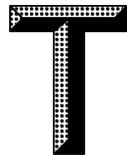


ICS 71.040.99
CCS N 53



团 标 准

T/CCSAS 057—2025

化学品热稳定性的测试方法 绝热加速量热法

Test method for thermal stability of chemicals—Accelerating rate calorimetry

2025-07-28发布

2025-07-28实施

中国化学品安全协会 发布
中 国 标 准 出 版 社 出 版

目 次

前言	III
1 范围	1
2 规范性引用文件	1
3 术语和定义	1
4 测试方法	3
5 仪器	4
6 样品	5
7 试验步骤	5
7.1 测试模式	5
7.2 操作规程	6
8 试验数据处理和结果表示	6
9 安全措施	7
10 校准	7
11 测试条件	8
11.1 样品量	8
11.2 测试温度范围	8
11.3 “加热—等待—搜索”操作参数	8
11.4 温升速率阈值	8
11.5 样品容器的压力范围	8
12 试验报告	8
13 精度和偏差	10
附录 A(资料性) ARC 试验测试其他注意事项	12
附录 B(资料性) ARC 测试典型数据示例	16
参考文献	18

前　　言

本文件按照 GB/T 1.1—2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别专利的责任。

本文件由中国化学品安全协会提出并归口。

本文件起草单位：华东理工大学、中国化学品安全协会、中国工程物理研究院化工材料研究所、上海市公安局涉火案件现场物证重点实验室、苏州华澈安全科技有限公司、天津大学。

本文件主要起草人：盛敏、王芳芳、吴微、吴展华、李玮晔、梁汝军、李鑫、吕小宝、张凯、郝琳。

化学品热稳定性的测试方法

绝热加速量热法

1 范围

本文件描述了使用绝热加速量热仪(ARC)测量化学品热稳定性的标准试验方法及所用的仪器和材料、试样、试验步骤、试验结果、精确度和安全事项等。

本文件适用于使用密闭样品容器对固体、液体或浆料物质做热稳定性测试。

注：压力为从全真空到样品池和压力传感器额定压力，温度为从室温到 773 K 或更高，样品容器顶空气体为空气或其他特定气体。

2 规范性引用文件

本文件没有规范性引用文件。

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

绝热加速量热法 **accelerating rate calorimetry; ARC**

具有连续测量样品温度和压力以及环境温度的能力；当检测到放热反应时，能实现样品池所处环境温度实时追踪样品温度，使得两者之间热交换量近似于零，从而实现测试样品自加热的加速升温量热测量方法。

3.2

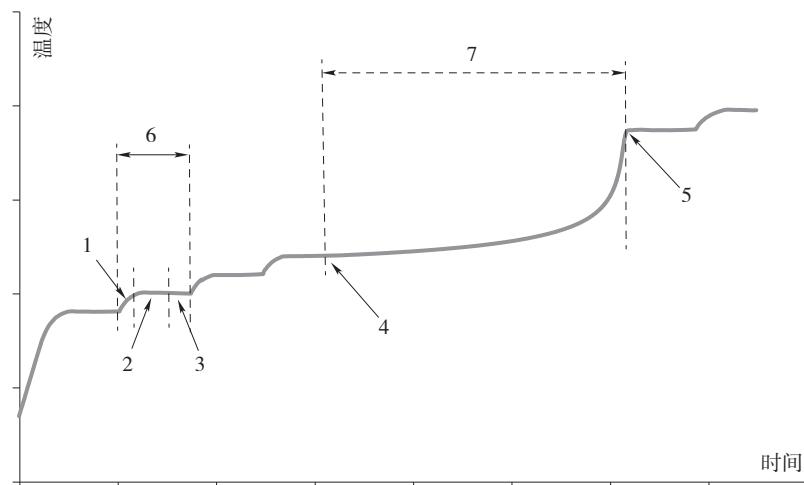
加热—等待—搜索 **heat-wait-search; H-W-S**

如图 1 所示，量热仪首先“加热”样品到预先设定的温度，然后进入“等待”程序，以使样品温度和环境温度（样品池所处环境，即加热装置的温度）一致；等待一段时间后，当含样品的测试池体系温度达到平衡后开始“搜索”程序，当该体系的温升速率低于设定的温升速率阈值（通常为 0.02 K/min）时，体系进入下一个循环，当样品体系的温升速率大于初始设定的温升速率阈值时，体系进入放热程序。

3.3

放热 **exotherm**

如图 1 所示，量热仪通过“加热—等待—搜索”循环寻找样品的放热起始温度，即样品反应导致的温升速率大于温升速率阈值（通常为 0.02 K/min）所对应的温度，之后体系进入绝热追踪程序，即仪器通过实时监测样品温度，并动态调整加热装置的加热功率，使环境温度与样品温度保持同步，确保反应在绝热条件下进行。这一过程避免了热量散失，维持了绝热状态，同时记录温度、压力等关键数据。



标引序号说明：

- 1——加热；
- 2——等待；
- 3——搜索；
- 4——放热起始,温升速率大于初始设定的温升速率阈值(通常为0.02 K/min)；
- 5——放热终点；
- 6——H-W-S 循环；
- 7——放热,绝热追踪。

图1 绝热加速量热仪 ARC 的工作模式

3.4

漂移 drift

由于体系(样品池或周围环境)校准的误差或校准后体系发生变化所引起的体系温度的偏移现象。

3.5

起始温度 onset temperature

T_{onset}

样品反应自加热导致的温升速率大于初始设定的温升速率阈值(一般为0.02 K/min),从而引发仪器进入绝热追踪模式时对应的温度,即放热程序开始时观察到的系统温度。

注1：通常起始温度越低，表明测试样品越容易在低温下反应，即热稳定性越差。

注2：样品反应的开始温度远低于该起始温度，只因其温升速率小于温升速率阈值而不被仪器检测到；起始温度不是物质的基本性质，而是依赖于仪器的灵敏度和热惯性因子等的数据。

3.6

终点温度 final temperature

T_{final}

放热程序结束时观察到的样品温度,通常为反应的温升速率下降到初始设定的温升速率阈值以下时对应的温度。

3.7

实测绝热温升 observed adiabatic temperature rise

ΔT_{obs}

放热过程中样品体系观测到的温升值,即放热的终点温度和起始温度之间的温差。

3.8

热惯性因子 thermal inertia factor ϕ

ARC 测试过程中样品吸收的热量和测试池吸收的热量之和与样品吸收的热量的比值,是反映样品容器系统热容对温升和温升速率干扰程度的参数。

注: 用于量化测试样品容器系统热容对样品温度测量影响的关键参数;由于样品容器系统会吸收部分反应放热量,实测样品温升会低于放热反应的真实绝热温升值,热惯性因子通过考虑样品容器系统所吸收的显热来校正这种热损失,还原真实绝热温升值; ϕ 值越大,表明样品容器系统热容占比越高,对测量结果的偏差影响越显著(参考附录 A 的 A.1),因此热惯性因子反映了样品容器系统热容对样品温升的干扰程度(见 8.1 热惯性因子的数学公式定义)。

