

# 聚己内酯的等温与非等温结晶动力学研究

蒙延峰<sup>1,2,3</sup>, 温慧颖<sup>1</sup>, 李宏飞<sup>1</sup>, 唐毓婧<sup>1</sup>, 门永锋<sup>1</sup>, 蒋世春<sup>1</sup>, 安立佳<sup>1</sup>

(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. 鲁东大学化学与材料学院, 烟台 264025; 3. 中国科学院研究生院, 北京 100049)

**摘要** 采用示差扫描量热(DSC)与同步辐射小角 X 射线散射(SR-SAXS)技术分别研究了聚己内酯(PCL)的等温与非等温结晶动力学及等温结晶过程中 PCL 片层结构的变化. 在等温结晶过程中, Avrami 指数  $n \approx 3$ , 表明 PCL 以异相成核的三维球晶方式生长. 同时计算了折叠链表面自由能等结晶动力学参数. 在非等温结晶的过程中, Avrami 指数  $n \approx 4$ , 表明 PCL 以均相成核的三维球晶方式生长. 同步辐射小角 X 射线散射数据分析表明, 在等温结晶过程中, 长周期与非晶层的平均厚度随着结晶时间的增加会经历先减小后几乎不变的过程, 而结晶层的平均厚度不随结晶时间变化而变化. 同时随着结晶温度的升高, 长周期、结晶层厚度与非晶层厚度等片层结构参数均增加.

**关键词** 聚己内酯; 等温与非等温结晶动力学; 片层结构

**中图分类号** O631

**文献标识码** A

**文章编号** 0251-0790(2006)11-2198-06

聚己内酯(PCL)是一种半结晶性的聚酯类高聚物, 具有无毒, 生物降解性能优越, 熔点低易于加工, 与其它聚合物相容性很好等优点<sup>[1]</sup>, 在组织工程、药物缓释剂等方面具有潜在的应用价值. 关于 PCL 的本体熔融结晶、受限结晶、受剪切外力场结晶以及与其相容共混物中结晶已有大量文献报道<sup>[2~8]</sup>. Phillips 等<sup>[2]</sup>与 Chen 等<sup>[3]</sup>分别研究了分子量对球晶形态、成核密度、球晶生长速率及平衡熔点的影响, 并分别计算了结晶过程中的链折叠表面自由能; 王震等<sup>[4]</sup>研究了基板受限条件下聚合物的熔点及结晶温度随着薄膜厚度等变化而发生变化; Qiao 等<sup>[5]</sup>研究了薄膜的厚度对结晶形态的影响, 当薄膜厚度由几百纳米降为几纳米时, 结晶形态由球形变为树枝晶; Jiang 等<sup>[6]</sup>研究了 PCL 在有机-无机纳米 SiO<sub>2</sub> 中的受限结晶行为, 发现当其含量低于 40% 时不再结晶; Lellinger 等<sup>[7]</sup>研究了剪切速率对 PCL 结晶早期的影响, 主要是可以增加成核密度, 使结晶过程加快. Guo 等<sup>[8]</sup>研究了 PCL 与环氧树脂类热固性聚合物共混物的相容性与结晶行为, 并利用小角 X 射线散射技术研究了该共混物中 PCL 的片层结构参数随体系组成及结晶温度的变化情况.

本文利用 DSC 考察了 PCL 等温与非等温结晶过程, 结合 Avrami 方程等研究了结晶机理; 同时利用小角 X 射线散射技术研究了等温结晶过程中 PCL 片层结构的变化.

## 1 实验部分

### 1.1 原料

聚己内酯(PCL)为 Polysciences 公司产品, 通过 GPC 测得 PCL 的重均分子量( $\bar{M}_w$ )和数均分子量( $\bar{M}_n$ )分别为  $2.2 \times 10^4$  和  $1.13 \times 10^4$ , 分子量分布指数  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$  为 1.93. PCL 的熔点为 60 °C 左右, 玻璃化转变温度约为 -60 °C.

### 1.2 测试方法及条件

DSC 测试在 Perkin Elmer 公司的 DSC-7 示差扫描量热仪上进行, 用纯铟(In)和纯锌(Zn)标定, 在氮气保护下测试. 等温结晶: 将样品以 30 °C/min 速率升温至 100 °C 后停留 5 min, 再以 30 °C/min 的速度迅速降温至预先设定的等温结晶温度( $T_c$ ), 在此温度下进行等温结晶足够长的时间. 非等温结

收稿日期: 2006-04-27.

