

# 连续自成核退火热分级技术在分析聚丙烯缺陷结构的分布中的应用及优化

亢 健, 杨 锋, 陈金耀, 曹 亚, 李惠林, 向 明\*

(四川大学高分子材料工程国家重点实验室, 四川大学高分子研究所, 成都 610065)

**摘要:**连续自成核退火热分级法(SSA)具有制样简单、无需溶剂、测试耗时较短、设备较廉价等优点,在乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物等领域取得了广泛的应用,是表征其分子结构规整性分散情况的有力研究方法,但它在等规聚丙烯(*i*PP)方面的应用较少。本文深入研究了*i*PP的自成核结晶熔融行为,得到了*i*PP自成核行为的温度范围,并在此基础上深入研究了SSA热分级法的各个条件(首个自成核温度 $T_{s1}$ 、在自成核温度( $T_s$ )的停留时间、相邻 $T_s$ 温度间隔 $\Delta T$ 、SSA分级温度范围等)对最终SSA热分级能力、分级时间的影响,建立了SSA热分级的实验条件与分级效率、分级能力之间的联系。结果表明,对于多数*i*PP来说,理想的SSA热分级条件为: $T_{s1} = 167^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 15\text{min}$ ,  $\Delta T = 4^\circ\text{C}$ , 升降温速率 $= 20^\circ\text{C}/\text{min}$ , 热分级温度范围 $167\sim 139^\circ\text{C}$ 。其中,扫描温度范围对分级效率的影响最大。对于具有不同规整度的PP来说,须有针对性选择上述关键参数,才能达到分级效率与分级能力的平衡。

**关键词:**SSA热分级;聚丙烯;立构缺陷分布

## 引言

利用DSC热分析仪对聚合物样品施加特别设计的热分级程序,就可得到与传统分子结构表征方法(如升温淋洗分级法TREF、结晶分级法CRYSTAF)可比较的分级结果,这种技术被称为DSC热分级技术,它具有制样简单、无需溶剂、测试耗时较短、设备较廉价等优点。DSC热分级技术首先在乙烯基聚合物的应用上发展而来,在乙烯基聚合物的结构表征方面已经得到了广泛的应用<sup>[1]</sup>。其中,逐步自成核退火热分级法(Successive self-nucleation and annealing, SSA)热分级法是对聚合物施加一系列自成核和退火热处理,使其按照分子结构规整程度由高到低而充分结晶,依次形成厚度由厚到薄的一系列晶片,最后将分子链规整程度的分布情况反映在最终的熔融曲线上<sup>[1~3]</sup>。SSA热分级的分级效率高,分级能力强,作为快速高效的等规度表征方法具有很大的优越性。目前,SSA热分级法已经被应用于多个领域,主要包括乙烯/ $\alpha$ -烯烃共聚物等规度分布<sup>[3~24]</sup>、乙烯基聚合物降解与老化<sup>[25,26]</sup>、纳米复合材料的结晶行为<sup>[27~29]</sup>、高聚物共混体系相容性<sup>[30,31]</sup>的研究等。

然而,由于*i*PP没有支链,结晶行为也比较复杂,因此SSA热分级在PP上的应用较少,也少有文献报道。另一方面,聚丙烯等规度的高低对其结晶行为的影响很大,为了得到令人满意的分析结果,必须针对*i*PP结构、结晶的特点设计并优化SSA技术,目前仍缺乏这方面的报道。研究SSA热分级技术分析不同等规度聚丙烯的分子结构时的分级能力和关键条件,有利于SSA热分级技术在聚丙烯上得到应用并优化,具有十分重要的理论和实际意义。

在之前的工作中,我们利用SSA热分级法直接分析*i*PP的立体缺陷分布情况,并在一系列具有不同分子结构、不同厂家的*i*PP树脂上进行了成功的应用<sup>[32,33]</sup>。本文专门针对具有不同立体缺陷分布情况的几种*i*PP树脂,进一步研究SSA热分级法各个条件( $T_{s1}$ 温度、 $T_s$ 温度停留时间、相邻 $T_s$ 温度间隔 $\Delta T$ 、SSA分级温度范围等)对SSA热分析结果的影响,在兼顾分级能力和效率的基础上,为进一步优化SSA

收稿:2013-05-23;修回:2013-07-01;

作者简介:向明,男,教授,主要从事聚烯烃专用树脂的结构设计及聚合制备技术,高分子材料加工及改性、新能源新材料的制备、聚合物加工设备设计与定制等研究开发工作;E-mail:xiangming45@hotmail.com.

