

测定高聚物结晶动力学参数的非等温理论和方法

张志英

(天津纺织工学院纺化系, 天津, 300160)

提要 对测定高聚物结晶动力学参数的非等温结晶理论和等速变温 DSC 方法进行了讨论, 文中包含了作者在此领域研究工作的最新进展。

关键词 高聚物, 结晶动力学, 非等温结晶

高聚物的非等温结晶动力学理论不仅在高聚物加工过程的工艺模拟上有重要应用, 而且还可用于从等速变温 DSC 结晶曲线解析高聚物的结晶动力学参数。在解析结晶动力学参数方面, 等速变温 DSC 法比等温法有许多优点: (1) 一条等速变温结晶曲线浓缩了无数条等温结晶曲线的信息, 因此可从结晶开始到结晶结束的整个温度区间计算结晶动力学参数; (2) 在实验上等速变温法比等温法容易实现; (3) 不必象等温法那样要选取合适的结晶温度区间; (4) 等速变温时的被测试样的温度变化速率比较平缓, 试样内的温度梯度较小, 而等温结晶时需要把试样急速升至或降至某一温度, 因此在到达这一温度时试样内的温度梯度较大; (5) 还可求出其他参数, 如从等速升温 DSC 曲线可得到玻璃化转变温度和熔融温度。

从等速变温 DSC 曲线可得到结晶的整体信息, 可减少实验工作量, 节省时间。不仅如此, 对于从玻璃态等温结晶的高聚物, 在试样达到指定的平衡温度之前, 试样有可能已经开始结晶^[1,2]。特别是对于单轴取向的非晶高聚物试样, 因结晶速率很快其结晶过程更难于用等温法进行测试^[3]。可见, 从等速变温 DSC 结晶曲线解析结晶动力学参数有着等温法不可替代的作用。如何从等速变温 DSC 曲线解析出合适的动力学参数仍是人们十分关切的问题。本文对目前提出的用等速变温 DSC 结晶曲线解析结晶动力学参数的方法进行了评论, 以便为有意

使用此方法的读者提供参考。

1 基于经典结晶理论的方法

1.1 Ozawa 方程

Ozawa^[4] 基于 Evans 理论, 从高聚物结晶的成核和生长出发, 导出了等速变温时的结晶动力学方程

$$1 - \alpha = \exp[-F(T)/\beta^n] \quad (1)$$

式中 α ——在温度 T 时的相对结晶度;

β ——降温速率;

n ——Avrami 指数。

$F(T)$ 与成核方式、成核速率、晶核的生长速率等因素有关, 是温度的函数, 称之为冷却函数, 表达式如下

$$F(T) = g \int_{T_m}^T N_c(\theta) [R_c(T) - R_c(\theta)]^{n-2} V(\theta) d\theta \quad (2)$$

式中

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



张志英 副教授。1958 年生于河北。1982 年毕业于河北大学化学系有机高分子专业。1984 年毕业于天津纺织工学院获工学硕士学位。从事高分子结构与性能的教学和科研工作, 主讲《高分子物理》、《纤维的结构与性能》、《高

聚物的结晶/研究生课程, 主持“高聚物的非等温结晶动力学”等研究项目, 发表学术论文 20 余篇。

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

$U(T)$ 、 $V(T)$ 分别是成核速率和晶核生长的线速率; T_m 是熔点。

从上式可知,在一定温度下,以 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\ln\beta$ 作图应得直线,从直线的斜率可求得 n 值,从截距求得 $F(T)$ 值。

Ozawa 方程成功地应用于聚对苯二甲酸乙二酯^[4]、尼龙-6^[5,6]、聚丙烯^[7]、聚对苯硫醚^[8,6]等体系。用 Ozawa 方程可求出 Avrami 指数 n 和冷却结晶函数。

1.2 Avrami 理论的 Ozawa 形式

Ozawa 方程在非等温结晶领域流行较广,但从 Ozawa 方程只能获得表征结晶机理的参数——Avrami 指数 n ,从直线截距求出的冷却结晶函数 $F(T)$,如式(2)所示,因内容甚为复杂,不能解析出表征结晶速率的参数。我们依据 Avrami,Evans 和 Mandelkern 等人提出的基本理论,导出了下面的微分方程^[1]

