

УДК 541.64:532.135:539.3

МЕХАНОДЕСТРУКЦИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА, ПОДВЕРГНУТОГО ПЛАСТИЧЕСКОМУ ТЕЧЕНИЮ ПРИ ВЫСОКОМ ДАВЛЕНИИ

© 1999 г. Л. В. Компаниец*, И. Л. Дубникова*, Н. А. Ерина*, С. А. Купцов**, А. А. Жаров***,
Э. В. Прут*

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук
117977 Москва, ул. Косягина, 4

**Московский педагогический государственный университет
119882 Москва, М. Пироговская ул., 1

***Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского
Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский пр., 47

Поступила в редакцию 23.06.98 г.
Принята в печать 27.07.98 г.

Исследовано ММР изотактического ПП, подвергнутого деформации сдвига при давлении 1 ГПа на наковальнях Бриджмена. Установлено снижение M_w и M_n с увеличением угла сдвига. Выделены три зоны, различающиеся глубиной протекания процесса механодеструкции и характером пластического течения. В центральной и срединной зонах полимер деформируется в азимутальном направлении, изменение M_w и M_n происходит симбатно и зависит только от степени деформации, ширина ММР остается постоянной. В периферийной зоне пластическое течение имеет биаксиальный характер, а величина давления в этой зоне меньше, чем в центральной. При высоких углах сдвига величина M_n не изменяется, вследствие чего ММР сужается. Обсуждается кинетика и механизм механодеструкции ПП, подвергнутого пластическому течению при высоких давлениях, и предложены кинетические уравнения, описывающие изменение M_n в зависимости от степени деформации.

Физическая модификация полимеров является в настоящее время одним из перспективных направлений в создании новых материалов. При таком способе модификации полимер подвергается механическим воздействиям, которые могут приводить не только к изменениям структуры полимера и ориентации цепей, но и к химическим превращениям, изменяющим свойства материала [1]. С экологической точки зрения особый интерес представляет модификация полимеров в твердом состоянии, так как при этом не используются растворители, высокие температуры и т.п.

Одним из энергетически мощных способов механического воздействия на полимер является создание сдвиговых деформаций высокой интенсивности [2]. Практически во всех случаях происходит разрыв макромолекул, который сопровождается изменением ММ, ММР, образованием разветвленных цепей, поперечных связей и новых функциональных групп [1].

По всей вероятности, сдвиговое деформирование или, согласно другому термину, пластическое течение в условиях высокого давления на наковальнях Бриджмена – наиболее мощный метод механических воздействий, приводящий к максимальным структурным изменениям [3]. Так, для изотактического ПП было показано, что при возрастании деформации сдвига практически все кристаллиты разрушаются до размеров 2–4 нм, система в значительной степени аморфизуется, цепи ориентируются преимущественно в тангенциальном направлении. Естественно, возникает вопрос, как при таких воздействиях изменяется ММ и ММР полипропилена. Ранее в работе [4] было установлено, что в зависимости от угла сдвига вязкость ПП и ПЭНП снижается вследствие механодеструкции. Однако подробно закономерности этого процесса и его кинетика не были изучены. В настоящей работе исследовано влияние условий механодеструкции на наковальнях Бриджмена на изменение ММР полипропилена.

