

读者·作者·编者

关于从不同恒速降温条件下的 DSC 曲线峰温计算和 校验结晶/凝固反应动力学参数的一点注释

(1) 文献[1]用 $T = T_0 - \beta t$ 和 $k = Ae^{E/RT}$ 准确地描述了图 1 所示的随 $T \downarrow, k \uparrow$ 的题称反应过程, 导出了图 1 中计算题称反应 E 的方程(1)、(2)和(3)。该法所得 $E = +ve$, 与判定非等温法结果是否合理的等温法结果 $E = +ve$, 相一致。我们称用方程(2)和(3)计算 E 的方法为 Hu-Zhao-Gao-Zhao 法。

(2) 对 $T = T_0 - \beta t$ 下呈现 $T \downarrow, k \uparrow$ 规律的题称过程, Cohen 和 Rocco^[3] 用 $-\frac{1}{T_p}$ 代替 $\frac{1}{T_p}$, 由 $\ln\left(\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right) \sim \left(-\frac{1}{T_{pi}}\right)$ 直线关系, 从斜率求 E , 如图 1 所示。该法所得 E 为正值。我们称这种求 E 的方法为 Cohen-Rocco 法。

(3) $-\frac{1}{T_p}$ 代替 $\frac{1}{T_p}$, 意味: $k = Ae^{-\frac{E}{R}\left(\frac{1}{T}\right)} = Ae^{\frac{E}{RT}}$, Kissinger 方程(4)和(5)变为 Hu-Zhao-Gao-Zhao 方程(2)和(3), 如图 1 所示。 $E = +ve$ 的结果得到了检验 E 值合理性的等转化率法结果和等温法结果的支持^[3]。

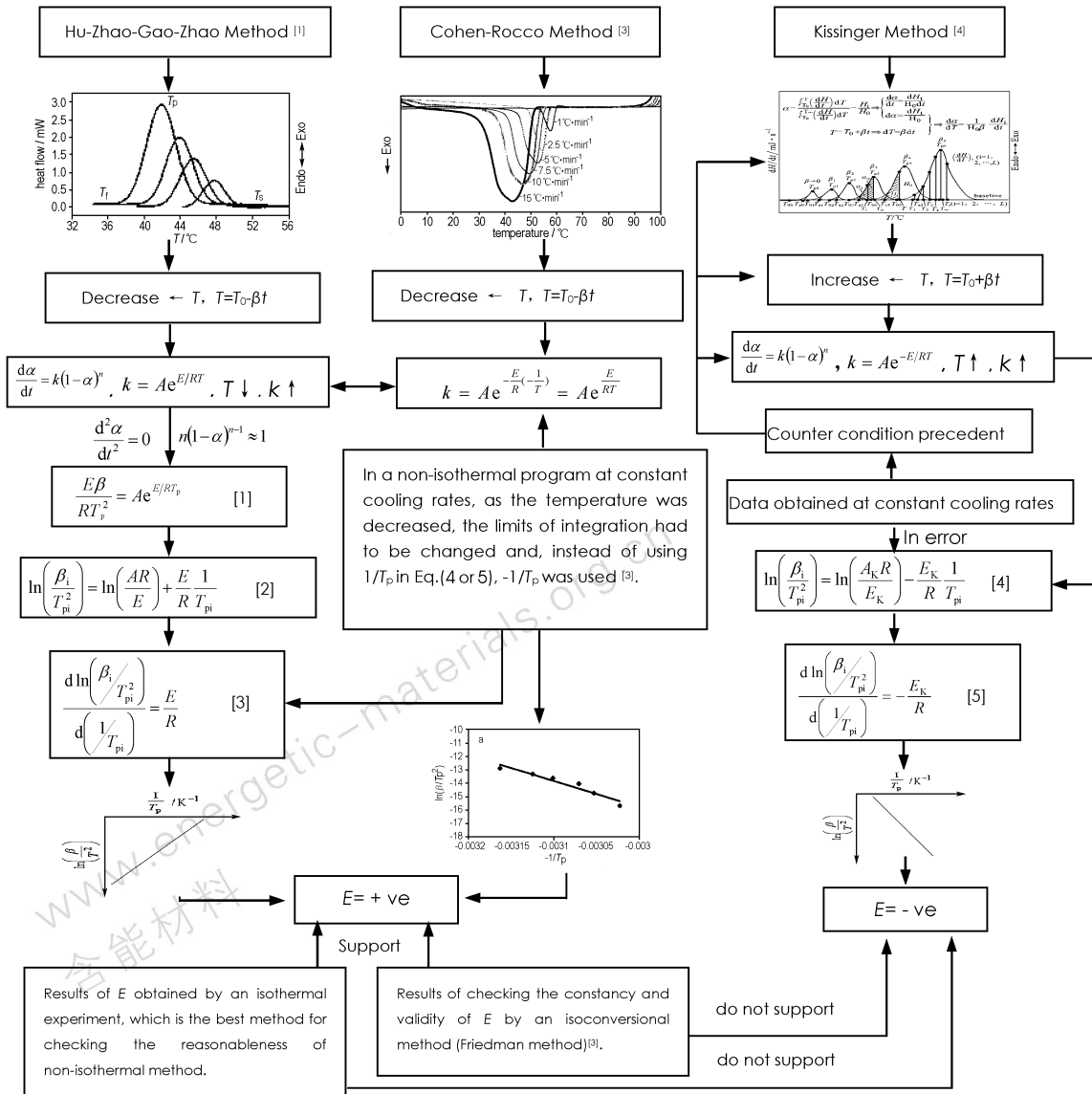


图 1 如何从恒定降温速率下的 DSC 曲线峰温 (T_p) 计算结晶/凝固反应的 E 和校验所用方法的合理性

Fig. 1 How to calculate the value of E of crystallization/solidification reaction from peak temperature (T_p) of DSC curves at constant cooling rates and check the reasonableness of methods used