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)[- \ln(1-\alpha)]^m(1-\alpha) \quad (3)$$

式中的 $K(T)$ 是结晶速率常数,与晶体的线生长速率成正比,其物理意义与详细的推导过程在文献中有详细描述^[1]; m 是表征结晶机理的参数,与常用的 Avrami 指数存在如下关系

$$m = \frac{n-1}{n} \quad (4)$$

在等速变温条件下,方程(3)可化为与式(1)同形的方程,对于等速降温过程,式中的 $F(T)$ 为^[1]

$$F(T) = \left[-\frac{1}{n} \int_{T_0}^T K(T) dT \right]^n \quad (5)$$

对于等速升温过程,式中的 $F(T)$ 为

$$F(T) = \left[\frac{1}{n} \int_{T_0}^T K(T) dT \right]^n \quad (6)$$

从实验得到的 $F(T)$ 值,利用(5)和(6)式就可解出表征结晶速率的参数。例如,实验发现,在一定的温度范围内, $\ln F(T)$ 与温度具有如下的经验关系^[7,9~11]

$$\ln F(T) = aT + b \quad (7)$$

式中 a, b 为待定常数。把(7)式代入(5)式可得速率常数 $K(T)$

$$K(T) = -a \exp[(aT + b)/n] \quad (8)$$

对于等速升温过程, $K(T)$ 为

$$K(T) = a \exp[(aT + b)/n] \quad (9)$$

本方法的优点在于开创了从 DSC 升降温结晶曲线可解析出与等温结晶结果具有可比性的表征结晶速率的参数。

Ozawa 形式的方程虽然在描述不少高聚物的非等温结晶过程时获得成功,但也有不少失败的例子。例如 Ozawa 方程在用于描述聚乙烯^[7]、聚乙二醇和聚乙二醇/聚甲基丙烯酸甲酯共混物^[12]、聚醚醚酮^[13]、尼龙 1010^[14]等高聚物时出现了较大的偏差。对此,仍须进行研究工作,提出解决的办法。

1.3 微分方程法

在等速变温条件下,高聚物结晶动力学微分方程可写成如下形式^[1,15]

$$\ln\left(\frac{\beta}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln K(T) + m \ln[g(\alpha)] \quad (10)$$

式中 $g(\alpha) = \alpha$ ^[15], 或 $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]$ ^[1]。用符号 $f(\alpha')$ 表示方程(10)左边的内容。对于不同速率的升、降温结晶曲线,在一定温度下,对应于不同的 $f(\alpha')$ 和 $\ln[g(\alpha)]$,以 $f(\alpha')$ 对 $\ln[g(\alpha)]$ 作图应为直线,斜率为 m ,截距为 $\ln K(T)$ 。选取不同的温度,根据 $f(\alpha')$ 与 $\ln[g(\alpha)]$ 的线性关系就可求出参数 m 和 $K(T)$ 值。

本方法在理论上与 Ozawa 法是一致的。例如当上式中的 $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]$ 时,方程(10)可转化成 Ozawa 方程的形式^[1],因此 Ozawa 方程不能描述的高聚物,方程(10)也不能描述。本方法的优点在于可直接求出结晶速率常数。

1.4 拟合法^[16]

方程(10)中的结晶速率常数与温度的关系可用下式表示

$$K = K_0 \exp\left[-\frac{E_d}{RT} - \frac{\phi T_m^2}{T^2(T_m^0 - T)}\right] \quad (11)$$

式中 K_0 ——指数前因子,近似为常数;
 E_d ——结晶扩散活化能;
 ϕ ——成核参数,与生成晶体的熔融热和表面自由能有关;
 R ——气体常数;
 T ——Kelvin 温度;
 T_m^0 ——平衡熔融温度。

代入(10)式得

$$\ln\left(\frac{\beta}{1-\alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dT}\right) = \ln K_0 - \frac{E_d}{RT} - \frac{\phi T_m^0}{T^2(T_m^0 - T)} + m \ln[g(\alpha)] \quad (12)$$