由于较大的热惯性因子,绝热加速量热法数据很少能直接表征实际化学品生产、储存和运输中的产热速率和产气速率。在采取适当的 ϕ 值矫正后,才能用于预测化学品或化学品混合物在生产、储存和运输相关的热失控和超压的危险工况。

3.9

矫正绝热温升 corrected adiabatic temperature rise ΔT_{ad}

放热反应释放的所有热量仅用于提高样品的温度时,样品所获得的温升。

注: 由实测绝热温升 ΔT_{obs} 与热惯性因子 ϕ 相乘得到。

3.10

反应放热量 heat of reaction ΔH

放热反应中释放的总热量(能量)。

注: 由矫正绝热温升 ΔT_{ad} 与样品比热容相乘得到。

3.11

自加热 self-heating

体系吸收自身放热反应所释放的热量,从而引起体系温度升高的温升过程。

3.12

热失控反应 thermal runaway reaction

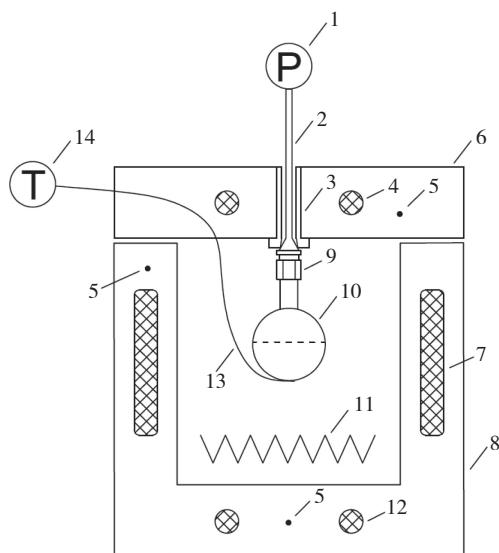
反应体系中产热速率超过该体系散热速率的化学反应。

4 测试方法

4.1 将待检测样品置于样品池中,通过卡套接头将样品池连接到量热仪加热装置顶盖;将样品热电偶安装在样品池适当位置,连接穿线管和压力传感器,如需其他气体测试(如惰性气体)则置换相应气体;密封测试系统,关闭加热装置顶盖(见 ASTM E1981-22、NY/T 3784 和 SN/T 3078.1)。绝热加速量热仪的结构示意图见图 2。

4.2 通过加热—等待—搜索循环工作模式,搜索测试样品的放热起始温度,之后进入绝热追踪模式,精确调节加热装置顶盖和底部的加热器功率,使加热装置温度与样品温度保持同步,以消除样品池体系与环境的热交换,从而维持样品池的绝热条件,直到到达终点温度。

4.3 时间、温度和压力数据按指定的时间间隔或温度间隔进行记录,还可记录或存储用户选择的其他参数。



标引序号说明：

- | | |
|-----------------------------|----------------|
| 1——压力传感器； | 8——加热装置底部； |
| 2——穿线管； | 9——卡套接头； |
| 3——穿线管加热套(部分仪器已整合在加热装置顶盖里)； | 10——样品池； |
| 4——顶端区加热电棒； | 11——辐射加热丝(选配)； |
| 5——加热装置热电偶； | 12——底端加热电棒； |
| 6——加热装置顶盖； | 13——样品热电偶； |
| 7——侧区加热电棒； | 14——温度测量。 |

图2 绝热加速量热仪ARC的结构示意图

4.4 记录的数据用于计算压力和温度随时间的变化速率。这些数据可根据样品和样品池的比热容进行调整,以计算绝热温升和反应放热量[见式(3)和式(4)]。基于这些数据可进一步获得放热反应的动力学参数,也可用于计算最大反应速率到达时间,详见GB/T 42300—2022和参考文献[2]~[5]。

4.5 ARC测试可以观察到部分吸热反应,但通常不能定量测量。

5 仪器

5.1 绝热加速量热仪应能够测量样品(放置在合适的容器内)温度和压力随时间或温度(或两者)的变化。绝热加速量热仪应配防护结构和通风装置,以保护操作人员免受量热仪内样品池破裂或爆炸以及由此产生的任何有害物质的影响(见第9章)。

a) 加热装置:在绝热加速量热仪适用的温度范围内,对样品进行受控加热,实现从样品池到其周围环境的热量损失减至最小(近似绝热)。绝热加速量热仪的最大绝热温升速率应大于10 K/min(见A.2)。

注:由于加热装置内加热棒的加热功率有限,一般其最大加热功率输入时对应的温升速率为该设备的最大绝热温升速率;当样品最大温升速率不大于该值时,样品的放热反应为绝热条件下完成;当样品最大温升速率大于该值时,样品的部分放热反应为非绝热条件下完成。很多样品的实测温升速率远大于仪器的最大绝热温升速率,因此这些样品的部分测试过程中环境温度低于样品温度,即部分放热反应处于非绝热条件,使用这部分非绝热条件下的数据时需考虑该影响。

b) 温度控制系统:根据不同的操作模式,控制加热装置的温度,从而获得所需的环境温度。
c) 防爆组件:测试过程中样品池可能炸裂,瞬间释放的高温高压有毒有害物质和高速样品池细片可造成操作人员严重伤害,防爆组件用于防止这类事故的发生。防爆组件可整合到加热装置

中,也可额外增加物体防护。

- d) 样品温度测量系统:测试过程中持续监测样品池温度,包含样品热电偶和信号采集器等,温度测量精度应不大于0.1 K。样品热电偶需接触样品或样品池才能实现对其温度测量,常见的样品热电偶安装方式有底部接触式、侧面接触式、内插式(经穿线管直接插入测试样品中)、套管嵌入式(样品球有额外焊接套管)等。

注:内插式的热电偶跟化学品直接接触,易导致热电偶被严重腐蚀而失效。由于更换热电偶需完成多个校准测试(见第10章),内插式热电偶安装方式应避免在高温条件下腐蚀性强的样品,特别是与热电偶外部保护材质反应的腐蚀性强的样品。

- e) 样品压力测量系统:测试过程中持续监测样品压力,包含压力传感器和信号采集器等,压力传感器的压力范围应大于最高温度下样品蒸气压或反应产气的压力。连接穿线管和压力传感器之间的管路及连接件位于加热装置之外,测试过程中它们温度接近室温,处于高温样品池中的液体样品汽化再冷凝至这些管路及连接件中,使得样品池内物料组分发生变化或引起管路堵塞,因此宜尽量缩短这些管路及连接件,且尽量在压力传感器和连接件中充满硅油。

- f) 可选部件包括样品搅拌装置。

注:部分磁力搅拌装置难确保达到设定的搅拌速率,特别是当测试样品较黏稠或为浆料时。

5.2 数据收集记录仪:提供获取、存储和显示测量或计算信号,或两者兼而有之。

5.3 样品池(样品容器):密封被测样品,并在分析过程中保持适当的压力以防止样品泄漏。由于承压要求,样品池材质多为金属,如304不锈钢、316不锈钢、钛、哈氏合金和钽等。