基金项目: 国家自然科学基金(批准号: 20574069, 50303017, 50373044)资助.

联系人简介: 蒋世春(1968 年出生), 男, 博士, 副研究员, 主要从事高分子物理与材料研究. E-mail: sejiang@ciac.jl.cn

晶: 将样品以 30 °C/min 速率升温至 100 °C 后停留 5 min, 再分别以 2.5, 5, 10, 20, 40 °C/min 的降温速率降至室温. 等温结晶过程中片层结构的测试在德国汉堡同步辐射实验室 (HASYLAB) 的 BW4 束线上完成. 探测器: Marccd (Mar USA Inc., Model: CCD165); 样品到探测器的距离为 4 000 mm; 曝光时间为 30 s; 数据采集时间间隔 60 s; X 光波长  $\lambda = 0.138$  nm.

## 2 结果与讨论

### 2.1 等温结晶动力学分析

在等温结晶过程中, PCL 的相对结晶度  $X(t)$  可通过 DSC 曲线中  $t$  时刻结晶放热峰面积与结晶完成时整个结晶峰面积之比求得, 即

$$X(t) = \int_0^t \frac{dH_c}{dt} dt \bigg/ \int_0^\infty \frac{dH_c}{dt} dt \quad (1)$$

式中,  $dH_c/dt$  为  $t$  时刻结晶热流速率. 图 1 表示等温结晶过程中 PCL 的相对结晶度随结晶时间的变化关系, 可以看出这种变化关系呈明显的“S”形.

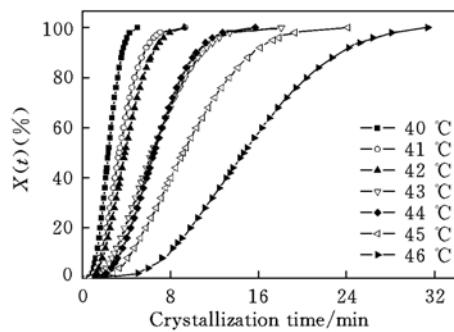


Fig. 1 Relative crystallinity as a function of crystallization time during isothermal crystallization for PCL

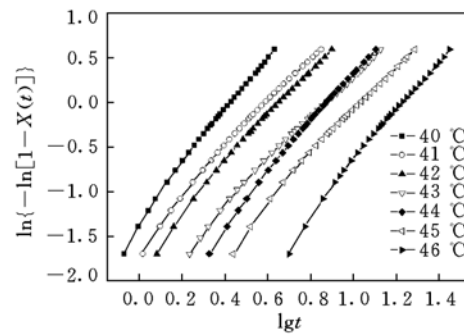


Fig. 2 Plot of  $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$  against  $\lg t$  at different crystallization temperatures for PCL

通常, 聚合物的等温结晶动力学可以利用 Avrami 方程<sup>[9,10]</sup> 进行分析. 该方程的一般形式为

$$1 - X(t) = \exp(-Z \cdot t^n) \quad \text{或} \quad \lg\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \lg t + \lg Z \quad (2)$$

式中,  $Z$  是与结晶温度有关的结晶速率常数;  $n$  是 Avrami 指数. 以  $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$  对  $\lg t$  作图 (见图 2). 由图 2 可以看出, 在结晶初期,  $\lg\{-\ln[1 - X(t)]\}$  与  $\lg t$  呈很好的线性关系, 随着结晶时间的增加, 在曲线后半部存在明显的折拐点, 表明 PCL 在等温结晶过程中除主结晶过程外, 还存在二次结晶过程. 根据方程 (2) 及曲线的起始直线部分, 考察了主结晶过程的结晶机理 (见表 1). 由表 1 可看出,  $n \approx 3$ , 所以 PCL 在等温结晶时其主结晶过程的成核方式为异相成核, 生长方式为三维球晶生长.

