

长链支化聚丙烯和线性聚丙烯熔体结晶动力学的对比研究

曾伟 刘继纯 周俊峰 董金勇 闫寿科*

(中国科学院化学研究所, 北京分子科学国家实验室, 高分子材料科学联合实验室, 北京 100080; 中国科学院化学研究所, 高分子物理与化学国家重点实验室, 中国科学院工程塑料重点实验室, 北京 100080; 河南科技大学化学工程和制药学院, 高分子科学与纳米技术重点实验室, 洛阳 471003. * 联系人, E-mail: skyan@iccas.ac.cn)

摘要 通过光学显微镜(OM)和差示扫描量热仪(DSC)对长链支化聚丙烯(LCBPP)和线性等规聚丙烯(Linear-iPP)的等温及非等温结晶动力学作了详细的研究. OM 结果显示: 在等温结晶过程中, 由于LCBPP中长支链的存在阻碍了链段的扩散, 导致其晶体生长速度比Linear-iPP的慢. 然而, DSC结果显示: 在等温结晶过程中, LCBPP的结晶总速度比Linear-iPP的要快得多. 这是因为对于两种PP来说, 等温结晶过程都是一个成核控制的过程, LCBPP较快的成核速度导致了它的结晶总速度较快. Avrami分析指出, LCBPP和Linear-iPP具有相近的成核和生长机制. 而在非等温结晶过程中, 随着降温速度的加快, 两种PP的结晶速度均加快, 但是在任何一个对应的降温速度, Linear-iPP的结晶速度都要快于LCBPP. 这意味着对两种PP来说, 非等温结晶过程是一个生长控制的过程, LCBPP较慢的链段扩散速度导致了其较慢的结晶总速度.

关键词 长链支化聚丙烯 线性聚丙烯 结晶动力学

用齐格勒-纳塔或茂金属催化剂合成的传统等规聚丙烯通常为线性结构, 这种线性等规聚丙烯(iPP)具有很多优异的性能, 如高拉伸强度, 高硬度, 抗化学性以及热稳定性等^[1]. 但是, 由于其相对较低的熔体强度, 线性iPP不适合进行吹塑成型、热塑和泡沫成型等^[1]. 因此, 人们在过去的几十年中一直致力于提高它的熔体强度. 在众多方法中, 最为常见的是将iPP与其他聚烯烃混合或将丙烯与其他烯烃共聚. 最新的研究发现在线性聚合物中引入长支链可以有效地提高其熔体强度. 因此, 通过在线性iPP的主链上接上长侧链, 人们合成了具有较高熔体强度的长链支化聚丙烯(LCBPP)^[2~5]. 同时, 人们对表征LCBPP这种新型聚丙烯的兴趣也越来越浓. 比如, 分子量测定^[5,6]、化学结构表征^[5,7]、晶体结构测定^[6,8]、热分析^[7]和流变性能研究等^[9~13].

众所周知, 聚合物的分子结构对其晶体结构和结晶动力学都有着重要的影响. 前期的研究显示, LCBPP的晶体形态结构强烈地依赖于结晶条件^[8]. 在快速降温过程中或较低的温度等温结晶时, LCBPP倾向于生成edge-on片晶, 且存在传统的Linear-iPP

所特有的大角度片晶支化现象; 随着结晶温度的提高, 呈现edge-on和flat-on片晶共存的现象, 且flat-on片晶的含量越来越多. 在较高的温度等温结晶时, 如145℃, LCBPP分子链轴垂直于膜平面的flat-on片晶是唯一可以观察到的晶体形态. 不管怎么样, LCBPP的晶体结构与线性iPP始终一致. 而且, 流变学研究发现长支链的引入大大提高了聚合物的黏弹性^[12], 在剪切和拉伸条件下, LCBPP分别表现出了相当长的松弛模型和优异的黏性增长. 研究化学结构和流变性能的差异对聚合物结晶动力学的影响无疑有着重要的意义. 本工作对比研究了LCBPP和线性iPP的等温及非等温结晶动力学, 探讨了长支链对结晶动力学的影响.

1 实验

实验采用的长链支化聚丙烯(LCBPP)和线性等规聚丙烯(Linear-iPP)由中国科学院化学研究所工程塑料实验室董金勇研究组提供, 其特性数据列于表1.

差示扫描量热仪(DSC)测试在TA 2910 调制 DSC 上进行, N₂ 氛围, 升降温速率 10℃/min. 样品测试前

2007-04-30 收稿, 2007-08-15 接受

国家杰出青年科学基金(批准号: 50521302)和国家自然科学基金(批准号: 20574079 和 20423003)资助项目

1) Platz C. Presented at the International Conference on Polyolefins, Houston, TX, USA, 2001

表 1 LCBPP 和 linear-iPP 的特性数据

	分子量(M_w)	熔融指数(MFI)	平衡熔点(T_m^0)/
LCBPP	3.96×10^5	2.1 g/10 min	172.2
Linear-iPP	3.41×10^5	7.0 g/10 min	172.7

用铜和锌以标准程序在 10 /min 速率下校准仪器的温度及热量. 用于等温和非等温结晶的样品都先在 200 熔融 5 min 以除去其热历史, 然后降温到指定温度作等温结晶或者直接以不同速度降温到室温. 为防止由于样品质量不一而引起的不平衡导热, 从而导致熔融峰变宽或发生位移, 铝坩锅内样品量恒定在 (9.0 ± 1.0) mg. 而且, 为了消除氧化或降解的影响, 每个样品都只用一次.

