

УДК 541.64:539.199

РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПЕРЕХОДЫ В ПОЛИПРОПИЛЕНЕ

Барченев Г. М., Алигулиев Р. М.

По данным релаксационной спектрометрии, у полипропилена наблюдаются в интервале температур $-200 - +175^\circ$ (температура плавления) три группы релаксационных переходов. Группа β -переходов включает три мелкомасштабных релаксационных процесса. Два из них наблюдаются в аморфной фазе в стеклообразном состоянии, третий — в кристаллической фазе. Группа α -переходов включает три сегментальных процесса релаксации, главный из которых — процесс стеклования основной аморфной фазы ($T_c = -91^\circ$). Два других относятся к сегментальной подвижности в межфазных слоях и в аморфных участках линий сферолитов. Группа трех λ -переходов связана с обратимым распадом физических узлов молекулярной сетки. Приведены значения релаксационных констант всех релаксационных переходов и обсуждены причины их мультиплетности.

Релаксационные переходы и соответствующие им дискретные спектры температур перехода T_i и времен релаксации τ_i связаны с дискретностью структуры полимера и тепловым движением различных структурных элементов, входящих в различные подсистемы полимера. Релаксационная спектрометрия [1] позволяет из дискретных спектров найти все характерные для данного полимера релаксационные переходы, определить их природу и типы структурных элементов (кинетических единиц) и их тепловую подвижность. Возможности релаксационной спектрометрии были выяснены ранее на некристаллических полимерах — эластомерах [1] и кристаллических полимерах — полизтиленах [2, 3]. При этом релаксационная спектрометрия — метод, впервые внесший ясность в релаксационные переходы в ПЭ. Запутанность проблемы релаксационных переходов в ПЭ и ПП видна из подробного обзора в работе [4]. В этой статье приведены результаты применения релаксационной спектрометрии к исследованию ПП.

Исследовали изотактический ПП с плотностью $\rho = 0,93 \text{ г}/\text{см}^3$ и степенью кристалличности 55%, молекулярной массой $1,2 \cdot 10^6$. По данным Мандельберна, $T_{\text{пл}}$ изотактического ПП 176° [4]. По нашим данным, из температурной зависимости удельного объема исследуемого ПП при нагревании (рис. 1) следует, что $T_{\text{пл}} = 175^\circ$.

Исследование релаксационных переходов проводили динамическими (частотными) методами для быстрых и квазистатическим (релаксация напряжения) для медленных релаксационных процессов. Динамическими методами (спектры внутреннего трения) определяли температуры переходов T_i , а из изотерм релаксации напряжения гравиометрическим методом [1] определяли времена релаксации τ_i , где $i = 1, 2 \dots n$ (n — число субподсистем в структуре полимера).

Одни из динамических методов — метод вынужденных крутильных колебаний использовали в диапазоне частот $10^{-2} - 10^3 \text{ Гц}$. При каждой заданной частоте измеряли температурную зависимость тангенса угла потерь $\tan \delta$ (рис. 2) в интервале температур: -140° — температура плавления. На рис. 2 приведены спектры внутреннего трения для трех частот. Другой метод — метод резонансных колебаний (на приборе «язычкового» типа) приводит к аналогичному спектру внутреннего трения (рис. 3) для относительно больших частот ($10^2 - 10^3 \text{ Гц}$). К квазистатическим методам относится релаксация напряжения. Из изотерм релаксации напряжения известными методами [1] определяли дискретные релаксационные переходы с временами релаксации, большими 1 с (высокие температуры), а также соответствующие им релаксационные константы B_i и U_i (λ -переходы).

Как видно (рис. 2 и 3), наблюдаются шесть релаксационных переходов в интервале $-150 - +100^\circ$ (β - и α -группы переходов). При низких часто-

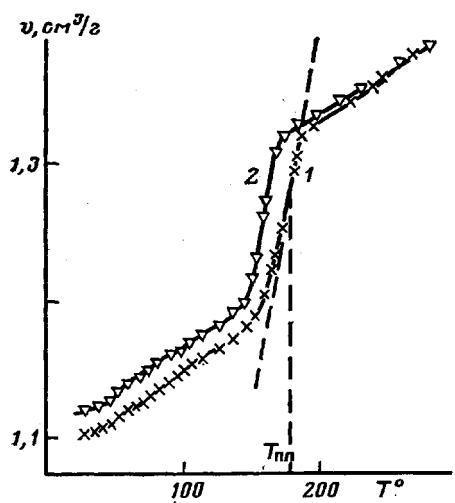


Рис. 1

Рис. 1. Температурные зависимости удельного объема ПП (дилатометрические кривые) при нагревании (1) и охлаждении (2) со скоростью 1 град/мин

