

高聚物结晶后期动力学过程的研究进展

任敏巧¹, 张志英², 莫志深^{1*}, 张宏放¹

(1. 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室, 长春 130022;

2. 天津工业大学材料科学与化学工程学院, 天津 300160)

摘要:回顾了描述高聚物结晶后期动力学过程的各种模型、方程以及数据处理方法, 并就影响高聚物结晶后期动力学过程的某些因素进行了讨论。

关键词:高聚物结晶后期动力学; 等温结晶; 非等温结晶; Avrami 方程; 两步结晶模型

高聚物结晶动力学是表征高聚物结晶性能的重要手段。研究高聚物结晶动力学的方法可分为等温和非等温。其中, 等温结晶动力学在理论上比较成熟, 常用 Avrami 方程描述高聚物等温结晶的初期结晶行为, 到结晶后期 Avrami 方程常与实验数据发生偏离, 在表征新材料的结晶过程时这种现象显得尤为突出^[1~3]。人们通常将高聚物结晶后期的动力学过程简称为二次结晶(Secondary Crystallization)。不少学者考虑不同的影响因素, 对经典结晶过程的模型进行修正, 如对 Avrami 方程进行改性, 提出了可以描述二次结晶阶段的, 比 Avrami 方程适用性更为广泛的修正模型和修正方程, 并且尝试扩展到非等温结晶领域。到目前为止, 关于高聚物结晶动力学的理论和方法的综述文献已有不少报道^[4~8], 但有关高聚物结晶后期动力学过程的各种模型、方程以及数据处理方法尚未有详细介绍, 本文就此进行了回顾, 并对某些影响高聚物结晶后期动力学过程的因素加以讨论。

1 高聚物等温结晶的后期动力学过程

高聚物等温结晶的初期结晶行为常用 Avrami 方程^[9~11]来描述。它的一般形式为

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

式中, t 为时间; Z 为复合结晶速率常数; α 为与时间 t 相对应的相对结晶度; n 为 Avrami 指数。

根据推导 Avrami 方程的前提条件, 考虑不同的成核机理和晶体形态, n 值应该是从 1 到 4 之间的整数。但大量实验结果表明, n 值不恒为整数。同时也发现结晶后期 Avrami 直线常与实验数据发生偏离。不少学者从推导 Avrami 方程的假定出发, 考虑不同的影响因素, 试图找出产生这种偏离现象的原因, 提出了各种可以描述二次结晶阶段的, 比 Avrami 方程适用性更为广泛的修正模型和修正方程。

1.1 考虑结晶后期球晶的相互挤撞

1.1.1 一级增长动力学模型 周卫华等人^[12]用一级增长动力学模型描述高聚物的结晶动力学过程, 即

基金项目:国家自然科学基金重点基金(No.29934072)和国家重点基础研究专项经费(G1999064806);

作者简介:任敏巧(1974—), 女, 中国科学院长春应用化学研究所高分子物理与化学国家重点实验室博士研究生, 研究方向为晶态聚合物结构及其结晶过程;

* 通讯联系人。

$$\frac{d\alpha}{dt} = K'S(1-\alpha) \quad (2)$$

式中, K' 是不依赖于温度的常数, 与结晶体的线生长速率成正比; S 是结晶体的总表面积。

该模型认为, 二次结晶阶段由于结晶体相互挤撞使可供晶体生长的总表面积减少, 从而导致 Avrami 方程与实验数据发生偏离。因此只要对结晶体的自由表面积 S 进行修正, 即可得到符合二次结晶阶段的动力学方程。

当 $t < t_0$ 时

$$-\ln(1-\alpha) = Zt^n \quad (3)$$

当 $t > t_0$ 时

$$-\ln(1-\alpha) = K_1 t_0^n - K_2(t^n - t_0^n) + K_3(t^{n-1} - t_0^{n-1}) \quad (4)$$

式中, t_0 表示晶体开始相互挤撞时的时间; K_1 、 K_2 与 K_3 具有相同的物理意义, 均为结晶速率常数。

用该模型对聚丙烯(PP)和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)的结晶过程进行处理, 发现此模型及由此导出的动力学方程与实验结果符合, 结晶后期比 Avrami 方程更接近实际过程。

