

· 专论 ·

一种研究聚合物非等温结晶动力学的方法^{*}

莫志深^{**}

(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)

摘 要 作者基于多年对聚合物结晶动力学方面研究的工作积累,联合 Avrami 方程和 Ozawa 方程,提出了一种研究聚合物非等温结晶动力学的新方法.该方法既克服了使用 Ozawa 方程所获得的数据点过少,常常出现非线性,不能获得可靠的动力学参数的缺点,又克服了使用经 Jeziorny 修正的 Avrami 方程所获得的表观 Avrami 指数无法准确预测非等温过程成核生长机理的缺点.该方法已成功用于多种聚合物体系,被国内外学者引用数百次,已成为研究聚合物非等温结晶动力学一种有效方法.

关键词 聚合物非等温结晶动力学,一种新方法,Avrami 方程, Ozawa 方程

聚合物非等温结晶动力学是研究在变化的温度场下,聚合物的宏观结晶结构参数随时间变化规律的科学.研究非等温结晶动力学的意义在于了解温度场对聚合物结晶过程和结晶结构形态的影响,指导聚合物加工成型工艺,以便获取性能优良的产品.由于非等温结晶过程更接近聚合物加工成型的实际过程,如挤出、拉伸、模压、吹塑和注射等大多是在非等温条件下完成的,同时非等温实验方法容易实现,理论上可以获得更多信息,因此倍受高分子科学工作者的关注.由于非等温结晶动力学过程非常复杂,尽管目前理论及数据处理方法已有十余种^[1~4],但仍无一种令人满意的方法.莫志深等在多年研究工作的基础上提出了一种研究聚合物非等温结晶动力学的新方法^[3, 5~10].通常使用 Ozawa^[11]方法在分析许多聚合物体系的相对结晶度与冷却速率的双对数关系时,实验数据常常偏离线性而为折线,因此很难获得可靠的动力学参数.莫志深等提出的新方法在处理相同实验条件的结果时,可以获得一系列线性关系较好的直线,且获得非等温结晶动力学参数物理意义明确.作者将就此方法的构筑、使用及参数的物理意义等进行概括总结说明,以供大家参考.

研究聚合物结晶动力学的方法可分为等温和非等温两大类^[2].

1 聚合物等温结晶动力学理论——经典 Avrami 方程

聚合物结晶是相变过程,相变动力学理论是由 Kolmogoroff^[12]、Johnson 和 Mehl^[13]、Avrami^[14~16]和 Evans^[17]先后独立提出,其中以 Avrami 理论较完善实用,最先用在描述金属的结晶过程,后推广应用在聚合物结晶动力学过程颇为合宜,并得到广泛应用.

Avrami 方程的具体形式为

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

对方程两边取双对数得到下式

$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg Z + n \lg t \quad (2)$$

式中, $X(t)$ 为 t 时刻的相对结晶度; Z 为结晶速率常数(包含成核和生长),其单位为 min^{-n} ; n 为 Avrami 指数,与结晶过程的成核机理和生长维数有关.根据式(2),以 $\lg[-\ln(1 - X(t))]$ 对 $\lg t$ 作图,通常在结晶初期为直线关系,由斜率和截距可获得 Avrami 指数 n 和结晶速率常数 Z .而在结晶后期,Avrami 直线常与实验数据发生偏离,这种现象目前常被视为二次结晶,为此 1988 年 IUPAC 高分子专业委员会建议规定 Avrami 方程只适合描述聚合物初期结晶行为^[18].关于聚合物结晶后期动力学过程的研究进展已有综述报道^[19].

Avrami 的结晶动力学理论是对等温结晶过程建立的.作为一个理论,它不适用于非等温结晶过程.因此,通常人们采用 Avrami 方程对非等温结晶过程进行处理,得到动力学参数物理意义不明

^{*} 纪念何炳林院士逝世 1 周年约稿 2008-03-12 收稿,2008-04-14 修稿;^{**} 通讯联系人, E-mail: mozs@ciac.jl.cn

确,此时 Avrami 指数 n 并不与等温过程中的 Avrami 指数 n 值等价,因此前者又被称为表观 Avrami 指数.