Рис. 2. Спектры внутреннего трения ПП для частот 1 (1), 10 (2) и 100 Гц (3), полученные методом вынужденных крутильных колебаний ($\operatorname{tg} \delta$ – тангенс угла механических потерь)

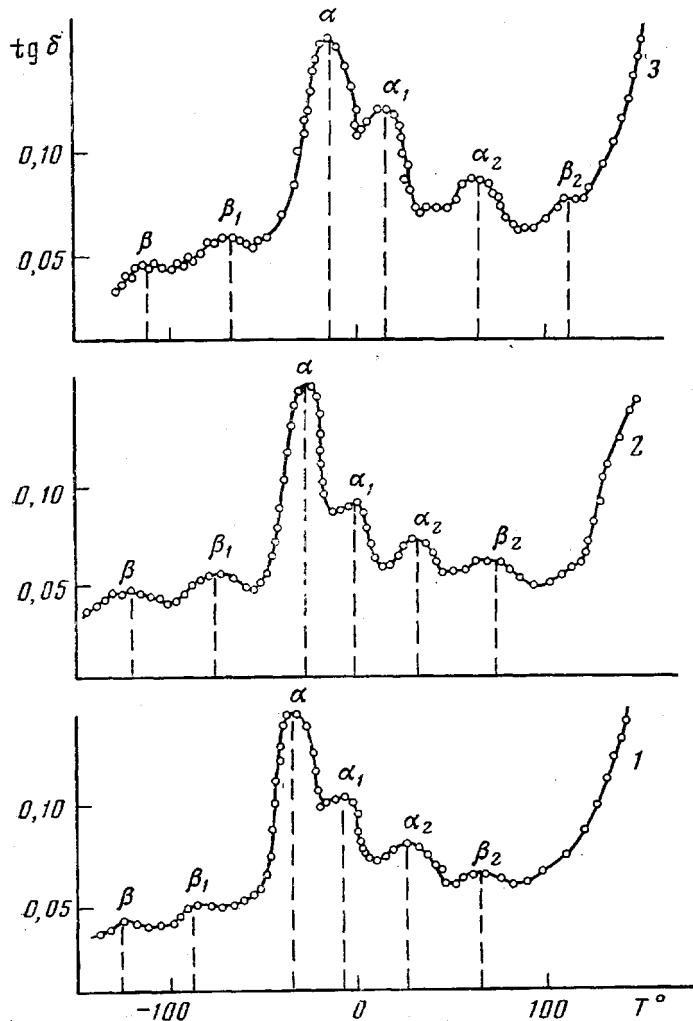


Рис. 2

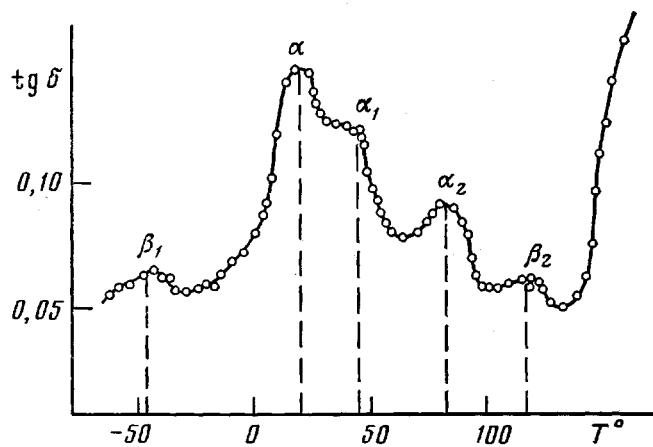


Рис. 3. Спектр внутреннего трения ПП, полученный методом резонансных колебаний. Каждому максимуму соответствуют различные резонансные частоты и температуры переходов T_i : первый максимум (β_1 -переход) соответствует резонансной частоте $9,8 \cdot 10^2$; второй (α -переход) – $8,6 \cdot 10^2$; третий (α_1 -переход) – $6,3 \cdot 10^2$; четвертый (α_2 -переход) – $4,7 \cdot 10^2$; пятый (β_2 -переход) – $3,2 \cdot 10^2$ Гц

