

文章编号: 1006-9941(2008)04-0361-03

## 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

胡荣祖<sup>1</sup>, 赵凤起<sup>1</sup>, 高红旭<sup>1</sup>, 赵宏安<sup>2</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 西北大学信息科学与工程学院, 陕西 西安 710069)

**摘要:**提出了从不同恒温降温条件下的 DSC 曲线峰温计算放热结晶/凝固反应动力学参数(表观活化能  $E$  和表观指前因子  $A$ )的方法和计算式。比较了用该计算式与 Kissinger 方程计算  $E$  和  $A$  值的适用性条件,认为 Kissinger 法不适于计算题称反应的动力学参数。因此,对题称反应,用 Kissinger 法所得的负  $E$  值,是不合理的。

**关键词:** 物理化学; 非等温结晶/凝固过程; 非等温反应; 动力学参数; 恒定降温速率; DSC

**中图分类号:** TJ 55; O643; TQ564.2

**文献标识码:** A

为考察 Kissinger 法处理题称反应热分析曲线的理论和方法是否成立,由该法所得负  $E$  值是否合理,我们回顾了 Kissinger 方程的导出过程,阐述了满足该方程的条件,导出了处理题称反应热分析曲线的微分方程,得到了摘要中提出的结论。

对图 1 所示热分析曲线, Kissinger 用恒定升温速率( $\beta$ )方程:

$$T = T_0 + \beta t \quad (1)$$

$$\frac{dT}{dt} = \beta \quad (2)$$

令微分机理函数服从方程:

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

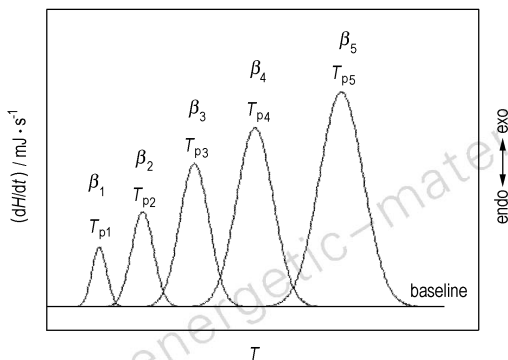


图 1 不同升温速率时含能材料  
放热分解反应的典型 DSC 曲线

Fig. 1 Typical DSC curves of the exothermic decomposition  
reaction of energetic materials at different constant heating rates

视速率常数( $k$ )随温度( $T$ )升高而增大, $k$ 与  $T$  的关系服从经验方程 Arrhenius 方程:

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (4)$$

用下式描述反应速率

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = Ae^{-E/RT}(1 - \alpha)^n \quad (5)$$

对方程(5)两边微分,得

$$\frac{d^2\alpha}{dt^2} = \frac{d\alpha}{dt} \left[ \frac{E\beta}{RT^2} - An(1 - \alpha)^{n-1}e^{-E/RT} \right] \quad (6)$$

式中,  $T_0$ 、 $\alpha$ 、 $t$ 、 $n$ 、 $E$ 、 $A$  有通常的含义<sup>[1]</sup>。

由  $T = T_p$  时,  $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$ , 得

$$\frac{E\beta}{RT_p^2} = An(1 - \alpha)^{n-1}e^{-E/RT_p} \quad (7)$$

代近似式<sup>[1]</sup>

$$n(1 - \alpha)^{n-1} \approx 1 \quad (8)$$

入方程(7), 得

$$\frac{E\beta}{RT_p^2} = Ae^{-E/RT_p} \quad (9)$$

据此,得 Kissinger 方程(10)和(11)

$$\ln \left[ \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} \right] = \ln \left[ \frac{A_k R}{E_k} \right] - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T_{pi}} \quad (10)$$

$i = 1, 2, \dots, 4 \text{ (或 } 5, 6)$

和

$$\frac{d \ln \left[ \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} \right]}{d \left[ \frac{1}{T_{pi}} \right]} = - \frac{E_k}{R} \quad (11)$$

$i = 1, 2, \dots, 4 \text{ (或 } 5, 6)$

收稿日期: 2008-02-13; 修回日期: 2008-04-07

基金项目: 火炸药燃烧国防科技重点实验室基金(No. 9140C3501010601)

作者简介: 胡荣祖(1938-), 男, 教授, 从事热化学、热分析研究。

e-mail: hurongzu@public.xa.sn.cn

由  $\ln\left[\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right]$  对  $\frac{1}{T_p}$  作图, 得图 2 所示直线, 由线性最小二乘法从直线斜率求  $E_K$ , 从截距得  $A_K$ 。

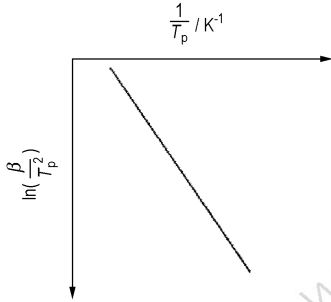


图 2 DSC(或 DTA)实验得到的放热峰温的 Kissinger 示意图  
Fig. 2 Kissinger's plot of the exothermic peak temperature obtained by DSC(or DTA) experiments