热分级法在表征 PP 树脂上的应用提供实验和理论基础。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原料

实验用三种 *i*PP 样品 (PP-1, PP-2, PP-3), 其分子结构信息 ( $^{13}\text{C}$  NMR) 见表 1。由表 1 可以看出, 三个样品的平均等规度较为接近, 但从 PP-1 到 PP-3, 高等规度组分的相对含量逐渐降低, 中低等规度组分相对含量逐渐上升, 缺陷的分布逐渐变得更加均匀。

表 1 样品的高温  $^{13}\text{C}$  NMR 测试结果

Table 1 High temperature  $^{13}\text{C}$  NMR results of the *i*PP samples

样品	平均等规度	mr				rr			
		mr	mmrr	mrmr+rmrr	rmmr	rr	rrrr	mrrr	mrrm
PP-1	96.8	2.41	1.78	0.55	0.08	1.62	0.46	0.40	0.76
PP-2	96.6	2.66	1.85	0.63	0.18	1.94	0.59	0.50	0.85
PP-3	96.8	3.19	2.17	0.53	0.31	2.03	0.65	0.48	0.90

注: 表 1 中“m”为“meso”的简写, 代表 *i*PP 分子链上具有相同构象排列的二单元组; “r”为“racemic”的简写, 代表 *i*PP 分子链上具有相反构象排列的二单元组。

### 2.2 自成核结晶、熔融行为研究

连续自成核退火法 (SSA) 包含两个主要步骤: 自成核 (Self-nucleation, 简称 SN) 和退火处理。其中, SN 热处理对于 SSA 热分级的结果具有重要影响<sup>[1,13]</sup>。所采用的热处理程序见图 1 所示。

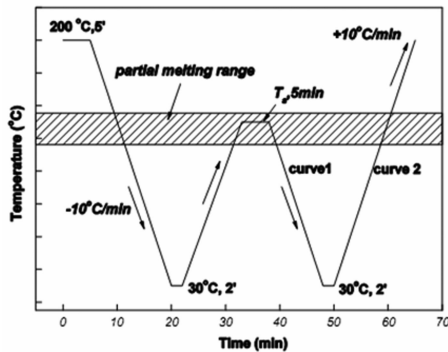


图 1 自成核结晶熔融行为的热处理程序示意图

Figure 1 Thermal protocol for self-nucleation behavior study

### 2.3 SSA 热分级测试

根据自成核结晶熔融行为的测试结果设计 SSA 热分级程序, 并分别改变 SSA 热处理的  $T_{s1}$  温度、台阶个数、台阶温度停留时间、升/降温速率、扫描温度范围等关键参数, 观察 SSA 热处理条件的改变对分级效果的影响。

## 3 结果与讨论

### 3.1 *i*PP 自成核结晶熔融行为

利用图 1 所示的热处理程序, 使用不同的  $T_s$  温度测试 *i*PP 的结晶和熔融行为。以 PP-2 为例, 图 2 是 PP-2 的结晶和熔融曲线。

对图 2 得到的结果进行处理, 得到结晶温度 (纵坐标) 随  $T_s$  的变化图, 见图 3。在图 3 中, 用两条竖线把所测量的  $T_s$  温度区域划分为三部分, 分别是 PP-1 的 3 个 Domain。图 3 中标出了 PP-3 在不同  $T_s$  温度处理后的结晶温度 ( $T_c$ , 方形图标)。如果发生了退火增厚现象, 会出现第二个熔融峰 ( $T_{m2}$ ), 在图中以星