光学显微镜观察在配有 Linkam LTS 350 热台的 Olympus BH-2 偏光显微镜(POM)上进行. 将样品升温至 200 左右, 然后在两块载玻片之间压膜制得适合于光学显微镜观察的样品. 最后将样品先升温至 200 熔融 5 min, 然后直接降温到指定温度作等温结晶.

2 结果与讨论

2.1 等温结晶动力学

首先, 用 DSC 和 POM 研究了 LCBPP 和 Linear-iPP 在 125~135 之间的等温结晶动力学. 图 1 和图 2 分别给出了 Linear-iPP 和 LCBPP 在 125 等温结晶时

的球晶生长过程. 由图可见, LCBPP 和 Linear-iPP 有着相似的球晶生长方式, 即从中心部分(晶核)开始, 径向向外生长. 将两种 PP 在不同等温结晶温度下的球晶半径对相应的时间作图得到图 3. 良好的线性关系说明这是一个受成核控制的晶体生长过程. 由此, 可以得到不同等温结晶温度下两种球晶的径向生长速度对温度的依赖关系, 如图 4 所示. 从图 4 可知, 在每一个对应结晶温度, LCBPP 球晶的径向生长速度明显慢于 Linear-iPP, 通常认为分子链结构的差别会对高聚物结晶速度产生很大的影响. 从本质上说, 不同高聚物结晶速度的差别是因为分子链扩散进入晶相所需活化能随分子结构的不同而不同所致. LCBPP 由于含有很长的支链, 导致分子链截面变大, 分子链变硬, 从而大大阻碍了链段的运动, 降低了链段在结晶时的扩散、迁移和规整排列的速度. 因此, LCBPP 的结晶速度比 Linear-iPP 的结晶速度慢.

对于聚合物结晶动力学研究而言, 由于 DSC 可以简单且准确地进行热量测定而被广泛应用. 一般情况下, Avrami 方程最常用来进行动力学分析^[14,15].