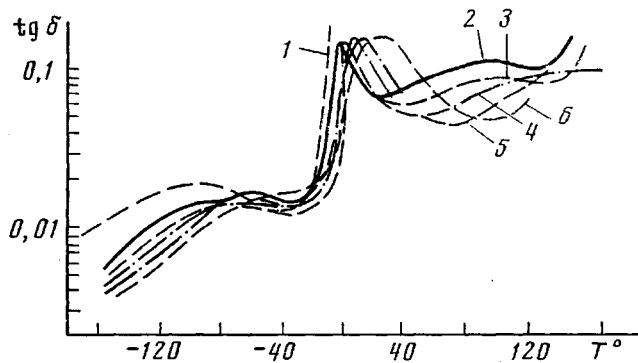


Рис. 4. Спектр внутреннего трения атактического ПП (1 Гц) (1) и образцов изотактического ПП при частотах 0,1 (2), 1 (3), 10 (4), 100 (5) и 1000 Гц (6)

таких и при релаксации напряжения $\sim 100^\circ$ и выше наблюдаются еще три релаксационных перехода (λ -переходы). Для сравнения с имеющимися данными для ПП на рис. 4 приведены результаты Иллерса [5]. Анализ многочисленных данных по релаксационным спектрам [4, 6] приводит к выводу о наличии у ПП трех областей релаксации (рис. 4): низкотемпературной ($-50 \dots -100^\circ$), связанной с мелкомасштабным движением небольших отрезков цепей (β -процесс в напом обозначении); среднетемпературной (вблизи 0°), связанной со стеклованием (α -процесс), и высокотемпературной ($50 \dots 100^\circ$) (сильно размытый переход, природа которого неясна). Наши данные (рис. 2, 3) разрешают тонкие релаксационные переходы (три β -перехода и три α -перехода).

Динамическими методами определяли температуры переходов T_i и соответствующие релаксационные константы U_i и B_i . В этом случае времена релаксации τ_i рассчитывали из релаксационных констант.

Релаксационные константы U_i и B_i для каждого релаксационного процесса определяют температурную зависимость времен релаксации

$$\tau_i = B_i \exp(U_i/kT) \quad (1)$$

Так как температурам переходов соответствует условие

$$\omega \tau_i = 2\pi v \tau_i = C, \quad (2)$$

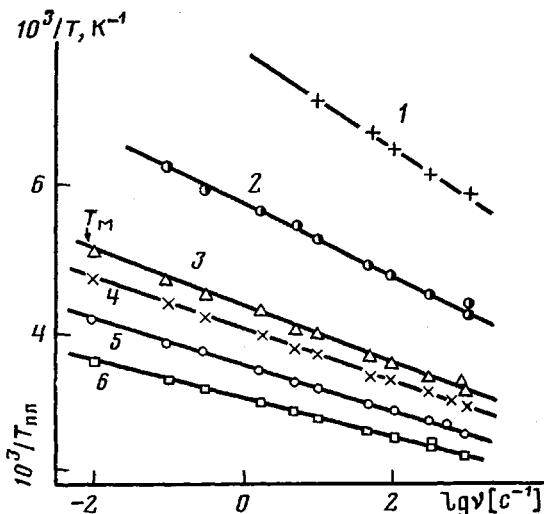


Рис. 5. Зависимости между обратной абсолютной температурой релаксационных переходов ПП β (1), β_1 (2), α (3), α_1 (4), α_2 (5) и β_2 (6) и логарифмом частоты

где C – безразмерная константа, равная для мелкомасштабных движений γ - β -процессов примерно единице ($C=1$), а для сегментальной подвижности и более крупных кинетических единиц [1] константа примерно на порядок больше ($C \approx 10$). С учетом условия (2) из формулы (1) получается следующее уравнение, выражающее зависимость температур переходов от частоты:

$$1/T_i = \frac{2,3k}{U_i} \lg \left(\frac{C_i}{2\pi B_i} \right) - \frac{2,3k}{U_i} \lg v \quad (3)$$

Это уравнение, как видно из рис. 5, во-первых, хорошо выполняется для всех релаксационных переходов, а, во-вторых, для каждого перехода можно найти энергию активации из тангенса угла наклона прямой

$$\operatorname{tg} \alpha = d(1/T_i)/d \lg v = -2,3k/U_i \quad (4)$$

В-третьих, из прямых (рис. 5) можно найти и коэффициенты B_i по значению $1/T_i$ при частоте $v=1$ Гц ($\lg v=0$). Подстановка U_i и B_i в формулу (1) дает дискретный спектр τ_i времен релаксации для процессов релаксации. Температурные зависимости $\lg \tau_i$, полученные динамическими и квазистатическими методами, приведены на сводном рис. 6, а данные для энергий активаций и коэффициентов помещены в таблицу. Как видно из рис. 6, все релаксационные переходы разбиваются на три группы в зависимости от значения констант B_i . Первая группа обозначена нами β -группой и состоит из трех переходов (β , β_1 и β_2).