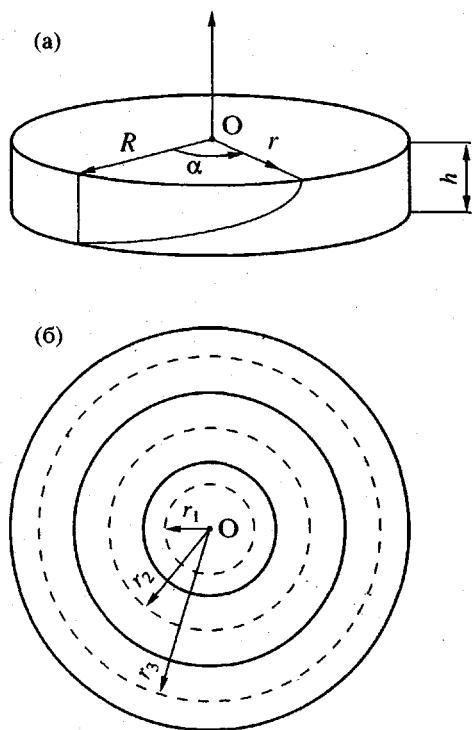


Рис. 1. Схема эксперимента на наковальнях Бриджмена: а – общий вид: О – центр наковален, R – радиус рабочей поверхности, h – толщина пленки, α – угол поворота верхней наковальни относительно нижней, r – текущий радиус; б – вид сверху: r_1 , r_2 , r_3 – средние радиусы центральной, срединной и периферийной зон.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ПП с $M_w = 3.9 \times 10^5$ и $M_n = 8.0 \times 10^4$. Пленки толщиной 150 мкм получали прессованием в течение 10 мин при $T = 190^\circ\text{C}$ и давлении $p = 12$ МПа с последующим охлаждением со скоростью 40 град/мин. Из пленок вырезали образцы для испытаний в форме дисков радиусом $R = 10$ мм.

Пластическую деформацию образцов осуществляли на наковальнях Бриджмена. Сначала образец сжимали до давления 1 ГПа, затем при данном давлении верхнюю наковальню поворачивали относительно неподвижной нижней на угол α , который варьировали от 0° до 720° . Деформирование аморфных областей ПП в условиях эксперимента происходит в стеклообразном состоянии, так как характеристические температуры стеклования и плавления ПП повышаются на 100 – 150°C при увеличении приложенного давления на 1 ГПа [5].

Молекулярно-массовые характеристики ПП определяли на гель-хроматографе “Waters 150-C” при 140°C в *o*-дихлорбензоле с использованием

линейной колонки μ -Styragel НТ. Концентрация раствора полимера равна 0.04%.

ММ и ММР анализировали как функцию α и изменяющегося радиуса r от центра наковальни (рис. 1). Исследовали три зоны образца: центральную с радиусом от 0 до 4.5 мм, срединную с радиусом от 4.5 мм до 8.0 мм, периферийную – с радиусом от 8.0 до 10 мм. В качестве величин, характеризующих радиус каждой из зон, использовали их средние значения: для центральной $r_1 = 2.25$ мм, для срединной $r_2 = 6.25$ мм и для периферийной $r_3 = 9.0$ мм.

Степень деформации λ при воздействии на наковальнях Бриджмена определяли по методике, применяемой при закручивании стержней, как отношение длины винтовой линии к толщине образца h (рис. 1) [3]. Учитывая, что $h \ll r_1$ (r_1 – наименьший радиус) ($h/r_1 = 0.067$), в первом приближении можно длину винтовой линии заменить длиной дуги и вычислять степень деформации по формуле $\lambda = ra/h$. При этом видно, что степень деформации λ зависит от r и α . Так как в эксперименте $r = r_1$, r_2 и r_3 , а h имеет фиксированное значение, для центральной зоны λ вычисляли по формуле $\lambda = 15\alpha$, для срединной – $\lambda = 41.67\alpha$ и для периферийной $\lambda = 60\alpha$. На основе приведенных формул можно оценить максимальную степень деформации λ_{\max} : $\lambda_{\max} = 189$, 524 и 754 для центральной, срединной и периферийной зон соответственно. Очевидно, что λ является условной величиной, характеризующей деформацию сдвига, так как истинную деформацию сдвига полимера в условиях эксперимента определить трудно. Это вызвано тем, что из-за высокого внутреннего трения наковальни проскальзывают по поверхности образца полимера, и угол смещения слоев полимера, характеризующий деформацию сдвига вещества, меньше угла поворота наковален.

ИК-спектры снимали на приборе “Specord M-82”.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 и 3 представлены кривые молекулярно-массового распределения ПП для различных зон и углов деформирования α , т.е. для разных значений степени деформирования λ . Видно, что при $\alpha \leq 200^\circ$ (рис. 2) кривые ММР деформированного ПП имеют унимодальный характер, аналогичный исходному ПП (кривая 1), но сдвинуты в область более низких значений ММ. При этом наиболее значительное снижение ММ наблюдается для образцов срединной зоны (кривая 3). При увеличении угла сдвига $\alpha \geq 360^\circ$ на кривых ММР появляется плечо в области низких ММ (рис. 3б).

