

УДК 541.64:532.135

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОГО ДАВЛЕНИЯ НА МЕХАНОДЕСТРУКЦИЮ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА ПРИ ПЛАСТИЧЕСКОМ ТЕЧЕНИИ

© 2001 г. Л. В. Компаниец*, И. Л. Дубникова*, С. А. Купцов**, А. А. Жаров***, Э. В. Прут*

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

**Московский педагогический государственный университет им. В.И. Ленина
119882 Москва, М. Пироговская ул., 1

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

Поступила в редакцию 02.03.2000 г.
Принята в печать 30.03.2000 г.

Исследовано ММР изотактического ПП, подвергнутого деформации сдвига на наковальнях Бриджмена при давлениях 2 и 5 ГПа. Установлено снижение усредненных по всему образцу значений M_w и M_n с увеличением угла сдвига. С ростом давления M_n падает в большей степени, чем M_w . При давлениях 2 и 5 ГПа M_w уменьшаются одинаковым образом. При давлении 1 ГПа M_w/M_n практически не зависит от угла сдвига, а при 2 и 5 ГПа ММР уширяется, становясь затем бимодальным. Кинетика механодеструкции ПП в изученных условиях протекает в две стадии, каждая из которых описывается уравнением первого порядка.

В предыдущей статье [1] были приведены результаты исследований ММР изотактического ПП, подвергнутого деформации сдвига при давлении 1 ГПа на наковальнях Бриджмена. Было обнаружено снижение M_w и M_n с увеличением угла сдвига в зависимости от радиуса дискообразных образцов. Проанализирована кинетика механодеструкции ПП и предложены кинетические уравнения, описывающие изменение M_n в зависимости от степени деформации.

В настоящей работе исследовано влияние высокого давления на изменение ММР полипропиlena при пластическом течении на наковальнях Бриджмена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования служил ПП с $M_n = 3.9 \times 10^5$ и $M_w = 8.0 \times 10^4$. Пленки толщиной 150 мкм получали прессованием в течение 10 мин

E-mail: evprut@center.chph.ras.ru (Прут Эдуард Вениаминович).

при 190°C и давлении $p = 12$ МПа с последующим охлаждением со скоростью 40 град/мин. Из пленок вырезали образцы для испытаний в форме дисков радиусом 7.5 и 5 мм для исследований при давлении 2 и 5 ГПа соответственно.

Пластическую деформацию образцов осуществляли на наковальнях Бриджмена. Сначала образец сжимали до требуемого давления 2 и 5 ГПа, затем при данном давлении верхнюю наковальню поворачивали относительно неподвижной нижней на угол α , который варьировали от 0° до 720° (4π радиан).

Молекулярно-массовые характеристики ПП определяли на гель-хроматографе "Waters 150C" при 140°C в *o*-дихлорбензоле с использованием колонки μ-Styragel HT. Концентрация раствора полимера составляла 0.04%.

В работе [1] ММ и ММР анализировали как функцию угла сдвига α и расстояния (радиуса r) от центра наковальни (см. рис. 1 в работе [1]). В настоящем исследовании радиус дисков уменьшался от 10 мм для давления 1 ГПа до 5 мм для давления

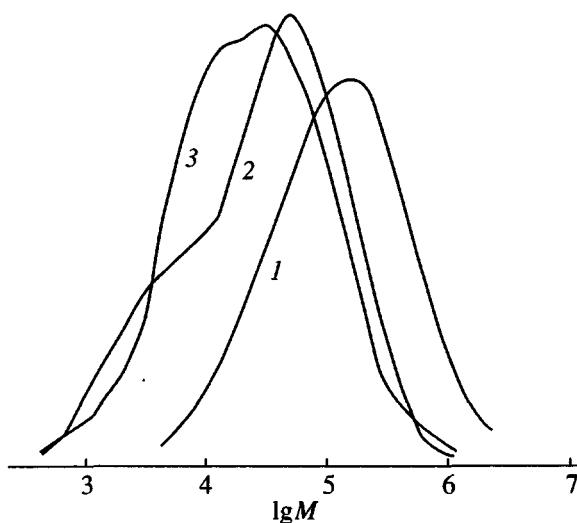


Рис. 1. Кривые ММР исходного ПП (1) и ПП, деформированного в условиях совместного воздействия давления и сдвига на наковальнях Бриджмена при $p = 2$ ГПа и угле поворота верхней наковальни относительно нижней $\alpha = 720^\circ$ (4π) для образцов центральной (0–4.5 мм) (2) и периферийной (4.5–7.5 мм) зон (3).