$$[1 - X(t)] = \exp[-Zt^n], \quad (1)$$

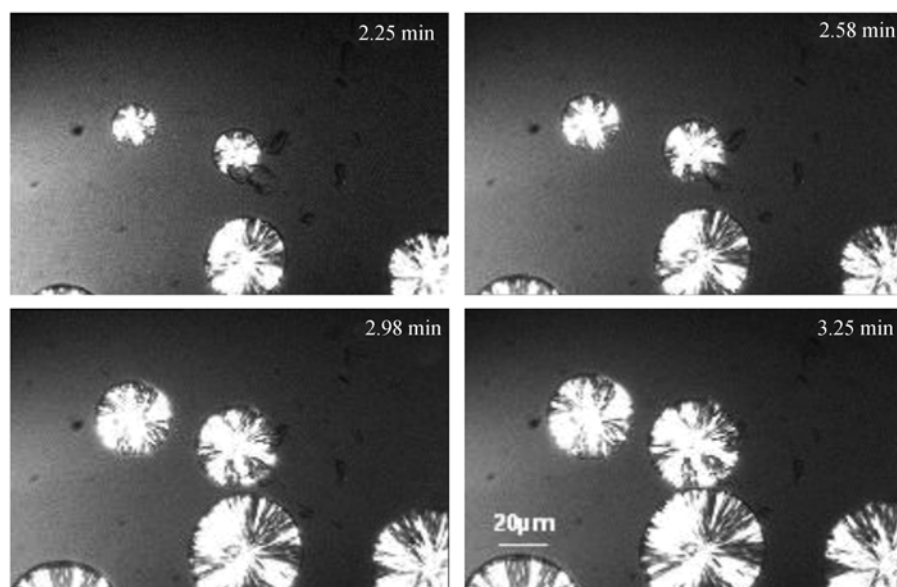


图 1 Linear-iPP 样品在 125 等温结晶不同时间生成的球晶的偏光显微镜照片

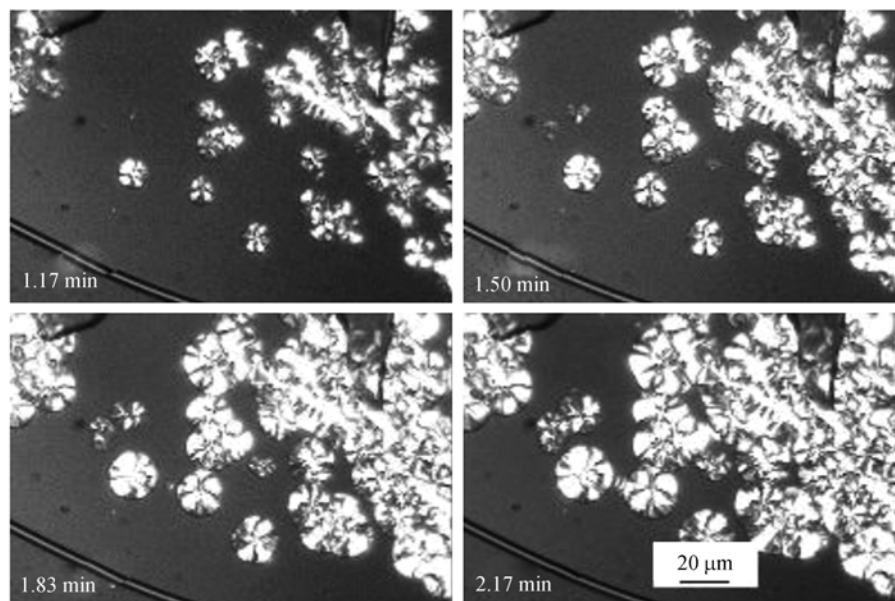


图2 LCBPP 样品在 125 °C 等温结晶不同时间生成的球晶的偏光显微镜照片

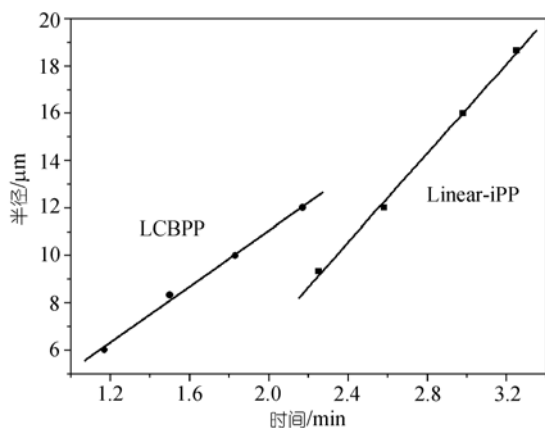


图3 LCBPP 和 Linear-iPP 样品在 125 °C 等温结晶生成球晶的半径与结晶时间的关系

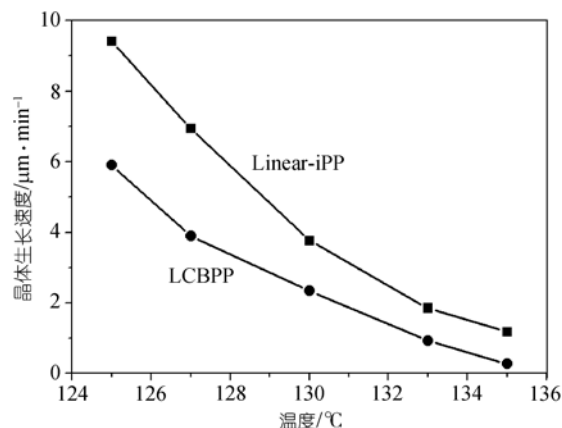


图4 LCBPP 和 Linear-iPP 样品的晶体生长速度与结晶温度的关系图

式中, $X(t)$ 为 t 时刻的结晶度, 可以由下式得到

$$X(t) = \frac{Q_t}{Q_\infty} = \frac{\int_0^t (dH(t)/dt) dt}{\int_0^\infty (dH(t)/dt) dt}, \quad (2)$$

式中, $dH(t)/dt$ 为 t 时刻结晶热率, 而 Q_t 和 Q_∞ 分别为 t 时刻及结晶终了时产生的热量。

根据 Avrami 方程以相对结晶度 $X(t)$ 对时间(t)作图得到图 5。从图上可以清楚地看到, 在某一时刻, 两种 PP 的相对结晶度皆随着结晶温度的提高而变小, 这说明结晶温度越高, 结晶速度就越慢, 符合前面的 POM 结果。利用图 5(a)和(b)中的数据, 以 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 作图, 得到图 6, 其中斜率为 n , 截距为 $\lg Z$ 。由此

得到的 Avrami 指数 n 以及动力学速率常数 Z 列于表 2 中。由图 6 可见, 除了结晶后期, 两种 PP 都显示了良好的线性关系。而结晶后期的线性偏离是二次结晶引起的。

从表 2 可以看到, 两种 PP 的 Avrami 指数 n 在所研究的温度范围内均介于 1~2 之间, 这说明两种 PP 具有相似的成核和生长机制, 而 n 值为非整数可能与存在混合的成核和生长机理有关^[16,17]。结晶速率常数 Z 随着结晶温度的提高而变小说明结晶温度越高两种 PP 的结晶速度都越慢。半结晶时间($t_{1/2}$), 也就是结晶完成 50% 所需要的时间是另外一个重要的结晶动力