从一个等速升温和一个等速降温曲线可得到一定温度下的 α 和 $d\alpha/dT$, 利用最小二乘法对上式进行拟合可得到 K_0 、 K_d 、 ϕ 、 T_m^0 、 m 等参数。在拟合时若利用附加条件最快结晶速率温度与以上各参数的关系^[17]可提高拟合结果的可靠性。拟合法有可能通过选取合适的 α 及其导数值以排除二次结晶的影响。

2 基于 Avrami 方程的方法

2.1 Jeziorny 法^[18]

常用的等温结晶 Avrami 方程可写成下式

$$1 - \alpha = \exp(-Zt^n) \quad (13)$$

式中 α ——代表 t 时的相对结晶度;
 t ——时间;
 Z ——复合结晶速率常数;
 n ——Avrami 指数,与成核机理和形成晶体的形态有关。

方程(3)中的 $K(T)$ 与复合结晶速率常数 $Z(T)$ 的关系为^[1]

$$K(T) = nZ(T)^{1/n} \quad (14)$$

Jeziorny 法是直接把 Avrami 方程推广应用用于解析等速变温 DSC 曲线的方法。换句话说,就是先把等速降温 DSC 结晶曲线先看成等温结晶过程来处理,然后对所得参数进行修正。Avrami 方程可写成如下的线性形式

$$\log[-\ln(1-\alpha)] = \log Z + n \log t \quad (15)$$

以 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\ln t$ 作图,从直线的斜率可

得 n , 从截距得 Z 。由这种方法求出的 Z 随冷却速率 β 而变化。考虑到冷却速率的影响用下式对其进行校正

$$\log Z_c = \frac{\log Z}{\beta} \quad (16)$$

Jeziorny 把 Z_c 作为表征非等温结晶动力学的参数。

2.2 Privalko 法^[19]

Privalko 则把 Avrami 方程写成如下形式

$$\alpha(\beta t) = 1 - \exp[K^* - (\beta t)^n] \quad (17)$$

式中, $K^* = Z/\beta^n$, 称为有效速率常数(effective rate constant); 降温速率与时间的乘积 $\beta \cdot t$ 称为对比时间("reduced" time)。根据上式以 $\ln[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\ln(\beta t)$ 作图,从斜率得 n , 截距得 K^* 。

以上两种方法的优点是处理方法简单,只从一条 DSC 降温曲线就能获得 Avrami 指数和表征结晶速率的参数。缺点是所得到的结晶速率参数缺乏明确的物理意义。

2.3 Harnisch 和 Muschik 法^[20]

假定 Avrami 方程可用于非等温结晶,并认为

$$d\alpha/dt \approx (\partial\alpha/\partial t)_T \quad (18)$$

获得如下方程

$$n = 1 + \left[\ln \frac{(d\alpha/dt)_1}{1-\alpha_1} - \ln \frac{(d\alpha/dt)_2}{1-\alpha_2} \right] / \ln(\beta_2/\beta_1) \quad (19)$$

根据两条以上降温速率曲线在同一温度下所得相对结晶度及相对结晶度对时间的导数值由上式即可求得 Avrami 指数 n 。这种方法表面上是假定 Avrami 方程可应用于非等温结晶,由于式(18)的近似处理,实际上等价于 Avrami 的速率方程可直接应用于非等温结晶的假定

2.4 结合 Avrami 方程和 Ozawa 方程^[21~23]

最近,莫志深等人把 Avrami 方程(13)和 Ozawa 方程(1)结合,得到如下的方程式

$$\log \beta = \log F_z(T) - a \log t \quad (20)$$

式中 $F_z(T) = [F(T)/Z]^{1/n_0}$;

$$a = n/n_0$$

n ——Avrami 方程中的 Avrami 指数;

n_o ——Ozawa 方程中的 Avrami 指数。

在某一相同的相对结晶度下,以 $\log \beta$ 对 $\log t$ 作图,斜率为 $-a$,截距为 $\log F_z(T)$ 。用 $F_z(T)$ 表示结晶速率的快慢, $F_z(T)$ 越大体系的结晶速率越低。

3 基于 Avrami 速率方程的方法

3.1 Dutta 法^[24]

Dutta 方法基于两条假定:(1)Avrami 方程的速率方程可应用于非等温结晶;(2)Avrami 方程中的速率常数 Z 与温度的关系可用 Arrhenius 方程描述,即

$$Z = A \exp(E_d/RT) \quad (21)$$

式中 A ——指数前因子;