Согласно данным работ [4–13], ПП, как и другие неориентированные кристаллические полимеры, обычно характеризуется сферолитной структурой, состоящей из лучей с чередующимися кристаллическими и аморфными участками, из основной аморфной части между лучами и из переходных слоев (межфазные слои). Полимерные цепи при кристаллизации складываются, причем цепи в лучах располагаются перпендикулярно направлению лучей. В зависимости от условий кристаллизации структура ПП может видоизменяться. На рис. 7, а представлена схема [4] структуры сферолита. Структурные элементы внутри сферолита могут быть представлены схемой Пакула, Плюта и Кришевского [11, 12] (рис. 7, б). Эта схема приводит к выводу о том, что в кристаллических неориентированных полимерах кристаллическая фаза представлена кристаллическими участками лучей сферолита, аморфная фаза представлена двумя компонентами – внутримежлучевой и межлучевой, неупорядоченная часть полимера представлена межфазным слоем.

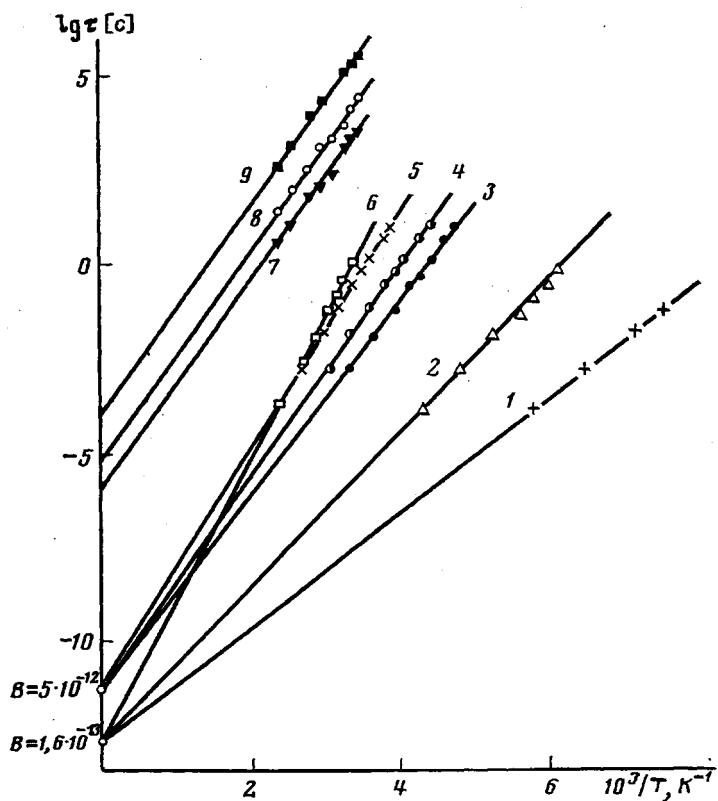


Рис. 6. Температурные зависимости времен релаксации дискретного спектра ПП: 1, 2 и 6 – группа β -переходов (β , β_1 и β_2); 3–5 – группа α -переходов (α , α_1 и α_2); 7–9 – группа λ -переходов (λ_1 , λ_2 и λ_3)

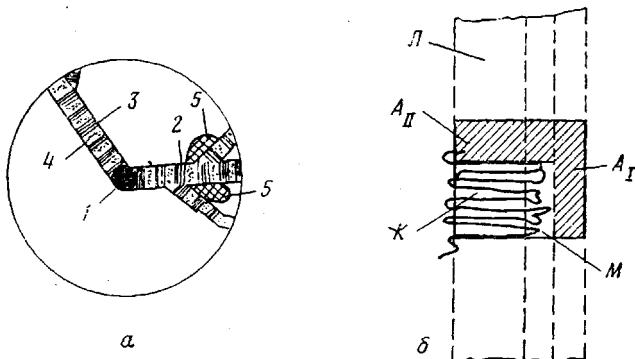


Рис. 7. Основные структурные мотивы кристаллических неориентированных полимеров: а – структура сферолита (1 – зародыши кристаллизации в сферолите, 2 – ветвящиеся лучи сферолита, 3 и 4 – кристаллические и аморфные участки лучей сферолитов, 5 – основная часть аморфной фазы в межлучевых областях); б – элементы структуры сферолита (Л – луч, К – кристаллический и А_{II} – аморфный участки луча, А_I – аморфная межлучевая фаза, М – межфазный слой)