1.1.2 Q-改进的 Avrami 模型 钱保功等人^[13]认为结晶后期偏离 Avrami 直线的原因是结晶后期晶粒与其相邻晶粒相互碰撞而停止了该方向的生长所致, 而在 Avrami 方程中并未考虑这一因素。根据 Evans^[14]的统计处理方法, 对部分晶体生长停止这一因素进行修正, 得到了 Q-改进的 Avrami 方程

$$Q(\alpha) = \ln[1 - \ln(1-\alpha)] + \sum_{i=1}^{\infty} \frac{[1 - \ln(1-\alpha)]^i}{i \cdot i!} - 1.3179 = K_q t^n \quad (5)$$

式中, n 值的物理意义同 Avrami 方程。 K_q 与 Z 值存在如下的关系

$$K_q = eZ \quad (6)$$

式中, 常数 $e=2.7183$ 。

用 Q-改进的 Avrami 方程对 PET 的等温结晶数据进行处理, 结果如图 1 所示, 可以看出, 在 $\alpha=0 \sim 1$ 的范围内, 用该方程处理实验数据的线性相关性要明显好于 Avrami 方程。采用 Q-改进的 Avrami 方程已很好地描述了聚二烯类橡胶^[15]、胆甾液晶/聚合物多组分体系^[16]、聚环氧乙烷-聚乙二醇共聚物(PEO-PEG)^[17]等的整个等温结晶过程。

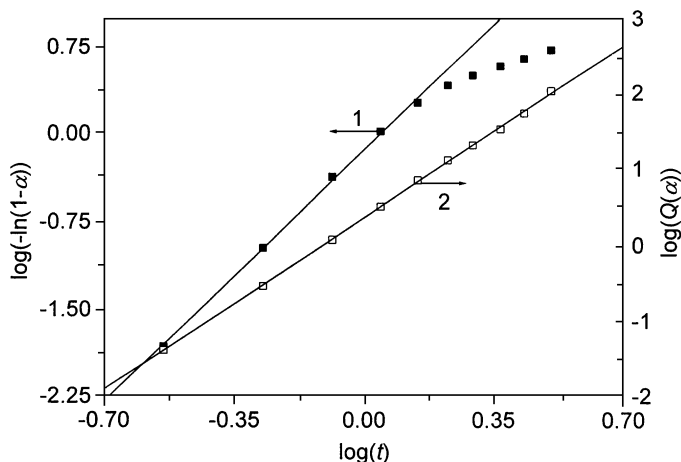


图 1 采用不同方法对 PET 等温结晶(222℃)实验数据处理结果的比较

1. —Avrami 方程; 2. —Q-改进的 Avrami 方程

1.1.3 Tobin 模型 Tobin 模型^[18,19]也是基于球晶相互挤撞而进行的修正,只是运用了不同的思路。在两维均相和异相体系,考虑到结晶体在生长时要受到相邻结晶体的阻碍,对结晶体的总面积进行修正。当 $\alpha \leq 50\%$ 时,结晶动力学方程可近似由下式描述

$$\alpha/(1-\alpha) = Zt^n \quad (7)$$

式中, Z 和 n 的物理意义同 Avrami 方程,只是由 Tobin 方程获得的 n 值较大,与由 Avrami 方程处理得到的 n 值相差 1 左右^[20~22]。

Tobin 方程可用于均相成核和异相成核同时存在的情况,也可用于结晶生长体的线生长速率改变的情况。

除以上几种情况外,还有 Dietz^[23] 提出的引入参数的方程以及 Hay^[24] 提出的非指数方程等,这里就不再赘述。

1.2 考虑晶体生长过程中晶核体积的影响

Cheng 和 Wunderlich^[25] 认为,通常晶核的体积分数很小,一般在结晶动力学的研究中不给予考虑。但当晶核所占结晶体的体积分数达到 10% 时,晶核体积对结晶过程的贡献就会明显起来。较早形成的结晶体在后期生长缓慢,在等温条件下对结晶的进一步生长起阻碍作用,活性核的数目随时间逐渐减小。假定晶核的数目表示为

$$N(t) = N_0 t^a \quad (8)$$

式中, N_0 为初期的活性核数目; a 为负数(若晶核的数目为常数,则 $a=0$)。这时 Avrami 方程可表示为

$$\ln[1 - \ln(1 - \alpha)] = \ln Z_1 + (n + a) \ln t \quad (9)$$

式中, $Z_1 = gN_0 G^n$; g 为形状因子(对于球形结晶体 $g=4\pi/3$)。

作者认为,式(8)中的 a 也可以是大于 0 的数,例如把式(9)中 n 看成预先成核的 Avrami 指数,则 $a=1$ 时, $n+a$ 就等于散现成核的 Avrami 指数。与 $a < 0$ 不同的是, $a > 0$ 表示晶核的数目随时间增加。这一点在早期的实验中已得到证实^[26]。