形图标表示。

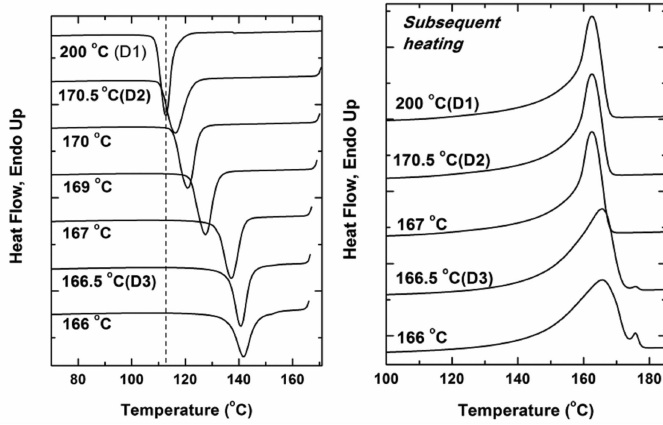


图 2 PP-2 在不同  $T_s$  温度停留 5min 后的降温结晶曲线(左图)和升温熔融曲线(右图)

Figure 2 Cooling curves (Left) and the subsequent heating curves (Right) of PP-2 under different  $T_s$  for 5min

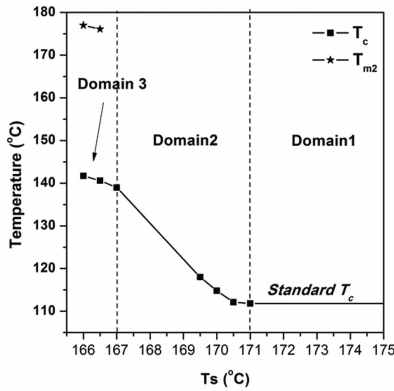


图 3 *iPP* 的自成核行为温度区域(Domain 2)和退火温度区(Domain 3)示意图

Figure 3 Schematic presentation of the self-nucleation domain (Domain 2) and annealing domain (Domain 3) of *iPP* resin

从图 3 中可以清晰地看出,本研究所使用的 PP-1 树脂的 Domain 1 位于 171°C 以上,Domain 2 位于 167~171°C,而 Domain 3 位于 167°C 以下。对于 PP-2 和 PP-3 的测试结果表明,三者的自成核结晶熔融行为类似。根据文献报道<sup>[1]</sup>,对于 PE 基聚合物来说,当 SSA 热处理中的首个  $T_s$  温度为 Domain 2 的最低温度时,所得的 SSA 测试结果最好。然而,从未有人研究此规律是否对 PP 适用。

### 3.2 针对 *iPP* 的 SSA 热分级程序设计及关键参数的确定

根据图 2 和图 3 中 PP 的自成核结晶熔融行为,设计了 *iPP* 的 SSA 热分级的热处理程序,见图 4 所示。图 4 中(1)–(5)为本文所涉及的关键条件。

图 4 中 *iPP* 的 SSA 热分级处理程序包括以下步骤:

(a)将样品在远高于聚合物熔点  $T_m$  的温度(一般高于熔点 25°C 以上)停留 3min 甚至更长时间以消除聚合物的热历史;(b)以一定速率降至低温,该温度足以使聚合物完成结晶。然后,将聚合物在这个低温停留数分钟;(c)将聚合物从低温以一定速率(一般与步骤(b)中降温速率相同)加热至选定的第一个自成核温度( $T_{s1}$ ),并停留一定时间  $t_s$ ;(d)然后将样品从  $T_{s1}$  降至低温,在此过程中,在  $T_{s1}$  熔融的聚合物开始结晶,结晶行为的类型依赖于  $T_{s1}$  温度所处的 Domain 区域。如果位于 Domain 1,聚合物以“标准” $T_c$  结晶;如果位于 Domain 2,样品在随后结晶时,结晶温度就会上升;如果位于 Domain 3,一降温样品就会立刻发生结晶;(e)升温至第二个热处理温度  $T_{s2}$ ,并停留一定的时间。在  $T_{s2}$  进行的热处理会促使聚合物中