2 聚合物非等温结晶动力学理论

2.1 经典 Ozawa 方程

Ozawa 基于 Evans 理论^[1],考虑到冷却速率的影响,从聚合物结晶成核和生长出发,将 Avrami 理论推广到非等温过程,推导出可用于等速升温或等速降温的聚合物结晶动力学方程如下式.

$$1 - C(T) = \exp[-K(T)/\Phi^m] \quad (3)$$

将式(3)两边取双对数,得到下式

$$\lg[-\ln(1 - C(T))] = \lg[K(T) - m \lg \Phi] \quad (4)$$

式中, $C(T)$ 为温度 T 时的相对结晶度; m 为 Ozawa 指数; Φ 为升温或降温速率; $K(T)$ 是温度函数,与成核方式、成核速率、晶核生长速率等因素有关,其单位为 $(K/\min)^m$.

若实验时采用等速降温, $K(T)$ 被称为冷却函数,其表达式如下:

$$K(T) = g \int_{T_0}^T N_c(\theta) [R_c(T) - R_c(\theta)]^{m-2} V(\theta) d\theta \quad (5-1)$$

$$N_c(\theta) = \int_{T_0}^{\theta} U(T) dT; R_c(\theta) = \int_{T_0}^{\theta} V(T) dT \quad (5-2)$$

式中, $U(T)$ 和 $V(T)$ 分别表示成核速率和晶体生长的线速率; T_0 为结晶的起始温度; g 为形状因子,是与结晶体形状有关的常数; θ , $N_c(\theta)$ 和 $R_c(\theta)$ 为中间变量.

根据式(4),在某一温度下,以 $\lg[-\ln(1 - C(T))]$ 对 $\lg \Phi$ 作图,可得直线,由斜率可得到 Ozawa 指数 m ,由截距可得到冷却函数 $K(T)$,这里 m 与等温结晶中的 Avrami 指数 n 物理意义相同.

2.2 Jeziorny 改进的 Avrami 方程

Jeziorny^[2]认为,在由熔体非等温结晶过程中,Avrami 结晶速率常数可用冷却速率校正

$$\lg Z_c = \frac{\lg Z}{\Phi} \quad (6)$$

式中, Z 的物理意义同前, Z_c 为经冷却速率校正后的 Jeziorny 结晶速率常数. Jeziorny 方法的优点是处理方法简单,只从一条 DSC 升温或降温曲线就能获得表观 Avrami 指数 n 和表征结晶速率的

参数 Z 和 Z_c ,缺点是所得到的动力学参数缺乏明确的物理意义.

3 莫志深等的新方法^[3,5~10]——一个新的非等温结晶动力学方程

Avrami 方程是联系相对结晶度 $X(t)$ 与时间 t 的数学方程, Ozawa 方程是联系 $C(T)$ 与 Φ 的数学方程.事实上对任何研究体系,结晶过程与时间 t 和温度 T 密切相关.在非等温条件下,对于同一体系,在冷却(或加热)速率为 Φ 时,某时刻 t 和温度 T 的关系为如下

$$t = \frac{|T - T_0|}{\Phi} \quad (7)$$

式中, T_0 为 $t=0$ 时刻的温度; Φ 为冷却(或加热)速率.