E_d ——结晶活化能;

R ——气体常数。

在此基础上,Dutta 导出如下关系式

$$\alpha'(T_{\max})(T_{\max} - T_o)/\beta[(1 - \alpha(T_{\max}))] = (n - 1) - E'(T_{\max} - T_o)/T_{\max}^2 \quad (22)$$

式中 $T_{\max}$ ——等速降温 DSC 曲线的峰值时的温度;

$\alpha(T_{\max})$ 和 $\alpha'(T_{\max})$ ——等速降温 DSC 曲线峰值时的相对结晶度和相对结晶度对时间的导数 ($d\alpha/dt$);

$$E' = E_d/R_o$$

根据方程(22),以 $\alpha'(T_{\max})(T_{\max} - T_o)/\beta[(1 - \alpha(T_{\max}))]$ 对 $(T_{\max} - T_o)/T_{\max}^2$ 作图应为直线,斜率为 E' ,截距为 $(n - 1)$ 。

3.2 Avrami 速率方程的 Ozawa 形式

假定 Avrami 方程的速率方程可应用于非等温结晶,也可得到与式(1)同形的方程^[9,10]。对于等速降温过程式中的 $F(T)$ 表示为^[9]

$$F(T) = -n \int_{T_o}^T Z(T)(T_o - T)^{n-1} dT \quad (23)$$

对于等速升温过程,式中的 $F(T)$ 可表示为^[10]

$$F(T) = n \int_{T_o}^T Z(T)(T - T_o)^{n-1} dT \quad (24)$$

虽然从 Avrami 的基本理论、Avrami 方程和 Avrami 速率方程均可导出 Ozawa 形式的方程,且在求取 Avrami 指数时是一致的,但在用于解析结晶速率的参数时却相差较大。经比较发现,用 Avrami 的经典理论导出方程中的 $F(T)$ 表达式,如式(5)和式(6),能解析出和等温结晶结果几乎相同的结晶速率参数。这也证明了以 Avrami 基本理论导出的非等温结晶动力学方程比直接从 Avrami 方程或 Avrami 速率方程导出的非等温方程具有更好的理论基础^[2]。

4 动力学结晶能力

动力学结晶能力的概念是 Ziabicki 首先提出的^[25],定义为

$$G \equiv \int_{T_g}^{T_m} K(T) dT \quad (25)$$

式中, T_g 为高聚物的玻璃化转变温度,可看成结晶的起始温度; T_m 为熔融温度,可看成结晶的终了温度。 $K(T)$ 表示在 T 温度下高聚物的结晶速率。因此动力学结晶能力 G 可代表高聚物的整体结晶信息。动力学结晶能力大的高聚物表示在可结晶温度区间其结晶速率较快,因此是表征高聚物结晶的有用参数。Jeziorny^[18] 推荐用等速变温 DSC 曲线解析这一参数。

4.1 Jeziorny 法^[18]

Jeziorny 为了从非等温 DSC 结晶曲线求出动力学结晶能力这一参数,作了如下的近似处理:

(1)高聚物的结晶动力学过程可用一级动力学模型描述

$$\frac{d\alpha}{dt} = K(T)(1 - \alpha) \quad (26)$$

式中 $K(T)$ ——速率常数。

(2)速率常数为温度的函数,函数的形式可采用 Gaussian 型,即

$$K(T) \approx K_{\max} \exp[-4 \ln^2(T - T_{\max})^2/D^2] \quad (27)$$

式中 $K_{\max}$ ——速率常数的最大值;

$T_{\max}$ ——最快结晶速率温度；
 D ——结晶曲线的半高宽。

根据以上假定，动力学结晶能力可由下式计算

$$G = \int_{T_g}^{T_m} K(T) dT = (\pi/\ln 2)^{1/2} K_{\max} D/2 \tag{28}$$

Jeziorny 用下式求取 $K_{\max}$

$$K_{\max} = \frac{1}{1 - \alpha(t_{\max})} \cdot \frac{\alpha(t_{\max})}{t_{\max}} \tag{29}$$