- a) 压力要求:样品池承压应大于最高温度下样品蒸汽压或反应产气的压力。

- b) 化学惰性要求:样品池材质应对样品具有化学惰性。选择样品池材质见A.3。

6 样品

6.1 样品量的选择宜综合考虑物料的可获得性、仪器的灵敏度、反应放热量等。

6.2 对于未知样品,宜先采用如差示扫描量热仪(DSC)进行初筛测试(测试方法详见参考文献[7]和[8]),再根据起始温度和反应放热量合理设计样品量。当反应放热量不大于-1 000 J/g时,10 mL的样品池中加入样品量宜为3 g~5 g;当反应放热量大于-1 000 J/g时,首次ARC测试样品量应不超过1 g,之后可按比例增加样品量(不同样品量对测试结果的影响见A.1)。

6.3 对于常温下发生反应的样品(DSC起始温度低于125 °C或ARC起始温度低于100 °C),应使用当天制备的样品或低温储存的样品。

6.4 被测试样品应能代表被研究的物料特性,所取的测试样品与原样品物料特性一致。

6.5 针对非均相样品(如两相液体、浆液或多种固体的混合物),取样时应摇匀或混匀后迅速取样。

6.6 对易跟空气中氧气或水气反应的高活性样品,在制样、取样和转移过程应考虑惰性气体保护。

7 试验步骤

7.1 测试模式

7.1.1 加热—等待—搜索(H-W-S)模式:将样品池加热到设定的初始温度(加热),并使其达到平衡(等待),然后开始搜索放热反应(搜索)。当样品池的温升速率超过设定的温升速率阈值时,就认为检测到了放热反应;否则,将体系温度升高指定的增量(加热),并让样品池再次达到平衡(等待)后搜索放热反应(搜索)。重复此加热—等待—搜索循环,直到检测到放热反应或达到设定的测试上限温度。如果检测到放热,则进入绝热追踪模式,即动态调整加热装置的加热功率,使环境温度与样品温度保持同步,使得样品池体系保持没有热损失。由于体系在放热过程中产生的热量使得体系的温度升高,实现该体系的自身

放热加速反应过程。对于常温下发生较快反应的样品,可忽略H-W-S循环,直接强制仪器进入绝热追踪模式。

7.1.2 等温模式:研究自催化反应时可采用等温测试,将样品池加热到设定的初始温度,并在该温度下恒温一定时间(如24 h)。如果恒温过程中检测到放热反应,则直接进入绝热追踪模式。如果恒温过程中未检测到放热反应,则可停止测试或启动加热—等待—搜索循环到更高温度测试。

7.2 操作规程

7.2.1 选取适当材质的样品池,参考A.3。

7.2.2 称量并记录空样品池的质量 M_b , 单位为g, 通常情况下该质量不应包含卡套接头的质量。

7.2.3 将待测样品按所需样品量加入样品池中,称重并根据前后质量差获得加入样品的质量 M_s ,单位为g。如需惰性气体测试则置换相应气体后密封测试系统。

注：如固体样品装入样品池前需要对样品进行研磨时，最先评估样品的撞击感度或摩擦感度（见第9章）。

7.2.4 应遵从仪器操作手册中相应测试方法的详细程序,根据不同测试模式设定相应升温程序。

7.2.5 记录在整个测试过程中的样品温度和压力数据,用于计算压力和温度随时间的变化速率、绝热温升、反应放热量、动力学参数和最大反应速率到达时间等。

7.2.6 测试完成后并且测试系统温度恢复到室温时,记录下测试系统的温度和压力,用于计算不凝气体量。

7.2.7 通常测试完成后样品池内有高压有害物质,应采用适当的处置方式释放压力后再将样品池从量热仪中移出(见第9章)。

7.2.8 测试结束后可收集气体及样品池内残余物，便于后续成分分析。

8 试验数据处理和结果表示

8.1 热惯性因子(ϕ)计算公式见式(1):

式中：

$C_{p,s}$ ——样品比热容, 单位为 $J/(g \cdot K)$;

$C_{p,b}$ ——样品池比热容,单位为J/(g·K)。

由于测试样品常为液体或固体物质,式(1)中比热容可直接取定压比热容;另外,式(1)没有明确地考虑比热容随温度变化,但通常情况下低温下比热容更大,因此取室温下的比热容可使计算获得的温升速率和反应放热量更保守。样品比热容的测试方法见参考文献[9]和[10]。

8.2 实测绝热温升计算公式见式(2):

8.3 矫正绝缘温升计算公式见式(3):

8.4 单位质量反应放热量计算公式见式(4):

反应放热量与样品比热容成正比,而比热容随温度变化,因此不同温度下的比热容变化对反应放热量的准确测量有一定影响。通常室温下的比热容偏高,因此宜采用室温下的比热容计算反应放热量,从而获得保守值。

9 安全措施

- 9.1 样品剧烈反应、样品跟样品池反应、样品量过大和样品池质量问题等都可能导致测试过程中样品池的炸裂,瞬间释放高温高压有毒有害物质和高速样品池细片,其都可能对操作人员造成严重伤害。因此此类仪器设备应具有相应的防爆组件提供足够的防爆能力,且应具有必要的安全联锁,以防止测试过程中防爆组件的失效(可参考 ASTM E1981-22、NY/T 3784 和 SN/T 3078. 1)。
- 9.2 部分固体样品装入样品池前需要对样品进行研磨,应先评估样品的热稳定性、撞击感度或摩擦感度。样品的其他物理危害,如对静电感度,宜进行相关测定,具体测试方法见 ASTM E680-79R24。
- 9.3 如果仪器配置设有压力紧急释放装置,应定期检查是否受到腐蚀或物理损坏。
- 9.4 释放装置的开启或样品池的炸裂可能导致有毒有害物质释放到试验操作区。因此,量热仪应置于具有通风措施的环境中,如通风橱。
- 9.5 当测试结束时,在升起量热仪顶盖之前,应采取相应的预防措施,以防止操作者受样品池潜在高压炸裂的冲击影响;在升起量热仪顶盖之前,应先通过顶部排气阀或管道连接件进行样品池排气降压。
- 9.6 样品池与传感器连接线可能堵塞,从而阻碍顶部排气阀的正常运作。因此,试图释放压力之前应谨慎操作,并使用个人保护设备和防护装置。在测试结束之后,应采取相应的预防措施进行泄压及拆卸样品池的操作,充分考虑到潜在的、预料之外的压力释放或物料飞溅情况及其对操作者的暴露影响。
- 9.7 应充分考虑样品池中内容物的毒性,尤其是在反应之后的未知产物的毒性。
- 9.8 在任一测试中,宜考虑材料的不相容性,包括与样品池材质、压力传感器或连接件中的硅油或其他液体的不相容性。
- 9.9 应限制样品质量和总的潜在能量释放,将因超压而导致样品容器破裂的可能性降至最小。
- 9.10 绝热加速量热仪的所有安全联锁装置均不应失效。