5 ГПа. В связи с этим число изучаемых зон изменялось от трех до одной для $p = 1$ и 5 ГПа. Так как глубина механодеструкции и характер пластического течения различны в разных зонах образца, для сравнения данных по ММ при проведении процесса при $p = 1$ и 5 ГПа рассчитывали усредненные по всем зонам значения M_i

$$M_i = \frac{\sum_k S_k M_i}{\sum_k S_k}, \quad (1)$$

где $M_{ik} - M_{wk}$, или M_{nk} , а M_i – усредненное значение M_w или M_n по всему образцу. Здесь индекс k характеризует номер зоны. Размер k -зоны обозначен через S_k . Соотношение (1) было проверено экспериментально. Для этого при $p = 1$ и 2 ГПа были измерены ММ характеристики каждой зоны и всего образца. Оказалось, что соотношение (1) выполняется достаточно хорошо.

Таким образом, в настоящей работе приводятся усредненные по всем зонам значения M_w или M_n образцов в отличие от работы [1], в которой рассматривалась связь этих параметров в зависимости от радиуса r образца.

Степень деформации λ определяли по методике [1]. Она связана с углом деформирования α

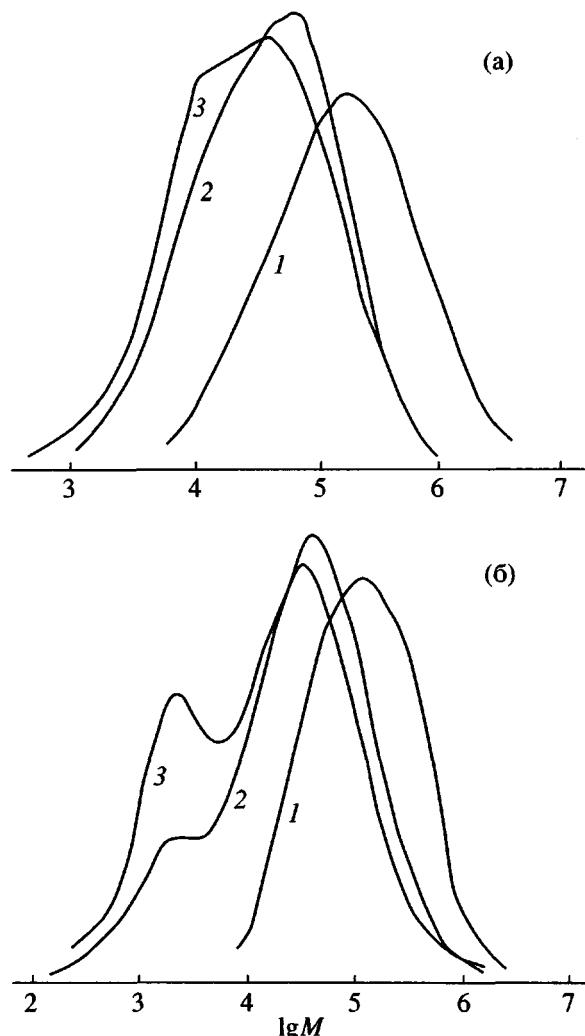


Рис. 2. Кривые ММР исходного ПП (1), деформированного в условиях совместного воздействия давления и сдвига на наковальнях Бриджмена при $p = 2$ (а) и 5 ГПа (б) и угле поворота $\alpha = 360^\circ$ (2π) (2) и 720° (4π) (3). Для $p = 2$ ГПа – образцы периферийной зоны.

следующими соотношениями: $\lambda = 33.3\alpha$, 25α и 16.7α для давления 1, 2 и 5 ГПа соответственно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и 2 представлены кривые молекулярно-массового распределения ПП для различных зон при $p = 2$ ГПа и $\alpha = 720^\circ$ (4π радиан) (рис. 1) и при разных углах деформирования α , $p = 2$ ГПа (рис. 2а) и 5 ГПа (рис. 2б). Видно, что на кривых ММР появляется низкомолекулярное плечо (рис. 1, 2, кривые 2), они расширяются за счет низкомолекулярных фракций и сдвигаются в область низких значений ММ. Аналогичный вид кривых ММР наблюдали и для образцов центральной и