基于式(7)的关系,关联方程(2)与(4),对于某一研究体系,在某时刻 t 必然存在与时刻 t 相对应的温度 T 时的相对结晶度 $C(T)$,或者说当选定某一确定的相对结晶度 $C(T)$ 时,可以找到在此温度 T 下,某一冷却速率 Φ 时对应的 $X(t)$,从而式(2)与式(4)的左边项有如下关联

$$\lg[-\ln(1 - X(t))] = \lg[-\ln(1 - C(T))] \quad (8)$$

由式(8),再次联系式(2)与式(4),则右边项关联如下

$$\lg Z + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \Phi \quad (9)$$

将式(9)整理变形,得到下式:

$$\lg \Phi = \lg \left(\frac{K(T)}{Z} \right)^{1/m} - \frac{n}{m} \cdot \lg t \quad (10)$$

令 $F(T) = \left(\frac{K(T)}{Z} \right)^{1/m}$, $a = \frac{n}{m}$, 则有

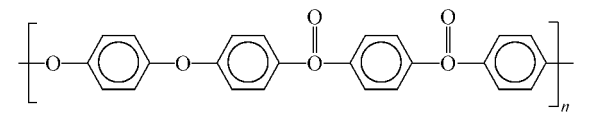
$$\lg \Phi = \lg F(T) - a \cdot \lg t \quad (11)$$

根据所得到的新方程(11),在某一相对结晶度下,以 $\lg \Phi$ 对 $\lg t$ 作图,得到一系列直线,从直线得到截距为 $\lg F(T)$,斜率为 $-a$.其中 $F(T)$ 的物理意义为对某一体系,在单位时间内达到某一相对结晶度时必须选取的冷却(或加热)的速率值. $F(T)$ 可作为表征聚合物结晶快慢的参数,它的单位为 $(K \cdot \min^{-a})$.参数 $a = \frac{n}{m}$,其中, n 为非等温结晶过程中的表观 Avrami 指数, m 为非等温结晶过程的 Ozawa 指数.

4 实例和分析^[7]

本文以聚醚醚酮(PEEK)熔体及冷结晶非

等温结晶动力学为例进行分析讨论,聚醚醚酮酮(PEKK)化学结构式如下:



PEKK 是由 1,4-二氟(对苯甲酰)苯和 4,4'-二苯酚缩合得到,平均相对分子量为 3000,将 PEEKK 粉料样品(吉林大学化工厂提供)在 410℃ 热压至完全熔融,保持 20 min 后在液氮中淬火得到透明非晶态膜,将非晶态样品经不同温度退火处理 1 h,使其结晶,供实验使用.

取样品重量约为 5 ~ 10 mg,在 Perkin-Elmer DSC-7 上测试,样品在氮气保护下由室温以 80 K/min 的速率升温至 400℃,保持 5 min,然后按冷却速率分别为 2.5,5,10,20,40 K/min(最少 5 个点),降至室温.得到一系列不同降温速率的非等温 DSC 结晶曲线.若是冷结晶(即从玻璃态开始结晶),则采用不同加热速率,如同上步骤进行.

图 1 列出了 PEEKK 在加热和冷却条件下的 DSC 结晶曲线.可以看出,在熔体结晶情况时,当冷却速率增加,最大结晶峰温向低温方向移动,但在冷结晶情况则相反.

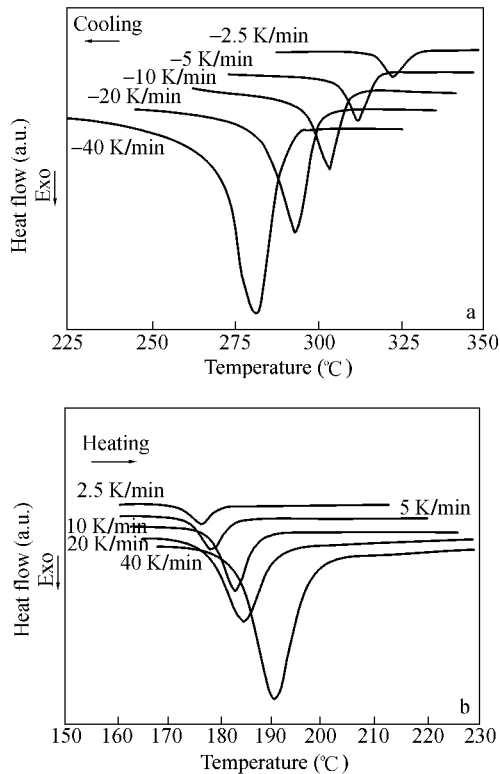


Fig. 1 Typical DSC thermograms of nonisothermal melt (a) and cold (b) crystallization for PEEKK at different rates