10 校准

- 10.1 温度校准:利用空白试验(未装任何样品的样品池进行试验),确定样品热电偶和多个加热装置热电偶之间的测量误差,为后期真实样品测量时提供温度矫正值,校准温度范围应覆盖后期测试所用温度范围。应定期(宜至少一年一次)或在体系发生重大变化时进行温度校准,重大变化包括更换热电偶、更换加热器、样品池炸裂、出现不可接受的漂移等;温度矫正范围应覆盖测试物质所适用的温度范围。
- 10.2 压力校准:确定压力传感器测量准确性。宜定期或在压力测量体系发生重大变化时进行压力校准。
- 10.3 漂移校准:利用空白试验确定仪器自身漂移量不超过设定的温升速率阈值,通常情况下空白试验的温升速率正负绝对值都小于设定的温升速率阈值(通常为 0.02 K/min),校准温度范围应覆盖后期测试所用温度范围。
- 10.4 物料热稳定性校准宜采用 20 wt% 过氧化二叔丁基(DTBP)/80 wt% 甲苯(比热容 1.746 J/g/K),当热惯性因子在 1.6~1.8 时,反应放热量应为 -232 J/g±23 J/g,起始温度 388.15±6 K(115±6 °C),最大温升速率为 6.5±3.5 K/min(跟热惯性因子严重关联,详见 A. 1)。
- 10.5 其他可选的物料热稳定性校准体系见附录 B,包含了使用 ARC 对这些化合物进行测试的结果摘要。

11 测试条件

11.1 样品量

根据DSC初筛测试结果,当反应放热量不大于-1 000 J/g时,10 mL的样品池中加入样品量宜为3 g~5 g;当反应放热量大于-1 000 J/g时,首次ARC测试样品量应不超过1 g,之后可按比例增加样品量。样品量大小对测试结果的影响见B. 1。

11.2 测试温度范围

测试温度范围宜为室温~773 K(室温~500 °C),推荐为室温~623 K(室温~350 °C);测试开始温度(第一个加热目标温度)宜为室温(298 K)或DSC起始温度减100 K;测试终止温度宜不大于773 K(500 °C),推荐为623 K(350 °C)。

11.3 “加热—等待—搜索”操作参数

加热升温速率宜为0.5 K/min~20 K/min(推荐5 K/min);加热间距(两个相邻“加热—等待—搜索”循环之间的温度差)宜为5 K~10 K(推荐5 K);等待时间宜为15 min~30 min(推荐20 min);搜索时间宜为5 min~15 min(推荐10 min)。

建议升温间距为5 K,等待时间和搜索时间分别为20 min和10 min。

11.4 温升速率阈值

温升速率阈值受仪器灵敏度限制,该值不应低于仪器灵敏度,一般为0.02 K/min。

11.5 样品容器的压力范围

样品池承压应大于最高温度下样品蒸汽压或反应产气的压力。

12 试验报告

试验报告应包括以下项目:样品池类型、顶空气体、样品池质量、样品质量、样品和样品池体积、样品池和样品比热容、测试开始温度、升温间距、等待时间、搜索时间、等温等待时间(如有)、测试终止温度、温升速率阈值和搅拌速率(如有);所有观察到的反应放热数据,包括起始温度和终点温度、观察到的最大温升速率、最大压升速率、计算绝热温升、残余压力;数据图表,包括温度压力随时间的变化曲线(示意图见图3)、温升速率随温度变化曲线(示意图见图4、图B. 1和图B. 2)、压力随温度变化曲线(示意图见图5)、压升速率随温度变化曲线(示意图见图6)。

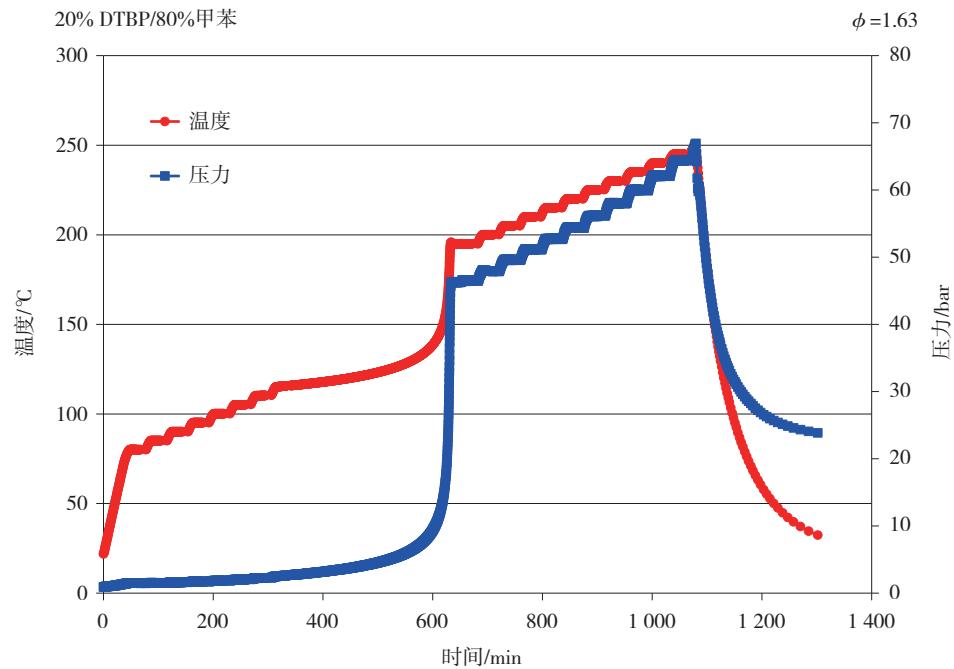


图3 温度压力与时间关系图(测试样品为20 wt%过氧化二叔丁基/80 wt%甲苯)

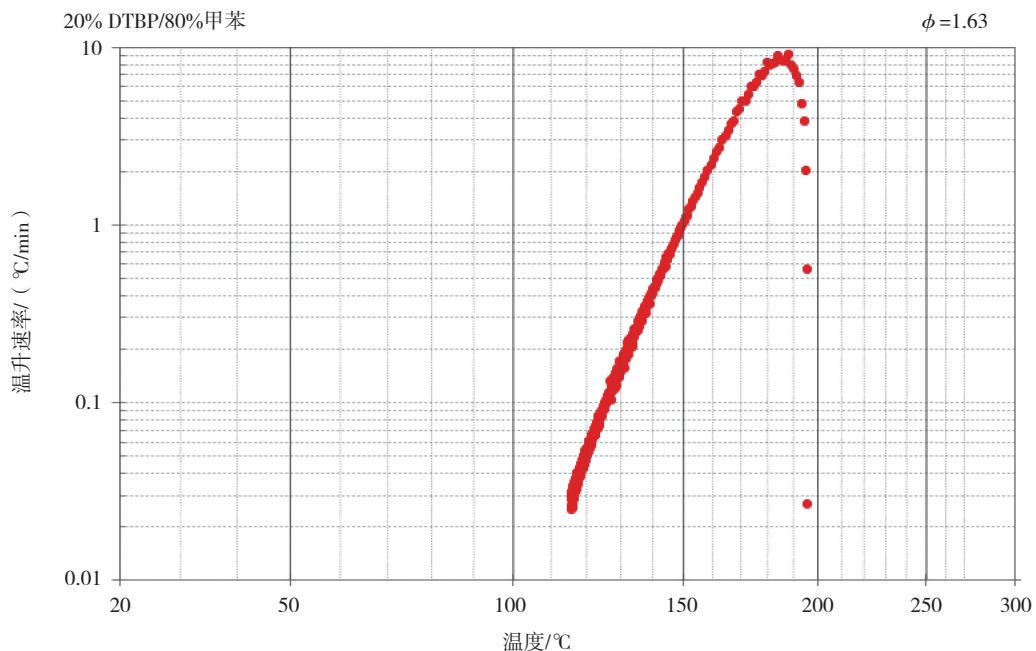


图4 温升速率与温度关系图(测试样品为20 wt%过氧化二叔丁基/80 wt%甲苯)