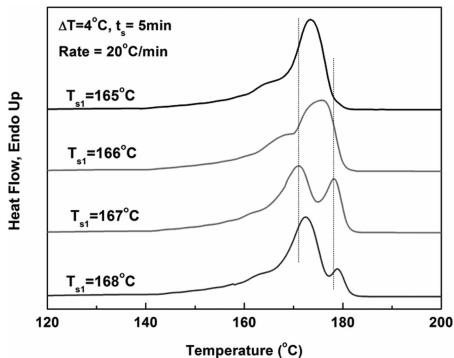


图 5 PP-2 的 SSA 热分级曲线(改变首个热处理温度  $T_{s1}$ )

Figure 5 SSA results of PP-2 with different  $T_{s1}$

表 3 改变停留时间  $t_{s1}$  的 SSA 热处理程序及其所需测试时间

Table 3 Thermal treatment conditions and measurement time of samples varying  $t_{s1}$

$t_{s1}$ /min	Other conditions	Measurement time/min
$t_{s1} = 1$ min	$T_{s1} = 167^\circ\text{C}$ , $\Delta T = 4^\circ\text{C}$	155
$t_{s1} = 15$ min	$T_s$ range = $167 \sim 139^\circ\text{C}$ ,	267
$t_{s1} = 30$ min	Rate of $20^\circ\text{C}/\text{min}$	388

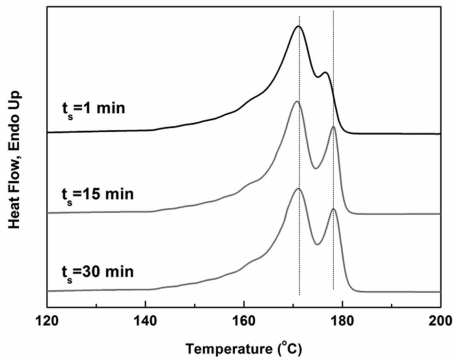


图 6 PP-2 的 SSA 热分级曲线(改变在  $T_s$  温度的停留时间  $t_s$ )

Figure 6 SSA results of PP-2 with different  $t_s$

从图 6 中可以看出,停留时间  $t_s$  对 SSA 分级结果也具有显著的影响。 $t_s = 1\text{min}$  时,SSA 曲线上出现了熔点约  $171^\circ\text{C}$  的一个主熔融峰,而最高温处的熔融峰含量很低,变成了主熔融峰的一个肩峰;当  $t_s = 15\text{min}$  和  $30\text{min}$  时,最高温处的熔融峰含量明显变高,且  $15\text{min}$  和  $30\text{min}$  对 SSA 峰形影响不大。这说明,对于  $i\text{PP}$  来说, $t_s = 1\text{min}$  不足以使  $i\text{PP}$  的高等规度组分形成较厚的晶片,分级效果不好;而  $t_s = 15\text{min}$  时,SSA 热处理促进  $i\text{PP}$  完善结晶的程度较高。从兼顾分级能力、效率的角度考虑, $t_s = 15\text{min}$  是合适的选择。

### 3.5 $\Delta T$ 的影响

相邻  $T_s$  温度之间的间隔  $\Delta T$  是 SSA 热分级的另一个重要参数。合适的  $\Delta T$  对于 SSA 结果的显示度影响很大。在覆盖树脂整个熔程的情况下,如果  $\Delta T$  过小,热处理温度的个数就多,测试时间就长,且分级效果难以预测;如果  $\Delta T$  过大,尽管测试时间缩短,但是,也有可能无法得到良好的分级效果。表 4 列出了相关的实验条件,以及改变  $\Delta T$  对测试时间的影响。图 7 是得到的 PP-2 的 SSA 曲线。