1.3 考虑晶体生长过程中线生长速率的变化

1.3.1 Cheng 和 Wunderlich 模型 Cheng 和 Wunderlich^[25] 认为,当结晶受成核控制时,在一定的温度下,结晶体的线生长速率随时间线性变化。但当结晶受扩散控制时,结晶体的线生长速率减慢^[27]。为了在结晶动力学方程中考虑这种因素,假定结晶体的线生长速率与时间有如下关系

$$dr/dt = Gt^m \quad (10)$$

式中, dr/dt 表示结晶体的线生长速率; m 为负数,表示结晶体的线生长速率随时间的增加而降低。这时 Avrami 方程可写成以下形式

$$\ln[-\ln(1 - \alpha)] = \ln Z_2 + n(m+1) \ln t \quad (11)$$

式中, $Z_2 = gN_0 G^n$ 。因为 m 为负值,所以 $\ln t$ 的斜率 $n(m+1)$ 要小于 n 。例如,当结晶体的生长受扩散控制时, $m=-0.5$, $\ln t$ 的斜率为 $0.5n$ 。对应于一维、二维和三维生长的结晶体在预先成核的情况下,其 Avrami 指数分别为 0.5、1 和 1.5,在散现成核的情况下分别为 1、1.5 和 2。值得注意的是, Manderkern 在推导结晶动力学方程时也考虑了这种情况^[28]。这种考虑可解释一些情况下 Avrami 指数很小,有时近似为 0 的现象。

1.3.2 Kim 和 Kim 模型 Kim 和 Kim^[29] 认为高聚物结晶体的线生长速率在一定条件下并不是常数,而是随时间逐渐减慢。假定高聚物结晶体的线生长速率可表示为

$$G(t) = G(0) \cdot g(\alpha) \quad (12)$$

式中, $G(t)$ 和 $G(0)$ 分别表示晶体在时刻 t 和 0 时的线生长速率; 生长函数 $g(\alpha)$ 被认为是未结晶部分所占的体积分数的 m 次幕, 可表示为

$$g(\alpha) = (1 - \alpha)^m \quad (13)$$

当 $m=0$ 时, 晶体的线生长速率为常数; 当 $m>0$ 时, 晶体的线生长速率随时间减慢。 m 的实验值一般在 0~1 之间。根据式(12)和式(13)导出的 Avrami 方程的修正式为

$$1 - \alpha = \exp[-Zf(t)^n] \quad (14)$$

$$f(t) = \int_0^t (1 - \alpha)^m dt \quad (15)$$

1.4 两步结晶模型(Two-Stage Crystallization Model)

两步结晶模型将高聚物的结晶过程分为主结晶和二次结晶, 并将时刻 t 时体系总的相对结晶度看作 t 时主结晶和二次结晶的相对结晶度之和

$$\alpha(c, t) = \alpha(p, t) + \alpha(s, t) \quad (16)$$

式中, $\alpha(p, t)$ 和 $\alpha(s, t)$ 分别表示时刻 t 时体系主结晶和二次结晶的相对结晶度; $\alpha(c, t)$ 表示时刻 t 时体系总的相对结晶度。由于考虑问题的方法不同, 两步结晶模型主要有以下几种表达形式。

1.4.1 Price 和 Hillier 模型 Price^[30]考虑高聚物形成球晶后, 在球晶内部可进一步结晶, 提出一个积分形式的 Avrami 方程来描述球晶内部的二次结晶行为。

Hillier^[31, 32]将主结晶用 Avrami 方程的另一种形式描述

$$X(p, t) = X(p, \infty)[1 - \exp(-Z_p t^{n_p})] \quad (17)$$

式中, $X(p, t)$ 表示体系在时刻 t 时主结晶的结晶度; $X(p, \infty)$ 表示体系主结晶所能达到的极限结晶度; Z_p 和 n_p 分别表示主结晶的结晶速率常数和 Avrami 指数。考虑球晶内部的进一步结晶可使球晶的密度增加, 设 τ 时刻生成的球晶在 t 时刻结晶度的增加量为 $X(s, t - \tau)$, 则体系在时刻 t 的总结晶度 $X(c, t)$ 为

$$X(c, t) = X(p, t) - \int_0^t \frac{X(p, \tau)}{X(p, \infty)} \frac{d}{d\tau} [X(s, t - \tau)] d\tau \quad (18)$$

