

非模型动力学 (MFK=Model Free Kinetics)

非模型动力学对描述复杂反应非常好，其中转移过程起着重要作用或者有副反应平行发生。

MFK方法基于至少3个不同升温速率下进行的测试。

合适的升温速率应有合适的间距，例如2、5和10K/min，而像9、10和11K/min是不合适的，因为靠得太近。如果要对低反应温度作预测，则应采用较低的升温速率，例如0.5、1和2K/min。相反，如果要对高反应温度作预测，推荐采用5、10和20K/min以降低外推引起的误差。

作为检查标准，应比较DSC曲线的反应焓(峰积分)。反应焓相差应在 $\pm 10\%$ 以内。大于平均值20%的表示测试有错。

图7.57为不同升温速率下环氧树脂涂层的DSC曲线和固化反应峰面积的转化率曲线。75°C处为玻璃化转变。峰面积用直线基线进行归一化积分计算，然后由峰面积计算转化率与温度的关系。转化率曲线上的任何点必须随着升温速率的增大而移向较高温度。如果转化率曲线相交，则表示发生错误，例如：

- 计算范围有错(计算范围必须随升温速率增大而移至较高温度)；
- 基线类型不合适(将计算范围放大以确保DSC曲线与基线以逼近方式重合)；
- 由于试样不均匀而造成的错误测试(需对该测试重复)。

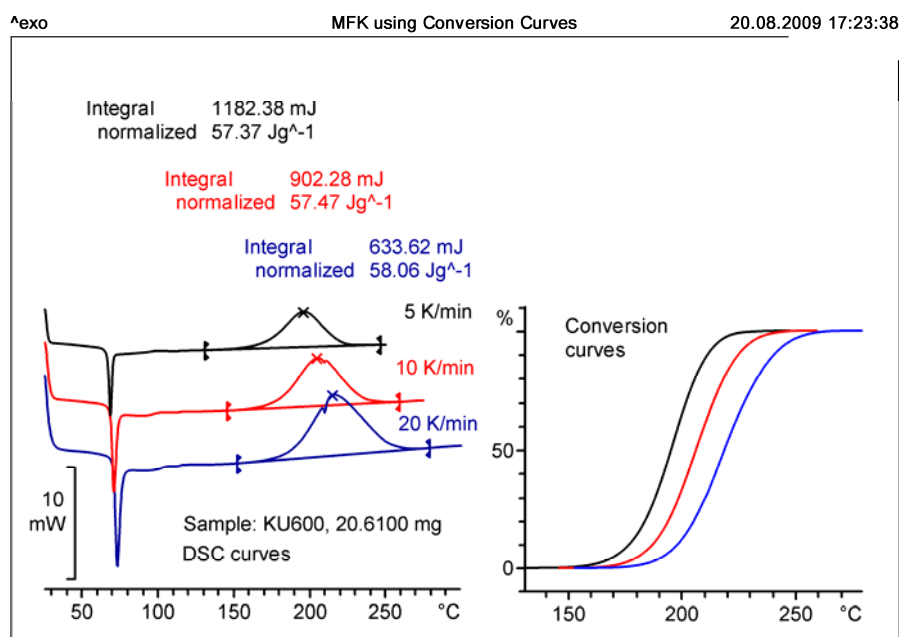


图7.57. 不同升温速率下环氧树脂涂层的DSC曲线和固化反应峰面积的转化率曲线。

用MFK进行计算，可得活化能与转化率的关系，见图7.58(右上)。活化能在整个反应进程中不是常数，从开始的90kJ/mol增大至110kJ/mol，然后下降至最后的80kJ/mol左右。这表明化学反应是复杂反应。

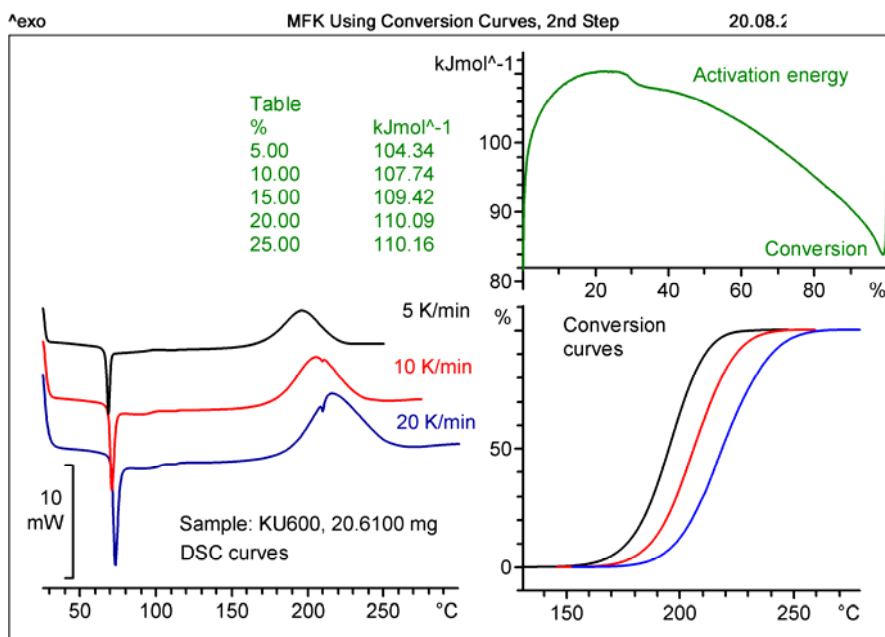


图7.58. 非模型动力学计算得到的环氧树脂固化反应的活化能曲线(右上), 其中一些数据对表示在左边的表格中。

根据活化能曲线的形状可获得关于反应机理的信息。例如, 曲线上升暗示发生平行反应, 活化能的下降可能是由动力学控制改变为扩散控制引起的。