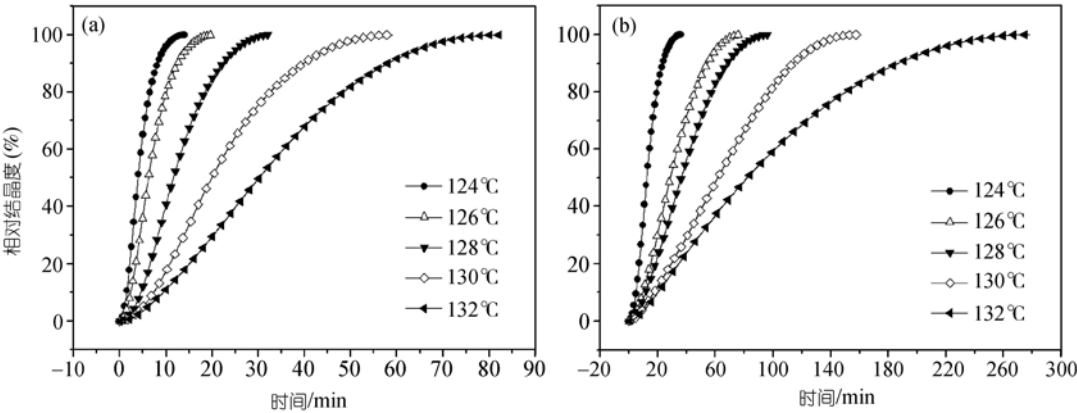


图 5 不同温度下 LCBPP(a)和 linear-iPP(b)等温结晶样品的相对结晶与时间的关系

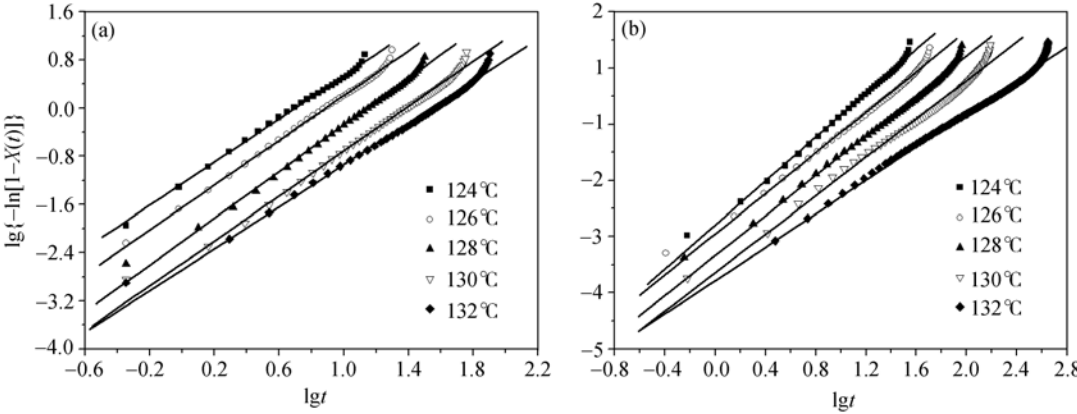


图 6 不同温度 LCBPP(a)和 Linear-iPP(b)等温结晶样品的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 图

表 2 LCBPP 和 Linear-iPP 等温结晶动力学参数

结晶温度/ °C	LCBPP			Linear-iPP		
	$t_{1/2}/\text{min}$	n	Z	$t_{1/2}/\text{min}$	n	Z
124	3.95	1.80	55.67×10^{-3}	12.50	1.95	5.08×10^{-3}
126	6.20	1.86	22.58×10^{-3}	28.80	1.80	3.52×10^{-3}
128	11.61	1.94	6.09×10^{-3}	36.34	1.77	1.46×10^{-3}
130	19.95	1.86	2.66×10^{-3}	61.75	1.71	0.72×10^{-3}
132	30.15	1.74	2.08×10^{-3}	82.42	1.49	0.52×10^{-3}

学参数. 比较表 2 中 LCBPP 和 Linear-iPP 的 $t_{1/2}$ 值可以发现, 对应于各个结晶温度, LCBPP 的 $t_{1/2}$ 值明显小于 Linear-iPP 的 $t_{1/2}$ 值. 考虑到 LCBPP 和 Linear-iPP 的平衡熔点几乎相等, 所以显然不是由于过冷度引起 $t_{1/2}$ 值的不同. 因此, 这样的结果说明 LCBPP 的结晶速度比 Linear-iPP 的更快, 这看上去与前面用 POM 所得到的结论是相矛盾的. 实际上, 这是由不同的测量技术引起的. 一般来说聚合物的结晶过程和小分子类似, 也包括晶核的形成和晶粒的生长两个步骤,

因此结晶速度就应该包括成核速度、结晶生长速度和由它们共同决定的结晶总速度. POM 可以通过直接观察单位时间内形成晶核的数目测成核速度, 以及通过观察球晶半径随时间的增大速度, 即球晶的径向生长速度测晶体生长速度; DSC 则是通过测定结晶过程进行到一半所需时间 $t_{1/2}$ 的倒数得到结晶总速度. 现在上面的结论就很好理解了, POM 提供给我们的是晶体生长速度, 它是与聚合物链的灵活性密切相关的. 就像我们前面讨论的一样, 长支链的存在影响

了 LCBPP 链在等温结晶过程中扩散的速度,从而使得 LCBPP 的晶体生长速度慢于 Linear-iPP. 而且 $r \propto t$ 的线性关系说明这是一个成核控制的过程,即结晶总速度主要由成核速度决定. 也就是说,更快的成核过程会导致更快的结晶过程. 因此, DSC 结果显示的 LCBPP 的结晶总速度比 Linear-iPP 的快,说明 LCBPP 应该拥有更快的成核速度. 图 1 和图 2 确实证明了在相同的结晶温度和结晶时间, LCBPP 的晶核密度要明显大于 Linear-iPP. 而且,图 3 还说明了 LCBPP 结晶起始时刻更早. 所有这些因素导致了 LCBPP 的结晶总速度更快,尽管它的晶体生长速度更慢. 为什么 LCBPP 的成核能力会好于 Linear-iPP 还不是很清楚,一个可能的解释是,在 LCBPP 中链段之间的相互作用更强.

2.2 非等温结晶动力学

由于在实际情况下,聚合物结晶通常是在非等温条件下发生,所以我们研究了 LCBPP 和 Linear-iPP 的非等温结晶动力学. 图 7 为不同降温速率下 LCBPP 和 Linear-iPP 样品的非等温结晶 DSC 曲线,各个降温速率下的结晶起始温度 T_i 、峰值温度,即最大结晶速率

发生的温度 T_p 以及相应的结晶热焓 ΔH_c 列于表 3 中. 显然,随着降温速率增加,结晶起始温度 T_i 和峰值温度 T_p 均移向低温,同时结晶峰明显变宽,即 ΔH_c 明显减少,说明随着降温速率的提高,链段的活动性越来越差,导致结晶完善程度降低.