(4) 文献中,描述 $T \uparrow, k \uparrow$ 过程反应的数学表达式,共 8 个,都是经验式^[2], Arrhenius 方程 $k = Ae^{-E/RT}$ 是其中之一,它与描述 $T \downarrow, k \uparrow$ 过程反应的经验式 $k = Ae^{\frac{E}{RT}}$ 有本质区别。很明显 Arrhenius 方程不符合题称反应过程的规律。

(5) 如图 1 所示,将 $T = T_0 - \beta t$ 条件下描述 $T \downarrow, k \uparrow$ 规律的实验数据错误地代入只适用 $T = T_0 + \beta t$ 和 $T \uparrow, k \uparrow$ 规律的 Kissinger 方程(4)和(5)^[4],得 $E = -ve$,与检验 E 值合理性的等转化率法和等温法的结果: $E = +ve$,是背道而驰的。得 $E = -ve$ 是滥用 Kissinger 方程的必然结果,不可取。

依据文献[1]的注释,图 1 的描述和上述 5 点看法,得出两点结论:(1) Arrhenius 经验式不适合题称过程的描述。

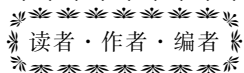
(2) Kissinger 方程不适合题称过程反应 E 的计算。

据此认为,文献[5]对题称过程求 E 的一些所谓“看法”是错误的,文献[6-8]中报道的 $E = -ve$ 系滥用 Kissinger 方程所致,是不可取的。

参考文献:

- [1] 胡荣祖,赵凤起,高红旭,等. 关于从不同恒温降温条件下的 DSC 曲线峰温计算结晶/凝固反应动力学参数的一点注释[J]. 含能材料,2008,16(4): 361-363.
- [2] 胡荣祖,史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社,2001.
- [3] Cohen L E, Rocco A M. Study of the crystallization kinetics. Poly(ethyleneoxide) and a blend of poly(ethylene oxide) and poly(bisphenol A-co-epichlorohydrin) [J]. *J Therm Anal Cal*,2000,59(3): 625-632.
- [4] Kissinger H E. Reaction kinetics on differential thermal analysis[J]. *Anal Chem*,1957,29(11): 1702-1706.
- [5] 刘子如. 关于 Arrhenius 方程可否用于熔体结晶动力学的一点看法[J]. 含能材料,2009,17(1): 126.
- [6] 周文静,刘子如,张皋,等. DNTF, TNT 和 DNTF-TNT 低共熔物在 RDX 中的结晶动力学研究[J]. 含能材料,2008,16(3): 267-271.
- [7] 周文静,张皋,刘子如,等. DNTF 的非等温结晶研究(II)在 RDX 中的结晶动力学研究[J]. 含能材料,2008,16(1): 16-18.
- [8] 周文静,覃光明,张皋,等. DNTF 的非等温结晶研究-I. 在 RDX 中的结晶动力学研究[J]. 含能材料,2007,15(6): 629-632.

胡荣祖



中国化学会第四届全国化学推进剂学术交流会征稿通知

中国化学会第四届全国化学推进剂学术交流会拟于 2009 年 9 月在河南省洛阳市召开,此次会议由中国化学会主办,黎明化工研究院承办,中国人民解放军第二炮兵工程学院暨全国化学推进剂信息站协办。

会议主题: 高能钝感推进剂及其新材料的研制进展

征文范围: 1. 化学推进剂的发展前景与研究方向。推进剂发展前景及高能量密度材料合成制备。

2. 推进剂配方及工艺应用技术。特别是呋咱、高氮材料、ADN、HNF 等高能含硼富燃料推进剂、高能量密度物质(HEDM,如 GAP、CL-20)推进剂、无毒或低毒绿色化学推进剂、凝胶推进剂推进剂、高密度碳氢燃料、吸热型碳氢燃料、氟胺类推进剂等内容。

3. 推进剂及其新材料的分析测试。

4. 推进剂安全评价和安全防护。

5. 推进剂毒理及病理研究。

6. 推进剂研发、生产、应用、销毁过程污染控制与三废处理。

征文要求: 1. 论文观点明确,数据真实,文字精练、流畅,图表清晰,未在国内外公开刊物和全国性学术会议上发表过。

2. 文责自负,论文应不涉密。

3. 投稿请注明作者姓名、出生年、学位、职称(务)、单位、详细通讯地址、联系电话、传真和电子信箱。

4. 文稿采用 A4 纸,首页内容顺序为:文题、作者姓名、作者单位、通讯地址、中文摘要(请作者按科技论文对摘要的要求进行书写,研究论文摘要应包括研究目的,方法,结果及结论等内容,字数不少于 200 字)、关键词、正文及参考文献。研究论文(含图表)一般不超过 6000 字,综述文章一般不超过 8000 字。

5. 参考文献不能省略,且标注规范。

6. 投稿请寄文稿一式两份并传 E-mail 邮件(以附件形式),另附保密单位审查意见。来稿不退还,请作者自留底稿。

7. 征文截止时间为 2009 年 5 月 31 日。

8. 论文请寄至河南省洛阳市西工区王城大道 69 号黎明化工研究院 程磊 收(邮编 471000),

信封上注明“第四届全国化学推进剂会议征文”字样。

联系人: 程磊 **联系电话:** 0379-62301577 62302842 **传真:** 0379-62307056 **E-mail:** chenglei69@yahoo.com.cn