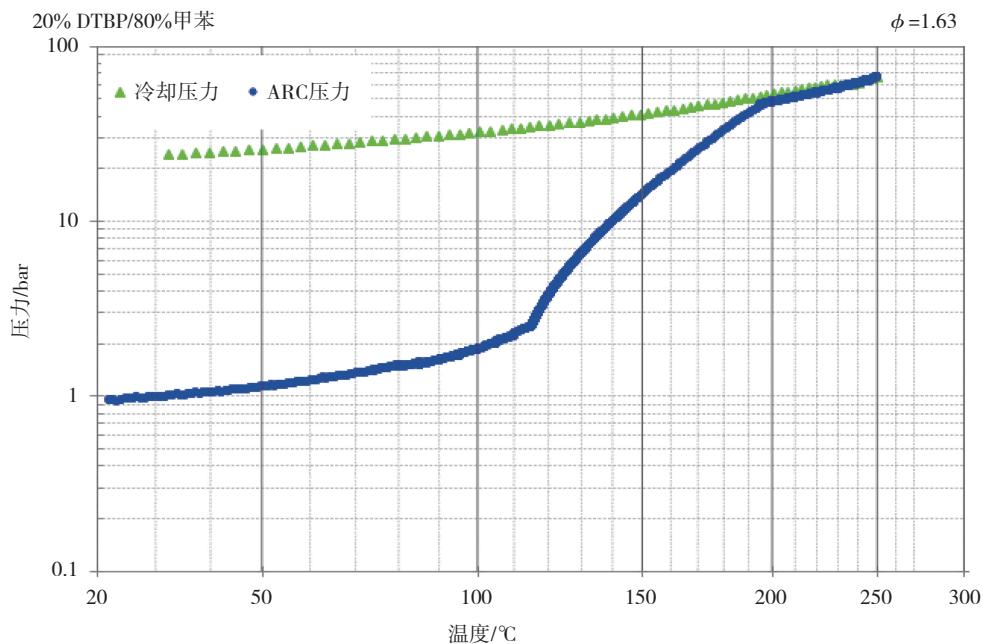


图5 压力与温度关系图(测试样品为20 wt%过氧化二叔丁基/80 wt%甲苯)

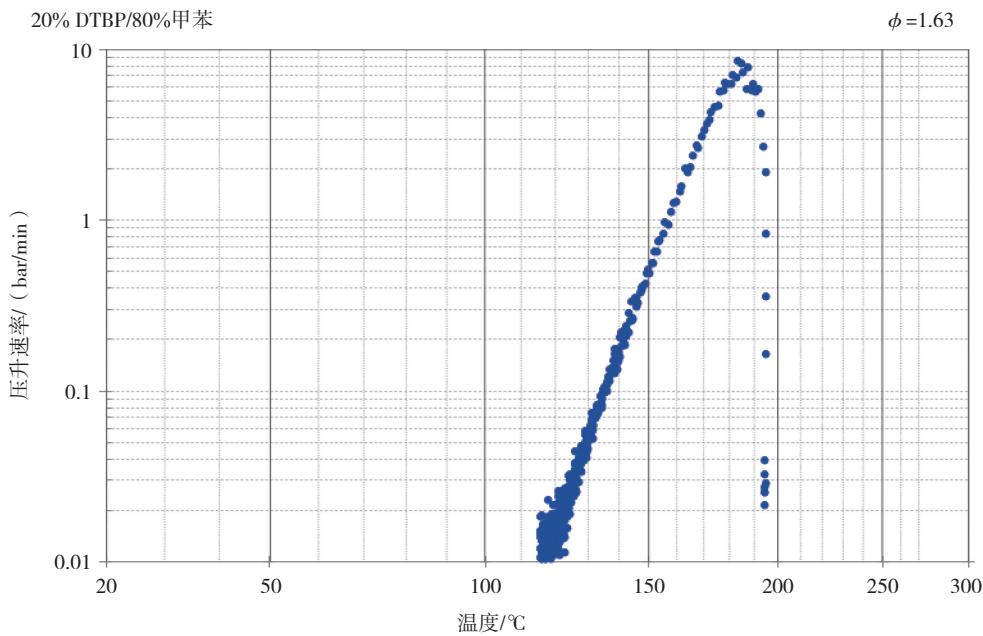


图6 压升速率与温度关系图(测试样品为20 wt%过氧化二叔丁基/80 wt%甲苯)

13 精度和偏差

标准化合物的典型测试结果可在附录B中找到。同一个样品的ARC测试结果同DSC筛分测试结果应基本相符：绝热条件下ARC测试的反应放热量一般比DSC少约25%见参考文献[6]；ARC测试的起始温度比DSC低10 K~50 K。下列因素可能产生额外的偏差。