假设球晶内部的结晶过程可以用 Avrami 方程描述, 整个结晶过程可表示为

$$\begin{aligned} X(c, t) = & X(p, \infty)[1 - \exp(-Z_p t^{n_p})] \\ & + X(s, \infty) Z_s n_s \int_0^t [1 - \exp(-Z_p \tau^{n_p})] \{ (t - \tau)^{n_s - 1} \exp(-Z_s (t - \tau)^{n_s}) \} d\tau \end{aligned} \quad (19)$$

式中, Z_s 和 n_s 分别表示二次结晶的结晶速率常数和 Avrami 指数; $X(s, \infty)$ 表示体系二次结晶所能达到的极限结晶度。

Hillier 模型又被称为“积分模型”(Integral Model)。该模型被认为对于一些高性能半结晶性高聚物如聚醚醚酮(PEEK)、聚对苯硫醚(PPS)等的等温结晶过程有较好的描述性。

1.4.2 Perez-Cardenas 模型 Price 和 Hillier 模型的处理方法是在高聚物的主结晶完成之后, 再处理二次结晶。Perez-Cardenas 等^[33]建立在 Malkin 等^[34]的早期研究基础上, 提出一个考虑问题的不同方法, 即认为在主结晶完成之前, 二次结晶就开始发生。他们把高聚物的结晶过程划分为图 2 所示的三个区域。第 I 区只包括主结晶, 结晶速率逐渐加快并达到极大值, 二次结晶在这一区域可以忽略。在第 II 区, 随着非晶区的减少, 结晶速率开始减慢。主结晶和二次结晶同时进行, 直到主结晶

结束。最后在第Ⅲ区,由于只有二次结晶,结晶速率变得非常缓慢。把这个完整的结晶过程再划分成两组。A组由Ⅰ区和Ⅱ区组成;B组仅有Ⅲ区组成。

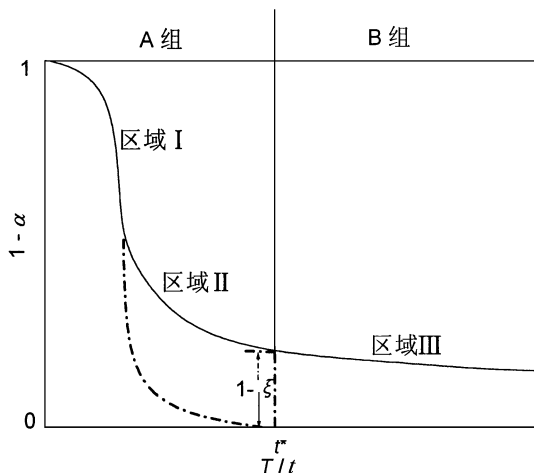


图2 高聚物等温结晶结晶区间划分示意图

根据以上假定,高聚物整个结晶过程可分为两部分表示为

$$1 - \alpha(t) = \exp(-Z_p t^{n_p} - Z_s t^{n_s}) [Z_p n_p (1 - \xi) \times \int_0^t \exp(Z_p \tau^{n_p} + Z_s \tau^{n_s}) \tau^{n_p-1} d\tau + 1] \quad (20)$$

$$1 - \alpha(t) = (1 - \xi) \exp(Z_s t^{n_s}) \exp(-Z_s t^{n_s}) \quad (21)$$

式(20)适用于 $\alpha(t) \leq \xi$ 的情况,式(21)适用于 $\alpha(t) > \xi$ 的情况。式中 Z_p 、 n_p 、 Z_s 和 n_s 的物理意义同 Hillier 模型;参数 ξ 表示主结晶完成时体系达到的相对结晶度,它满足以下关系

$$\xi = \alpha(t^*) \quad (22)$$

式中,参数 t^* 是相对结晶度达到 ξ 时的时间。

1.4.3 Velisaris 和 Seferis 模型 Velisaris 和 Seferis^[35]从另一方面考虑了二次结晶,认为在高聚物结晶过程中主结晶和二次结晶同时进行,提出了并列 Avrami 模型(Parallel Avrami Model),表达式如下

$$\alpha = \omega_p [1 - \exp(-Z_p t^{n_p})] + \omega_s [1 - \exp(-Z_s t^{n_s})] \quad (23)$$