式中， $t_{\max}$ 表示从结晶开始到结晶速率最快时的时间。考虑到冷却速率 β 的影响，对 G 进行适当的校正，动力学结晶能力的最终形式为

$$G_c = G/\beta \tag{30}$$

4.2 改进的 Jeziorny 法^[26]

根据(26)式可知， $K_{\max}$ 应该用下式求出，即

$$K_{\max} = \frac{1}{1 - \alpha(t_{\max})} \cdot \left. \frac{d\alpha}{dt} \right|_{t=t_{\max}} \tag{31}$$

与 Jeziorny 法比较，发现 Jeziorny 用 $\alpha(t_{\max})/t_{\max}$ 代替导数值 $d\alpha/dt|_{t=t_{\max}}$ ，把(31)式所得 $K_{\max}$ 代入(28)式得 G ，再用式(30)即得 G_c 。

4.3 积分法^[26]

Jeziorny 法求 G_c 需要求出的参数较多。积分法是在 Jeziorny 提出的两点假定的基础上，导出的更为简便的方程式

$$G_c = G/\beta = -2 \ln[1 - \alpha(T_{\max})] \tag{32}$$

式中只涉及 $T_{\max}$ 时的相对结晶度，可用 DSC 仪器直接给出。各种方法对含有不同催化剂的 PET 树脂的测定结果列于表 1。为了与常用的等温结晶结果进行比较，表中也给出了各试样在 495 K 进行等温结晶得到的结晶半时间

表 1 PET 的动力学结晶能力比较

试样编号		1	2	3	4
G _c	Jeziorny 法	0.620	0.671	0.814	0.450
	改进 Jeziorny 法	1.77	1.94	2.12	1.48
	积分法	1.38	1.54	1.60	1.13
	等温结晶 t _{1/2} , min	16.56	8.02	4.95	1.05
二次结晶情况		无	无	无	有

$t_{1/2}$ 。从表中数据可以看出，不同方法得到的 G_c 的数值虽然不同，但它们的大小次序是一致的。

目前，从 DSC 等速变温结晶曲线求取动力学结晶能力的方法还不完善，有时不能正确反映高聚物结晶速率的变化次序，如表 1 的等温结果表明，各试样结晶速率的变化次序是 4>3>2>1，而 G_c 值的由大到小的次序是 3>2>1>4。此方面的研究工作正在进行之中。

5 基于其他动力学模型的方法

5.1 Khanna 方法^[27]

提出了一个表征结晶速率的新参数叫“结晶速率系数(Crystallization Rate Coefficient)(CRC)”，这个参数定义为 $\Delta\beta/\Delta T_{cc}$ 。对于以不同速率降温的高聚物试样，以冷却速率(β , °C/min)对结晶峰温度(T_{cc} , °C)作图其斜率即 $\Delta\beta/\Delta T_{cc}$ 。这一参数越大，试样的结晶速率越快。

5.2 Kissinger 法

对于 n 级的化学反应，当反应速率与温度的关系符合 Arrhenius 方程时，可得到下式^[28]

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_d} - \ln[g(\alpha)] - \frac{E_d}{RT_p} \tag{33}$$

式中 β ——升温速率；
 A ——Arrhenius 方程的指数前因子；
 E_d ——反应活化能；
 R ——气体常数；
 T_p ——放热峰的最大值对应的温度；
 $g(\alpha)$ ——转化率的函数。

Kissinger 方程常用下面的形式表示

$$\frac{d(\ln \frac{\beta}{T_p^2})}{d(\frac{1}{T_p})} = -\frac{E_d}{R} \tag{34}$$

于伯龄等人使用此方程从非等温 DSC 曲线求取结晶动力学参数^[29,30]。

5.3 微分方程

文献中提出的用于非等温结晶的微分方程除了 Ziabicki^[25]的一级动力学方程外，还有 Lee 和 Kim 提出的方程^[31]

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^{2/3}(1 - \alpha) \quad (35)$$

和 Malkin 等人提出的方程^[32~34]

$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0(1 + C_0\alpha)(1 - \alpha) \quad (36)$$