非等温条件下的相对结晶度 $C(T)$ 由下式计算得到

$$C(T) = \frac{\int_{T_0}^T \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT}{\int_{T_0}^{T_e} \left(\frac{dH_c}{dT} \right) dT} \tag{12}$$

式中, $\frac{dH_c}{dT}$ 指某温度 T 下热流速率; T_0 和 T_e 分别指结晶起始温度和终止温度.

聚合物非等温结晶速率是与结晶过程密切相关. Ozawa^[11] 考虑了冷却和加热速率的影响,用 T/Φ 代替了 Avrami 方程中的 t ,得 Ozawa 方程,采用 Ozawa 方程分析 PEEKK 结晶过程,所得结果如图 2 所示. 由该图可以看出采用 Ozawa 方法处理的结果为一系列明显锯齿型折线,变化的斜率说明在初级结晶过程 m 值不是一个常数,也不可能准确测定冷却或加热函数 $K(T)$. 相似的结果在其它聚合物体系,如在间规 1,2 聚丁二烯^[21],聚醚醚酮^[22],聚乙烯^[23] 等中也观察到. 可见 Ozawa 方程在处理实验结果时存在一定局限性. 究其原因,可能是 Ozawa 方程在推演时不精确. 如对聚合物二次结晶过程,片晶在过程中增厚,未给予充分考虑. Ozawa 方程^[11] 在原始推导中只用 3 个冷却速率,分别为 1,2,4 K/min,这 3 个数据点冷却速率都比较小而且很接近,因此,在某一温度下,以 $\lg[-\ln(1-C(T))]$ 对 $\lg\Phi$ 作图只能用两三个数据点,不同冷却速率下体系的结晶区间各不相同,在采用 Ozawa 方程处理实验数据中,需要在相同温度下对不同冷却速率曲线的相对结晶度取值,对冷却速率很大的情况,类似于等温条件下过冷度很大时,结晶成核生长很快,因此这些点可能对应结晶后期,而对冷却速率很小的情况,很可能对应结晶初期,在非等温结晶过程中,结晶初期和后期差别很大,所以造成以 $\lg[-\ln(1-C(T))]$ 对 $\lg\Phi$ 作图线性关系很差,斜率不为常数,难以反映实际结晶动力学过程. 尤其是在过冷度很大以及样品结晶速率很快时,这种现象尤为突出^[24].

与 Ozawa 方法不同,作者等提出的新方法是在一组确定的相对结晶度 $C(T)$ 的基础上进行处理,建立起一确定的 $C(T)$ 下 Φ 与 t 关系,不管所处理体系的结晶阶段为初期或后期,如图 3 所示,在给定 $C(T)$ 情况下,将 $\lg\Phi$ 与 $\lg t$ 作图,获得较好的线性关系,从直线斜率得 a 值,从截距求得 $F(T)$,结果列于表 1 中,可以看出,无论是 PEEKK

