

聚合物结晶动力学

刘结平 莫志深

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春, 130022)

摘要 本文介绍了聚合物等温及非等温结晶动力学过程的理论和实验方法, 对影响动力学过程的一些因素进行了讨论。

关键词 聚合物、结晶(作用)、动力学、等温、非等温

聚合物结晶动力学分为等温及非等温结晶两大类。聚合物等温结晶动力学过程已有大量文献报道^[1,9], 常用实验技术有差示扫描量热法(DSC)、偏光显微镜法(PLM)、膨胀计法、解振光光强度法等, 透射电子显微镜法(TEM)^[13,14]、广角X射线衍射(WAXD)^[18]、核磁共振(NMR)^[36]等也已有报道。聚合物材料实际生产过程, 如挤出、模压、薄膜生产等常常是在动态, 非等温条件下完成的。为了选择合宜的工艺条件, 制备性能较好的材料, 定量研究非等温过程的研究报道已日见增多^[34,37,38]。

一、等温结晶动力学

1. 聚合物结晶成核和生长的动力学理论

结晶成核的早期理论是由 Gibbs, Volmer 等人^[1]提出的。假定过冷熔体能全部覆盖成核表面, 并且按照 Boltzmann 定律, 在正常体积和能量下, 一定大小的成核数是熵变的函数。在一定体积和温度下, 则是自由能变化的函数, 根据这些假定, Turnbull 和 Fisher^[2]导出成核速率(G)公式:

$$G = G_0 \exp(-\Delta F^* / kT_c) \exp(-\Delta \phi^* / kT_c) \quad (1)$$

式中 ΔF^* 为链段穿过液固界面所需的活化能; $\Delta \phi^*$ 为形成临界尺寸晶核的表面自由能; k 为 Boltzmann 常数, T_c 为结晶温度; G_0 为一常数; ΔF^* 、 $\Delta \phi^*$ 的值随温度的变化而变化, 温度升高, $\Delta \phi^*$ 迅速下降; ΔF^*

随温度的变化则可用 WLF 方程^[3]表述:

$$\Delta F^* = C_1 T_c / (C_2 + T_c - T_g) \\ = \frac{4120 T_c}{51.6 + T_c - T_g} \quad (2)$$

式中 T_g 为玻璃化转变温度, 在较窄的温度范围内, 随温度的升高, 由于 $\Delta \phi^*$ 的迅速降低而使成核速率降低, 对于聚合物, 这个区间一般在过冷度 $\Delta T = 30 \sim 100^\circ\text{C}$ 之间; 而在较大的过冷度下, 随温度的升高, 由于 ΔF^* 的增大而使成核速率增大, 图 1 给出成核速率与温度间的关系。

为使 Turnbull-Fisher 方程适合于较大范围的过冷程度下均聚物的结晶, Hoffmann 和 Lauritzen 提出球晶生长的分子模型^[4], 认为在晶面上一个新核生成后, 很快盖满生长层, 且成核速率很大, 而覆盖生长面的速率很小, 根据这个模型, 导出著名的 LH 方程:

$$G = G_0 \exp[-U^* / R(T_c - T_\infty)]$$



刘结平 男27岁, 1985年毕业于安徽师范大学化学系, 1990年中科院长春应用化学研究所高分子物理专业研究生毕业, 获理学硕士学位, 现在安徽淮北煤炭师范学院化学系任教。已撰写学术论文8篇, 两次参加全国高分子

子学术论文讨论会。

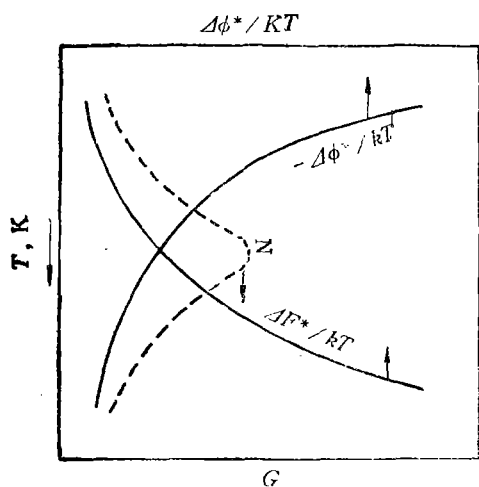


图 1 成核速率与温度关系

$$\exp[-K_g/T_c \cdot \Delta T \cdot f] \quad (3)$$

其中 U^* 为链段穿过液相到达结晶表面所需的活化能; K_g 是与结晶温度无关但随成核方式的变化成核参数; $f = 2T_c/(T_m + T_c)$ 称校正因子, 为过冷液体和晶体之间本体自由能之差的相关参数, T_∞ 为假定粘流体停止运动时的温度, 它难以从实验中精确得出, 可由下式决定:

$$T_\infty = T_g - C \quad (4)$$

其中 C 为常数, Hoffmann 等指出, C 值为 30K, U^* 的值为 6270J/mol, 对于大量的聚合物, 该值均能很好地符合^[5]。图 2 给出一些聚合物的球晶生长速率与过冷度的关系^[6]。