Группа β -переходов. К этой группе относятся прямые β , β_1 и β_2 на рис. 6, которым соответствует одно и то же значение коэффициента $B_i \cong 1,6 \cdot 10^{-13}$ с (постоянная $C \cong 1$). Эти переходы относятся к мелкомасштабным движениям, так как для сегментальных движений $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$ с (α -процесс). Для мелкомасштабных движений коэффициент B_i в формуле (1) имеет смысл периода колебаний θ кинетической единицы около положения равновесия. Для карбоновых полимеров колебание атомов углерода в связи С–С по данным ИК-спектроскопии происходит с частотой $v_0 = 3,2 \cdot 10^{13}$ с⁻¹, что соответствует периоду колебаний $\theta = 3,1 \cdot 10^{-14}$ с.

**Релаксационные переходы по данным релаксационной спектрометрии
в изотактическом ПП с плотностью $\rho=0,930 \text{ г}/\text{см}^3$ и $T_{\text{пл}}=175^\circ$**

Релаксационный переход	Т. перехода, ${}^\circ\text{C}$ ($v=1 \text{ Гц}$)	Время релаксации τ , $\text{s}(20^\circ)$	U_i^{+1} кДж/моль	B_i , с ($\pm 20\%$)	Кинетическая единица	Природа перехода
β	-144	$3 \cdot 10^{-8}$	29	$1,6 \cdot 10^{-13}$	Мелкомасштабные группы, составляющие звено полимерной цепи	Мелкомасштабные движения в неупорядоченной аморфной фазе
β_1	-99	$2 \cdot 10^{-6}$	40	$1,6 \cdot 10^{-13}$	То же	Мелкомасштабные движения в упорядоченной аморфной фазе
β_2	44	1,3	73	$1,6 \cdot 10^{-13}$	»	Мелкомасштабные движения в кристаллической фазе
α	-45	$3 \cdot 10^{-3}$	50	$5 \cdot 10^{-12}$	Сегмент полимерной цепи	Сегментальная подвижность в аморфной фазе
α_1	-28	$1,8 \cdot 10^{-2}$	55	$5 \cdot 10^{-12}$	То же	Сегментальная подвижность в переходных слоях
α_2	6	0,4	62	$5 \cdot 10^{-12}$	»	Сегментальная подвижность в аморфных участках лучей сферолитов
λ_1	192 (расчет)	$3 \cdot 10^3$	55	10^{-6}	Физические узлы структурных микроблоков (упорядоченные микроблочки) надсегментальной структуры аморфной фазы полимера	Молекулярная подвижность (распад) физических узлов молекулярной сетки
λ_2	254 (расчет)	$2,5 \cdot 10^4$	55	$0,9 \cdot 10^{-5}$	То же	То же
λ_3	394 (расчет)	$3 \cdot 10^5$	55	$0,8 \cdot 10^{-4}$	»	»

Из этого следует, что наблюдаемое значение $B_i=1,6 \cdot 10^{-13} \text{ с}$ не относится к колебаниям атомов, а соответствует колебанию более крупных кинетических единиц, имеющих размеры существенно меньшие, чем сегменты. Поэтому можно считать, что β -процессы относятся к движению кинетических единиц, состоящих из группы атомов, например $-\text{CH}_2-$ или $\text{CH}-\text{CH}_3$,

входящих в звено полимерной цепи ПП. Это следует из сравнения значений B_i для β - и α -процессов, учитывая, что B_i тем больше, чем больше объем кинетической единицы. Отношение B_i для α и β процессов равно 31.

Это значит, что объем кинетической единицы β -процесса в ~ 30 раз меньше, чем объем сегмента. Так как сегмент гибкоцепных полимеров включает ~ 30 атомов углерода в основной цепи, то на β -кинетическую единицу приходится один атом углерода в полимерной цепи. Именно с таким мелкомасштабным движением, вероятней всего, связаны β -процессы релаксации, наблюдавшиеся при температурах как выше, так и ниже -100° . Не наблюдавшийся нами еще более низкотемпературный γ -переход

при -250° связывают с вращательным движением боковых метильных групп CH_3 в ПП [4].

Таким образом, у ПП наблюдаются три β -процессы, связанные с тепловой подвижностью одной и той же кинетической единицы. Если обратиться к данным изучения релаксационных процессов в полиэтиленах [2, 3], то можно видеть, что β -процесс для ПЭ высокой и низкой плотности характеризуется одной и той же температурой перехода и энергией активации независимо от различной степени кристалличности этих полимеров. Следовательно, β -переход относится к аморфной части полимера. Практически β -переход у ПП происходит при той же температуре, что у ПЭ, и имеет ту же энергию активации. Переходы β_1 и β_2 имеют существенно большие значения энергии активации (таблица). При этом если у ПП наблюдаются оба эти перехода, то у ПЭ низкой плотности только β_1 -переход, а у ПЭ высокой плотности только β_2 -переход.