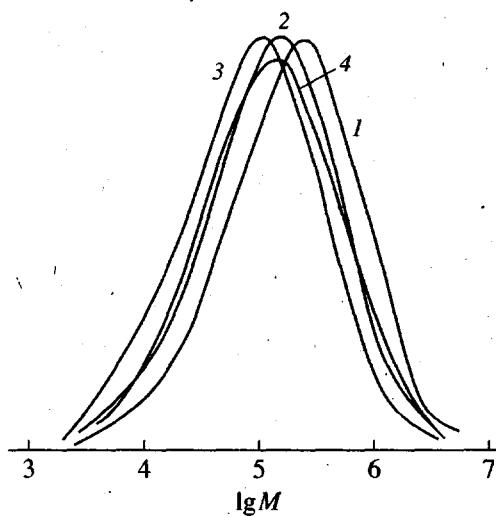


Рис. 2. Кривые MMP исходного ПП (1) и ПП, деформированного в условиях совместного воздействия давления и сдвига на наковальнях Бриджмена при $p = 1$ ГПа и угле поворота верхней наковальной относительно нижней $\alpha = 200^\circ$ для образцов центральной ($\lambda \approx 52.4$) (2), срединной ($\lambda \approx 145.4$) (3) и периферийной ($\lambda \approx 209.4$) (4) зон.

Плечо наиболее интенсивно для образцов срединной зоны. Для образцов периферийной зоны данный эффект проявляется в меньшей степени (рис. 3в). Более того, при $\alpha \geq 360^\circ$ величина M_n остается постоянной. Возможно из-за неравномерности распределения давления в периферийной зоне образца его величина меньше, чем в центральной зоне, и соответственно воздействие напряжений сдвига на полимер также меньше, чем в среднем по образцу. Как показано в работе [6], для наковален из твердого сплава ВК-6 при сред-

нем давлении 1 ГПа давление максимально в центре и постепенно спадает при переходе к периферийной зоне.

Другой причиной наблюдаемого эффекта может быть то, что полимер в периферийной зоне подвергается двухосной деформации – вдоль радиуса и в азимутальном направлении. Это предположение подтверждается рентгеноструктурным анализом ПП, подвергнутого пластической деформации при высоких давлениях [3]. Было установлено, что в периферийной зоне полимерные цепи ориентируются как вдоль радиуса диска, так и в тангенциальном направлении деформирования. Вследствие этого механизм и кинетика механодеструкции в периферийной зоне должны быть иными, чем в центральной и срединной зонах.

Действительно, в срединной зоне полимер подвергается деформации в квазигидростатических условиях: центральная и периферийная зоны препятствуют деформации вдоль радиуса. Поэтому в срединной зоне происходит наибольшее изменение ММ полимера. Аналогичная ситуация наблюдается для полимера в центральной зоне.

Здесь срединная зона препятствует деформации полимера вдоль радиуса, и он деформируется только в азимутальном направлении. Необходимо учитывать, что величина приложенного давления в данном случае максимальна.

Таким образом, пластическая деформация ПП в центральной и срединной зонах протекает практически в одинаковых условиях в отличие от деформации в периферийной зоне. Такой вывод подтверждается результатами, представленными на рис. 4. Как видно (рис. 4а, 4б), изменение M_n и M_w зависит не только от зоны деформирования,