在 LH 方程中 K_g 是不依赖于结晶温度但

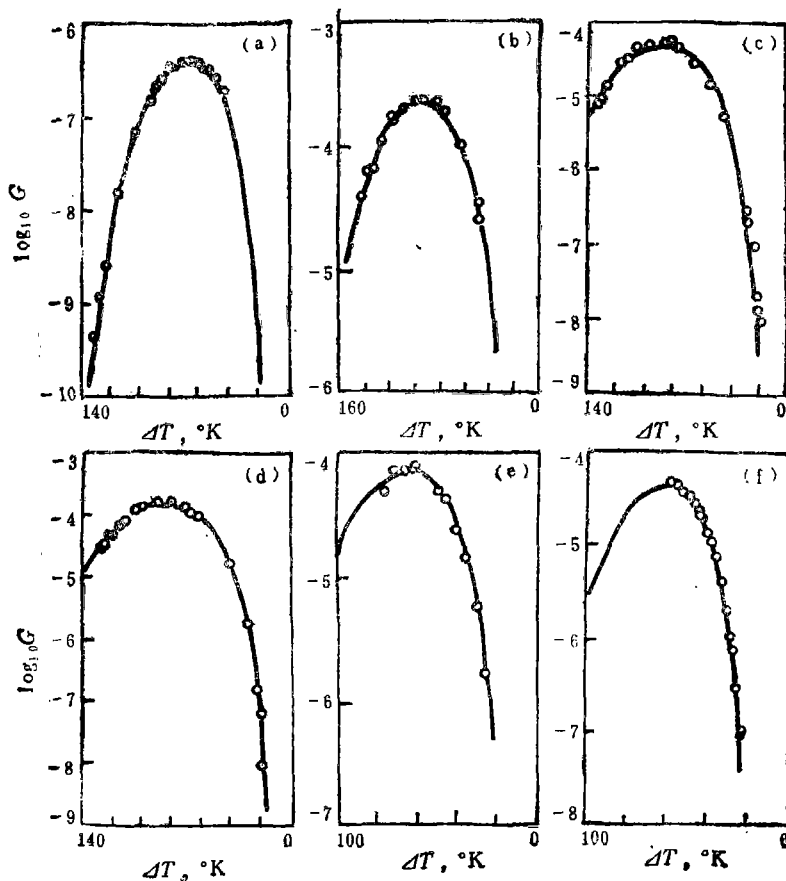


图 2 某些聚合物球晶生长速率与过冷度 (ΔT) 的关系

(a) 等规聚苯乙烯; (b) 尼龙-6; (c) 聚(四甲基-*p*-硅亚苯基硅氧烷) $M_w = 5.6 \times 10^4$; (d) 同 c, $M_w = 8.7 \times 10^5$; (e) 聚氧化丙烯; (f) 聚三氟氯乙烯

随成核方式的变化而变化的成核参数^[7], 当表面二次成核是快速完成时为二维成核:

$$Kg = Kg(I) = 4b_0\sigma\sigma_e T_m^0 / \Delta H_f \cdot k \quad (5)$$

当表面二次成核是缓慢生长时为二维成核:

$$Kg = Kg(II) = 2b_0\sigma\sigma_e T_m^0 / \Delta H_f \cdot k \quad (6)$$

其中 σ , σ_e 分别为折叠链和侧表面自由能; T_m^0 为平衡熔点, ΔH_f 为熔化热。

Lauritzen提出一种体系成核方式的判定方法, 称为Z判断方法^[8]:

$$Z = 10^3 (L/2a_0)^2 \exp[-X/T_c \cdot \Delta T] \quad (7)$$

其中 L 为晶片厚度; a_0 为链宽。如果上式中 X 以实验得出的 Kg 值代入, $Z \leq 0.01$, 那么成核是以方式(I) (regime I) 进行的; 如果以 $X = 2Kg$ 代入上式, $Z \geq 1$, 那么成核是以方式(II) (regime II) 进行的, 根据这种方法, 得出聚甲醛、聚丙烯、聚三氟氯乙烯的结晶成核以方式(I)进行, 等规聚丁烯的成核以方式(II)进行。而聚乙烯在所取结晶温度范围内表现为两种成核方式。聚氧化乙烯(PEO)/聚双酚A羟基醚(PBHE)共混体系的研究, 随非晶组份PBHE加入成核方式由方式(I)转化为方式(II), 后两者与偏光显

微镜的观察结果是一致的^[9]。

对于结晶/非晶共混体系由于在共混体系中, 受非晶组份的影响作用, 体系的结晶速率是温度和组成的函数, 结晶成核和生长方式亦发生变化, 因此对Hoffman和Lauritzen提出的方程应做一定的修正使之适合于共混体系中复杂的结晶过程。