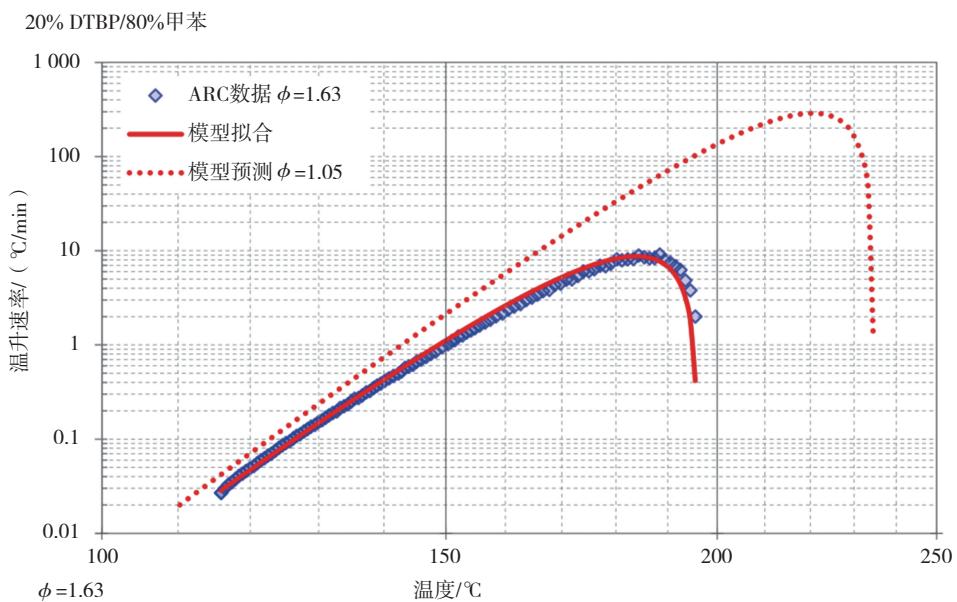
- a) 固体样品或体系如果热传递有速率限制，可能引入额外的偏差。

- b) 非均相体系可能无法得到准确的结果。非均相体系反应速率的定性测试可通过带搅拌的绝热加速量热仪获得,但观察到的反应速率可能很大程度上取决于搅拌的速率和效果,而真实搅拌速率的不确定和搅拌丧失都可能引入很大的测量偏差。
- c) 对非常高或非常低温升速率的反应准确测量可能不可靠,非常低的反应测量偏差取决于设备灵敏度高低,非常高的反应测量取决于设备加热装置的最大绝热温升速率的大小(通常的绝热加速量热仪为 10 K/min~20 K/min)。
- d) 热校正因子和反应放热量都是基于对样品化学品和样品池材质的比热容(与温度相关的)的准确数据,因此比热容的误差直接导致测试结果的额外偏差。

附录 A
(资料性)
ARC试验测试其他注意事项

A.1 热惯性因子和样品量的影响

热惯性因子反映了样品容器系统热容对样品温升的干扰程度,由于ARC测试时样品量小而样品池相对热容大,其 ϕ 值一般较大(如1.5~3),而工业场景(如储罐、反应釜)的 ϕ 往往显著更小(如1.05~1.1),这种热惯性差异会导致反应速率巨大差异。如图A.1所示,试验测试20 wt%过氧化二叔丁基/80 wt%甲苯时, ϕ 值为1.63,实测最大温升速率仅为9.13 K/min,根据此数据拟合动力学模型后预测当 ϕ 值为1.05的最大温升速率则高达288 K/min。可见热惯性因子对反应放热速率的巨大影响,因此ARC数据很少能直接用于表征实际化学品生产、储存和运输中的温升和压力变化,需在采取适当的预防措施和数据处理后,预测化学品或化学品混合物生产、储存和运输相关的热失控和超压的危险工况。



**图 A.1 热惯性因子大小对样品温升速率的影响
(测试样品为 20 wt% 过氧化二叔丁基/80 wt% 甲苯)**

由于样品池一般不能随意调整,ARC测试过程中热惯性因子常由进样量直接决定。而进样量的大小不但影响热惯性因子,还影响测试结果的准确性。如表A.1和图A.2为不同进样量的20 wt%过氧化二叔丁基/80 wt%甲苯样品用同一个样品池(10.5 g钛制样品池,内部体积为9.66 mL,比热容0.54 J/(g·K)在同一台绝热加速量热仪上的测试结果。从表A.1中数据可见,随着样品量从5.189 g减少至0.913 g, ϕ 值从1.63增加至4.53,而反应放热量从-224.9 J/g显著降低至-141 J/g,从图A.2中数据可见,最大温升速率也从9.13 K/min显著降低至0.46 K/min。样品量减少时,样品容器系统热容占比增大,导致 ϕ 值升高,样品容器系统热容对样品温升的干扰程度显著增大。 ϕ 值增加会抑制温升速率,仪器的温升速率阈值一定, ϕ 值增加导致反应慢速被掩盖更多,使得最终测得的反应放热量显著降低。因此ARC测试时反应放热量不大于-1 000 J/g的样品的样品量不应过大。

表 A.1 样品量大小对 ARC 测试结果的影响(测试样品为 20 wt% 过氧化二叔丁基/80 wt% 甲苯)

样品量/g	ϕ	起始温度/℃	反应放热量/(J/g)
5.189	1.63	115.9	-224.9
4.013	1.79	118.3	-214.8
3.034	2.06	119.5	-200.5
2.061	2.55	120.8	-183
0.913	4.53	125.8	-141

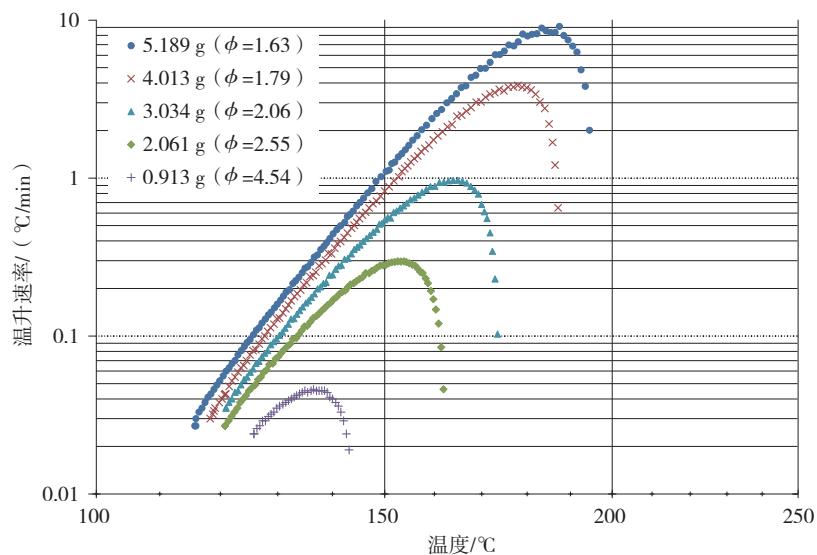


图 A.2 样品量大小对 ARC 测试结果的影响(测试样品为 20 wt% 过氧化二叔丁基/80 wt% 甲苯)

A.2 仪器的最大绝热温升速率

ARC 测试时,当仪器在检测到样品反应放热之后,仪器将切换为绝热追踪模式,该模式要求仪器加热装置的温度一直保持跟样品温度同步。当样品温升速率较小时,仪器一般能满足该要求。但由于加热装置的加热电棒的功率有限,仪器为达到温度均一和防爆的目的而常采用较厚的金属炉体,直接导致了加热装置的最大温升速率远低于部分快反应样品的绝热追踪要求。很多样品的实测温升速率远大于最大绝热温升速率,因此这些样品的部分测试过程中环境温度低于样品温度,即部分放热反应处于非绝热条件,使用这部分非绝热条件下的数据时应考虑该影响。

加热装置内加热电棒以最大加热功率输入时对应的温升速率为该仪器的最大绝热温升速率,可通过测量 50 wt% 过氧化二叔丁基(DTBP)/50wt% 甲苯(比热容 1.818 J/(g·K)),当调整热惯性因子为 2.2 时,实测最大温升速率高达 175 K/min。如图 A.2 所示,当样品温升速率超过仪器最大温升速率之后,环境温度一直低于样品温度,仪器将保持最大加热功率输入(最大温升速率)直到二者温度相同,通过计算该段环境温度的斜率可获得其温升速率,即该设备的最大绝热温升速率。图 A.3 中可确定其最大温升速率只有 15 K/min,大部分绝热加速量热仪的最大绝热温升速率为 10 K/min~20 K/min。