从表 4 中可以看出,随着  $\Delta T$  从  $3^\circ\text{C}$  变成  $6^\circ\text{C}$ ,进行一个完整 SSA 的测试时间从  $330\text{min}$  缩短至  $208\text{min}$ ,说明对于  $i\text{PP}$ , $\Delta T$  的变大有利于测试时间的缩短以及分级效率的提高。从图 7 中可以看出,当  $\Delta T = 3, 5, 6^\circ\text{C}$  时,PP-2 的 SSA 曲线上都只出现了一个明显的熔融峰,分级效果不好。只有  $\Delta T = 4^\circ\text{C}$

时,分级效果才比较好。因此对于本实验中的 *i*PP 来说,最优的  $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$ 。

表 4 改变相邻  $T_s$  温度间隔  $\Delta T$  的 SSA 热处理程序及其所需测试时间

Table 4 Thermal treatment conditions and measurement time of samples varying  $\Delta T$

$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	Other conditions	Measurement time/min
$\Delta T=3^{\circ}\text{C}$	$T_{s1}=167^{\circ}\text{C}$ ,	330
$\Delta T=4^{\circ}\text{C}$	$T_s$ range=167~139 $^{\circ}\text{C}$ ,	267
$\Delta T=5^{\circ}\text{C}$	hold time $t_s=15\text{min}$ ,	234
$\Delta T=6^{\circ}\text{C}$	Rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	208

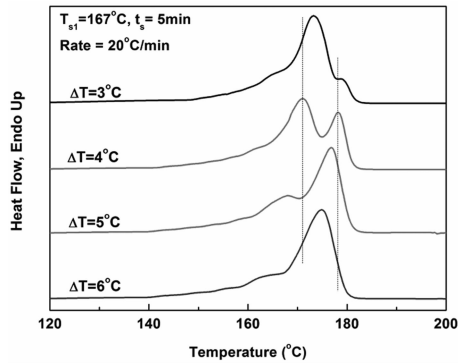


图 7 PP-2 的 SSA 热分级曲线(改变相邻  $T_s$  之间的温度间隔  $\Delta T$ )

Figure 7 SSA results of PP-2 with different  $\Delta T$

### 3.6 扫描温度范围的选择

表 5 列出了改变分级的温度范围对测试时间的影响,以及相关的实验条件。图 9 是得到的 PP-2 的 SSA 曲线。

表 5 改变分级温度范围的 SSA 热处理程序及其所需测试时间

Table 5 Thermal treatment conditions and measurement time of samples varying  $T_s$  Range

$T_s$ Range/ $^{\circ}\text{C}$	Other conditions	Measurement time/min
$T_s=167\sim 139$		267
$T_s=167\sim 143$		238
$T_s=167\sim 147$	$T_{s1}=167^{\circ}\text{C}$ , $\Delta T=4^{\circ}\text{C}$	210
$T_s=167\sim 151$	hold time $t_s=15\text{min}$ ,	185
$T_s=167\sim 155$	Rate of $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$	154
$T_s=167\sim 159$		124
$T_s=167\sim 163$		95

从表 5 中可以看出,相比其它实验条件,缩短 SSA 热分级的分级温度范围对测试时间的影响最大。当分级温度范围的下限温度从  $139^{\circ}\text{C}$  提高到  $159^{\circ}\text{C}$  时,SSA 所需的测试时间从 267min 减少至 124min,缩短了一半。因此,如果可以保证分级能力,这种做法将显著提升 SSA 热分级的分级效率。

从图 8 中可以看出,随着分级温度范围的下限温度从  $139^{\circ}\text{C}$  提升到  $159^{\circ}\text{C}$  时,热处理温度  $T_s$  的个数逐渐从 8 个减少为 3 个。与此同时,SSA 曲线上都出现了两个主要的熔融峰,它们各自的熔点以及彼此的分离程度基本相同。这说明,对于 PP-2 来说,分级温度范围为  $167\sim 159^{\circ}\text{C}$  足以保证 SSA 热分级法具有较好的分级能力。然而,当下限温度提升至  $163^{\circ}\text{C}$  时,所得到的 SSA 曲线上峰形完全发生了变化,分级能力较差。因此,对于 PP-2 来说,当分级温度范围为  $167\sim 159^{\circ}\text{C}$  时,分级能力较好,且分级效率最高。