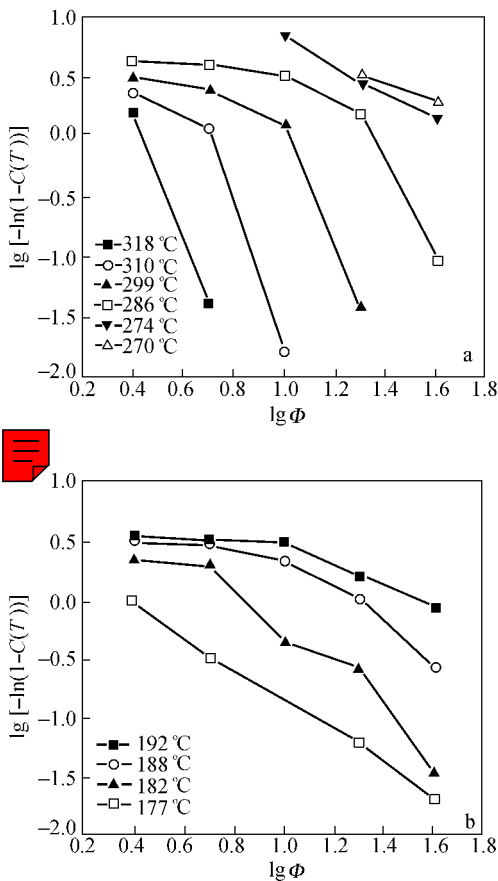


Fig. 2 Test of the Ozawa equation for PEEKK with nonisothermal melt (a) and cold (b) crystallization

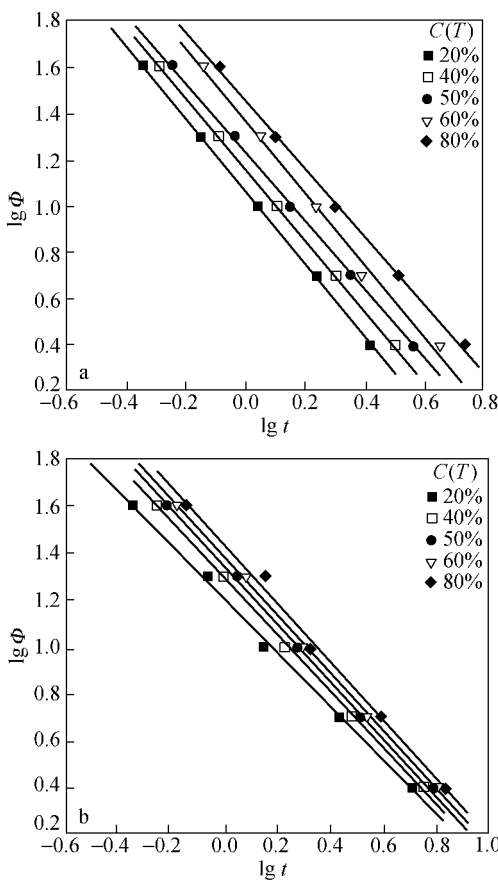


Fig. 3 Plots of $\lg \Phi$ versus $\lg t$ for PEEKK during nonisothermal melt (a) and cold (b) crystallization by the new method

熔体结晶还是冷结晶, $F(T)$ 值均随着相对结晶度 $C(T)$ 的增加而增大, 这表明在单位时间内, PEEKK 熔体结晶和冷结晶要达到高的相对结晶度都要选取高的冷却(或加热)速率. 在相同的相对结晶度下, PEEKK 由熔体结晶获得的 $F(T)$ 值一般比由冷结晶获得的 $F(T)$ 值小, 这表明 PEEKK 熔体结晶比冷结晶速率快. 表 1 中 a 值几乎相同, 近似一常数(约在 1.1 ~ 1.6 之间), 这表明尽管参数 a 因为包含表观 Avrami 指数 n 而物理意义不太清楚, 但是 a 值为常数, 使得表观 Avrami 指数 n 和 Ozawa 指数 m 之间的确存在一定比例关系. 根据 a 和 n 的值可以获得具有明确物理意义的 Ozawa 指数 m 的值. 我们对 PEEKK 等温结晶动力学研究, 其初级阶段的熔融和冷结晶获得的 Avrami 指数 n 值均在 2 附近. 而若采用 Avrami 方程对非等温结晶过程进行处理, 得到的初级结晶表观 Avrami 指数 n 值平均在 4.2 ~ 6.8 之间, 要比等温 $n \approx 2$ 偏大, 故在非等温条件下直接根据表观 Avrami 指数 n 值对结晶机理进行分