在非等温结晶过程中,相对结晶度 $X(T)$ 可以由公式(3)得到,

$$X(T) = \frac{\int_{T_i}^T (dH/dT)dT}{\int_{T_i}^{T_{\infty}} (dH/dT)dT}, \tag{3}$$

其中, T_i 和 T_{∞} 分别为结晶起始时刻和结晶结束时刻. 图 8 为不同降温速率下 LCBPP 和 linear-iPP 的相对结晶度 $X(T)$ 对温度 T 图. S 型的曲线揭示了结晶速率较慢的成核阶段、较快的初始结晶阶段以及相对较慢的二次结晶阶段. 图 8 可以通过公式(4),转变成相对结晶度 $X(T)$ 对时间 t 图,

$$t = \frac{T_0 - T}{\Phi}, \tag{4}$$

其中, T_0 为降温过程中结晶开始时刻的温度, T 为 t 时刻的温度, Φ 为降温速率. 图 9 即为相对结晶度与时间的关系图. 从图 9 得到的半结晶时间 $t_{1/2}$ 列于表 4

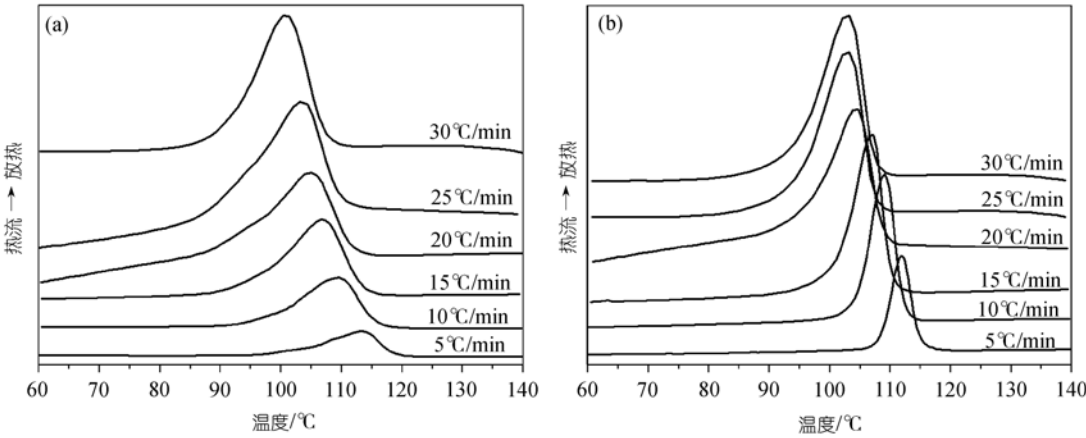


图 7 不同降温速率下 LCBPP(a)和 Linear-iPP(b)样品的非等温结晶 DSC 曲线

表 3 LCBPP 和 Linear-iPP 样品非等温结晶动力学参数

降温速率/ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$	LCBPP			Linear-iPP		
	$T_i /$	$T_p /$	$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$	$T_i /$	$T_p /$	$\Delta H_c / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
5	118.6	113.3	82.50	114.6	112.0	108.3
10	115.6	109.6	86.29	112.1	109.0	104.1
15	113.3	106.6	82.72	110.0	107.2	92.0
20	111.6	105.0	73.89	108.7	104.7	79.6
25	109.6	103.2	68.83	108.2	103.9	74.2
30	107.1	100.3	67.09	107.2	103.2	66.3