Table 1 Kinetics parameters of PCL during isothermal crystallization

$T_c/K$	$n$	$Z \times 10^3$	$t_{1/2}/\text{min}$	$G/\text{min}^{-1}$	$t_{\text{max}}/\text{min}$	$X_{t, \text{max}}(\%)$
313	3.7	40.74	2.33	0.43	2.12	42.38
314	3.2	19.95	3.32	0.30	2.93	39.78
315	3.2	11.75	3.84	0.26	3.25	36.00
316	3.1	4.07	6.29	0.16	5.32	38.20
317	3.3	1.82	6.48	0.15	5.93	41.93
318	3.3	0.74	9.14	0.11	7.68	37.90
319	3.6	0.06	14.59	0.07	13.37	42.00

在聚合物的结晶动力学中,  $t_{\text{max}}$  也是一个非常重要的参数, 它表示在不同的等温结晶温度时达到结晶速率最大时所需的时间, 可以通过 DSC 图谱, 在  $dH_c/dt = 0$  时求得, 也可以通过下式计算得到:

$$t_{\text{max}} = [(n-1)/nZ]^{1/n} \quad (3)$$

根据式 (2) 可以得到结晶完成一半所需要的时间  $t_{1/2} = [\ln(2/Z)]^{1/n}$ . 一般认为, 结晶速率与半结晶时间之间的关系为  $G = (t_{1/2})^{-1}$ , 所以可以通过半结晶时间的大小判断结晶速率的快慢. 由表 1 可见, 随

着等温结晶温度的提高, 结晶速率均下降.

均聚物从本体结晶过程中, 结晶速率与结晶温度之间的关系可以通过 Hoffman-Lauritzen 方程<sup>[11]</sup> 进行分析:

$$G = G_0 \exp\left[-\frac{U^*}{R(T_c - T_0)}\right] \exp\left[-\frac{K_g}{T_c(\Delta T)f}\right] \quad \text{或} \quad \ln G + \frac{U^*}{R(T_c - T_0)} = \ln G_0 - \frac{K_g}{T_c(\Delta T)f} \quad (4)$$

式中,  $G_0$  是指前因子;  $U^*$  是迁移活化能(对于 PCL,  $U^* = 17\,300$  J/mol);  $T_0$  是聚合物的特征温度, 此温度时聚合物链段的运动完全被冻结, 通常  $T_0 = T_g - 51.6$ ;  $R$  是气体常数;  $\Delta T$  是过冷度,  $\Delta T = T_m^0 - T_c$ ;  $T_c$  为结晶温度;  $T_m^0$  为平衡熔融温度, 通过 Hoffman-Weeks 作图法<sup>[12]</sup> 求得 PCL 的  $T_m^0 = 343.4$  K;  $f$  是温度校正参数,  $f = 2T_c/(T_m^0 + T_c)$ ;  $K_g$  为成核速率常数, 聚合物从本体熔融结晶时, 可用下式表示:

$$K_g = (2b_0\sigma\sigma_e T_m^0)/(\Delta h_f^0 k_B) \quad (5)$$

式中,  $b_0$  为单分子层厚度,  $b_0 = 4.38 \times 10^{-10}$ ;  $k_B$  为 Boltzmann 常数;  $\Delta h_f^0$  为单位体积理想聚合物晶体熔融热焓, PCL 的  $\Delta h_f^0 = 1.63 \times 10^8$  J/m<sup>3</sup><sup>[13]</sup>,  $\sigma$  为折叠链侧表面自由能;  $\sigma_e$  为折叠链端表面自由能. 根据式(4)以  $\ln G + U^*/[R(T_c - T_0)]$  对  $K_g/(T_c f \Delta T)$  作图(见图 3), 拟合直线, 根据直线的斜率和截距可以分别求得  $G_0 = e^{23.3} \text{ min}^{-1}$  与  $K_g = 9.51 \times 10^4 \text{ K}^2$ .

通过 Thomas-Stavely 关系式<sup>[14]</sup> 可以近似求得折叠链侧表面自由能  $\sigma$ :

$$\sigma = \alpha b_0(\Delta h_f) \quad (6)$$

式中,  $\alpha$  是一个经验常数, 对于熔点比较低的 PCL,  $\alpha = 0.1$ . 计算得到  $\sigma = 7.14 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ . 由公式(5)和(6)联立可求得折叠链端表面自由能  $\sigma_e = 99.6 \times 10^{-3} \text{ J/m}^2$ , 进而可以求得折叠功  $q$ . 折叠功就是一个聚合物分子链段折叠一次所需要做的功, 它是一个与分子结构紧密相关的参数.

$$q = 2\sigma_e A_0 \quad (7)$$

式中,  $A_0$  是聚合物的横截面积, 对于 PCL,  $A_0 = 0.186 \times 10^{-18} \text{ m}^2$ . 通过上式计算得到 PCL 的折叠功为 22.3 kJ/mol, 这与 DeJuana 等<sup>[15]</sup> 和 Kuo 等<sup>[16]</sup> 计算的值相近.