对于相容的共混体系, 由于体系中特殊的相互作用, 液相的化学势发生变化, 同时非晶组份必须从生长表面扩散开去, 因此, 结晶生长速率是由结晶组份本体结晶能力和非晶组份的扩散速率两方面的因素所决定的。两因素慢的一步决定生长速率^[10]可用下列公式表示:

$$G_m = \frac{\phi_2 K_1 K_2}{K_1 + K_2} \exp(-\Delta F_m^* / K_B T_c) \quad (8)$$

式中 ϕ_2 为结晶组份的体积分数; K_1 为结晶链段穿过液固界面的转移速率; K_2 为非晶组份从生长表面扩散开去的扩散速率。 ΔF_m^* 是在有非晶组份影响下所形成临界核的表面自由能, 若 $K_1 \gg K_2$, 则式(8)可写成:

$$G_m = \phi_2 K_2 \exp(-\Delta F_m^* / K_B T_c) \quad (9)$$

若 $K_2 \gg K_1$

$$G_m = \phi_2 K_1 \exp(-\Delta F_m^* / K_B T_c) \quad (10)$$

对于非相容共混体系, Martuscelli等认为^[11,12], 在结晶开始时, 非晶组份被分散成球状小滴, 对球晶生长起阻碍作用, 结晶生长速率可用下式表示:

$$\begin{aligned} G &= G_0 \exp[-\Delta F^* / kT] \exp[-\Delta \phi^* / kT] \\ &\exp\left[-\frac{E_1 + E_2 + E_3 + E_4}{kT}\right] \\ &= G' \exp\left[-\frac{E_1 + E_2 + E_3 + E_4}{kT}\right] \end{aligned} \quad (11)$$

式中 G' 是按Turnbull-Fisher方程计算所得的球晶生长速率, E_1 为排开非晶组份所需的活化能; E_2 为非晶组份离开结晶表面时的动

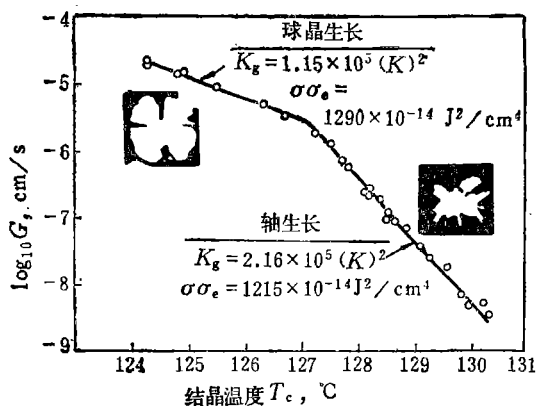


图3 聚乙烯($M_w=30600$)的 $\log_{10}G$ 与 T_c 关系图

能, E_3 为结晶表面进入非晶组份中形成新的表面所需的能量; E_4 为克服非晶组份对结晶表面的破坏作用所需能量。

2. 影响球晶生长的因素

(1) 结晶温度对球晶生长的影响

在聚合物的等温结晶过程中, 结晶温度对球晶生长的影响较大, 可用结晶成核理论加以解释, 根据结晶成核理论得出下式^[13]:

$$\ln(\tau_{0.5})^{-1} = A + \left(\frac{-E_D}{kT_c} \right) - K \frac{T_m}{T_c \cdot \Delta T} \quad (12)$$

式中 A , K 为常数; $\tau_{0.5}^{-1}$ 为生长速率; E_D 为结晶单元越过相界的扩散激活能; T_m 为熔点; ΔT 为过冷度, 当过冷度较小时, E_D 随温度变化很小, 因此, 上式可改写为:

$$\ln(\tau_{0.5})^{-1} = B - K \cdot \frac{T_m}{T_c \cdot \Delta T} \quad (13)$$

其中 B 为常数, 若以 $\ln(\tau_{0.5})^{-1}$ 对 $T_m/T_c \cdot \Delta T$ 作图, 应为直线, 但对 Ln-PB 试样的研究结果为折线 (图4), Hoffman 认为, 随温度的降低, 聚合物的结晶机理可由单二维核生长转变为多二维核生长, 对于单二维核生长, 式 (13) 中 $K = 4b_0\sigma\sigma_c/k \cdot \Delta H_f$, 而对于多二维核生长, $K = 2b_0\sigma\sigma_c/k \cdot \Delta H_f$, 因此会出现折线, 折点出现的温度为两种生长方式发生转

变时的温度^[14]。

从结晶成核公式可以看出, 由于结晶速率与 $1/T \cdot \Delta T$ 有关, 因此, 在某一结晶温度下, 可达到结晶速率的最大值, 低于或高于这一温度, 结晶速率均会降低, 用 DSC 方法研究 PET 的等温结晶过程, 得出具有最大结晶速率的温度 (T_c) 为 172°C ^[15]。