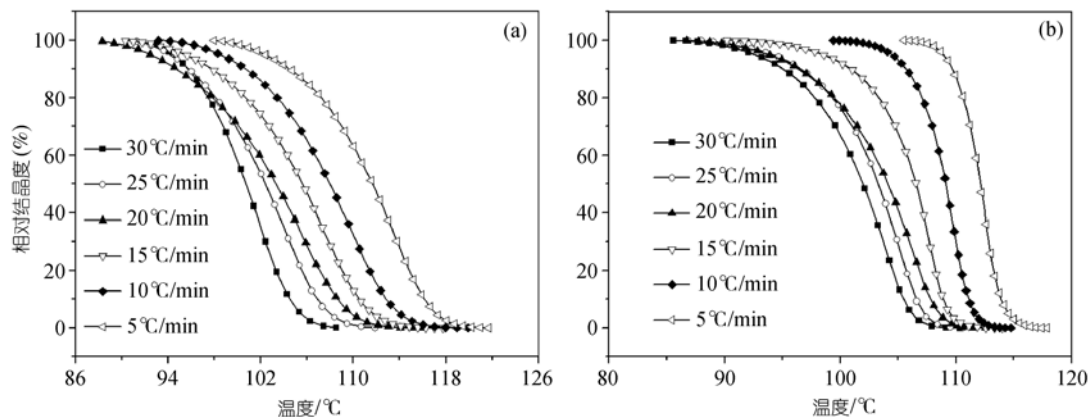


图 8 不同降温速率下 LCBPP(a)和 Linear-iPP(b)非等温结晶样品的相对结晶度与温度的关系

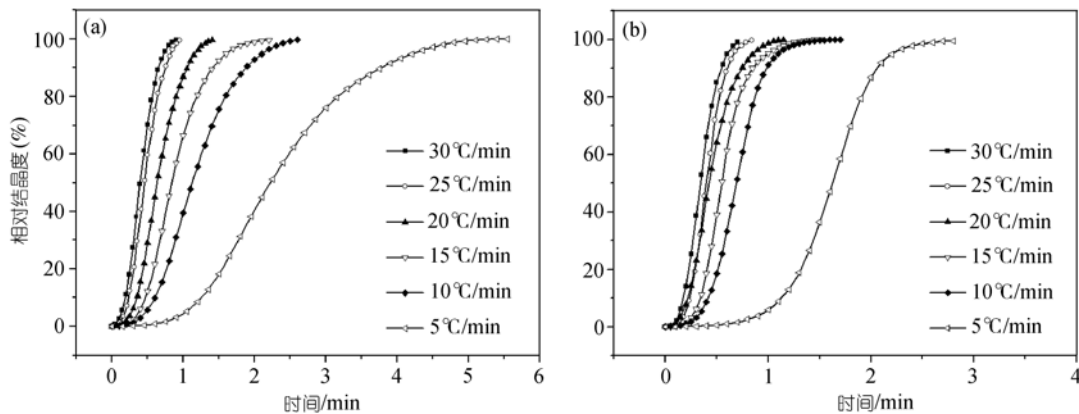


图 9 不同降温速率下 LCBPP(a)和 Linear-iPP(b)非等温结晶样品的相对结晶度与时间的关系

表 4 利用 Jeziorny 方程得到的 LCBPP 和 Linear-iPP 样品非等温结晶动力学参数

降温速率/ $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	LCBPP				Linear-iPP			
	$T_{1/2}/\text{min}$	n	Z	Z_c	$t_{1/2}/\text{min}$	n	Z	Z_c
5	0.40	2.76	0.06	0.57	0.33	2.98	0.27	0.77
10	0.45	2.70	0.46	0.92	0.40	2.80	1.87	1.06
15	0.64	2.65	0.86	0.99	0.43	2.48	4.00	1.10
20	0.84	2.72	2.09	1.04	0.55	2.56	4.45	1.08
25	1.13	2.52	4.88	1.06	0.69	2.52	13.17	1.11
30	2.23	2.24	5.80	1.06	1.63	2.32	13.65	1.09

中。从表 4 可以清楚地看到，在每个选定的降温速率下，LCBPP 的 $t_{1/2}$ 值略微大于 linear-iPP 的 $t_{1/2}$ 值，它们之间的差异随着降温速率的增加而增大。这说明在每个对应的降温速率下，LCBPP 的结晶总速度比 linear-iPP 的慢，而且降温速率越慢越明显。这个结果和前面我们在处理两种聚丙烯等温结晶过程中得到的结论刚好相反，我们认为可以做如下解释。通常聚合物结晶时存在不同的区域。在结晶温度较高的区域，聚

合物链段的活动性强，可以很快的扩散，并规整排列在结晶前沿，即此时晶体生长速度要快于成核速度，所以在这个区域结晶过程由成核控制。而在结晶温度相对较低的区域，由于高的过冷度，聚合物成核很容易，链段的活动性却变得很差，即此时成核速度要快于晶体生长速度，所以在这个区域结晶过程由扩散控制。回到我们现在这个情况，在所研究的降温速率下，结晶峰的峰值温度 T_p 在 100~113 之间，这个

值明显低于等温结晶时所使用的温度(125~135)。这使得等温和非等温结晶过程很有可能属于两个不同的区域。事实上,两种PP非等温结晶时的 $t_{1/2}$ 值比等温结晶时的 $t_{1/2}$ 值要小一个数量级,说明非等温结晶时的成核速度确实很快,即非等温结晶过程由扩散控制。因此,由于LCBPP的链段活动性比Linear-iPP的差,导致其结晶总速度在非等温结晶过程中慢于Linear-iPP。

在处理非等温结晶动力学时,需要对Avrami方程作一定的修正。Jeziorny^[18]通过定义 $\lg Z_c = \lg Z/\Phi$,直接把Avrami方程推广用于解析等速变温DSC曲线。基于这个修正,可以得到如图10所示的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 图。其中的Avrami指数(n),等温结晶动力学常数(Z)以及非等温结晶动力学常数(Z_c)列于表4中。 Z 值随着降温速率的增加而增加说明降温速率越快,结晶速度越快。两种PP的 Z_c 值除了5 °C/min的值,基本上为一常数符合Jeziorny对于 Z_c 是一常数,与降温速率无关的描述。两种PP的 n 值均介于2~3之间说明即使

非等温结晶过程与结晶过程差别很大,但是非等温结晶过程中,两种PP还是具有相似的成核和生长机理。

另外,Ozawa考虑了降温(或者升温)速率的影响,将Avrami方程修正为^[19]

$$1 - X(T) = \exp\left(-\frac{P(T)}{\Phi^m}\right), \quad (5)$$

其中, $X(T)$ 是温度为 T 时的相对结晶度, m 是Ozawa指数, $P(T)$ 与成核方式、成核速率、晶核生长速率等因素有关,是温度的函数。基于公式(5),典型的 $\lg\{-\ln[1-X(T)]\}$ 对 $\lg\Phi$ 的双对数图如图11所示。显然,线性关系并不理想,说明Ozawa方程并不适合于处理LCBPP和Linear-iPP的非等温结晶过程。为了得到更详细的关于两种PP非等温结晶过程的信息,我们使用了另外一种经常用于描述非等温结晶过程的方法。