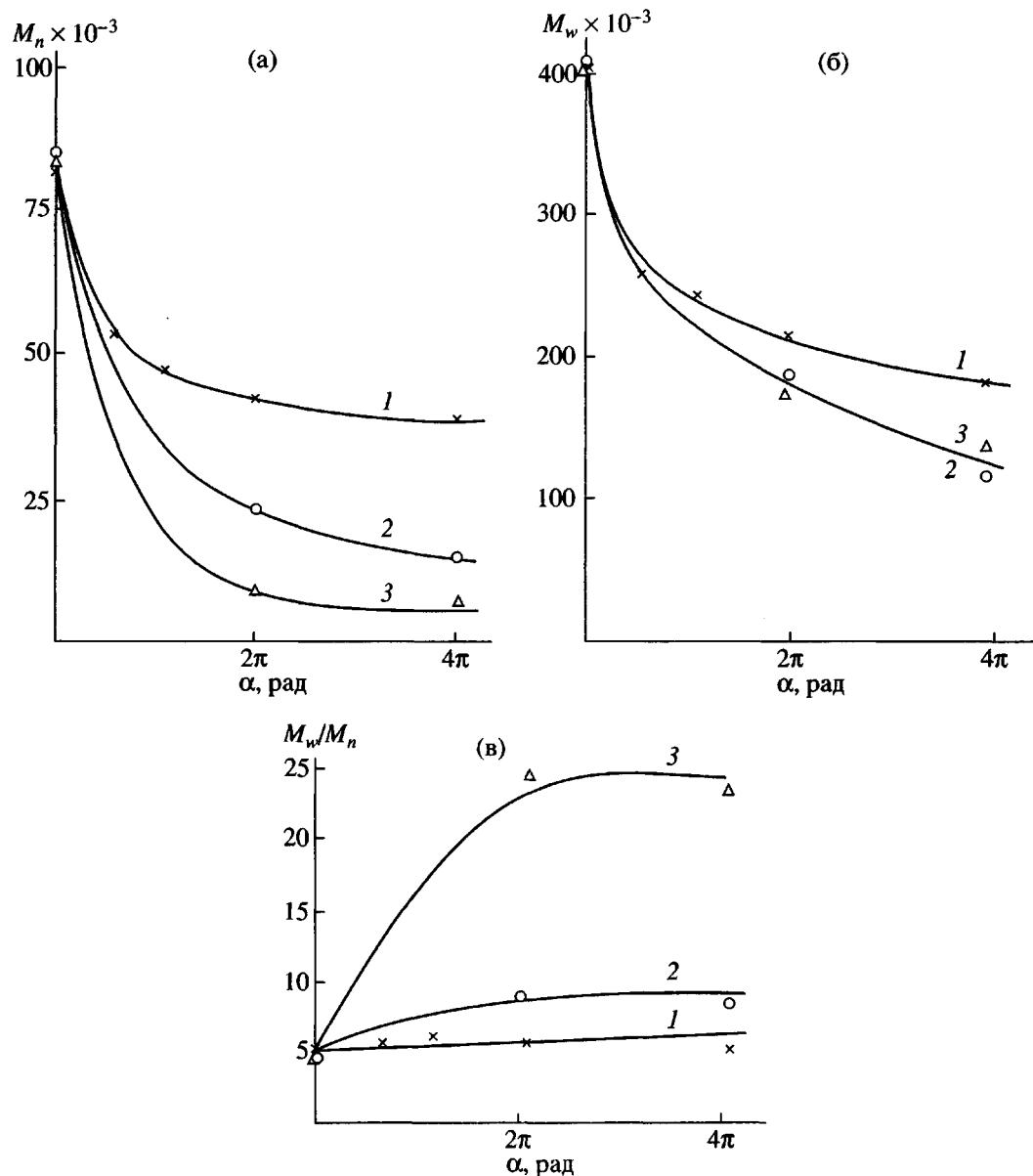


Рис. 3. Зависимости усредненных значений M_n (а), M_w (б) и полидисперсности M_w/M_n (в) от угла сдвига α при $p = 1$ (1), 2 (2) и 5 ГПа (3).

срединной зон при деформировании при $p = 1$ ГПа [1]. При $p = 5$ ГПа и $\alpha = 720^\circ$ (4π радиан) в области низких значений ММ появляется явно выраженный пик (рис. 2б, кривая 3) и ММР приобретает бимодальный характер.