从以上的分级条件研究可以看出,改变 *i*PP 的 SSA 热分级条件,对于分级结果的影响主要体现

在树脂的高等规度组分形成的厚晶片的相对含量上。如果实验条件的分级能力不够,将无法促使树脂的高等规度组分充分结晶,形成的高等规度组分含量、熔点都受影响。为了进一步验证上述的分级温度范围对于高等规度组分含量较少、以及较多的 *i*PP 树脂是否同样适用,分辨选择立体缺陷分布更加不均、更加均匀的 PP-1 和 PP-3,进行不同温度范围的 SSA 热分级测试。得到的 SSA 曲线见图 9。

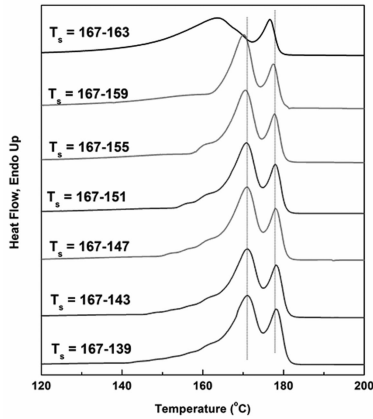


图 8 PP-2 的 SSA 热分级曲线(改变分级温度范围)

Figure 8 SSA results of PP-2 with different fractionation temperature region

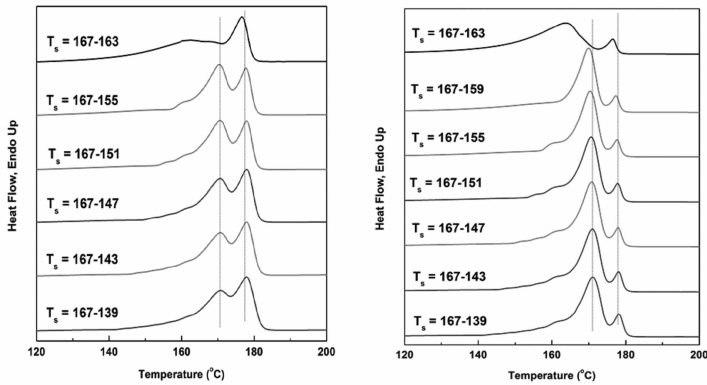


图 9 PP-1(左图)和 PP-3(右图)的 SSA 热分级曲线(改变分级温度范围)

Figure 9 SSA results of PP-1 (Left) and PP-3 (Right) with different fractionation temperature region

从图 9(左图)中可以看出,对于 PP-3 来说,由于树脂的高等规度组分含量较少,当 SSA 热分级的下限温度从 139℃变为 159℃时,最终 SSA 曲线的两个主要熔融峰的含量、熔点几乎没有变化,说明对于高等规度组分含量较少的 *i*PP,当分级温度范围为 167~159℃时,分级能力较好,且分级效率最高。

然而,从图 9(右图)中可以看出,对于高等规度组分含量较多的 PP-1 来说,当 SSA 热分级的下限温度从 139℃变为 159℃时,PP-1 的 SSA 曲线上最高温熔融峰的含量逐渐下降,而次高温熔融峰的含量逐渐上升。这说明,当 *i*PP 含有的高等规度组分含量较高时,一旦减小 SSA 分级温度范围,分级能力就明显降低。因此,为了兼顾 SSA 的分级能力,167~159℃的分级温度范围是必需的。

从以上的研究可知,对于高等规度组分含量较少的 *i*PP 来说,减小 SSA 热分级的分级温度范围至 167~159℃足以提供足够的分级能力,并提升 SSA 热分级的分级效率;然而,对于高等规度组分含量较多的 *i*PP 来说,减小 SSA 热分级的分级温度范围将削弱分级能力,使 *i*PP 的高等规度组分难以形成较厚的晶片,影响了分级效果。