莫志深等人^[20]将Avrami方程和Ozawa方程相结合,得到一种描述非等温结晶动力学过程的新方法

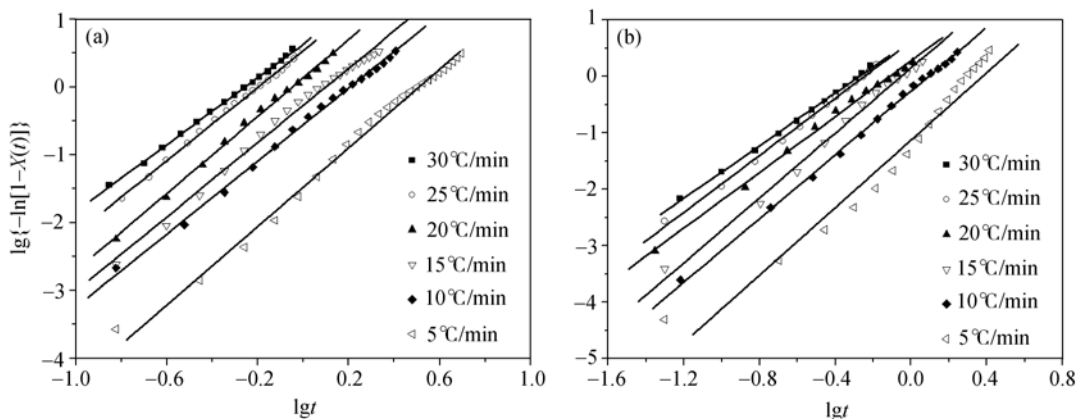


图10 不同降温速率下LCBPP(a)和Linear-iPP(b)样品的 $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$ 对 $\lg t$ 图

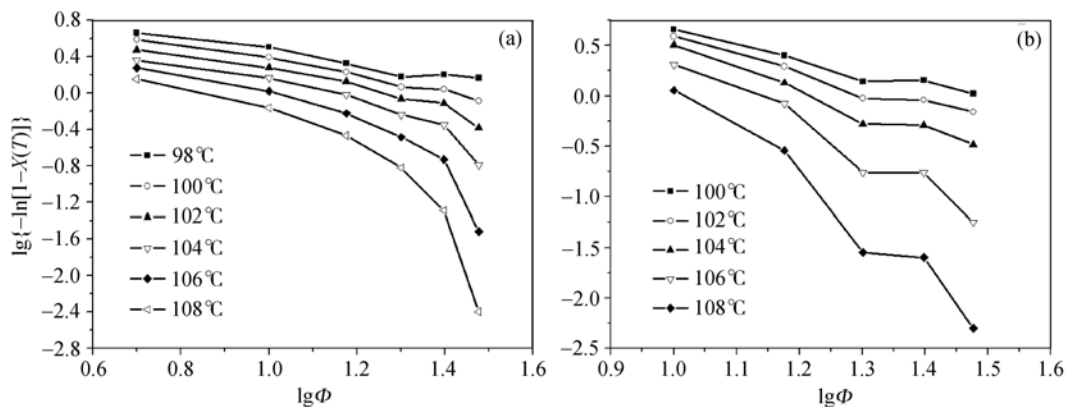


图11 不同温度下LCBPP(a)和Linear-iPP(b)样品的 $\lg\{-\ln[1-X(T)]\}$ 对 $\lg\Phi$ 图

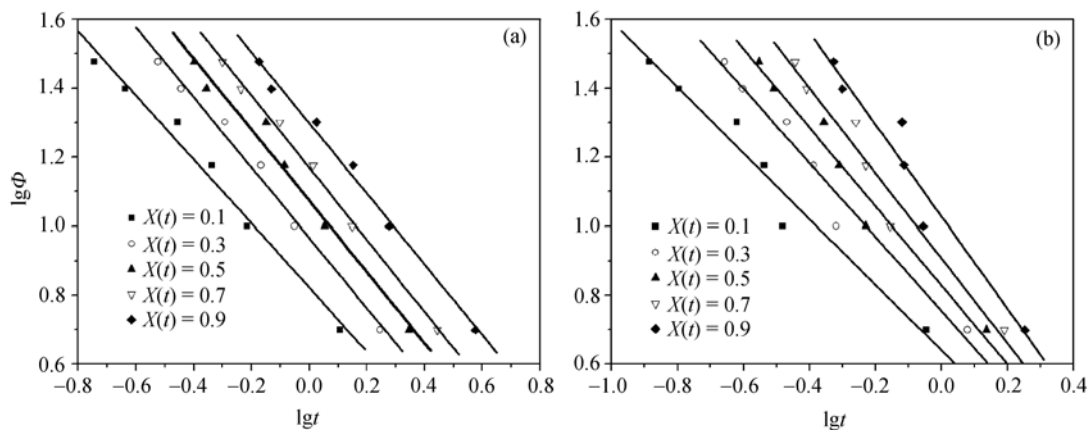


图 12 不同相对结晶度时 LCBPP(a)和 Linear-iPP(b)样品的 $\lg\Phi$ 对 $\lg\tau$ 图

表 5 利用莫志深法得到的 LCBPP 和 Linear-iPP 样品的非等温结晶动力学参数

X_t	LCBPP		Linear-iPP	
	a	$F(T)$	a	$F(T)$
0.1	0.99	6.55	1.02	3.89
0.3	0.98	9.38	1.08	5.75
0.5	1.02	11.86	1.13	7.08
0.7	1.03	14.76	1.19	8.32
0.9	1.11	19.74	1.34	10.96

——莫志深法,

$$\lg \Phi = \lg F(T) - a \lg \tau, \tag{6}$$

其中, $F(T) = [P(T)/Z]^{1/m}$, $a = n/m$, n 和 m 分别是 Avrami 和 Ozawa 指数, $F(T)$ 的物理意义为某一聚合物结晶体系在单位时间内要达到某一结晶度所必须选取的降温速率值.

图 12 为在 5 个选定相对结晶度下, $\lg\Phi$ 与 $\lg\tau$ 的关系图. 很明显, 两种 PP 均显示了良好的线性关系, 相应的 a 和 $F(T)$ 列于表 5 中. 由表 5 可见, $F(T)$ 值随着相对结晶度的增加而增加, 说明在单位时间内要达到的结晶度越高, 需要的降温速率就越快. 通过比较两种 PP 的 $F(T)$ 值发现, LCBPP 的 $F(T)$ 值大于 Linear-iPP 的, 说明为了达到相同的结晶度, LCBPP 需要的降温速率要快于 Linear-iPP 的. 这又一次证明了在非等温结晶过程中, LCBPP 的总结晶速度要慢于 Linear-iPP, 符合前面由修正的 Avrami 方程得出的结论.