## 2.2 等温结晶过程中的片层结构

图 4 表示 PCL 在 40 °C 等温结晶过程中 Lorentz 校正散射强度 [ $I(s) \cdot s^2$ ] 与散射矢量  $s$  ( $s = 2\sin\theta/\lambda$ , 其中  $\lambda$  为 X 射线波长) 之间的关系曲线. 图 4 中的时间间隔都为 60 s. 从图 4 可以看出, 随着等温结晶时间的延长, 峰位有从低角度向高角度转变的趋势. 根据 Bragg 定律, 峰位由低角度向高角度转变的现象表明等温结晶过程中随着时间增加长周期减小. 这可能是由于等温结晶过程中非晶层的变

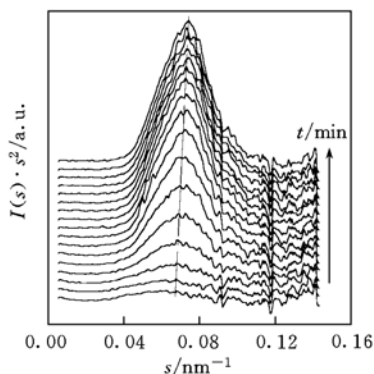


Fig. 4 Profile of Lorentz-corrected SAXS intensities at different time for PCL isothermally crystallized at 40 °C

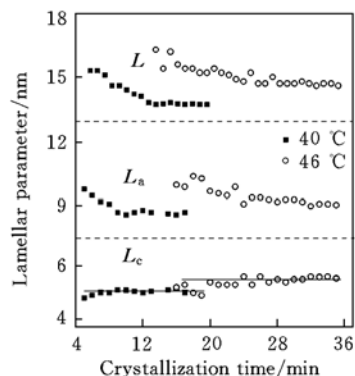


Fig. 5 Variation of lamellar parameters as a function of time for PCL during isothermal crystallization at 40 and 46 °C, respectively

薄,也可能是由于结晶过程中结晶层的厚度减小而引起的,也可能是两方面综合作用的结果.通常,结晶层的平均厚度与非晶层的平均厚度可通过一维电子密度相关函数来测得. Strobl 等<sup>[17]</sup>假设电子密度的变化服从“线形模型”,定义一维密度相关函数为

$$K(Z) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} I(s) s^2 \cos(sZ) ds \quad (8)$$

式中,  $Z$  是相关距离,  $I(s)$  是散射强度.

图 5 示出 PCL 的等温结晶温度分别为 40 及 46 °C 时,长周期( $L$ )、非晶层厚度( $L_a$ )与结晶层厚度( $L_c$ )等片层结构参数分别随结晶时间及结晶温度的变化情况.从图 5 可以看出,在相同的结晶温度下,结晶过程刚开始阶段长周期与非晶层的厚度均逐渐下降,随着结晶时间的延长,它们几乎不再发生变化,而结晶层的厚度几乎不变.这可能是由于结晶过程中出现了二次结晶.在相同的结晶时间,不同的结晶温度时,随着结晶温度升高,长周期增大,结晶层与非晶层都变厚.同时结晶生长初期,结晶温度低时,长周期下降的快;温度高时,长周期下降比较平缓.这可能是由于结晶温度高时结晶速率比较慢,结晶组分分子有比较充分的时间进行组装重排,以致二次结晶的几率比较小.

### 2.3 非等温结晶动力学分析

聚合物的加工通常是在非等温条件下进行的.因此,对材料的非等温结晶的研究具有很重要的实际意义.图 6 示出非等温结晶过程中 PCL 的 DSC 曲线.由图 6 可以看出,随着降温速率的增加,结晶放热峰位向低温方向移动,峰形变宽.通过 DSC 曲线可获得 PCL 在非等温结晶过程中的一些非常重要的结晶动力学参数,包括结晶初始温度( $T_i$ )、结晶峰温度( $T_p$ )、峰温所对应的结晶时间( $t_{max}$ )、峰温对应的相对结晶度( $X$ )以及结晶过程中的结晶焓( $\Delta H_c$ )等(表 2).