式中 K_0 和 C_0 是与温度有关的常数。一级动力学方程和方程(35)可看成是我们导出的如下方程的两个特例^[14]

$$\frac{d\alpha}{dt} = K\alpha^n(1 - \alpha) \quad (37)$$

方程(36)在推导过程中假定结晶体的表面积是相对结晶度的线性函数,即 $S = D\alpha$ ^[33],没有考虑结晶体表面积与结晶形态和成核方式的关系,其结果与方程(37)并不一致。这些方程在非等温结晶中均有应用。

杨始堃等人^[35]把一级动力学方程用于描述高聚物的非等温结晶过程对于熔体结晶峰,方程为

$$\ln\left(\frac{1}{1 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln K'_0 - AT_m^2/\Delta T^2 \cdot T \quad (38)$$

对于冷结晶峰,方程为

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{1}{1 - \alpha} \cdot \frac{d\alpha}{dt}\right) &= \ln K'_0 - a - b/(T - T_g) \\ &= B - b/(T - T_g) \end{aligned} \quad (39)$$

式中 K'_0, K'_0, a, b ——待测系数;

ΔT ——过冷程度($T_m - T$);

A ——成核自由能的参数;

B ——链段迁移活化能的参数。

5.4 直接从升、降温 DSC 曲线读取数据作为表征结晶动力学的参数

经研究我们发现,用下面的从等速升、降温 DSC 曲线获得的简单参数作为表征结晶动力学的参数常与复杂的理论方法一致。

(1) 过热程度(ΔT_h) 从玻璃态等速升温结晶时,结晶峰极大值对应的温度(T_{hc})与玻璃化转变温度的差值($T_{hc} - T_g = \Delta T_h$)称为过热程度。 T_{hc} 越低,或 ΔT_h 越小表明越容易结晶;

(2) 过冷程度(ΔT_c) 从熔体等速降温结晶时,结晶峰极大值对应的温度与熔融温度的

差值($T_m - T_c = \Delta T_c$)称为过冷程度。 T_c 越高,或 ΔT_c 越小试样越容易结晶;

(3) 结晶峰的半高宽(D) 结晶峰的半高宽是指结晶峰极大值的一半时结晶峰的宽度、其值越小表明结晶速率越快;

(4) 结晶最快时间(t_{max}) 从结晶开始,到达结晶速率最快时的时间称为结晶最快时间、其值越小表明结晶速率越快;

(5) 结晶半时间($t_{1/2}$) 结晶进行到总结晶量的 50% 时所需要的时间、其值越小表明结晶速率越快;

(6) 最快结晶速率($d\alpha/dt$)_{max} 最快结晶速率是指结晶量随时间的增长最快时的值、其值越大表示结晶速率越快。

6 结束语

从等速变温 DSC 结晶曲线解析结晶动力学参数的方法在最近几年有不少报道,并解决了如何求出具有明确物理意义的结晶速率参数的问题。但还存在不少问题,例如, Ozawa 形式的方程适用的高聚物品种有限的问题,求取动力学结晶能力的方法有时不能正确反映高聚物结晶速率的变化次序等。这些都有待进一步研究。

7 参考文献

- 1 Zhang Z Y. Chinese J Polym Sci, 待发表
- 2 张志英,朱兆付. 高分子材料科学与工程,待发表
- 3 Sun T, Pereira J and Porter R S. J Polym Sci, Polym Phys Ed, 1984, 22:1163
- 4 Ozawa T. Polymer, 1971, 12:150
- 5 Hinrichsen G and Lux F. Polym Bull, 1990, 24:79
- 6 赵红霞,梁伯润,潘利华. 中国纺织大学学报, 1993, 19(4):14
- 7 Eder M and Wlochowicz A. Polymer, 1983, 24:1593
- 8 Lopez I. C and Wilkes G L. Polymer, 1989, 30:882
- 9 Zhang Z Y and Cao Z L. Chinese J Polym Sci, 1990, 8:143
- 10 张志英,杜莹华. 合成纤维工业, 1990, 13(2):41
- 11 Billon N and Haudin J M. Colloid Polym Sci, 1989, 267:1064