Необходимо при этом отметить отличия приведенных кривых ММР от аналогичных кривых при $p = 1$ ГПа. Так, при $p = 1$ ГПа молекулярная масса образцов центральной зоны падает сильнее, чем ММ образцов периферийной зоны (рис. 3 в работе [1]). При $p = 2$ ГПа наблюдается иная картина: меньшее снижение ММ полимера в центральной зоне по сравнению с периферийной (рис. 1,

кривые 2 и 3). Согласно работе [2], при увеличении давления происходит его перераспределение в образце, расположеннем между наковальнями: давление в центральной части снижается, а на периферии возрастает. Это приводит к тому, что степень деформации вещества в периферийной зоне повышается за счет увеличения напряжения сдвига, прикладываемого к испытуемому образцу. По этой причине следует ожидать, что характер процесса механодеструкции в зонах будет изменяться с увеличением давления.

Такой вывод подтверждается результатами, представленными на рис. 3. Видно, что с ростом

давления снижается M_n , причем степень этого снижения при малых α выше, чем при больших. Однако имеется различие между изменением M_n и M_w , а, следовательно, и M_w/M_n в зависимости от давления. При одном и том же значении α величина M_n уменьшается с повышением давления. Так, при 5 ГПа M_n падает в ~14 раз. Величина M_w вначале падает с ростом давления от 1 до 2 ГПа, а затем при дальнейшем его увеличении остается постоянной. Соответственно величина M_w/M_n возрастает от ~5 до ~24 при $p = 5$ ГПа.

Деформирование на один и тот же угол α при разных давлениях соответствует различной степени деформирования λ из-за разницы в радиусах образцов. Поэтому данные зависимости $M_w(\alpha)$ и $M_n(\alpha)$ (рис. 3а и 3б) были перестроены в координатах M_w и M_n от λ (рис. 4). Однако и в этом случае обнаруженная закономерность изменения ММ при механодеструкции сохраняется: на начальной стадии деформирования снижение ММ происходит довольно резко, затем замедляется пока не будет достигнута предельная ММ. Можно также отметить, что кривые $M_n(\lambda)$ при разном давлении, начиная с малых λ , различаются в большей степени, чем аналогичные зависимости $M_w(\lambda)$.

Существование предельного значения ММ является характерной особенностью процессов механодеструкции. При этом, чем больше напряжение сдвига (а эта величина растет с давлением), тем меньше предельное значение ММ [3].

В то же время наблюдаемый рост полидисперсности M_w/M_n с увеличением степени деформации резко отличается от характера изменения полидисперсности при пластическом течении при давлении 1 ГПа и других процессах механодеструкции, для которых характерно уменьшение полидисперсности по ходу деструкции [4].

В работе [1] было предложено описание кинетики процесса механодеструкции при пластическом течении в условиях высокого давления на основе уравнения первого порядка

$$\ln M_n = \ln M_{n_0} - k_1 \lambda \quad (2)$$

Здесь M_n – среднечисленная ММ при $\lambda = 0$, k_1 – эффективная константа скорости деструкции. Это выражение было предложено для описания кинетики механодеструкции образцов центральной и срединной зон. Оказалось, что уравнение (2) применимо также для количественной обработки изменения на начальной стадии усредненных значений M_n в зависимости от λ при различных p (рис. 5). Оно также описывает изменение M_n на второй