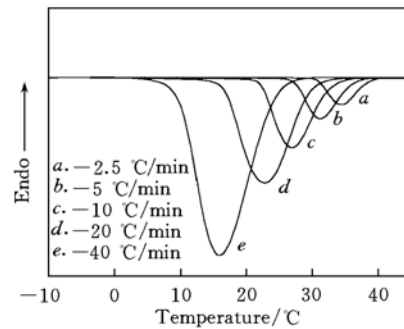


Fig. 6 DSC curves for PCL during non-isothermal crystallization at different cooling rates

Table 2 Kinetics parameters of PCL during non-isothermal crystallization

$R/(\text{°C} \cdot \text{min}^{-1})$	$n$	$Z_i$	$Z_c$	$t_{1/2}/\text{min}$	$T_i/\text{K}$	$T_p/\text{K}$	$X_p(t) (\%)$	$\Delta H_c/(\text{J} \cdot \text{g}^{-1})$
2.5	3.98	0.007 8	0.14	3.13	315.4	307.5	52.38	79.13
5	4.15	0.053 0	0.55	1.85	313.8	304.3	51.20	79.86
10	4.69	0.300 0	0.89	1.19	312.1	299.9	52.17	78.43
20	3.72	4.570 0	1.08	0.60	308.0	295.7	49.52	77.53
40	3.82	38.900 0	1.10	0.35	305.4	289.0	59.47	70.43

非等温结晶过程中,温度  $T$  时的相对结晶度  $X(T)$  可通过  $T = T$  时的结晶峰面积与结晶完成时( $T = \infty$ )总的结晶峰面积之比得到,相对结晶度  $X(T)$  可表示为

$$X(T) = \int_0^T \frac{dH_c}{dT} dT \Big/ \int_0^{\infty} \frac{dH_c}{dT} dT \quad (9)$$

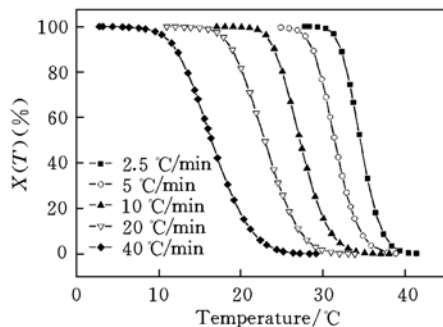


Fig. 7  $X(T)$  as a function of crystallization temperature for PCL during non-isothermal crystallization

图 7 是 PCL 在非等温结晶过程中相对结晶度随温度的变化曲线.由图 7 可以看出,相对结晶度与结晶温度之间呈明显的反“S”型.

对于非等温结晶过程而言,结晶时间  $t$  与温度  $T$  有如下关系:

$$t = |T_i - T(t)| / \Phi \quad (10)$$

式中,  $T(t)$  为  $t$  时刻的温度,  $T_i$  为结晶起始温度,  $\Phi$  为降温速率.因此,利用上式可将图 7 所示的  $X(T)-T$  关系曲线转变为如图 8 所示的  $X(t)-t$  曲线.

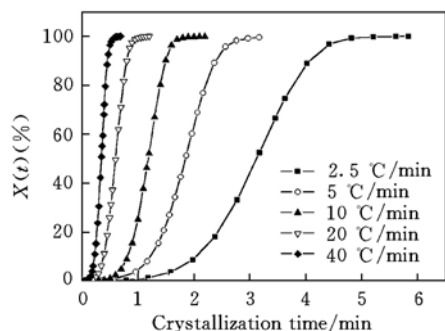


Fig. 8  $X(t)$  as a function of crystallization temperature for PCL during non-isothermal crystallization

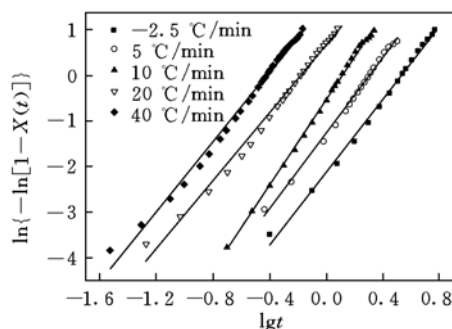


Fig. 9 Plots of  $\lg\{-\ln[1-X(t)]\}$  versus  $\lg t$  during non-isothermal crystallization of PCL at different cooling rates