Очевидно, что наибольшая молекулярная подвижность мелкомасштабных групп наблюдается в основной аморфной части ПП, и, следовательно, β -переход относится к молекулярной подвижности в основной аморфной части. Переход β_2 в ПЭ высокой плотности относится к подвижности мелкомасштабных групп в кристаллической части и, вероятно, это же можно сказать и в отношении ПП. Менее всего ясно происхождение β_1 -перехода, наблюдавшегося и у ПЭ низкой плотности. Можно предположить, что этот переход относится к мелкомасштабным движениям цепей, входящих в упорядоченные микрообласти аморфной фазы, т. е. в элементы надсегментальной структуры (подробнее см. работы [1, 14, 15]).

Группа α -переходов. Ко второй группе относятся α -, α_1 - и α_2 -переходы (рис. 6), которые характеризуются одним и тем же значением $B_i = -5 \cdot 10^{-12}$ с. Это однозначно указывает на то, что кинетической единицей в этих процессах является сегмент [1].

Рассмотрим α -процесс, который наблюдается всеми исследователями и относится к процессу механического стеклования аморфной части полимера. Этот переход характеризуется самым высоким максимумом (рис. 2 и 3). Энергия активации этого процесса 50 кДж/моль близка к энергии активации α -перехода ПЭ (51,5 кДж/моль). Стандартная температура механического стеклования T_m соответствует времени релаксации $\tau = 10^2$ [16] или, по соотношению (2), частоте $v = 1,6 \cdot 10^{-2}$ Гц ($C = 10$). Из наших данных (рис. 5, прямая 3) следует, что при этой частоте $T_m = -77^\circ$. Стандартная температура структурного стеклования T_c , определенная дилатометрическим методом при скорости нагревания (охлаждения) 3 град/мин, примерно соответствует $\tau = 10^3$ с или $v = 1,6 \cdot 10^{-3}$ Гц. При этой частоте (рис. 5) имеем $T_c = -91^\circ$ (182 К). Согласно правилу Бартецева – Лукьянова [16], можно по T_c определить энергию активации α -процесса по формуле $U = c_0 T_c$, где c_0 – постоянная, равная 0,273 кДж/моль. В результате получаем $U = 50$ кДж/моль, что совпадает с данными таблицы для α -процесса.

Сегментальные процессы α_1 и α_2 наблюдали и у ПЭ [2, 3], причем эти переходы имели то же значение постоянной B_i , что и у α -процесса, но несколько большие значения энергии активации. Та же ситуация наблюдается для ПП (таблица). Было высказано предположение, что у ПЭ α_1 -процесс относится к сегментальной подвижности в межфазных слоях, а α_2 -процесс – к сегментальной подвижности в аморфных участках лучей сферолитов. Это же предположение можно отнести и к ПП.

Группа λ -переходов. Как и в случае ПЭ [2, 3], наблюдаются три λ -процессы (рис. 6) с коэффициентами B_i на много порядков величины большими, чем для сегментальных процессов релаксации. Эти переходы наблюдали в некристаллических полимерах (эластомерах) в высокоэластическом состоянии [1]. Их природа связана с тепловой подвижностью флюктуационных и надсегментальных и надмолекулярных структур в аморфной фазе [1, 14, 15] в виде физических узлов молекулярной сетки (упорядоченных микрообластей – структурных микроблоков с большим временем жизни). Хотя кинетическими единицами, участвующими в образовании и распаде физических узлов являются те же сегменты, на что указывает

энергия активации (в нашем случае 55 кДж/моль), близкая к α -процессу (50 кДж/моль), времена релаксации λ -процессов на 6–8 порядков величины больше, чем время релаксации, характерное для процесса стеклования (таблица). Это связано с большим временем жизни физических узлов, так как процесс их распада — многоступенчатый процесс отрыва сегментов, что сказывается на резком увеличении значения коэффициентов B_i в формуле (1). Из таблицы видно, что для трех λ -переходов коэффициенты B_i различны. Как ранее отмечалось [1], это объясняется существованием физических узлов нескольких сортов. Следует также отметить, что различными методами Бойером и другими исследователями [17–20] в расплавах ПС, ПММА и других полимеров обнаружены переходы, аналогичные λ -процессам релаксации.