3 结论

本文详细研究了 LCBPP 和 Linear-iPP 的等温及非等温结晶动力学. 结果显示, 长支链对等温及非

等温结晶过程均有影响. 对等温结晶过程而言, 由于长支链的存在使得 LCBPP 链段的活动性变差, 分子链的扩散速度变慢, 导致 LCBPP 的晶体生长速度比 Linear-iPP 的慢. 但是 LCBPP 的结晶总速度却比 Linear-iPP 的快, 这是因为等温结晶时, 两种 PP 的结晶过程都是由成核控制, 而 LCBPP 的成核能力更强. 链段之间更强的相互作用可能是导致 LCBPP 成核能力强于 Linear-iPP 的原因. 尽管如此, 相似的 n 值说明两种 PP 具有相似的成核和生长机理. 对非等温结晶过程而言, 用 Jeziorny 修正的 Avrami 方程分析结果再次显示, 两种 PP 具有相似的成核和生长机理. 莫志深法也适合于处理两种 PP 的非等温结晶过程. 从上述两种方法得到的结果均显示, 两种 PP 的结晶速度都随着降温速率的提高而提高, 而且 Linear-iPP 的结晶总速度比 LCBPP 的快. 这意味着非等温结晶时, 两种 PP 的结晶过程都由扩散控制, 较低的链扩散速度导致了较慢的结晶总速度.

参 考 文 献

1 McDonald J N. Thermoforming. In: Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1989.

- Vol 16, 807
- 2 Lu B, Chung T C. Synthesis of long chain branched polypropylene with relatively well-defined molecular structure. *Macromolecules*, 1999, 32: 8678—8680[DOI]
 - 3 Weng W, Marke E J, Dekmezian A H. Synthesis of vinyl-terminated isotactic poly(propylene). *Macromol Rapid Commun*, 2000, 21: 1103—1107[DOI]
 - 4 Weng W, Marke E J, Dekmezian A H. Synthesis of long-chain branched propylene polymers via macromonomer incorporation. *Macromol Rapid Commun*, 2001, 22: 1488—1492[DOI]
 - 5 Weng W, Hu W, Dekmezian A H, et al. Long chain branched isotactic polypropylene. *Macromolecules*, 2002, 35: 3838 — 3843[DOI]
 - 6 Agarwal P K, Somani R H, Weng W Q, et al. Shear-induced crystallization in novel long chain branched polypropylenes by in situ rheo-SAXS and -WAXD. *Macromolecules*, 2003, 36: 5226—5235[DOI]
 - 7 Ye Z B, Zhu S P. Synthesis of branched polypropylene with isotactic backbone and atactic side chains by binary iron and zirconium single-site catalysts. *J Polym Sci Part A-Polym Chem*, 2003, 41: 1152—1159[DOI]
 - 8 Zeng W, Wang J J, Feng Z J, et al. Morphologies of long chain branched isotactic polypropylene crystallized from melt. *Colloid Polym Sci*, 2005, 284: 322—326[DOI]
 - 9 Munstedt H, Auhl D. Rheological measuring techniques and their relevance for the molecular characterization of polymers. *J Non-newtonian Flu Mech*, 2005, 128: 62—69[DOI]
 - 10 Kurzbeck S, Oster F, Munstedt H, et al. Rheological properties of two polypropylenes with different molecular structure. *J Rheol*, 1999, 43: 359—374[DOI]
 - 11 Ye Z B, AlObaidi F, Zhu S P. Synthesis and rheological properties of long-chain-branched isotactic polypropylenes prepared by copolymerization of propylene and nonconjugated dienes. *Ind & Eng Chem Res*, 2004, 43: 2860—2870[DOI]
 - 12 Sugimoto M, Suzuki Y, Hyun K, et al. Melt rheology of long-chain-branched polypropylenes. *Rheol Acta*, 2006, 46: 33 — 44[DOI]
 - 13 Nam G J, Yoo J H, Lee J W. Effect of long-chain branches of polypropylene on rheological properties and foam-extrusion performances. *J Appl Polym Sci*, 2005, 96: 1793—1800[DOI]
 - 14 Avrami M. Kinetics of phase change. . General theory. *J Chem Phys*, 1939, 7: 1103—1112
 - 15 Avrami M. Kinetics of phase change. . Transformation-time relations for random distribution of nuclei. *J Chem Phys*, 1940, 8: 212—224
 - 16 Wunderlich B. *Macromolecular Physics*. Vol. 2. New York: Academic Press, 1976
 - 17 Jonsson H, Wallgren E, Hult A, et al. Kinetics of isotropic-smectic phase transition in liquid-crystalline polyethers. *Macromolecules*, 1990, 23: 1041—1047[DOI]
 - 18 Jeziorny A. Parameters characterizing the kinetics of the nonisothermal crystallization of poly(ethylene terephthalate) determined by DSC. *Polymer*, 1978, 19: 1142—1144
 - 19 Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization. *Polymer*, 1971, 12: 150—158
 - 20 Liu T X, Mo Z S, Wang S E, et al. Nonisothermal melt and cold crystallization kinetics of poly(aryl ether ether ketone ketone). *Polym Eng Sci*, 1997, 37: 568—575[DOI]