为了使 Avrami 方程能适用于描述非等温结晶过程的初级阶段. Jeziorny 等<sup>[18]</sup>对 Avrami 方程进行了修正,修正后的方程形式为

$$1 - X(t) = \exp(-Z_i \cdot t^n) \quad \text{或} \quad \lg\{-\ln[1 - X(t)]\} = n \lg t + \lg Z_i \quad (11)$$

式中,  $Z_i$  是非等温结晶过程中的速率常数. 考虑到降温或升温速率的影响, 假设降温速率是一常数或近似常数, 引入  $Z_c$  参数(也称为速率常数)表征非等温结晶过程的动力学:

$$\lg Z_c = (\lg Z_i) / \Phi \quad (12)$$

以  $\lg\{-\ln(1 - X(t))\}$  对  $\lg t$  作图(图 9), 拟合直线, 通过直线的斜率与截距就可求得  $n$  和速率常数  $Z_i$  和  $Z_c$ (表 2). 由表 2 可以看出, Avrami 指数接近等于 4, 所以在非等温结晶过程中, PCL 以均相成核的三维球晶方式生长.

为了正确描述聚合物的非等温结晶过程, 莫志深等<sup>[19]</sup>提出了解析结晶动力学参数的新方法. 该方法已成功地用于多种聚合物<sup>[20~23]</sup>的非等温结晶过程的处理. 将 Avrami 方程与 Ozawa 方程<sup>[24]</sup>相结合, 得到如下形式:

$$\lg Z_i + n \lg t = \lg K(T) - m \lg \Phi \quad \text{或} \quad \lg \Phi = (1/m) \lg [K(T)/Z_i] - (n/m) \lg t \quad (13)$$

令  $F(T) = [K(T)/Z_i]^{1/m}$ ;  $\alpha = n/m$ , 则

$$\lg \Phi = \lg F(T) - \alpha \lg t \quad (14)$$

$F(T)$  的物理意义是对某一聚合物结晶体系在单位时间内, 要达到某一结晶度必须选取的冷却速率值.  $F(T)$  表示结晶速率的快慢, 其值越大, 体系的结晶速率越低. 图 10 示出 PCL 在不同相对结晶度时  $\lg \Phi$  与  $\lg t$  的关系. 由图 10 可以看出, 二者之间有良好的线性关系. 通过直线的截距和斜率可以求得  $\alpha$  和  $F(T)$ , 相对结晶度越大,  $F(T)$  就越大, 表明单位结晶时间内, 要得到较高的结晶度, 必须加快降温速率. 而  $\alpha$  的值几乎不变并接近于 1, 说明 Ozawa 指数和 Avrami 指数相接近.

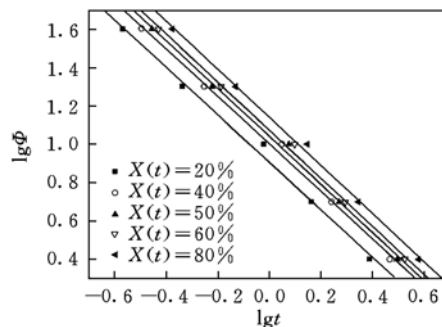


Fig. 10 The combined Ozawa and Avrami plots of  $\lg \Phi$  versus  $\lg t$

感谢德国汉堡同步辐射实验室(HASYLAB)提供机时(项目号: II-05-011). 感谢 Roth S. 博士和 Gehrke R. 博士在实验过程中给予的帮助.

### 参 考 文 献

- [1] Eastmond G. C., Adv. Polym. Sci. [M], Berlin and Heidelberg: Springer-Verlag, 2000, **149**: 59—223
- [2] Phillips P. J., Rensch G. J., Taylor K. D., J. Polym. Sci., Polym. Phys. [J], 1987, **25**: 1725—1740
- [3] Chen H. L., Li L. J., Ou-Yang W. C. et al., Macromolecules [J], 1997, **30**: 1718—1722