- 12 Addonizio M L., Martuscelli E and Silvestre C. *Polymer*, 1987, 28:183
- 13 Cebe P and Hong S D, *Polymer*, 1986, 27: 1183
- 14 薛小芙, 杨宝泉, 李红云, 莫志深. 高分子学报, 1993, (5): 589
- 15 张志英, 康文华, 张春玲. 高分子学报, 1992, (4): 500
- 16 Zhang Z Y, *Chinese J Polym Sci*, 1993, 11: 125
- 17 张志英, 谷国利. 高分子学报, 1992, (5): 557
- 18 Jeziorny A. *Polymer*, 1978, 19: 1142
- 19 Privalko V P, Kawai T and Lipatov Yu S. *Colloid Polym Sci*, 1979, 257: 1042
- 20 Harnisch K and Muschik H. *Colloid Polym Sci*, 1983, 261: 908
- 21 刘结平, 莫志深. 高分子通报, 1991, (4): 199
- 22 高焕, 莫志深. 高分子学报, 1992, (2): 162
- 23 刘结平, 莫志深, 蔡玉臣, 张宏放, 陈东霖. 高分子学报, 1993, (1): 1
- 24 Dutta A, *Polym Commun*, 1990, 31: 451
- 25 Ziabicki A. *Appl Polym Symp*, 1967, (6): 1
- 26 张志英. 合成纤维工业, 1990, 13(6): 33
- 27 Khanna Y P. *Polym Eng Sci*, 1990, 30: 1615
- 28 Kissinger H E. *Anal Chem*, 1957, 29: 1702
- 29 于伯龄, 姜胶东, 高重辉. 合成纤维工业, 1983, (4): 21
- 30 Schaaf E and Zimmermann H. *J Therm Anal*, 1988, 33: 1053
- 31 Lee K H and Kim S C. *Polym Eng Sci*, 1988, 28: 13
- 32 Beghishev V P, Keapin I A and Malkin A Ya. *Vysokmol Soedin, Ser B*, 1982, 24: 656
- 33 Malkin A Ya, Beghishev V P and Keapin I A. *Polymer*, 1983, 24: 81
- 34 Malkin A Ya, Beghishev V P and Keapin I A. *Polym Eng Sci*, 1984, 24: 1396
- 35 杨始堃, 刘佐习, 黎少桦, 陈玉君. 合成纤维工业, 1988, 11(6): 34

Theories and Methods for Determining the Kinetic Parameters from DSC Curves of Nonisothermal Crystallization of Polymers

Zhang Zhiying

(Department of Textile Chemical Engineering, Tianjin Institute of Textile Science and Technology, Tianjin, 300160)

Summary The theories and methods for determining the kinetic parameters of crystallization of polymers from DSC curves of the constant heating or cooling rate were discussed in this review and the recent progress in this field was given.

Key words Polymer, Crystallization kinetics, Nonisothermal crystallization

(上接第142页)

- 94 Overberger C G, Kikytani S. J. *Polym. Sci. - A1*, 1983, 21: 525
- 95 Lan M J, Overberger C G. *J. Polym. Sci. - A1*, 1987, 25: 1909
- 96 Overberger C G, Chang J Y. *J. Polym. Sci. - A1*, 27: 3589
- 97 Chen X D, Liu Y F, Hua J D. In *International Symposium on Fine Chemistry and Functional Polymers, Proceedings*, Hangzhou, 1992, 233
- 98 Minoura Y, Yamaguchi H. *J. Polym. Sci. - A1*, 1968, 6: 2013
- 99 Yamaguchi H, Minoura Y. *J. Appl. Polym*, 1971, 15: 1869
- 100 伊津野真一, 伊藤浩一. 高分子加工, 1990, 39: 54
- 101 袁直, 何炳林. 离子交换与吸附, 1992, 8: 63
- 102 孙越, 张政朴, 何炳林. 高分子通报, 1992, (2): 67

Synthesis of Optically Active Polymers

Liu Yinfeng, Hua Jiadong

(Department of Chemistry, Shanghai University of Science and Technology, Shanghai 201800)

Summary Optically active polymers (OAP) have been developed rapidly since the stereospecific polymerization was established by G. Natta. The methods of synthesis of OAP are reviewed here which almost include all known polymerization techniques.

Key words Optically active polymers, Asymmetric polymerization, Chirality