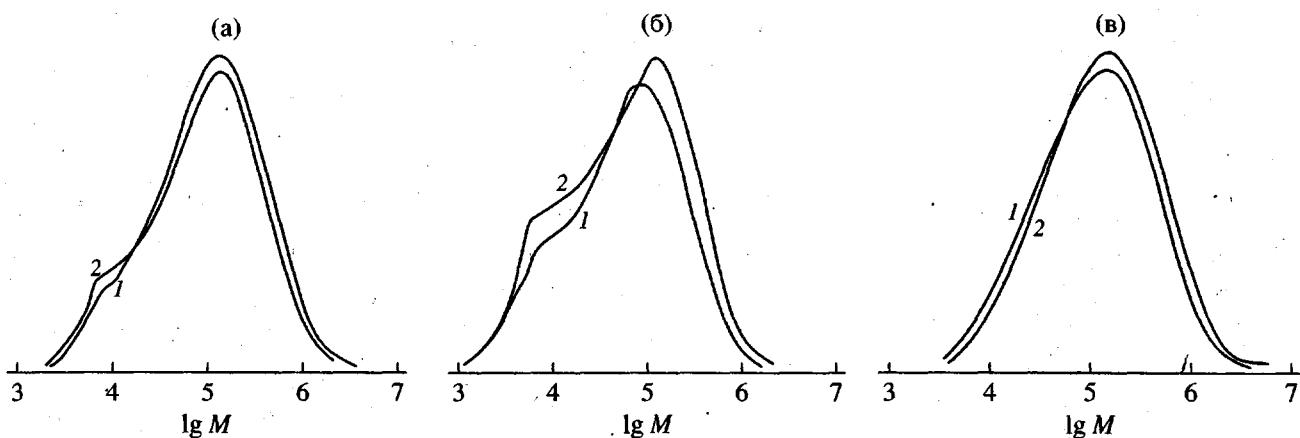


Рис. 3. Кривые MMP полипропилена, деформированного в условиях совместного воздействия давления и сдвига на наковальнях Бриджмена при $p = 1$ ГПа и угле поворота $\alpha = 360^\circ$ (1) и 720° (2) для центральной (а), срединной (б) и периферийной (в) зон.

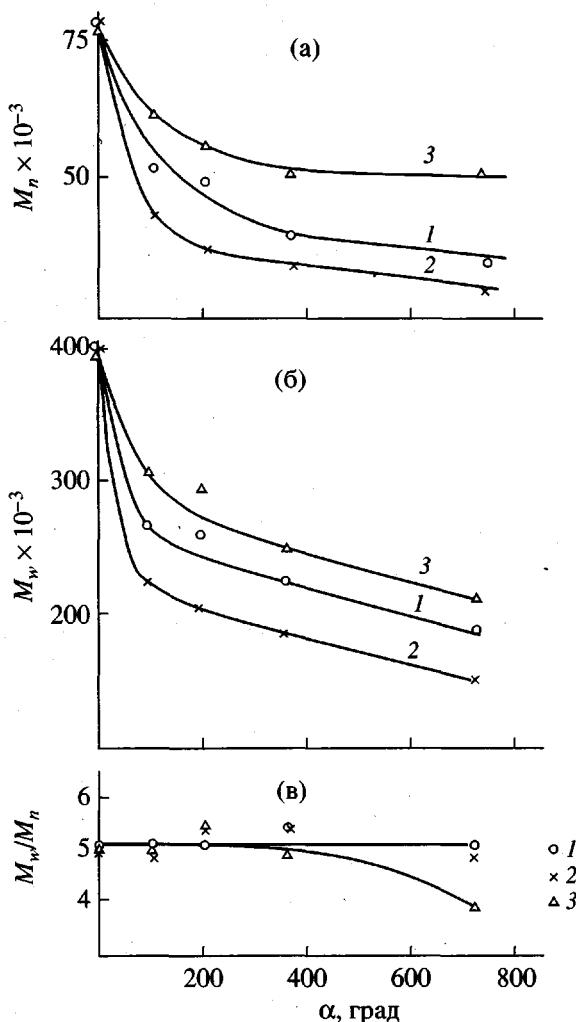


Рис. 4. Зависимость M_n (а), M_w (б) и полидисперсности M_w/M_n (в) от угла сдвига α для центральной (1), срединной (2) и периферийной (3) зон.

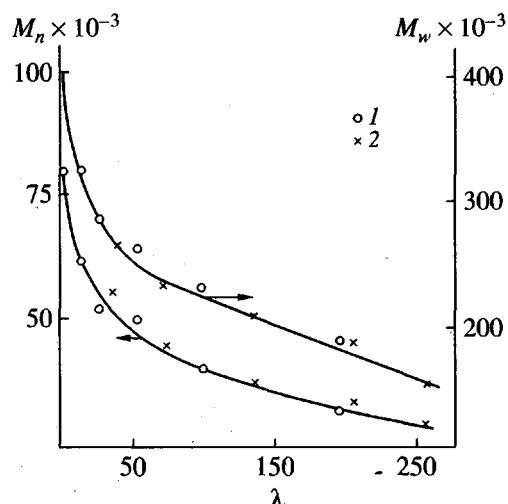


Рис. 5. Зависимость M_w и M_n от степени деформации λ для образцов центральной (1) и срединной (2) зон.

но и угла сдвига α . Так, степень снижения ММ при малых α выше, чем при больших. При этом величина M_w/M_n в пределах ошибок измерения остается постоянной (рис. 4в). Характер изменения ММ в периферийной зоне иной. При $\alpha \geq 360^\circ$ M_n практически одно и то же, вследствие чего M_n/M_w уменьшается от 5.0 до 3.9. Поэтому для обсуждения полученных результатов необходимо использовать более универсальный параметр, характеризующий степень деформации, каким является введенный в экспериментальной части параметр λ .

