторы выражают признательность Л.С. Шибяевой (ИХФ РАН) за полезные замечания и плодотворную дискуссию при обсуждении представленных экспериментальных результатов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lyons B.J., Weir F.E. // The Radiation Chemistry of Macromolecules / Ed. by Dol M. New York: Akad. Press, 1973. V. 2. P. 282.
2. Dol M. // Crystalline Olefin Polymers / Ed. by Raff R.A., Doak K.W. New York: Interscience, 1965. Pt II.
3. Иванов В.С. Радиационная химия полимеров. М.: Химия, 1983.
4. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. С. 167.
5. Torikai A., Geetha R., Nagaga S., Fueki K. // J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed. 1990. V. 28. № 12. P. 3639.
6. Decker C., Mayo J. // J. Polym. Sci. Polym. Chem. 1973. V. 11. № 11. P. 2847.
7. Далинкевич А.А., Кирюшин С.Г., Шляпников Ю.А., Шемаров Ф.В. // Химия высоких энергий. 1987. Т. 21. № 3. С. 219.
8. Далинкевич А.А., Пискарев И.М., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 830.
9. Быков Е.В., Быстрицкая Е.В., Карпухин О.Н. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 7. С. 1347.
10. Кирюшин С.Г., Шляпников Ю.А. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 3. С. 554.
11. Рапопорт Н.Я., Гониашвили А.Ш., Шибяева Л.С., Акутин М.С. // Высокомолек. соед. А. 1981. Т. 23. № 2. С. 393.
12. Горелик Б.А., Дюмаев К.М., Колганова И.В., Листвойч Г.И., Матюшин Г.А. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 34. № 9. С. 49.
13. Шляпников Ю.А., Кирюшин С.Г., Марьин А.П. Антиокислительная стабилизация полимеров. М.: Химия, 1986. С. 222.
14. Adams G.H. // J. Polym. Sci. A-1, 1970. V. 8. № 5. P. 1077.
15. Шибяева Л.С. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИХФ АН СССР, 1988.
16. Kissin V.V. // J. Polym. Sci. A-2. 1983. V. 21. № 10. P. 2085.
17. Перепелкин К.Е. Структура и свойства волокон. М.: Химия, 1985. С. 43. 122.
18. Регель В.Г., Слуцкер А.И., Томашевский Э.Е. Кинетическая природа прочности твердых тел. М.: Наука, 1972. С. 190.
19. Разумовская И.В., Зайцев М.Г. // Высокомолек. соед. А. 1984. Т. 26. № 6. С. 1246.
20. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Зайков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987. С. 168, 197.

Structural-Kinetic Model of the Strength Variation in Oriented Polypropylene During Radiation-Induced Oxidation in the Presence of Inhibitor

A. A. Dalinkevich*, V. I. Drobyshev*, and I. M. Piskarev**

* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences
ul. Kosygina 4, 117334 Russia

** Research Institute of Nuclear Physics, Moscow State University
Leninskoe Gory, Moscow, 119899 Russia

Abstract — The variation of strength of an oriented PP containing an antioxidant as a result of radiation-induced oxidation of a sample in air was studied. It was demonstrated that the strength drops at a higher rate during the induction period of oxidation than upon its completion. This is related to the scission of most highly stressed tie chains (identified as interfibril links), ruptured directly in the course of irradiation, that is, during the initiation events. A decrease in polymer strength after completion of the induction period can be related to the destruction of less stressed intrafibril chains at the stage of propagation or termination of the kinetic oxidation chains. The experimental data can be described within the framework of a model taking into account the mechanical and kinetic inequivalence of the tie chains belonging to various types. The model leads to the equation of first order with respect to concentrations of the tie chains of various types, which provides an adequate description of the strength variation of oriented PP during the oxidative radiolysis in air. The theory agrees well with experiment. On this basis, the kinetic parameters of PP oxidation and the characteristics of decreasing polymer strength were determined.