(2) 分子量对球晶生长的影响

对于球晶生长与分子量的系关, 文献报道很不一致, Alamo 等^[16]认为分子量增加, 结晶速率增加, Lopez 等^[17]认为分子量增加, 结晶速率降低, 徐洋等^[13]及张宏放等^[18,19]则指出, 结晶速率在所取的分子量范围内有一极大值和一极小值。总之, 对于分子量对结晶成核和结晶生长过程的影响很复杂, 目前尚没有一种完整的理论对其加以解释。

3. 聚合物结晶的熔化行为

(1) 聚合物结晶的熔点及平衡熔点

聚合物的熔融有一个较宽的温度范围, 从 DSC 熔融曲线上可明确看到这一现象, 一般在较高温度下结晶, 其熔点较高且熔限窄, 而在较低温度下结晶, 熔点较低且熔限宽^[9,20]。

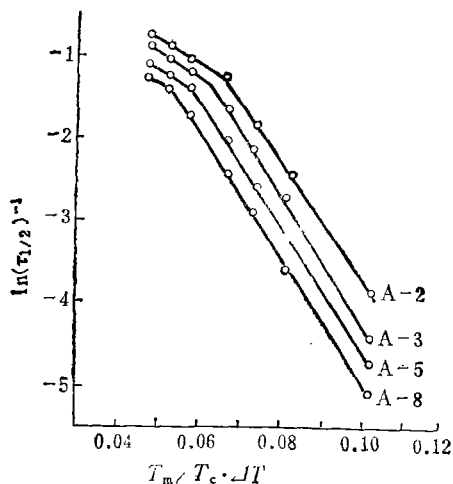


图4 Ln-PB的 $\ln(\tau_{0.5})^{-1}$ 对 $T_m/T_c \cdot \Delta T$ 作图

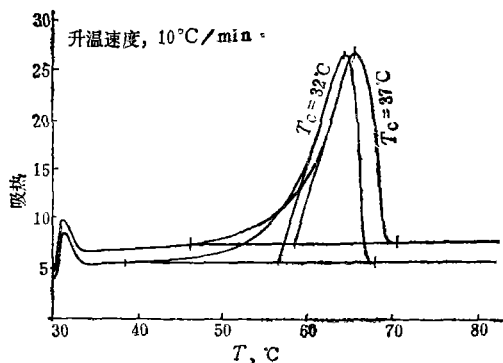


图5 PE/PBH33共混体系的DSC熔融曲线

聚合物的熔融过程基本上是在非平衡条件下进行的, 难以从实验中直接测得聚合物的平衡熔点, 但平衡熔点又是一个很重要的

分子参数,它不仅反映分子和分子链的结构特征,而且在研究结晶动力学过程中有着重要的作用,为此,Hoffman和Weeks提出如下关系式^[21]:

$$T_m = T_m^0(1 - 1/\nu) + 1/\nu \cdot T_c \quad (14)$$

式中 T_m^0 为平衡熔点; ν 为常数。其值取一或二,若以实验观察的熔点 T_m 对结晶温度 T_c 作图,得到直线,将此直线外推到 $T_m = T_c$,此时的熔点即为体系的平衡熔点(T_m^0),称之为Hoffman和Weeks平衡熔点外推法,将这种方法应用于大量的实验,均取得了较满意的结果^[9,22,23]。

(2) 结晶/非晶共混体系的平衡熔点及相容性

Flory和Huggins指出,在共混体系中,由于结晶和非晶组份之间特殊的相互作用,使体系的平衡熔点降低,可用Flory-Huggins相互作用参数(X)来表示, $|X|$ 值越大,这种相互作用就越大,熔点降低值就越大。

Nishi和Wang根据Flory-Huggins的理论,导出混合体系平衡熔点降低公式^[24]:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = -\frac{RV_{2u}}{\Delta H_{2u}V_{1u}}X_{12}(1 - \phi_2)^2 \quad (15)$$

式中 T_m 为相容混合物的平衡熔点; T_m^0 为纯结晶组份的平衡熔点; ΔH_{2u} 为纯结晶组份单位体积熔化热; V_{1u} 为 i 组份的摩尔体积; ϕ_2 为结晶组份的体积分数; ϕ_1 为非晶组份的体积分数。从式(15)中可以看出, X_{12} 为负值时将导致熔点降低,若 X_{12} 为正值,预示熔点升高,这已为Nishi和Wang所注意,对于高聚物的混合物,由于热力学情况不利,正的 X_{12} 很可能引起相分离。

在式(15)中,以比值出现的 X_{12} 和 ΔH_{2u} 两个量,不能同时由量热法测量确定。为了解决这一实验问题,Nishi和Wang提出下列方法:假定相互作用参数具有如下形式:

$$X_{12} = B\phi_1/RT \quad (16)$$

式中 B 为混合物中相互作用能量密度,因此式(15)可简化为:

$$\frac{1}{\phi_1} \left(\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} \right) = -\frac{BV_{2u}\phi_1}{\Delta H_{2u}T_m} \quad (17)$$