На рис. 5 представлены зависимости M_w и M_n от λ для образцов центральной и срединной зон, пересчитанные из данных рис. 4. Видно, что все значения M_n образцов центральной и срединной зон описываются одной кривой. Аналогичная зависимость наблюдается и для M_w . Это позволяет считать, что механизм деструкции ПП в данных зонах один и тот же: процесс разрыва полимерных цепей происходит при их ориентации под действием деформации сдвига, причем скорость разрыва цепей больше на начальной стадии ориентации, чем при больших кратностях ориентации.

В работе [3] было показано, что с ростом α размеры центральной и срединной зон существенно уменьшаются. При $\alpha = 100^\circ\text{--}200^\circ$ во всем объеме диска не остается материала, не вовлеченного в процесс пластического деформирования. При увеличении α до $300^\circ\text{--}400^\circ$ практически все кристаллиты ПП разрушаются до размеров 2–4 нм, система в значительной степени аморфизуется, цепи выстраиваются преимущественно в азимутальном направлении. Однако следует отметить, что в работе [3] использовались образцы толщиной в ~3.3 раза большей, чем в настоящей работе, что было обусловлено требованиями РСА. Вследствие этого необходимо сравнивать значения степеней деформации. Оказалось, что при $\lambda = 18\text{--}20$ процесс разрушения кристаллитов начинается, а при $\lambda = 50$ завершается. Как следует из рис. 5, к моменту $\lambda \sim 20\text{--}30$ также завершается резкое снижение M_w и M_n , после чего их значения уменьшаются существенно медленнее. Особенно отчетливо это наблюдается, если построить зависимость числа цепей в системе $n = \rho N_A/M_n$ (ρ – плотность ПП, N_A – число Авогадро) от степени деформации λ (рис. 6). Здесь было взято $\rho = 0.91 \text{ г}/\text{см}^3$ и не учитывалось изменение ρ от λ , вызванное аморфизацией ПП при пластическом течении. Из рис. 6 видно, что с увеличением λ прирост числа полимерных цепей в системе уменьшается, а учет $\rho(\lambda)$ снижает n еще на ~6% при больших λ .

Следовательно, двустадийный характер процесса механодеструкции при пластическом

деформировании в условиях высокого давления проявляется еще резче. Первая стадия механодеструкции протекает в ходе ориентации ПП, а вторая – уже после разрушения кристаллитов. Очевидно, что эти две стадии должны описываться различными уравнениями. Наиболее простое уравнение процесса механодеструкции – уравнение первого порядка

$$\frac{dn}{d\lambda} = k_1 n, \quad (1)$$

где k_1 – эффективная константа скорости деструкции. Уравнение (1) легко интегрируется

$$\ln \frac{n}{n_0} = k_1 \lambda \quad (1a)$$

или в переменных $M_n - \lambda$:

$$\ln \frac{M_n}{M_{n_0}} = -k_1 \lambda \quad (1b)$$

Здесь n_0 и M_{n_0} – число полимерных цепей и M_n при $\lambda = 0$.

На рис. 7 представлена зависимость $M_n - \lambda$ в соответствии с соотношением (1б). Видно, что прямая $\ln \frac{M_n}{M_{n_0}} - \lambda$ хорошо описывает экспериментальные результаты до $\lambda \sim 18-20$.

Таким образом, интенсивный процесс механодеструкции протекает в ходе ориентации ПП при пластическом течении в условиях высокого давления. Данный процесс описывается кинетическим уравнением первого порядка.

На второй стадии, более продолжительной, снижение ММ мало в широком диапазоне λ . В этой области, как было отмечено, кристаллиты ПП уже разрушены, вследствие чего изменяются условия деформирования. По всей видимости, данный фактор меняет коэффициент трения между поверхностью наковален и полимером, и наблюдается более интенсивное проскальзывание. Следовательно, реальная степень деформации λ_r , которой подвергается полимер при воздействии деформации сдвига, является функцией изменения степени деформации λ : $\lambda_r = f(\lambda)$. Тогда $d\lambda_r = f(\lambda)d\lambda$, где $f(\lambda)$ – производная функции $f(\lambda)$. Очевидно, $d\lambda_r < d\lambda$ и $f(\lambda)$ является убывающей функцией. Пусть в первом приближении $f(\lambda) = a/\lambda^m$ (a и m – константы процесса пластического течения). Предполо-