Таким образом, из данных релаксационной спектрометрии следует, что в ПП ниже температуры плавления наблюдаются десять релаксационных переходов, если считать и γ -переход, наблюдаемый при -250° . Выше этой температуры, начиная с -144° , наблюдаются девять переходов (таблица), которые можно разбить на три группы (β , α и λ). При этом α_1 -, α_2 - и β_2 -переходы характерны для кристаллических полиолефинов и не наблюдаются в аморфных полимерах.

Каждая группа релаксационных процессов ПП характеризуется одной и той же кинетической единицей (структурным элементом), находящейся в разных структурных условиях. Например, β -переходы относятся к мелкомасштабным движениям малых групп в полимерной цепи, но их подвижность реализуется в разных условиях: в β -переходе в неупорядоченной части аморфной фазы, затем в β_1 -переходе в упорядоченной аморфной части полимера, в β_2 -переходе в кристаллической фазе. Поэтому их времена релаксации существенно отличаются при одинаковом значении константы $B_i = 1,6 \cdot 10^{-13}$ с и разных энергиях активации U_i . В α -группе кинетической единицы является свободный сегмент, определяющий тепловое движение полимерных цепей в неупорядоченной части аморфной фазы. Поэтому все три процесса (α , α_1 и α_2) имеют одно и то же значение константы $B_i = 5 \cdot 10^{-12}$ с, характерное для сегмента как кинетической единицы. Соответствующие прямые на рис. 6 сходятся на оси координат к одной точке при $\lg \tau = \lg B_i = -11,3$. Различные значения энергии активации указывают на то, что наиболее подвижным сегментам в аморфной части полимера отвечает наименьшая энергия активации в α -процессе.

В межфазных слоях подвижность сегмента меньше, а в аморфных участках лучей сферолитов она еще меньше (α_1 - и α_2 -процессы). Соответственно этому энергия активации α_2 -процесса наибольшая. Вся подсистема свободных сегментов расщепляется на три состояния или субсистемы, вызывая мультиплетность α -релаксации. В λ -группе структурными элементами, определяющими релаксационные переходы, являются физические узлы молекулярной сетки. Здесь в отличие от β - и α -переходов значения B_i различны, а энергия активации одинакова для всех трех λ -процессов. Это объясняется сложностью механизма релаксационных процессов. Так, общей кинетической единицей λ -процессов является связанный сегмент, и хотя его подвижность одинакова (поэтому $U_i = \text{const}$), не одинаковы размеры и внутренняя структура (упаковка) физических узлов. По этой причине в этом случае наблюдается мультиплетность λ -процесса релаксации.

Сравним теперь спектры внутреннего трения ПЭ высокой и низкой плотности и спектра ПП (рис. 8). У ПП наблюдаются отчетливо β_1 - и β_2 -переходы, у ПЭ высокой плотности только β_2 -переход, а у ПЭ низкой плотности только β_1 -переход и возможно очень слабо проявляется β_2 -переход. Так как мы связываем β_1 -переход с упорядоченной частью (надсегментальной и надмолекулярной структурой) аморфной фазы, то он отчетливо проявляется у ПЭ низкой плотности потому, что доля аморфной фазы у него велика. У ПЭ с высокой плотностью доля аморфной фазы мала, и точность метода не позволяет разрешить β_1 -процесс. Ситуация с β_2 -процессом обратная, так как доля кристаллической фазы у ПЭ высокой плотности велика, а низкой плотности мала.