若以 $1/\phi_1[(1/T_m) - (1/T_m^0)]$ 对 (ϕ_1/T_m) 作图,得到直线,可根据直线的斜率求得 B 值,对于PVF₂/PMMA体系,实验得出 $B = -12.456 \text{ J/cm}^3$ (PMMA), $X_{12} = -0.295$ (160℃)。对于PEO/PBHE体系 $B = -6.103 \text{ J/cm}^3$ ^[9(b)]

4. Avrami方程及其应用

用Avrami方程处理实验数据得到了广泛的应用,方程具体形式为^[25,26]:

$$X(t) = 1 - \exp(-Kt^n) \quad (18)$$

式中 $X(t)$ 为 t 时刻的结晶度; K 为动力学速率常数; n 为Avrami指数。将上式改写为:

$$\log\{-\ln[1 - X(t)]\} = \log K + n \log t \quad (19)$$

以 $\log\{-\ln[1 - X(t)]\}$ 对 $\log t$ 作图,得到斜率为 n ,截距为 $\log K$ 的直线。Morgan指出^[27],Avrami指数 n 的取值可以为1,2,3,4,依赖于成核和生长过程,对于球状生长, n 为3或4,对于盘状生长, n 为2或3,对于纤状生长, n 为1或2,图6给出PET结晶的Avrami关系^[15]。

虽然Avrami方程得到了广泛的应用,但仍存在着较大的局限性,许多实验结果表明,Avrami指数 n 不恒为常数,甚至出现小数,不能根据 n 的值判定结晶成核和生长方式,另一方面,在结晶后期即二次结晶阶段,由于球晶互相碰撞,不再按Avrami模型生长,因而也就出现了偏离Avrami方程的现象,Avrami方程适合于描述聚合物初期结晶行为(Primary Crystallization),人们已注意对Avrami方程进行补充、修改及发展^[39]。

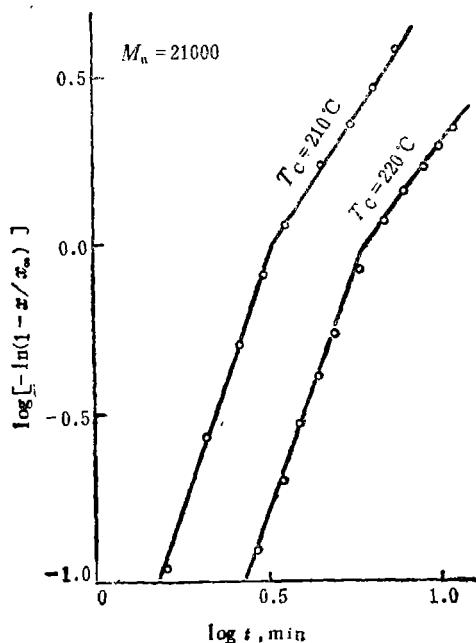


图 6 PET结晶动力学Avrami图

近来, 高分子液晶态聚合物动力学的研究已有报道^[40]。

二、非等温结晶动力学

对于聚合物非等温结晶动力学的研究报道远不及等温结晶动力学。由于非等温结晶过程很复杂, 研究方法目前仅限于 DSC 方法, 所用的处理方程是从等温结晶出发, 同时考虑到非等温结晶的特点而修正得到的非等温动力学方程, 由于考虑角度不同处理方法也不一样。

1. Ziabicki理论^[29~31]

Ziabicki根据 Avrami 方程, 假定非等温结晶可以看成是忽略二次结晶条件下的多个连续的等温结晶阶段。并指出, 在准静态(quasi-static condition)条件下, 结晶成核和生长速率由热历程控制, 结晶时间仅与外部条件的变化有关, 在整个结晶过程中, Avrami 指数 n 为常数, 对于体系的结晶过程, 可用如下方程描述:

$$\frac{dX}{dt} = K(T)(1-X) \quad (20)$$

式中 $K(T)$ 是与温度 T 有关的常数, X 为结晶度,

$$\begin{aligned} X(t) &= 1 - \exp\left\{-\int_0^t K(T(t))dt\right\} \\ &= \int_0^t Kdt - 1/2 \left(\int_0^t Kdt\right)^2 + 1/6 \left(\int_0^t Kdt\right)^3 \end{aligned} \quad (21)$$

与等温结晶相似, 半结晶时间可用下式表示:

$$t_{0.5}(T) = \ln 2 / K(T) \quad (22)$$

对于不同的成核方式, $t_{0.5}$ 具有如下两种形式:

$$t_{0.5} = (3 \ln 2 / 4 \pi N_0 L^3)^{1/3} \quad (23a)$$

$$t_{0.5} = (3 \ln 2 / \pi H L^3)^{1/4} \quad (23b)$$

当核已预先生成时, $t_{0.5}$ 用式 (23a) 表示, N_0 为预先的成核浓度, L 为核的线性生长速率; 当成核速率为常数时, $t_{0.5}$ 用式 (23b) 表示, H 为平衡状态下的成核速率。