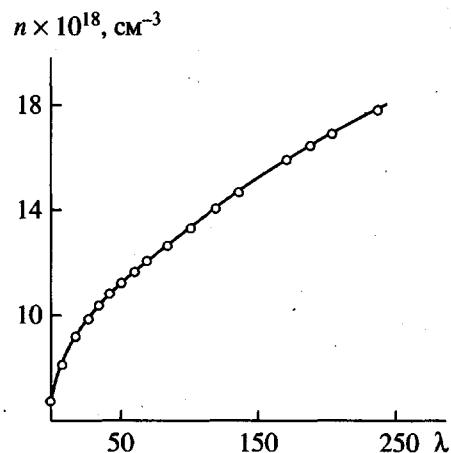


Рис. 6. Зависимость числа полимерных цепей n от степени деформации.

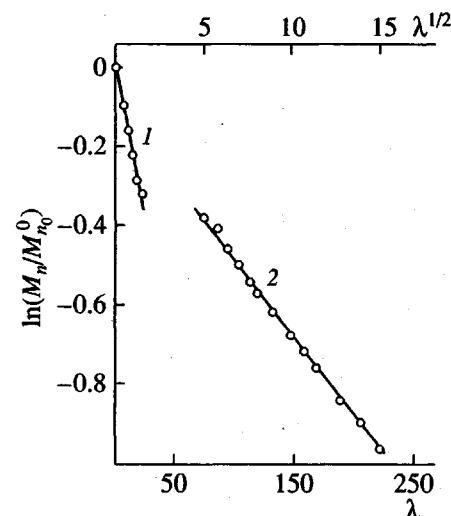


Рис. 7. Зависимость $\ln M_w/M_n^0$ от λ (1) и $\lambda^{1/2}$ (2), описываемая уравнениями (1б) и (2б).

жим, что уравнение (1) действительно также для $n(\lambda_r)$: $\frac{dn}{d\lambda_r} = k_1 n$. Тогда, заменяя $d\lambda_r$ в данном уравнении соотношением $d\lambda_r = \frac{a}{\lambda^m} d\lambda$, получим следующее уравнение:

$$\frac{dn}{d\lambda} = \frac{k_1 a}{\lambda^m} n = \frac{k_r}{\lambda^m} n \quad (2)$$

Интегрирование уравнения (2) дает соотношение

$$\ln \frac{n}{n_0} = \frac{k_r}{1-m} \lambda^{1-m} \quad (2a)$$

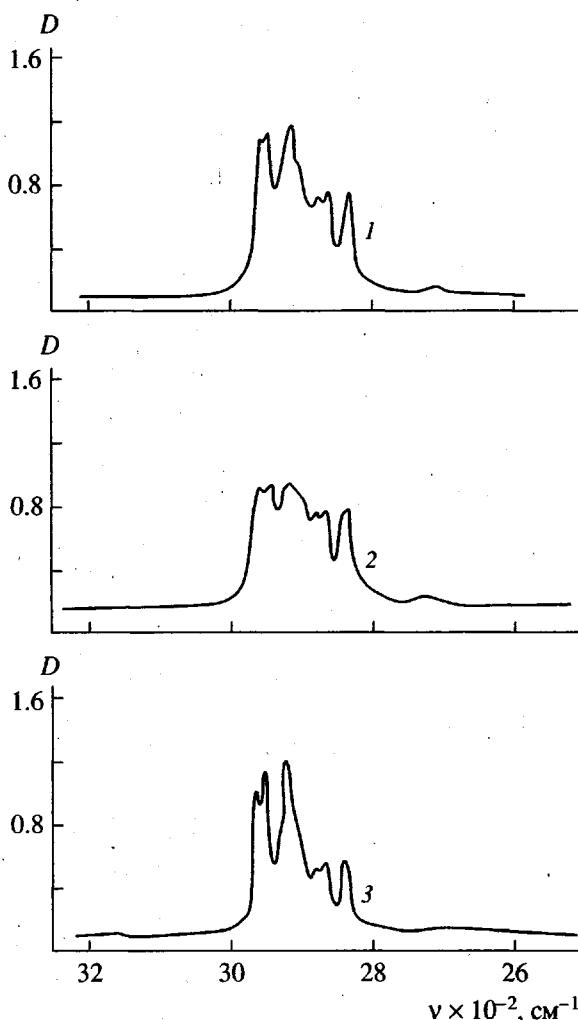


Рис. 8. ИК-спектры исходного ПП (1) и ПП, подвергнутого совместному воздействию давления 1 ГПа и деформации сдвига $\alpha = 720^\circ$ для срединной (2) и периферийной (3) зон.