Table 1 Nonisothermal crystallization kinetics parameters of PEEKK at different relative degrees of crystallinities by the new equation

$C(T)$ (%)	Melt crystallization		Cold crystallization	
	$F(T)$ ($K \cdot \min^{a-1}$)	a	$F(T)$ ($K \cdot \min^{a-1}$)	a
20	11.5	1.6	15.9	1.1
40	14.3	1.5	19.4	1.2
50	16.9	1.5	21.6	1.2
60	22.6	1.5	23.7	1.2
80	28.0	1.5	26.7	1.2

析不是很合宜. 但对某些聚合物体系采用 Ozawa 和新方程都适合的条件下, 由得到的表观 Avrami 指数 n 和 Ozawa 指数 m 值可计算 a , 与用新方法得到 a 非常接近^[25]. 因此根据 Avrami 方程和新方法分析, 可在分别求得表观 Avrami 指数 n 和参数 a 的基础上, 根据 $a = \frac{n}{m}$, 求得 Ozawa 指数 m . 可见对某些体系不适合用 Ozawa 方法处理得到 m 值的体系, 则但可通过本法得到 m 值, 由于 m 值有明确物理意义, 可根据所获得的 m 值对样品在非等温结晶过程机理进行分析. 本文的 PEEKK 非等温熔体结晶得到的 m 值平均为 2.76, 与等温熔体

结晶 n 值 2 有一定的可比性^[26]。

以上讨论可以看出,新方法既克服了 Ozawa 方法常出现非线性的缺点,又克服了直接采用 Avrami 方程不能直接预测非等温过程成核和生长机理的缺点.新方法获得的非等温结晶动力学参数意义明确,目前人们运用此方法对聚氧化乙烯^[6]、聚芳醚酮^[7,25,27~29]、聚酰胺^[30~33]、聚乙烯^[34]、聚丙烯^[35~40]、聚苯乙烯^[41,42]、聚丁二酸丁二酯^[43]、烷基取代聚噻吩^[10]、聚(β -羟基丁酸酯)^[9,44]、间规 1,2 聚丁二烯^[21,45]、聚(羟基丁酸酯-戊酸酯共聚

物)^[46]、聚对苯二甲酸丁二酯^[47]以及许多聚合物共混物体系^[48~50]进行研究,均研究取得了较好的结果。

致谢 感谢刘结平教授、刘天西教授、邱兆斌教授、任敏巧博士、刘思杨硕士、安玉贤博士、孙小红博士、张会良研究员、乔秀颖博士、肖学山教授、张庆新博士和陈庆勇博士等在本组工作期间所做出的贡献.感谢张宏放教授的有益讨论。

REFERENCES

1 Di Lorenzo M L, Silvestre C. Prog Polym Sci, 1999, 24 917 ~ 950

2 Yin Jinghua(殷敬华), Mo Zhishen(莫志深). Modern Polymer Physics(现代高分子物理学). Beijing(北京) Science Press(科学出版社), 2001. 101 ~ 125

3 Liu Jieping(刘结平), Mo Zhishen(莫志深). Polymer Bulletin(高分子通报), 1991, (4) 199 ~ 207

4 Zhang Zhiying(张志英). Polymer Bulletin(高分子通报), 1994, (3) 167 ~ 173

5 Yang Sen(杨森), Zhou Zhengfa(周正发), Ren Fengmei(任凤梅), Huang Guoqing(黄国庆), Xu Weibing(徐卫兵). Polymer Materials Science and Engineering(高分子材料科学与工程), 2008, (2) 63 ~ 66

6 Liu Jieping(刘结平), Mo Zhishen(莫志深), Qi Yuchen(綦玉臣), Zhang Hongfang(张宏放), Chen Donglin(陈冬霖). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 1993, (1) 1 ~ 6