在针对不同结构的 *i*PP 进行 SSA 热分析时,可以视情况的不同,有针对性调整分级的温度范围,同

时兼顾 SSA 热分级法的分级能力和分级效率。

## 4 结 论

本文研究了 SSA 热分级技术对聚丙烯缺陷分布的敏感性,所得到的结论如下:

(1)对于 *i*PP 来说,最佳的首个热处理温度  $T_{s1}$  应选择为 Domain 2 的最低温度;

(2)对于 *i*PP 来说,SSA 热分级法分级效果的关键在于是否能充分促进树脂的高等规度组分结晶而形成厚晶片。而台阶个数、台阶温度停留时间、升降温速率、SSA 分级温度范围等实验条件对于最终 SSA 结果的影响,大部分都集中在是否能充分促进高等规度组分按照其结晶能力结晶成较厚的晶片;设计 SSA 热处理程序要在保证分级能力的前提下,尽量通过改变以上实验条件来提高分级效率,而通过缩小 SSA 分级温度范围的方法可以显著提高分级效率;

(3)由于不同的 *i*PP 树脂的分子结构规整性差异较大,因此,在研究不同分子结构的 *i*PP 树脂时,可以通过改变 SSA 分级温度范围,在保证分级效果的前提下,提高 SSA 热分级效率。具体地说,如果 *i*PP 树脂的高等规度组分含量较高,那么,需要较大的分级温度范围,保证高等规度组分的充分结晶;如果 *i*PP 树脂的高等规度组分含量适中或较低,就可以提高 SSA 热分级的下限温度,简化分级过程,提高分级效率;

(4)对于本研究中的 *i*PP 树脂,通过研究得到以下最优 SSA 热分级条件:首个热处理温度  $T_{s1} = 167^\circ\text{C}$ ,相邻  $T_s$  温度间隔  $\Delta T = 4^\circ\text{C}$ ,热分级温度范围为  $167 \sim 139^\circ\text{C}$ ,停留时间  $t_s = 15\text{min}$ ,升降温速率为  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

## 参 考 文 献:

- [1] Muller A, Arnal M. Prog Polym Sci, 2005, 30: 559~603.
- [2] Muller J, Hernandez Z, Arnal M, Sanchez J J. Polym Bull, 1997, 39: 465~472.
- [3] Cser F, Hopewell J, Shanks R. J Therm Anal, 1998, 54: 707~719.
- [4] Pietikainen P, Starck P, Seppala J. J Polym Sci, Part A: Polym Chem, 1999, 37: 2379~2389.
- [5] Starck P, Lehmus P, Sepala J. Polym Eng Sci, 1999, 39: 1444~1455.
- [6] Gueugnaut D, Rousselot D. J Appl Polym Sci, 1999, 73: 2103~2112.
- [7] Marquez L, Rivero I, Muller A. Macromol Chem Phys, 1999, 200: 330~337.
- [8] Arnal M, Sanchez J, Muller A. ANTEC Proc, 1999, 57: 2329~2333.
- [9] Lodefier P, Jonas A, Legras R. Macromolecules 1999, 32: 7135~7139.
- [10] Zhang M, Lynch D, Wanke S. J Appl Polym Sci, 2000, 75: 960~967.
- [11] Shanks R, Amarasinghe G. Polymer, 2000, 41: 4579~4587.
- [12] Sierra J, Ospina S, Montoya N. ANTEC Proc, 2000, 58: 2485~2489.
- [13] Arnal M, Balsamo V, Ronca G, Sanchez A, Muller A, Canizales E, Urbina de Navarro, C. J Therm Anal Calorim, 2000, 59: 451~470.
- [14] Drummond K, Hopewell J, Shanks R. J Appl Polym Sci, 2000, 78: 1009~1016.
- [15] Kravchenko R, Sauer B, McLean R, Keating M, Cotts P, Kim Y. Macromolecules, 2000, 33: 11~13.
- [16] Vandermiers C, Moulin J, Damman P, Dosiere M. Polymer, 2000, 41: 2915~2923.
- [17] Starck P, Lofgren B. J Mater Sci, 2000, 35: 4439~4447.
- [18] Cser F, Hopewell J, Tajne K, Shanks R. J Therm Anal Calorim, 2000, 61: 687.
- [19] Liu W, Kim S, Lopez J, Hsiao B, Keating M, Lee I, et al. J Therm Anal Calorim, 2000, 59: 245~255.
- [20] Shanks R, Amarasinghe G. J Therm Anal Calorim, 2000, 59: 471~482.
- [21] Zhang M, Lynch D, Wanke S. Polymer, 2001, 42: 3067~3075.
- [22] Chen F, Shanks R, Amarasinghe G. Polymer, 2001, 42: 4579~4587.
- [23] Karam A, Jimeno M, Lezama J, Catari E, Figueroa A, Rojas de Gascue B. J Mol Catal Chem, 2001, 176: 65~72.
- [24] Lustiger A, Soares JB, Pi Shan CL. ANTEC Proc, 2001, 59: 1835~1839.
- [25] Tanem BS, Stori A. Polymer, 2001, 42: 5389~5399.
- [26] Arnal M, Sanchez J, Muller A. Polymer, 2001, 42: 6877~6890.
- [27] Sabino M, Feijoo J, Muller A. Polym Degrad Stab, 2001, 73: 541~547.