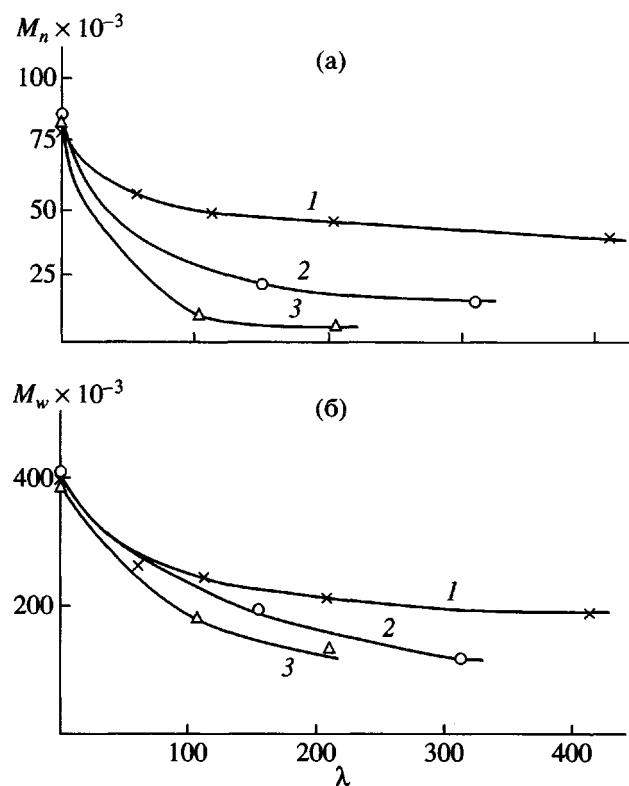


Рис. 4. Зависимости усредненных значений M_n (а) и M_w (б) от степени деформации λ при $p = 1$ (1), 2 (2) и 5 ГПа (3).

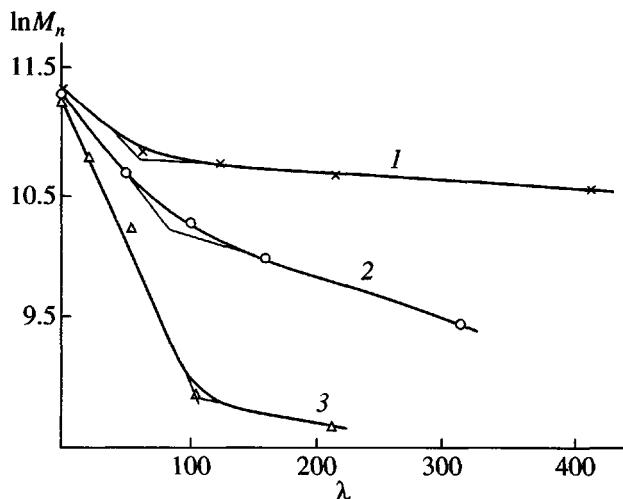


Рис. 5. Зависимости $\ln M_n$ от λ в соответствии с уравнением (2). $p = 1$ (1), 2 (2) и 5 ГПа (3).

стадии деструкции. При этом наклон прямых меньше, чем на первой стадии. Видно, что с ростом p увеличивается значение λ , при котором осуществляется переход от первой стадии ко второй, определяемый как точка пересечения прямых.

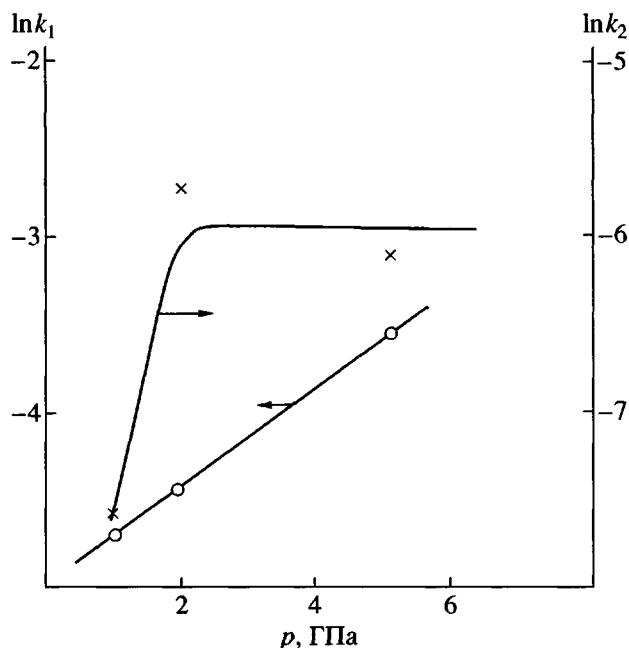


Рис. 6. Зависимость эффективных констант скорости деструкции k_1 и k_2 от давления.

Естественно, данный результат интересно проанализировать, рассматривая зависимость эффективных констант скорости деструкции от давления. Данные константы найдем из уравнения (2), как k_1 или $2 = \Delta \ln M_n / \Delta \lambda$ первой и второй стадий соответственно. На рис. 6 представлены зависимости $\ln k_1(p)$ и $\ln k_2(p)$. Видно, что с повышением p от 1 до 2 ГПа k_2 резко возрастает, а затем практически не изменяется. В то же время величина k_1 линейно растет с давлением.