- [ 4 ] WANG Zhen(王震), KONG Xiang-Ming(孔祥明), GAO Feng(高峰) *et al.*. Chem. J. Chinese Universities(高等学校化学学报)[J], 2003, **24**(3): 551—554
- [ 5 ] Qiao C. D., Zhao J. C., Jiang S. C. *et al.*. J. Polym. Sci., Polym. Phys. [J], 2005, **43**: 1303—1309
- [ 6 ] Jiang S. C., Ji X. L., An L. J. *et al.*. Polymer[J], 2000, **42**: 3901—3907
- [ 7 ] Lellinger D., Floudas G., Alig I. Polymer[J], 2003, **44**: 5759—5769
- [ 8 ] Guo Q., Harrats C., Groeninckx G. *et al.*. Polymer[J], 2001, **42**: 6031—6041
- [ 9 ] Avrami M. J. Chem. Phys. [J], 1939, **7**: 1103—1119
- [10] Avrami M. J. Chem. Phys. [J], 1940, **8**: 212—220
- [11] Lauritzen J. I., Hoffman J. D. J. Appl. Phys. [J], 1973, **44**: 4340—4352
- [12] Hoffman J. D., Weeks J. J. J. Chem. Phys. [J], 1962, **37**: 1723—1741
- [13] Crescenzi V., Manzini G., Borri C. Eur. Polym. J. [J], 1972, **8**: 449—463
- [14] Thomas D. G., Staveley L. A. K. J. Chem. Soc. [J], 1952: 4569—4577
- [15] DeJuana R., Cortazar M. Macromolecules[J], 1993, **26**: 1170—1176
- [16] Kuo S. W., Chan S. C., Chan F. C. J. Polym. Sci., Polym. Phys. [J], 2004, **42**: 117—128
- [17] Strobl G. R., Schneider M. J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed. [J], 1980, **18**: 1343—1359
- [18] Jeziorny A. Polymer[J], 1978, **19**: 1142—1144
- [19] Liu T. X., Mo Z. S., Wang S. G. *et al.*. Polym. Eng. Sci. [J], 1997, **37**: 568—575
- [20] Liu H. Z., Yang G. S., He A. H. *et al.*. J. Appl. Polym. Sci. [J], 2004, **94**: 819—826
- [21] Liu M. Y., Zhao Q. X., Wang Y. D. *et al.*. Polymer[J], 2003, **44**: 2537—2545
- [22] Chen Q. Y., Yu Y. N., Na T. N. *et al.*. J. Appl. Polym. Sci. [J], 2002, **83**: 2528—2538
- [23] Xiao J., Zhang H. L., Wan X. H. *et al.*. Polymer[J], 2002, **43**: 3683—3690
- [24] Ozawa T. Polymer[J], 1971, **12**: 150—158

## Investigation on Isothermal and Non-isothermal Crystallization Kinetics of Poly( $\epsilon$ -caprolactone)

MENG Yan-Feng<sup>1,2,3</sup>, WEN Hui-Ying<sup>1</sup>, LI Hong-Fei<sup>1</sup>, TANG Yu-Jing<sup>1</sup>,

MEN Yong-Feng<sup>1</sup>, JIANG Shi-Chun<sup>1\*</sup>, AN Li-Jia<sup>1</sup>,

(1. State Key Laboratory of Polymer Physics and Chemistry, Changchun Institute of Applied Chemistry,

Chinese Academy of Sciences, Changchun 130022, China; 2. School of Chemistry & Material,

Ludong University, Yantai 264025, China; 3. Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

**Abstract** The crystallization kinetics and the development of lamellar structure during the isothermal crystallization of poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) were investigated by means of differential scanning calorimetry (DSC) and real-time synchrotron small angle X-ray scattering (SR-SAXS) techniques, respectively. The Avrami analysis was performed to obtain the kinetics parameters. The value of Avrami index,  $n$ , is about 3, demonstrating a three-dimensional spherulitic growth on heterogeneous nuclei in the process of isothermal crystallization. The activation energy and the surface free energy of chain folding for isothermal crystallization were determined according to the Arrhenius equation and Hoffman-Lauritzen theory, respectively. In the process of nonisothermal crystallization of PCL, the value of Avrami index,  $n$ , is about 4, which demonstrates a three-dimensional spherulitic growth on homogeneous nuclei. In addition, lamellar parameters were obtained from the analysis of SR-SAXS data. The results indicate that long period and the thickness of amorphous layer first decrease and then keep constant with the increase of the crystallization time. At the same time, the long period increases with increasing the crystallization temperature, which is the same as the thickness of amorphous and crystalline layers.

**Keywords** Poly( $\epsilon$ -caprolactone); Isothermal and nonisothermal crystallization kinetics; Lamellar structure (Ed.: W, Z)