为了解动力学过程, 引入动力学结晶能力 (G) 的物理概念:

$$G = \int_{T_g}^{T_m} K(T) dT = K^* D \quad (24)$$

式中 D 为结晶峰的半高宽; K^* 为在某一温度 (T) 时 $K(T)$ 的最大值, 表 1 给出一些聚合物的非等温结晶参数。

2. Jeziorny方法^[32]

Jeziorny根据 Ziabicki的理论, 针对非等温结晶曲线的特点, 认为对于速率常数 $K(T)$ 可以用一个高斯函数来表示:

$$K(T) = K_{\max} \exp[-4 \ln 2 (T - T_m)^2 / D^2] \quad (25)$$

式中 $K_{\max}$ 是最大结晶速率值, $K_{\max}$ 的计算可用下式:

$$K_{\max} = C_k (t_{\max})^{-1} \quad (26a)$$

$$C_k = \int_{t_0}^{t_{\max}} V_c(t) dt / \int_{t_{\max}}^{t_2} V_c(t) dt \quad (26b)$$

表 1 一些聚合物的非等温结晶参数

聚 合 物	T_m ℃	T^* ℃	T_g ℃	D ℃	$t_{0.5}$ s	K^* s^{-1}	G ℃/s
橡胶	30	-24	-75	23	5000	1.4×10^{-4}	3.2×10^{-5}
IPP (等规聚丙烯)	180	65	-20	60	1.25	0.55×10^{-4}	33×10^{-5}
PET (聚对苯二甲酸 乙二醇酯)	267	190	67	64	42	0.01×10^{-4}	1.0×10^{-5}
Nylon-6	228	146	45	46	5	0.14×10^{-4}	6.4×10^{-5}
Nylon-66	264	150	45	80	0.416	1.66×10^{-4}	133×10^{-5}
IPS(等规聚苯乙烯)	250	170	100	50	185	0.0037×10^{-4}	0.15×10^{-5}

式中各物理量的物理意义见图（7）所示，因此，动力学结晶能力(G)可由下式表示：

$$G = \int_{T_g}^{T_m} K(T) dT = (\pi \ln 2)^{1/2} K_{max} D / 2$$

(27)

动力学结晶能力(G)是非等温结晶的特征参数，考虑到冷却速率的影响，可用冷却速率进行校正

$$G_c = G / R$$

(28)

式中 R 为冷却速率； G_c 为单位冷却速率的结晶能力。对于同一聚合物，在不同的 R 下， G_c 为常数。

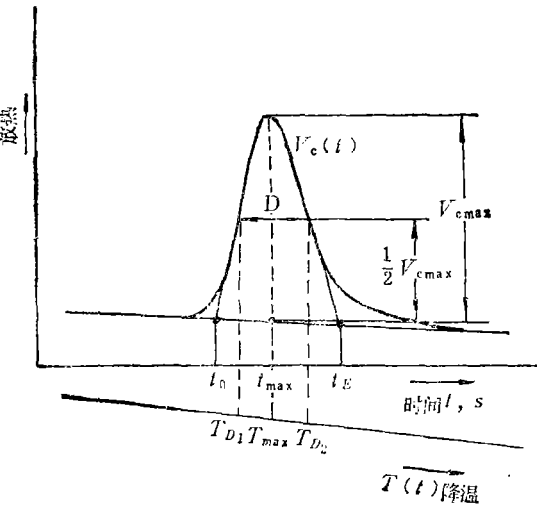


图 7 PET非等温结晶的DSC曲线
冷却速率 $dt/at=8.5K/min$
结晶速率 V_c ，结晶峰半高宽 D ，
 $TD_1=486K$ ， $TD_2=479K$
 $T_{max}=483K$ ，最大结晶速率 V_{cmax}

3. Ozawa方程^[33]

Ozawa将 Avrami 方程推广于非等温结晶过程，根据Ozawa的理论，在温度 T 时的结晶度应适合于下式：

$$1 - C(T) = \exp[-X(T)/R_m]$$

(29)

其中 $C(T)$ 为温度 T 时的结晶度； R 为冷却速率； m 为 Ozawa 指数； $X(T)$ 由下式决定：

$$X(T) = g \int_{T_m}^T [Nc(\theta) R_c(T) - R_c(\theta)^{m-2} V(\theta)] d\theta$$

(30)

式中

$$Nc(\theta) = \int_{T_m}^{\theta} U(T) dT$$

$$Rc(\theta) = \int_{T_m}^{\theta} V(T) dT$$

其中 $U(T)$ 、 $V(T)$ 分别为成核速率和线性生长速率，对式（29）可改写成如下形式：

$$\log\{-\ln[1 - C(T)]\} = \log X(T) - m \log R$$

(31)