7 Liu T X, Mo Z S, Wang S G, Zhang H F. Polym Eng Sci, 1997, 37 568 ~ 575

8 Liu S Y, Yu Y N, Cui Y, Zhang H F, Mo Z S. J Appl Polym Sci, 1998, 70 2371 ~ 2380

9 An Y X, Li L X, Dong L S, Mo Z S, Zhang H F. J Polym Sci, Part B Polym Phys, 1999, 37 443 ~ 450

10 Qiao X Y, Wang X H, Zhao X J, Mo Z S, Zhang H F. Synthetic Metals, 2000, 113 1 ~ 6

11 Ozawa T. Polymer, 1971, 12 150 ~ 158

12 Kolmogoroff A N. Isvest Akad Nauk SSSR Ser Math, 1937, 1 335

13 Johnson W A, Mehl R T. Trans AIME, 1939, 135 416 ~ 441

14 Avrami M. J Chem Phys, 1939, 7 1103 ~ 1112

15 Avrami M. J Chem Phys, 1940, 8 212 ~ 224

16 Avrami M. J Chem Phys, 1941, 9 177 ~ 184

17 Evans U R. Trans Faraday Soc, 1945, 41 365 ~ 374

18 Allegra G, Corradini P, Elias H G, Geil P H, Keith H D, Wunderlich B. IUPAC Commission on Macromolecular Nomenclature, Pure & Appl Chem, 1989, 61 (4) 769 ~ 785

19 Ren Minqiao(任敏巧), Zhang Zhiying(张志英), Mo Zhishen(莫志深), Zhang Hongfang(张宏放). Polymer Bulletin(高分子通报), 2003, (3) 15 ~ 22

20 Jeziorny A. Polymer, 1971, 12 150 ~ 158

21 Ren Minqiao(任敏巧), Mo Zhishen(莫志深), Chen Qingyong(陈庆勇), Zhang Hongfang(张宏放), Song Jianbin(宋剑斌), Zhang Huiliang(张会良), Sun Xiaohong(孙小红). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2005, (3) 374 ~ 378