или

$$\ln \frac{M_n}{M_{n_0}} = -\frac{k_r}{1-m} \lambda^{1-m} \quad (26)$$

Оказалось, что формула (26) хорошо описывает экспериментальные результаты при $m = 1/2$ (рис. 7) в диапазоне значений $\lambda = 30-225$.

Таким образом, кинетическое уравнение первого порядка действительно и для второй стадии, т.е. кинетика механодеструкции одинакова для обеих стадий. Только при больших степенях деформации на наковальнях Бриджмена степень проскальзывания между поверхностью наковален и полимером возрастает.

Следовательно, в условиях совместного воздействия высокого давления и деформации сдвига разрыв полимерных цепей происходит уже на начальной стадии деформирования, причем скорость деструкции описывается кинетическим уравнением первого порядка как при ориентации полимера, так и при деформировании ПП, когда кристаллиты разрушены. Отметим, что на первой стадии при ориентации полимер находится в кристаллическом состоянии, а на второй – в аморфном. Это позволяет предположить, что при ориентации цепи рвутся главным образом в межкристаллитных областях. Места разрыва макромолекул, по-видимому, распределяются случайным образом преимущественно в азимутальном направлении. В пользу этого свидетельствует симбатное изменение M_w и соответственно неизменная величина M_w/M_n (рис. 7), хотя значение ММ, соответствующее максимуму на кривых MMP, сдвинуто в сторону низких ММ [7].

Из полученных результатов следует, что величина ММ зависит не только от степени деформации, но и от условий пластического деформирования на наковальнях Бриджмена. Действительно, в периферийной зоне изменение ММ полимера меньше, чем в центральной зоне, хотя ясно, что степень деформации λ полимера в периферийной зоне больше, чем в центральной. Так, при $\alpha = 360^\circ$ для полимера в периферийной зоне ($\lambda = 377$) $M_n = 52 \times 10^3$, а для полимера в центральной зоне ($\lambda = 94.2$) $M_n = 40 \times 10^3$. Для полимера в периферийной зоне при $\lambda = 94.2$ $M_n = 64 \times 10^3$. Важно отметить, что на начальной стадии деформирования полимера в центральной и срединной зонах происходит ориентация макромолекул при сохранении еще кристаллической структуры, в то время как в периферийной зоне – аморфизация ПП [3]. При этом величина падения ММ полимера больше в центральной и срединной зонах, чем в периферийной (рис. 4). Следовательно, кинетика и механизм механодеструкции ПП в периферийной зоне иные, чем в центральной и срединной зонах.

Для механодеструкции полимеров с широким MMP характерно его сужение и стремление к пределу $M_w/M_n = 2$. Это связано с тем, что вероятность разрыва цепи под действием механических сил приходится на среднюю часть полимерной молекулы [1].

Полученная для ПП в центральной и срединной зонах независимость M_w/M_n от степени деформации свидетельствует о том, что полимерные цепи прочно удерживаются массой полимера, и разрыв идет по месту приложения механического напряжения, т.е. по закону случая. Наоборот, в периферийной зоне, в которой полимер сильно

разрушается и макромолекулы оказываются в более свободном состоянии, происходит смена механизма деструкции. Вероятность деструкции макромолекулы в средней части возрастает для слабо связанных с массой образца полимерных цепей. При этом величина вероятности зависит от ММ [1]. Данное явление приводит к наблюдаемому на опыте сужению ММР. На разрушение кристаллической структуры ПП указывает также то, что в отличие от центральной и срединной зон полимерная пленка в периферийной зоне при $\alpha > 360^\circ$ превращается в мелкодисперсное состояние.

Другой важной особенностью механодеструкции является снижение ММ до определенного предела, ниже которого изменения ММ не происходит [1]. Величина данного предела естественно зависит от конкретных условий эксперимента. Этим обстоятельством можно объяснить появление плеч в низкомолекулярной области на кривых ММР (рис. 3). По всей видимости, соответствующие значения ММ указывают на тот предел, ниже которого ММ не изменяется в условиях опыта.