对图 3 所示热分析曲线,  $T$  与  $\beta$  的关系<sup>[2]</sup>为:

$$T = T_0 - \beta t \quad (12)$$

$$\beta = -\frac{dT}{dt} \quad (13)$$

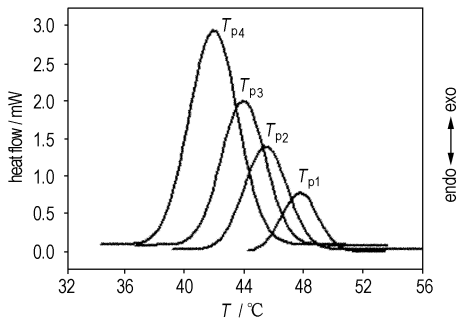


图 3 不同升温速率时聚合物(或含能材料)结晶/凝固反应的典型 DSC 曲线

Fig. 3 Typical DSC curves of the exothermic crystallization/solidification reaction of polymer (or energetic materials) at different constant heating rates

$k$  随  $T$  降低而增大,  $k$  与  $T$  的关系服从经验方程

$$k = Ae^{E/RT} \quad (14)$$

若  $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ , 则得反应速率方程

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) = Ae^{E/RT}(1 - \alpha)^n \quad (15)$$

对方程(15)两边微分, 并考虑方程(12), 得

$$\begin{aligned} \frac{d^2\alpha}{dt^2} &= \left[ A(1 - \alpha)^n \frac{de^{E/RT}}{dt} + Ae^{E/RT} \frac{d(1 - \alpha)^n}{dt} \right] \\ &= \left[ A(1 - \alpha)^n e^{E/RT} \frac{E}{RT^2} (-1) \frac{dT}{dt} - \right. \\ &\quad \left. Ae^{E/RT} n(1 - \alpha)^{n-1} \frac{d\alpha}{dt} \right] \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{d\alpha}{dt} \frac{E}{RT^2} \beta - Ae^{E/RT} n(1 - \alpha)^{n-1} \frac{d\alpha}{dt} \\ &= \frac{d\alpha}{dt} \left[ \frac{E}{RT^2} \beta - Ae^{E/RT} n(1 - \alpha)^{n-1} \right] \quad (16) \end{aligned}$$

当  $T = T_p$  时,  $\frac{d^2\alpha}{dt^2} = 0$ , 考虑到  $n(1 - \alpha)^{n-1} \approx 1$ , 得

$$\frac{E\beta}{RT_p^2} = Ae^{E/RT_p} \quad (17)$$

据此, 得处理题称热分析曲线的微分方程

$$\begin{aligned} \ln\left[\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right] &= \ln\left[\frac{AR}{E}\right] + \frac{E}{R} \frac{1}{T_{pi}} \\ i &= 1, 2, \dots, 4 \text{ (或 } 5, 6) \quad (18) \end{aligned}$$

和

$$\begin{aligned} \frac{d\ln\left[\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right]}{d\left[\frac{1}{T_{pi}}\right]} &= \frac{E}{R} \\ i &= 1, 2, \dots, 4 \text{ (或 } 5, 6) \quad (19) \end{aligned}$$

由  $\ln\left[\frac{\beta_i}{T_{pi}^2}\right]$  对  $\frac{1}{T_p}$  作图, 得图 4 所示直线, 由线性最小二乘法从直线斜率求  $E$ , 从截距得  $A$ 。该法所得  $E$ 、 $A$  值为正值, 有明确的物理意义。

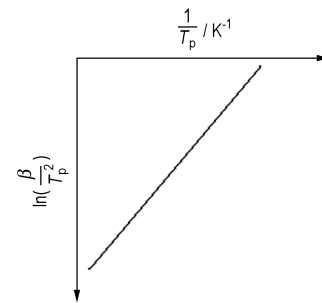


图 4 DSC(或 DTA)实验得到的放热峰温的胡-赵-高-赵示意图

Fig. 4 Hu-Zhao-Gao-Zhao's plot of the exothermic crystallization/solidification reaction peak temperature obtained by DSC(or DTA) experiments

对照: 方程(10)、(11)与方程(18)和(19)、图 1 与图 3、图 2 与图 4、方程(1)、(2)、(4)、(5)与方程(12)、(13)、(14)、(15), 不难发现, 题称过程条件与 Kissinger 方程导出过程的假设条件: 方程(1)、(2)、(4)、(5), 实验事实: 图 1 和计算结果图 2, 均不相符。因此, 理论上讲, Kissinger 方程不适合处理题称过程热分析曲线, 由此所得的负  $E$  值也没有意义。