式中, ω_p 和 ω_s 分别表示主结晶和二次结晶所占整个结晶过程的重量分数,二者相加之和为 1。

Hsiao^[36]对两步结晶模型在数据拟合与 Avrami 理论的合理解释方面进行了评论,并提出并列 Avrami 模型仅是 Hillier 模型的特例。虽然采用并列 Avrami 模型处理数据比较方便,且实验数据和理论曲线能很好地吻合,但方程中的参数仍缺乏明确的物理意义。相比而言, Hillier 模型有较好的理论基础。由于 Hillier 模型计算较为复杂,影响了它的等温结晶过程中的广泛应用。人们对并列 Avrami 模型进行了改进,相继出现了序列-并列 Avrami 模型(Series-Parallel Avrami Model)^[37]和连续 Avrami 模型(Consecutive Avrami Model)^[38]等。其中序列-并列 Avrami 方程如下

$$\alpha = \omega_p [1 - \exp(-Z_p t^{n_p})] + \omega_s [1 - \exp(-Z_s (t - t_d)^{n_s})] \quad (24)$$

式中, t_d 表示二次结晶的起始时间,可由初期的结晶过程决定。图 3 是采用序列-并列 Avrami 方程与 Avrami 方程处理 PET 等温结晶数据的结果比较。可以看出,采用 Avrami 方程在 $\alpha=0.8$ 左右即与数据点发生偏离,而采用序列-并列 Avrami 方程在 $\alpha=0$ 至 1 的区间内与数据点拟合很好。

根据上述描述高聚物结晶后期动力学过程的模型及方程,人们已注意到对不同高聚物的结晶

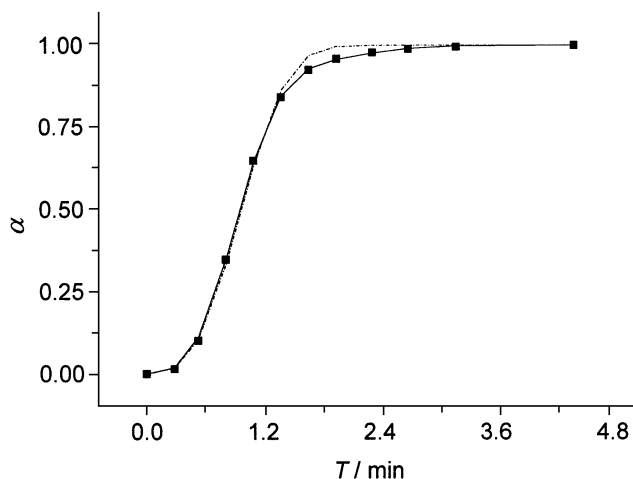


图 3 采用不同方法计算得到 PET 等温结晶(222℃)的理论曲线与实验数据的比较

虚线—Avrami 方程;实线—序列-并列 Avrami 方程

过程进行检验,并选择出适合该种高聚物的合理的处理方法。如 Cruz-Pinto 等人^[20]采用 Tobin 模型和 Hillier 模型对聚甲醛(POM)和 PEEK 的等温结晶进行研究,并提出一个以 Tobin 方程为基础,采用 Hillier 模型形式的新方程。Supaphol 等人^[21]采用 Tobin 模型等对间规聚丙烯(sPP)的结晶过程进行检验。He 等人^[39]分别采用 Dietz 方程、Kim 方程等研究压力下 PP、PA66 和 PET 的等温结晶行为。Ravindranath 等人^[22]发现, Hillier 模型虽然能很好地描述 PET 的等温结晶过程,但不能满意描述 PPS,而采用序列-并列 Avrami 模型则能达到较好的效果。

2 高聚物非等温结晶的后期动力学过程

到目前为止,有关测定高聚物结晶动力学参数的非等温理论和数据处理方法已有 10 多种,常见的有 Ozawa 方法^[40]、Jeziorny 法^[41]、Avrami-Ozawa 方法^[42]等。所用的处理方程都是从等温 Avrami 方程出发,同时考虑到非等温结晶的特点而修正得到的。以常见的 Ozawa 方程为例,它是基于 Evans 理论,将等温 Avrami 方程推广到非等温情况的方程,它的一般形式为

$$1 - \alpha = \exp[-F(T)/\beta^n] \quad (25)$$

式中, α 为在温度 T 时的相对结晶度; β 为升温或降温速率; m 为 Ozawa 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。