Следует ожидать, что при увеличении давления и соответственно напряжения сдвига, действующего на полимер, предел ММ будет снижаться. На рис. 3 на кривой, соответствующей центральной зоне образца, можно заметить, что плечо смещается в область более низких значений ММ. Этот факт можно объяснить тем, что в центральной зоне, как уже указывалось, давление выше среднего по образцу, и деструкция полимера происходит до более низких ММ, чем в зонах с меньшим давлением. Малая весовая доля деструктированных макромолекул объясняется малыми величинами деформации сдвига в центральной зоне.

Таким образом, кинетика и механизм механодеструкции зависят как от степени деформирования, так и от условий пластического течения.

Поскольку данный эксперимент проводится на воздухе, в системе должны протекать окислительные процессы [8]. Образующиеся кислородсодержащие группы фиксировали методом ИК-спектроскопии. У исходного ПП полоса поглощения карбонильных групп при 1710 см^{-1} в спектре отсутствует. У ПП, подвергнутого деформации сдвига при $\alpha = 720^\circ$, наблюдается данная полоса, причем интенсивность ее одинакова для полимера как срединной зоны, так и периферийной. Оценка концентрации карбонильных групп дает значение 0.14–0.20 мол. %. Однако ИК-спектры

этих образцов ПП в области частот 2700–3100 см^{-1} отличаются (рис. 8). Частоты в области 2700–3100 см^{-1} обусловлены валентными колебаниями групп CH_3 , CH_2 и CH , локализованных в соответствующих местах макромолекулы, поэтому, в очень малой степени подвержены влиянию стереорегулярности цепи и ее конформации [9]. По-видимому, наблюдаемое изменение вызвано химическими превращениями ПП. Более детальный анализ ИК-спектров и причин, вызвавших их изменения, требует получения дополнительной информации.

Авторы выражают благодарность Г.Н. Бондаренко (ИНХС РАН) за помощь в проведении эксперимента по ИК-спектроскопии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Казале А., Портнер Р. Реакции полимеров под действием напряжения Л.: Химия, 1983.
2. Utracki L.A. Polymer Alloys and Blends. Munich; Vienna; New York: Hanser Publisher, 1989.
3. Купцов С.А., Ерина Н.А., Жорин В.А., Антипов Е.М., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 10. С. 1692.
4. Крючков А.Н., Жорин В.А., Лалаян С.С., Прут Э.В., Никольский В.Г., Будницкий Ю.М., Акутин М.С., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 1. С. 184.
5. Айбиндер С.Б., Тюнина Э.Л., Циркле К.И. Свойства полимеров в различных напряженных состояниях. М.: Химия, 1981.
6. Ениколопян Н.С., Жаров А.А., Жорин В.А., Казакевич А.Г., Ямпольский П.А. // Прикладная математика и техническая физика. 1974. № 1. С. 143.
7. Берлин Ал.Ал., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1475.
8. Попов А.А., Рапопорт Н.Я., Заиков Г.Е. Окисление ориентированных и напряженных полимеров. М.: Химия, 1987.
9. Дехант И., Данц Р., Киммер В., Шмольке Р. Инфракрасная спектроскопия полимеров. М.: Химия, 1967.

Mechanodestruction of Isotactic Poly(propylene) Subjected to Plastic Flow under High Pressure

L. V. Kompaniets*, I. L. Dubnikova*, N. A. Erina*, S. A. Kuptsov**,
A. A. Zharov***, and E. V. Prut*

* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

** Moscow State Pedagogical University,
ul. Malaya Pirogovskaya 1, Moscow, 119882 Russia

*** Zelinskii Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 47, Moscow, 117913 Russia

Abstract—The molecular mass distribution (MMD) of isotactic PP subjected to shear deformation under a pressure of 1 GPa in the Bridgman anvils was investigated. The M_w and M_n values decrease with increasing shear angle. Three regions with different extent of the mechanodestruction and type of plastic flow can be distinguished. In the central and middle regions, the polymer is deformed in azimuthal direction the M_w and M_n values change in phase depending on the deformation only, and the MMD width remains constant. In the peripheral region, the plastic flow is biaxial and the pressure is smaller than that in the central region. At large shear angles, M_n does not change and, therefore, the MMD is narrowing. The kinetics and mechanisms of mechanodestruction in PP subjected to plastic flow under high pressure are discussed. Kinetic equations, describing the change of M_n depending on deformation, are proposed.