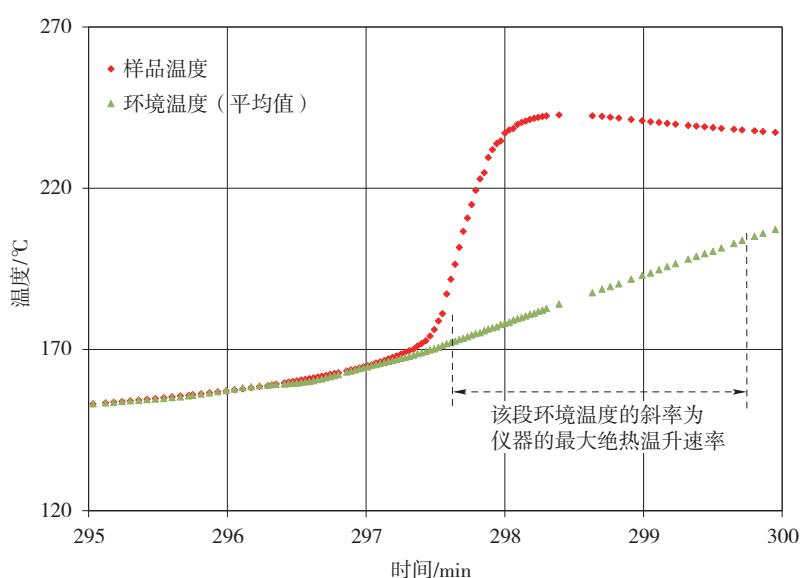


图 A.3 热惯性因子大小对 ARC 测试结果的影响

A.3 样品池相容性

由于高温条件下的承压要求,ARC 样品池多由金属加工而成,如 304 不锈钢、316 不锈钢、钛、哈氏合金和钽等。ARC 测试过程中,被测样品直接接触样品池材质,且要求在高温高压条件下具有化学兼容性(化学惰性)。当样品池材质与测试样品的化学兼容性被忽视时,其后果可能导致 ARC 测试过程中样品池的炸裂、被测样品与样品池材质发生产气产热化学反应的假阳性结果、微量催化剂催化被测样品的过低起始温度结果等。为保证 ARC 测试结果的准确性,选择合适材质的样品池至关重要。

表 A.2 为 ARC 测试的样品池化学兼容表,该表可为不同的测试样品选择合适的 ARC 样品池提供快速指导。其中,数字为推荐程度,数字越小越推荐,如 1 为强烈推荐,2 为推荐,3 表示该样品池材质与该类化学品(或含该基团)在高温下可能会出现产气化学反应,4 为可能会出现高温下产热化学反应,N 为可能会出现低温下有化学反应(如非氧化性无机酸与 304 不锈钢和 316 不锈钢在室温下发生化学反应)。在选择样品池时,应尽量根据测试样品的化学品信息,宜尽量选择数字小(1 或 2)的样品池材质。大多数化学品的推荐样品池材质为哈氏合金,但部分化学品也应避免使用,如氧化性试剂、含丙烯酸基团、卤代烃的样品;虽然更昂贵,但在测试强氧化性和强酸样品时依然建议使用钽材质的样品池。

表 A.2 ARC 样品池的化学兼容表

样品化学物质类别	ARC 样品池材质					样品化学物质类别	ARC 样品池材质				
	哈氏合金(Hastalloy-C)	钛(Titanium)	钽(Tantalum)	304 不锈钢	316 不锈钢		哈氏合金(Hastalloy-C)	钛(Titanium)	钽(Tantalum)	304 不锈钢	316 不锈钢
氧化性试剂	4	N	3	N	N	硝基化合物	2	4	3	2	1
非氧化性无机酸	2	4	2	N	N	卤代烃	3	1	1	4	4
有机酸	1	2	1	3	2	醛、酮	1	2	1	3	1

表 A.2 ARC样品池的化学兼容表(续)

样品化学物质类别	ARC样品池材质					样品化学物质类别	ARC样品池材质				
	哈氏合金(Hastalloy-C)	钛(Titanium)	钽(Tantalum)	304不锈钢	316不锈钢		哈氏合金(Hastalloy-C)	钛(Titanium)	钽(Tantalum)	304不锈钢	316不锈钢
强碱	2	2	N	3	3	醇类、乙二醇类	1	4	1	1	1
脂肪族胺	2	4	3	2	1	酚类、甲酚类	1	2	1	1	1
烷醇胺	2	4	4	2	1	芳烃	1	1	1	1	1
芳香胺	2	4	3	2	1	酯	1	2	1	2	1
异氰酸酯	1	4	4	1	1	醚	1	1	1	1	1
丙烯酸酯	1	2	1	2	1	可聚合单体和烯烃	1	2	2	1	1
丙烯酸和甲基丙烯酸	N	1	1	N	N	其他碳氢化合物混合物	1	1	1	1	1
环氧化物(含环氧乙烷)	2	4	3	2	1	其他水溶液	1	1	1	2	2

注:1——强烈推荐;2——推荐;3——无奈之选;4——不推荐;N——不兼容。

附录 B
(资料性)
ARC 测试典型数据示例

B. 1 绝热加速量热仪实验的典型数据示例(ASTM E1981-22)

B. 1. 1 过氧化二叔丁基(DTBP)评估体系试验条件如下:

- a) 样品池:钛, 25.4 mm 外径球体, 0.813 mm 壁厚;
- b) 样品量:4.325 g(5 mL);
- c) 顶空气体:空气;
- d) 起始温度:80 °C;
- e) 结束温度:250 °C;
- f) 加热间距:5 °C;
- g) 等待时间:15 min;
- h) 搜索时间:10 min;
- i) 温升速率阈值:0.02 °C/min;
- j) 样品:20%wt DTBP 溶于甲苯。

所述的体系循环测试数据(温升速率与绝对温度倒数)如图 B. 1 所示。

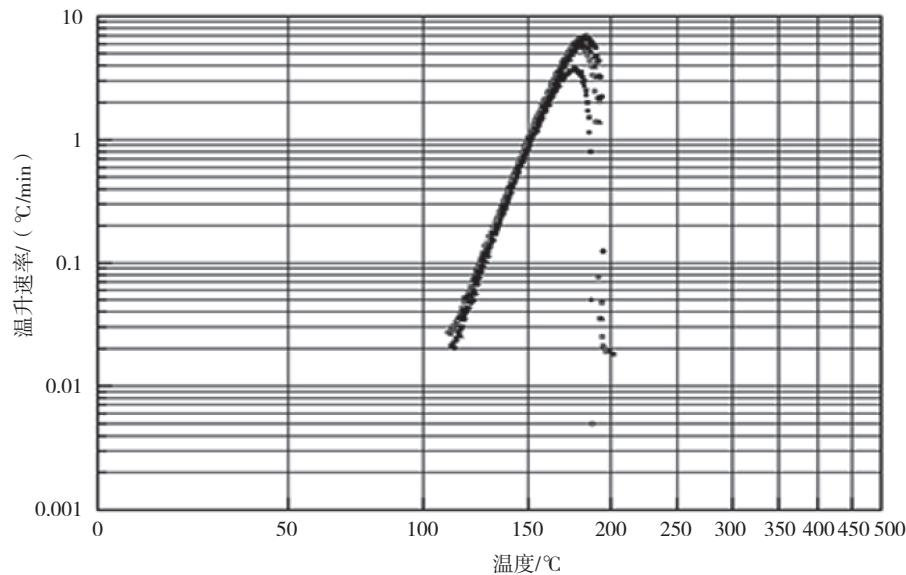


图 B. 1 温升速率与温度关系图(测试样品为 20 wt% 过氧化二叔丁基/80 wt% 甲苯)