以 $\log\{-\ln[1 - C(T)]\}$ 对 $\log R$ 作图，得到斜率为 m ，截距为 $\log X(T)$ 的直线，图(8)给出PET的Ozawa的线性关系。由于在不同的冷却速率下，聚合物结晶的温度区间各不相同，因此，应用Ozawa方程处理实验结果时，在作图选点存在很大的局限性^[9(c),34,35]，考虑到非等温结晶的特点，我们提出了一种新的处理方法。

4. 一种新的处理方法^[35]

对于同一体系，联系非等温结晶过程的物理量有结晶度 $[C(T)]$ ，冷却速率(R)，

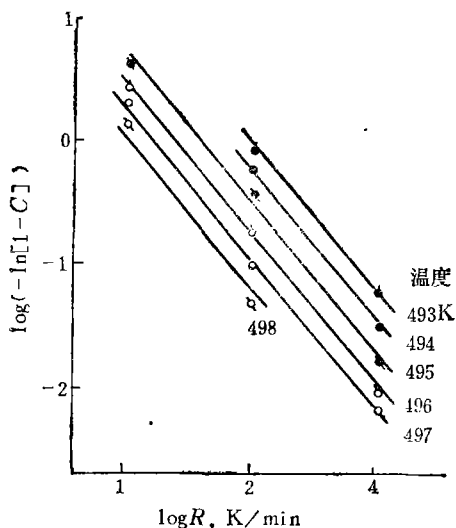


图 8 PET非等温结晶的 $\log\{-\ln[1-C(T)]\}$ 对 $\log R$ 作图

温度(T), 且温度(T)与时间(t)有下述关系:

$$t = (T - T_0)/R \quad (32)$$

式中 T_0 为结晶开始时($t=0$)的温度, Avrami方程是联系 $C(T)$ 和 t 的数学方程, 而Ozawa方程是联系 $C(T)$ 与 R 的数学方程, 因此, 可根据Avrami方程和Ozawa方程建立函数 R 与 t 之间的关系, 在某一定的结晶度时, 根据式(18)和(29), 我们得到:

$$\log K + n \log t = \log X(T) - m \log R \quad (33)$$

$$\log R = 1/m \log X(T)/K - n/m \log t$$

$$\log R = \log F(T) - a \log t \quad (34)$$

其中 $F(T) = [X(T)/K]^{1/m}$; $a = n/m$, n 为Avrami指数; m 为Ozawa指数, 根据方程(34), 在某一相同的结晶度下, 以 $\log R$ 对 $\log t$ 作图, 得到斜率为 $-a$, 截距为 $\log F(T)$ 的直线, $F(T)$ 的物理意义是: 对于某一体系, 在单位时间内要达到某一结晶度时所必须选取的冷却速率值。图(9)是根据方程(34)对PEO/PBHE共混体系的处理结果。

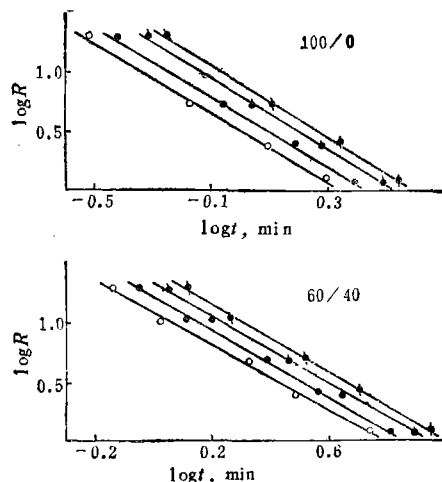


图 9 PEO/PBHE共混体系的 $\log R$ 对 $\log t$ 作图

○ $C(T)=27.1\%$; ● $C(T)=46.8\%$;
▲ $C(T)=71.6\%$; ■ $C(T)=86.4\%$

总之, 对于非等温结晶动力学研究, 由于过程复杂, 目前报道各种处理方法均有一定的局限性^[29~34, 41], 这方面的工作有待于进一步的发展。

参 考 文 献

- [1] (a) Wunderlich, B., "Macromolecular Physics", Academic press, New York, 1976, Vol. 2, P. 1-347.
(b) 徐振森、陈寿羲, 高分子通讯, 1979, 3, 129.
(c) 冯金华、张利华、陈东霖, Chinese J. Polym. Sci., 1989, 7(1), 54.
- [2] Turnbull, D. and Fisher, J. C., J. Chem. Phys., 1949, 17, 71.
- [3] Williams, M. C., Landel, R. F., Ferry, J. D., J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 3701.
- [4] Lauritzen, J. I. Jr. and Hoffman, J. D., J. Appl. Phys., 1973, 44, 4350.
- [5] Wang, T. T. and Nish, T., Macromolecules, 1977, 10, 421.
- [6] Hoffman, J. D., Davis, G. T. and Lauritzen, J. I. Jr., Treatise Solid State Chem., 1976, 3, 497.
- [7] Martuscelli, E., Silvestre, C., Gismondi, C., Makromol. Chem., 1986, 186, 2161.
- [8] Lauritzen, J. I. Jr., J. Appl. Phys., 1973, 44, 4353.
- [9] (a) Kim, W. N., Burns, C. M., Macromol. Chem., 1989, 190, 661.