Исходя из теоретических представлений [5],

$$\frac{d \ln k}{dp} = -\frac{\Delta V^*}{RT}, \quad (3)$$

где ΔV^* – изменение мольного объема реагирующих молекул, R – газовая постоянная (8.2×10^{-2} л атм/моль К), T – абсолютная температура. При $\Delta V^* = \text{const}$, уравнение (3) интегрируется

$$\ln k - \ln k_0 = -\frac{\Delta V^*}{RT}(p - p_0) \quad (4)$$

Здесь k_0, p_0 – константа скорости реакции и давление при нормальных условиях соответственно. Вычисление ΔV^* по формуле (4) дает величину $\Delta V^* = -0.7$ см³/моль. Это означает, что активированный комплекс имеет меньший объем, чем объем реагирующих молекул и, следовательно, с повышением давления скорость реакции должна возрастать. Увеличение константы скорости дес-

трукции с давлением объясняется тем, что в условиях пластического течения параметром, определяющим интенсивность химических реакций, является напряжение сдвига, действующее при деформации материала [6]. С увеличением давления растет напряжение сдвига и, как следствие, интенсивность механодеструкции.

Возвращаясь к закономерностям изменения ММ полимера в изученных условиях проведения процесса, следует отметить, что при $p = 1$ ГПа полидисперсность M_w/M_n практически не зависит от α (рис. 3в, кривая 1), в то время как при $p = 2$ и 5 ГПа M_w/M_n возрастает с увеличением α (рис. 3в, кривые 2, 3), т.е. ММР расширяется. Такой вариант деструкции был проанализирован в работе [7]. Можно предположить, что реакция протекает по закону случая, при этом один осколок стабилен, а другой деполимеризуется частично или до конца. В этом случае полидисперсность будет возрастать по ходу деформации, становясь при 5 ГПа и 720° (4π) бимодальной. Как уже указывалось, распределение давления в деформируемом образце меняется с ростом общего давления. При 5 ГПа, согласно данным работы [2], максимум давления смешен на периферию, в центре наковалин давление становится ниже среднего. Вследствие этого, в периферийной области деструкция протекает значительно интенсивнее, чем в центральной части образца. Очевидно, что ММР образца в целом будет уширяться, а повышенная интенсивность деструкции в периферийной зоне приведет к появлению низкомолекулярного максимума на кривой ММР.

Таким образом, в условиях совместного воздействия высокого давления и деформации сдвига разрыв полимерных цепей происходит уже на начальной стадии деформирования, причем скорость механодеструкции описывается кинетическим уравнением первого порядка. Степень снижения ММ зависит от условий пластического течения на наковальнях Бриджмена. С ростом давления изменяется механизм механодеструкции. При давлении 1 ГПа полидисперсность практически остается постоянной. С ростом давления она увеличивается и кривая ММР становится бимодальной.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Компаниец Л.В., Дубникова И.Л., Ерина Н.А., Купцов С.А., Жаров А.А., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1999. Т. 41. № 3. С. 511.
2. Жаров А.А., Жорин В.А., Казакевич А.Г., Ениколопян Н.С. // Физические исследования при высоких давлениях / Под ред. Майсаара А.И. Таллин:

- Институт физики АН Эстонской ССР, 1977. Ч. 1. С. 170.
3. Казале А., Портер Р.С. Реакции полимеров под действием напряжений. Л.: Химия, 1983.
 4. Барамбайм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. М.: Химия, 1978.
 5. Глесстон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций. М.: Изд-во иностр. лит., 1948.
 6. Леонтьев А.И. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ им. Н.Д. Зелинского РАН, 1993.
 7. Берлин Ал.Ал., Ениколопян Н.С. // Высокомолек. соед. А. 1968. Т. 10. № 7. С. 1475.

Effect of High Pressure on Mechanical Degradation of Isotactic Polypropylene under Plastic Flow

L. V. Kompaniets*, I. L. Dubnikova*, 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—Molecular mass distribution of isotactic polypropylene was studied under shear deformation on the Bridgman anvils at pressures of 2 and 5 GPa. It was established that the values of M_w and M_n averaged over the entire sample decrease as the shear angle increases. The M_n value drops to higher extent with pressure compared to the value of M_w . At 2 and 5 GPa, the M_w values decrease in a similar manner. At 1 GPa, the M_w/M_n ratio is virtually independent of the shear angle, whereas at pressures of 2 and 5 GPa, molecular mass distribution becomes wider and, eventually, the takes a bimodal character. A two-stage process of mechanical degradation of PP was observed under the studied conditions, and the kinetics of each stage can be described by a first-order equation.