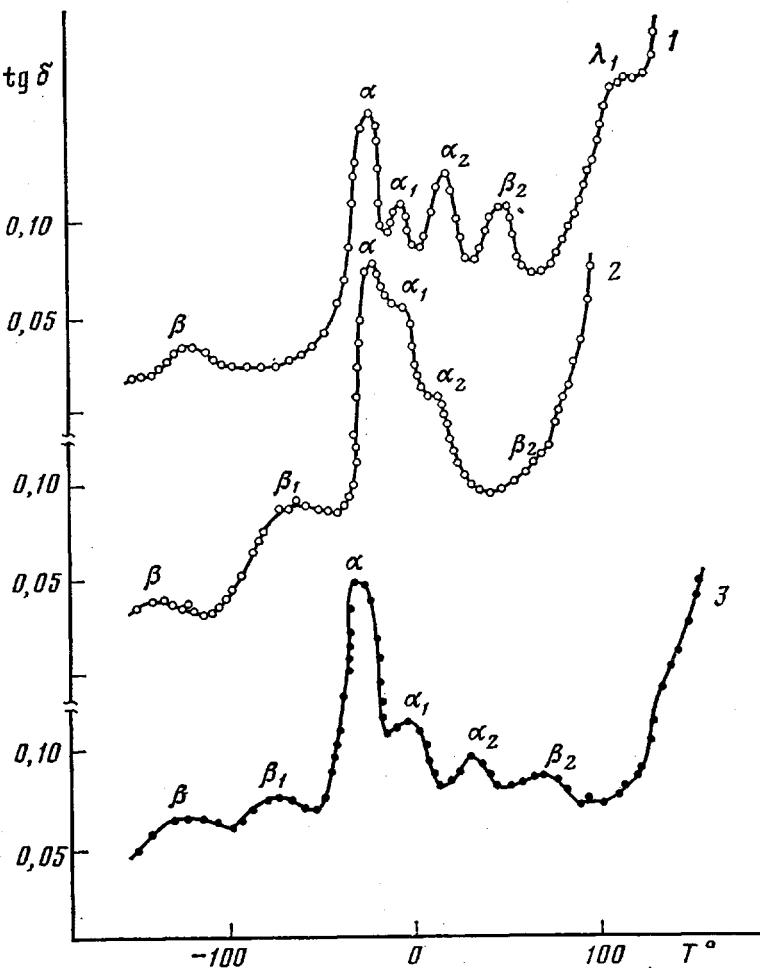


Рис. 8. Спектры внутреннего трения при частоте $v=10$ Гц ПЭ высокой (1) и низкой плотности (2) и ПП (3)

Таким образом, релаксационная спектрометрия является методом, который впервые смог внести ясность в тонкую структуру релаксационных спектров полиолефинов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979.
2. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М., Хитеева Д. М. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 9, с. 2003.
3. Бартенев Г. М., Алигулиев Р. М. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 9, с. 1842.
4. Андрианова Г. П. Физикохимия полиолефинов. М.: Химия, 1974.
5. Illers K. H. Rheol. Acta, 1961, v. 1, № 4, p. 616.
6. Вудворт А., Сойер Дж. В кн.: Проблемы физики и химии твердого состояния органических соединений. М.: Мир, 1968, с. 327.
7. Джейл Ф. Х. Полимерные монокристаллы. Л.: Химия, 1968.
8. Scharples A. Introduction to Polymer Crystallization. L.: Edward Arnold Publ. Ltd., 1966.
9. Баранов В. Г. Дис. на соискание уч. ст. докт. физ.-мат. наук. Л.: ИВС АН СССР, 1973.
10. Попов А. Н. Дис. на соискание уч. ст. канд. физ.-мат. наук. Л.: ФТИ АН СССР, 1982.
11. Pakula T., Kryszewski M., Pluta M. Europ. Polymer J., 1977, v. 13, № 2, p. 141.
12. Pakula T., Pluta M., Kryszewski M. Polymery, 1978, v. 23, № 8—9, p. 286.
13. Ельяшевич Г. К., Френкель С. Я. Энциклопедия полимеров. М.: Сов. энциклопедия, 1977, с. 550.
14. Лебедев В. П. Успехи химии, 1978, т. 47, № 1, с. 127.

15. Аскадский А. А., Кигайгородский А. И., Слонимский Г. Л. Высокомолек. соед. А, 1975, т. 17, № 10, с. 2293.
16. Бартенев Г. М. Структура и механические свойства неорганических стекол. М.: Стройиздат, 1966, гл. 1.
17. Boyer R. F. Rubber Chem. Technol., 1963, v. 36, № 12, p. 1303.
18. Boyer R. F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology. Suppl. № 2. N. Y.: John Wiley and Sons, 1977.
19. Boyer R. F. J. Polymer Sci. C, 1966, v. 14, p. 267.
20. Kato T., Janagihara N. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 7, p. 2139.

Институт физической химии
АН СССР

Поступила в редакцию
15.XI.1982

RELAXATIONAL TRANSITIONS IN POLYPROPYLENE

Bartenev G. M., Aliguliev R. M.

Summary

According to the data of relaxational spectrometry in polypropylene three groups of relaxational transitions are observed in the -200 - $+175^\circ$ (melting point) temperature range. The group of β -transitions includes three small-scale relaxational processes. Two of them are observed in amorphous phase in glassy state, the third - in crystalline phase. The group of α -transitions includes three segmental processes, the main of them is a process of glass transition of the main amorphous phase ($T_g = -91^\circ$). Two other are related with segmental mobility in interphase layers and amorphous parts of spherulites beams. The group of three λ -transitions is related with reversible decay of physical lattice sites of the molecular network. The values of relaxational constants of all transitions are presented and the reasons of their multiplicity are discussed.