- (b) 刘结平、莫志深、蔡玉臣、张宏放、陈东霖, 功能高分子学报, 1990, 3(1), 53.
- (c) 刘结平, 中国科学院长春应化所硕士论文, 1989.
- [10] Alfonso, G. C. and Rusell, T. P., *Macromolecules*, 1986, 19, 1143.
- [11] Martuscelli, E., *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24, 563.
- [12] Martuscelli, E., *Polym. Eng. Sci.*, 1984, 24, 1155.
- [13] 徐洋、周恩乐、余赋生、钱保功, 应用化学, 1984, 1(4), 51.
- [14] 徐洋、余赋生、周恩乐、钱保功, 应用化学, 1987, 4(1), 48.
- [15] Lin, C. C., *Polym. Eng. Sci.*, 1983, 23, 113.
- [16] Alamo, R., Fatou, J. G. and Guzman, J., *Polymer*, 1982, 23, 374.
- [17] Lopez, L. C. and Wilkes, G. L., *Polymer*, 1988, 29, 106.
- [18] Zhang Hongfang and Mo Zhishen, *Chinese. J. Polym. Sci.*, 1987, 3, 241.
- [19] 张宏放、莫志深、魏学军、张书香、韩平, 高分子学报, 1988, 6, 416.
- [20] Mandelkern, L. and Stack, G. M., *Macromolecules*, 1984, 17, 871.
- [21] Hoffman, J. D. and Weeks, J. I., *J. Res. Nat. Bur. Std., Sec. A*, 1962, 66, 13.
- [22] Greco, R., Mancarella, C., Matuescelli, E., Ragosta, G., *Makromol. Chem.*, 1987, 188, 2231.
- [23] Huseby, T. W. and Bair, H. E., *J. Appl. Phys.*, 1968, 39, 4969.
- [24] Nishi, T. and Wang, T. T., *Macromolecules*, 1975, 8, 909.
- [25] Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, 1939, 7, 1103.
- [26] Avrami, M., *J. Chem. Phys.*, 1950, 8, 212.
- [27] Morgan, I. B., *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 1954, 247, 13.
- [28] 张光华、林瑛、杨玉芹、黄中, 化学通讯, 1987, 3, 72.
- [29] Ziabicki, A., *Appl. Polym. Sym.*, 1967, 6, 1.
- [30] Ziabicki, A., *Coll. Polym. Sci.*, 1974, 252, 433.
- [31] Ziabicki, A., *J. Chem. Phys.*, 1968, 48, 4368.
- [32] Jeziorny, A., *Polymr.*, 1978, 19, 1142.
- [33] Ozawa, T., *Polymer.*, 1971, 12, 150.
- [34] Addonizio, M. L., Martuscelli, E. and Silvestre, C., *Polymer.*, 1987, 28, 183.
- [35] 刘结平、莫志深等, 高分子学报, 待发表.
- [36] FEIO, G. and Conen-Addad, J. P., *J. Polym. Sci., Part B. Polym. Phys.*, 1938, 26, 389.
- [37] Lopez, L. C. and Wilkes, G. L., *Polymer.*, 1989, 30, 882.
- [38] Chew, S., Griffiths, J. R., and Stachurski, Z. H., *Polymer*, 1989, 30, 874.
- [39] (a) Cheng, S. Z. D. and Wunderlich, B., *Macromolecules.*, 1988, 21, 3327.
- (b) 钱保功等著, “高聚物的转变与松弛”, 科学出版社, 1986, P225-237.
- [40] (a) Liu, X. P., Hu, S. R., Shi, L. L., Xu, M., Zhou, Q. F., and Duan, X. G., *Polymer.*, 1989, 30, 273.
- (b) Bhattacharya, S. K., Misra, A., Stern, R. S., Lenz, R. W. and Hahn, P. E., *Polym. Bull.*, 1986, 16, 465.
- [41] 李强、漆宗能, 高分子学术论文报告会预印集(南京), 1990, 10月30日~11月2日, P. 51; 杨晨、曾汉民, 同上, P. 91; 刘结平、莫志深、蔡玉臣等, 同上, P. 97.

Crystallization Kinetics of Polymers

Liu Jieping and Mo Zhishen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica, Changchun 130022)

Summary This paper reviews recent progress of crystallization kinetics of polymers under isothermal and non-isothermal conditions. Theory, experimental technique, and effect of molecular weight and crystallization temperature are described. A review with 40 references on these field is given as well.

Key words Polymer, Crystallization, Kinetics, iso-thermal, non-isothermal