Ozawa 方程虽然能很好地描述 PET^[40]、PPS^[43]、sPP^[44] 等的结晶行为,但也发现许多偏离 Ozawa 方程的现象。尽管 Ozawa 认为在降温结晶时,主结晶之后的二次结晶不象等温结晶时那样严重,因为在较低温度下,缓慢的二次结晶变得更慢^[40],不少学者还是将发生偏离的原因之一归结为二次结晶的存在^[45~47]。关于判断非等温结晶曲线是否出现二次结晶,目前还没有理想的方法。有人根据 Jeziorny 方法中 $\log(-\ln(1-\alpha))$ 对 $\log t$ 的斜率变化情况来判断结晶后期是否有二次结晶出现。由于在非等温结晶时,结晶速率常数随温度变化, $\log(-\ln(1-\alpha))$ 对 $\log t$ 作图不应为直线,所以这种判断方法缺乏理论依据。

由于非等温结晶过程很复杂,非等温结晶动力学理论远不如等温结晶成熟,对非等温结晶后期动力学的研究变得更为困难,现有的描述高聚物非等温结晶后期动力学过程的模型及方程都是等温 Avrami 修正模型在非等温条件下的扩展应用。如 Cebe^[48] 将并列 Avrami 模型, Verhoyen 等人^[38] 将

连续 Avrami 模型分别运用于非等温结晶过程。另外, Dietz^[23] 也将等温结晶条件下的修正方程应用于非等温条件下。

3 高聚物结晶后期动力学过程的数据处理

Avrami 方程是一个指数方程,常用的数据处理方法是把 Avrami 方程化为线性式,以 $\log[-\ln(1-\alpha)]$ 对 $\log t$ 作图,从直线的斜率和截距可求出 n 和 Z 。由于考虑进一些影响因素,描述高聚物结晶后期动力学过程的方程都比较复杂,常用的线性回归方法有时已无法获得所要得到的参数。在这些情况下,不少学者^[21,22,29] 采用 Marquardt 的非线性变量回归的方法,根据最小二乘法确定各个参数的最佳值。拟合标准以标准偏差 ($S \cdot D$) 来衡量,它的定义式如下

$$S \cdot D = \left[\sum_{i=1}^n (X_{i,\text{calc}} - X_{i,\text{exp}})^2 / (n - P) \right]^{1/2} \quad (26)$$

式中, n 表示数据点的个数; P 表示模型中参数的个数; $X_{i,\text{calc}}$ 和 $X_{i,\text{exp}}$ 分别表示第 i 个数据点的计算值和实验值。标准偏差越小,表明拟合效果越好。

4 结束语

到目前为止,对高聚物结晶后期动力学过程的研究已取得了一定的进展。人们考虑不同的影响因素,对经典结晶动力学模型和及方程进行检验和修正。至于哪种修正最为合理,还有待于进一步验证。同时,有关高聚物非等温结晶后期动力学过程的研究还很少,这方面的工作值得深入进行。

参考文献:

- [1] Qiu Z B, Mo Z S, Zhang H F, et al. J Polym Sci, Polym Physics, 2000, 38, 1992.
- [2] Cebe P, Hong S. Polymer, 1986, 27, 1183.
- [3] Hwang J C, Chen C C. Polymer, 1997, 38(16), 4097.
- [4] Eder G, Janeschitz-Kriegl H, Liedauer S. Prog Polym Sci, 1990, 15, 629.
- [5] Yu L, Shanks R A, Stachurski Z H. Prog Polym Sci, 1995, 20, 651.
- [6] Di Lorenzo M L, Silvestre C. Prog Polym Sci, 1999, 24, 917.
- [7] 刘结平, 莫志深. 高分子通报, 1991, (4), 199.
- [8] 张志英. 高分子通报, 1994, (3), 167.
- [9] Avrami M. J Chem Phys, 1939, 7, 1103.
- [10] Avrami M. J Chem Phys, 1940, 8, 212.
- [11] Avrami M. J Chem Phys, 1941, 9, 177.
- [12] 周卫华, 林芳, 何丽娟. 合成纤维工业, 1988, 11(2), 37.
- [13] Qian B G, Xu Y, Zhou E L. Chin J Polym Sci, 1988, 6(2), 97.
- [14] Evans U R. Trans Faraday Soc, 1945, 41, 365.
- [15] 钱保功, 许观藩, 余赋生. 高聚物的转变与松弛. 北京: 科学出版社, 1986.
- [16] 李安东, 宋襄玉, 周恩乐. 高分子学报, 1996, (3), 263.
- [17] Kong X H, Zhou E L. J Polym Sci, Polym Physics, 2000, 38, 3230.
- [18] Tobin M C. J Polym Sci, Polym Physics, 1974, 12, 399.
- [19] Tobin M C. J Polym Sci, Polym Physics, 1976, 14, 2253.
- [20] Cruz-Pinto, J J C, Martins J A, Oliveira M J. Coll Polym Sci, 1994, 272(1), 1.

- [21] Supaphol P, Spruiell J E. J Macromol Sci-Phys, 2000, B39(2); 257.
- [22] Ravindranath K, Jog J P. J Appl Polym Sci, 1993, 49; 1395.
- [23] Dietz W. Coll Polym Sci, 1981, 258; 413.
- [24] Hay J N, Przekop Z J. J Polym Sci, Polym Physics, 1978, 16(1); 81.
- [25] Cheng S Z D, Wunderlich B. Macromolecules, 1988, 21; 3327.
- [26] Banks W, Hay J Y, Sharples A, et al. Polymer, 1964, 5; 163.
- [27] Wunderlich B. Macromolecular Physics, Vol. 2, Academic Press, New York, 1976.
- [28] Mandelkern L. Chem Revs, 1956, 56; 903.
- [29] Kim S P, Kim S C. Polym Eng Sci, 1991, 31(2); 110.
- [30] Price F P. J Polym Sci, Part A, 1965, 3; 3079.
- [31] Hillier H L. J Polym Sci, Part A, 1965, 3; 3067.
- [32] Hillier H L. Polymer, 1968, 9; 19.
- [33] Perez-Cardenas F C, Felipe-Casrillo L, Vera-Graziano R. J Appl Polym Sci, 1991, 43; 779.
- [34] Malkin A Ya, Beghishev V P, Keapin I A, et al. Polym Eng Sci, 1984, 24; 1396.
- [35] Velisaris C, Seferis J. Polym Eng Sci, 1986, 26; 1574.
- [36] Hsiao B. J Polym Sci, Polym Physics, 1993, 31; 237.
- [37] Woo E, Yau S. Polym Eng Sci, 1998, 38(4); 583.
- [38] Verhoyen O, Dupret F, Legras R. Polym Eng Sci, 1998, 38(9); 1594.
- [39] He J, Zoller P. J Polym Sci. Polym Physics, 1994(32); 1049.
- [40] Ozawa T. Polymer, 1971, 12; 150.
- [41] Jeziorny A. polymer, 1978, 19; 1142.
- [42] Liu T X, Mo Z S, Zhang H F. J Appl Polym Sci, 1998, 67; 815.
- [43] Lopez L C, Wilkes G L. Polymer, 1989, 30; 882.
- [44] Supaphol P. J Appl Polym Sci, 2000, 78; 338.
- [45] Chuak K P, Gan S N, Chee K K. Polymer, 1998, 40; 253.
- [46] Sajikiewica P, Carpaneto L, Wasiak A. Polymer, 2001, 42; 5365.
- [47] Seo Y. Polym Eng Sci, 2000, 40(6); 1293.
- [48] Cebe P. Polym Eng Sci, 1988, 28(18); 1192.

The Development of Research on the Later Stage Kinetics in Polymer Crystallization

REN Min-qiao¹, ZHANG Zhi-ying², MO Zhi-shen¹, ZHANG Hong-fang¹

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,
Chinese Academy of Science, Changchun 130022, China;

2. Department of Material Science and Chemistry Engineering, Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract: The kinetic models, equations and computational methods which involved the later stage kinetics in polymer crystallization were reviewed and several problems in this field were also discussed.

Key words: Later stage kinetics in polymer crystallization; Isothermal crystallization; Non-isothermal crystallization; Avrami equation; Two-stage crystallization model