22 Cebe P, Hong S D. Polymer, 1986, 27 1183 ~ 1192

23 Wlochowicz E M. Polymer, 1983, 24 1593 ~ 1595

24 Caze C, Devaux E, Crespy A, Carrot J P. Polymer, 1997, 38 497 ~ 502

25 Liu T X, Mo Z S, Zhang H F. J Appl Polym Sci, 1998, 67 815 ~ 821

26 Liu T X, Mo Z S, Wang S E, Zhang H F. Eur Polym J, 1997, 33 1405 ~ 1414

27 Qiu Z B, Mo Z S, Zhang H F, Sheng S R, Song C S. J Macromol Sci, Part B Phys, 2000, B39 373 ~ 385

28 Qiu Z B, Zhou H W, Mo Z S, Zhang H F, Wu Z W. Polym J, 2000, 32 287 ~ 290

29 Qiu Z B, Mo Z S, Yu Y N, Zhang H F, Sheng S R, Song C S. J Appl Polym Sci, 2000, 77 2865 ~ 2871

30 Song J, Ren M, Chen Q, Sun X, Zhang H, Song Ch, Zhang H, Mo Z. J Polym Sci Part B Polym Phys, 2005, 43 2326 ~ 2333

31 Li Y D, Ma, Y Z, Yan F F, Cao S K. J Appl Polym Sci, 2007, 106 1535 ~ 1543

32 Lu W J,Zhu X L,Zhang Y M,Wang H P,Wang C S,Ye Y T.J Macromol Sci,Part B Phys 2007,46 949 ~ 962
33 Zhao C X,Zhang P,Lu S R,He J P,Wang X Y.J Mater Sci,2007,42 9083 ~ 9091
34 Huang X Y,Ke Q Q,Kim C N,Zhong H F,Wei P,Wang G L,Liu F,Jiang P K.Polym Eng Sci,2007,47 1052 ~ 1061
35 Wang J B,Dou Q.J Macromol Sci,Part B Physics 2007,46 987 ~ 1001
36 Nandi S,Ghosh A K.J Polym Res,2007,14 387 ~ 396
37 Chen J,Li X H,Wu C F.Polym J,2007,39 722 ~ 730
38 Chen G M,Chen Y,Huang Y P. Asian J Chem,2007,19 4763 ~ 4776
39 Zhao L J,Du Q,Jiang G J,Guo S Y.J Polymer Sci,Part B Polym Phys 2007,45 2300 ~ 2308
40 Grozdanov A,Buzarovska A,Bogoeva-Gaceva G,Avella M,Errico M E,Gentile G.Polym Eng Sci,2007,47 745 ~ 749
41 Chen Q,Yu Y N,Zhang H F,Mo Z S.J Appl Polym Sci,2002,83 2528 ~ 2538
42 Cai J L,Han Y.J Appl Polym Sci,2007,103 1311 ~ 1324
43 Papageorgiou G Z,Achilias D S,Bikiaris D N.Macromol Chem Phys,2007,208 1250 ~ 1264
44 Hsu S F,Wu T M,Liao C S.Jo Polym Sci,Part B Polym Phys,2007,45 995 ~ 1002
45 Ren M Q,Chen Q Y,Song J B,Zhang H L,Sun X H,Mo Z S,Zhang H F,Zhang X Q,Jiang L S.Journal of Polymer Science,Part B Polymer Physics 2005,43 553 ~ 561
46 Buzarovska A,Bogoeva-Gaceva G,Grozdanov A,Avella M,Gentile G,Errico M.J Mater Sci,2007,42 6501 ~ 6509
47 Huang J W.J Appl Polym Sci,2007,106 2031 ~ 2040
48 Zhang S L,Zhao Y,Sun X B,Jiang Z H,Wu Z W,Wang G B.Chemical Research in Chinese Universities,2007,23 370 ~ 373
49 An Y X,Li L X,Dong L S,Mo Z S,Feng Z L.J Polym Sci,Part B Polym Phys,1998,36 1305 ~ 1312
50 Tao Y J,Mai K C.Eur Polym J,2007,43 3538 ~ 3549

A METHOD FOR THE NON-ISOTHERMAL CRYSTALLIZATION KINETICS OF POLYMERS

MO Zhishen

(State Key Lab of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Science, Changchun 130022)

Abstract According to Mo *et al.* research on non-isothermal crystallization process of polymers,an equation for describing the non-isothermal crystallization kinetics of polymer was obtained by combining the Avrami equation and Ozawa equation.The Avrami equation modified by Jeziorny could describe only the primary stage of non-isothermal crystallization kinetics of polymers.The apparent Avrami exponent obtained by the Jeziorny method can not predict the mechanism of non-isothermal crystallization of polymers.The Ozawa equation is also limited for the non-isothermal crystallization process of many polymers,in obtaining the reliable kinetic parameters because of the substantial curvatures in the Ozawa plots.The changing slopes indicate that Ozawa exponent *m* is not constant with temperature during the primary crystallization process.The substantial curvature makes it impossible to determine the cooling or heating function (*K(T)*) over the entire crystallization process.However,the analysis based on the new method could give a series of straight lines.According to the relationship among the new parameter *a*,the apparent Avrami exponent *n*,and the Ozawa exponent *m* in the new method,the mechanism of crystallization of the polymer can be predicated and the result is comparable with that obtained by the isothermal crystallization.The new method is an effective method for dealing with the kinetics of non-isothermal crystallization of many polymer systems such as PAEKs,polyamides,poly(ethylene oxide),polyolefines,poly(3-alkylthiophenes),poly(β-hydroxybutyrate) and many blending systems.

Keywords Kinetics of non-isothermal crystallization of polymer,A new method, Avrami equation, Ozawa equation