B. 1. 2 甲醇 + 乙酸酐评估体系试验条件如下:

- a) 样品池:哈氏合金; 25.4 mm 外径球体, 0.813 mm 壁厚;
- b) 样品量:4.403 g(4.65 mL);
- c) 顶空气体:空气;
- d) 起始温度:30 °C;
- e) 结束温度:300 °C;

- f) 加热间距: 5 °C;
- g) 等待时间: 15 min;
- h) 搜索时间: 10 min;
- i) 温升速率阈值: 0.02 °C/min;
- j) 样品: 首先将 2.5 mL 乙酸酐装入样品池中, 在 30 °C 时, 将 ARC 置于 EXO 模式, 并激活 HOLD 键(这使仪器能够在甲醇添加步骤中记录数据), 并一次性添加 2.15 mL 甲醇。

所述的体系循环测试数据(温升速率与绝对温度倒数)如图 B. 2 所示。

注: B. 1 的试验中采用样品直接添加的方法, 在采取足够的安全预防措施的情况下使用, 保护操作人员免受反应物质的可能接触是十分必要的。

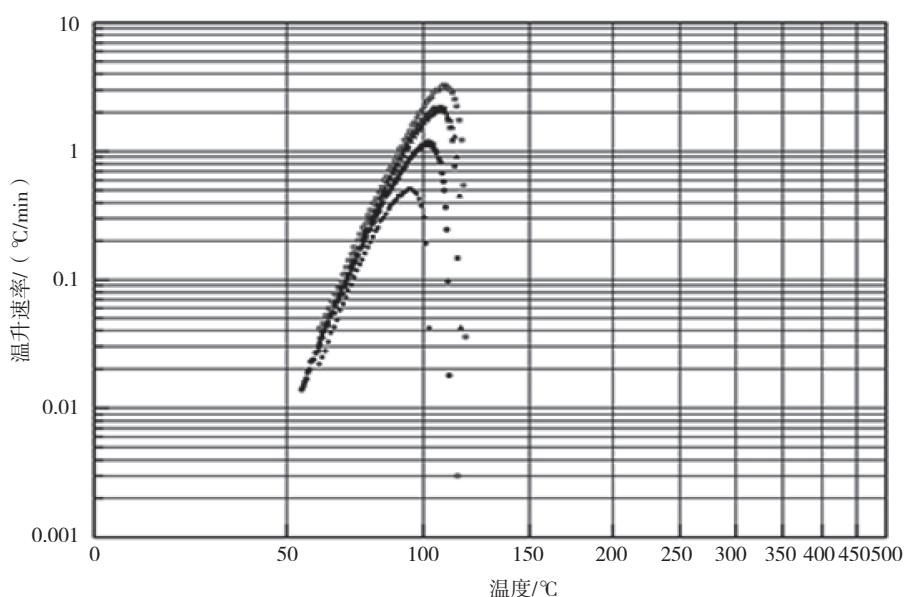


图 B. 2 温升速率与温度关系图(测试样品为摩尔比 2:1 的甲醇与乙酸酐)

B. 2 测试结果

测试完成后, 可直接获得以下图(使用 ARC):

- a) 温度(°C)与时间(min)的关系, 见图 3;
- b) 压力(bar)与时间(min), 见图 3;
- c) 对数温升速率(°C/min)与绝对温度倒数(1/K), 见图 4、图 B. 1 和图 B. 2;
- d) 对数压力(bar)与绝对温度倒数(1/K), 见图 5;
- e) 对数压力速率(bar/min)与绝对温度倒数(1/K), 见图 6。

参 考 文 献

- [1] GB/T 42300—2022 精细化工反应安全风险评估规范
 - [2] NY/T 3784 农药热安全性检测方法 绝热量热法
 - [3] SN/T 3078.1 化学品热稳定性的评价指南 第1部分:加速量热仪法
 - [4] NB/SN/T 0632—2014 比热容的测定 差示扫描量热法
 - [5] ASTM E1269-24 Standard test method for determining specific heat capacity by differential scanning calorimetry
 - [6] ASTM E680-79R24 Standard test method for drop weight impact sensitivity of solid-phase hazardous materials
 - [7] ASTM E537-24 Standard test method for thermal stability of chemicals by differential scanning calorimetry
 - [8] ASTM E1981-22 Assessing thermal stability of materials by methods of accelerating rate calorimetry
 - [9] T/CCSAS 055—2025 用差示扫描量热法测定化学品热稳定性的标准试验方法
 - [10] Whiting, L. F. , Raykovitz, H. F. , and Tou, J. C. , “A device for sample agitation in an accelerating rate calorimeter,” Thermochimica Acta, Vol 62, 1983, pp. 65-76.
 - [11] Whiting, L. F. , and Tou, J. C. , “Thermal hazard evaluation of styrene polymerization by accelerating rate calorimetry,” Journal of Thermal Analysis, Vol 24, 1982, pp. 111-132.
 - [12] Huff, J. E. , “Emergency venting requirements,” Plant/Operations Progress, Vol 1, 1982, pp. 211-229.
 - [13] Townsend, D. I. , Chemical Engineering Progress, Vol 73, 1977, p. 80.
 - [14] Sheng, M. , Valco, D. , Tucker, C. , Org. Process Res. Dev. 23, 2200-2209(2019)
 - [15] WU Z. , SHENG M. , Chemical industry and engineering progress, 2023, 42(7):3374-3382.
-

T/CCSAS 057—2025

中国化学品安全协会

团体标准

化学品热稳定性的测试方法

绝热加速量热法

T/CCSAS 057—2025

*

中国标准出版社出版发行

北京市朝阳区和平里西街甲2号(100029)

网址 www.spc.net.cn

总编室:(010)68533533 发行中心:(010)51780238

读者服务部:(010)68523946

中国标准出版社秦皇岛印刷厂印刷

各地新华书店经销

*

开本 880×1230 1/16 印张 1.75 字数 35 千字

2025年7月第1版 2025年7月第1次印刷

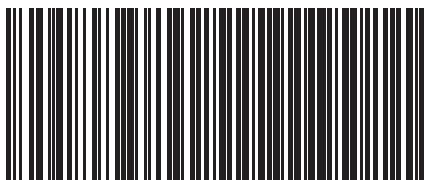
*

书号:155066 · 5-14320 定价 49.00 元

如有印装差错 由本社发行中心调换

版权专有 侵权必究

举报电话:(010)68510107



T/CCSAS 057-2025