- [28] Paolini Y, Ronca G, Feijoo J, Da Silva E, Ramirez J, Muller A. *Macromol Chem Phys*, 2001, 202: 1539~1547.
- [29] Jokela K, Vaananen A, Torkeli M, Starck P, Serimaa R, Seppala J. *J Polym Sci, Part B: Polym Phys*, 2001, B39: 1860~1875.
- [30] Czaja K, Sacher B, Bialek M. *J Therm Anal Calorim*, 2002, 67: 547~554.
- [31] Starck P, Lofgren B. *Eur Polym J*, 2002, 38: 97~107.
- [32] Kang J, Yang F, Wu T, Li HL, Cao Y, Xiang M. *Eur Polym J*, 2012, 48: 425~434.
- [33] Kang J, Yang F, Wu T, Li HL, Liu DM, Cao Y, Xiang M. *J Appl Polym Sci*, 2012, 125: 3076~3083.

## Application and Optimization of Successive Self-nucleation and Annealing Fractionation on the Analysis of *i*PP Tacticity

KANG Jian, YANG Feng, CHEN Jin-yao, CAO Ya, LI Hui-lin, XIANG Ming\*  
(*State Key Laboratory of Polymer Materials Engineering, Polymer Research Institute of Sichuan University, Chengdu 610065, China*)

**Abstract:** Owing to the advantages such as easy-sampling, free of solvent, high efficiency and relative low cost of the required instruments, Successive Self-nucleation and Annealing (SSA) fractionation has been widely applied in the analysis of ethylene/ $\alpha$ -olefin copolymers. However, it has rarely been successfully applied in the analysis of PP. In this study, the self-nucleation behavior of PP had been studied. Based on the results, obtained, a SSA thermal protocol for *i*PP was designed, and the influence of important parameters (the first thermal treatment temperature  $T_{s1}$ ; holding time  $t_s$ ; temperature gap between adjacent  $T_s$ ,  $\Delta T$ ; fractionation temperature region) on the fractionation results and efficiency, were thoroughly studied. The results showed that, for *i*PP samples, the optimal thermal parameters are  $T_{s1} = 167^\circ\text{C}$ ,  $t_s = 15\text{min}$ ,  $\Delta T = 4^\circ\text{C}$ , cooling/heating rate =  $20^\circ\text{C}/\text{min}$ , fractionation temperature region =  $167 - 139^\circ\text{C}$ . The variation of fractionation temperature region plays a most important role in determining the efficiency of SSA. For *i*PP with different tacticity, one must flexibly modify the parameters above, to achieve a balance between efficiency and fractionation results.

**Key words:** SSA; Polypropylene; Stereo-defect distribution