

空气氛围中SMC热解气态产物释放规律研究

赵 静, 罗 军, 杨建万

云南电网有限责任公司瑞丽供电局, 云南 瑞丽

收稿日期: 2022年12月26日; 录用日期: 2023年3月14日; 发布日期: 2023年3月21日

摘 要

为更好的实现气体组分分析法在中高压开关柜局部放电检测这一领域的应用, 文章对SMC热解气态产物释放规律进行研究。得出以下结论: 随着热解温度的升高SMC失重率呈先增大后趋于稳定再增大的趋势, 热解温度为200℃~500℃时, 失重率呈增大的趋势由1.29%增加至32.38%。500℃~700℃, 失重率趋于稳定由32.38%变化至32.05%。700℃~800℃后样品失重率由32.05%增加至52.07%; SMC在200℃~800℃热解温度下, 生成的气态产物主要包含有机和无机小分子物质、杂环类物质、酮、脂、醛、卤代烃、苯系物、烷烃和烯烃、链状及环状硅氧化合物; 在200℃~800℃ SMC热解过程整体上分为三个阶段, 分别为200℃~500℃的快速解离阶段、500℃~700℃的相互转化阶段以及700℃~800℃的稳定解离阶段, 快速解离阶段键能较低的化学键发生断裂重组生成小分子气态物质和高碳中间体物质, 相互转化阶段生成物之间发生复杂的氧化还原反应而发生相互转化, 稳定解离阶段高碳中间体物质继续分解为稳定态小分子物质。

关键词

SMC, 热解, 产物分析

Study on the Release of Gaseous Products from SMC Pyrolysis in Air Atmosphere

Jing Zhao, Jun Luo, Jianwan Yang

Yunnan Power Grid Co., Ltd. Ruili Power Supply Bureau, Ruili Yunnan

Received: Dec. 26th, 2022; accepted: Mar. 14th, 2023; published: Mar. 21st, 2023

Abstract

In order to realize the application of gas component analysis method in partial discharge detection of medium and high voltage switchgear, the gas product release law of SMC pyrolysis was studied in this paper. The following conclusions are drawn: With the increase of pyrolysis tempera-

ture, the SMC weight loss rate firstly increases, then tends to be stable and then increases. When the pyrolysis temperature is between 200°C and 500°C, the SMC weight loss rate increases from 1.29% to 32.38%. At 500°C~700°C, the weight loss rate tends to be stable from 32.38% to 32.05%. The weight loss rate increased from 32.05% to 52.07% at 700°C to 800°C. At the pyrolysis temperature of 200°C to 800°C, the gaseous products of SMC mainly contain organic and inorganic small molecules, heterocyclic substances, ketones, lipids, aldehydes, halogenated hydrocarbons, benzene series, alkanes and alkenes, chain and cyclic silico compounds. The pyrolysis process of SMC at 200°C~800°C can be divided into three stages as a whole, namely the rapid dissociation stage at 200°C~500°C, the mutual transformation stage at 500°C~700°C and the stable dissociation stage at 700°C~800°C. In the rapid dissociation stage, the chemical bonds with lower bond energy break and recombine to form small gaseous substances and high carbon intermediates. In the mutual transformation stage, complex redox reactions occur between the products and mutual transformation occurs. In the stable dissociation stage, the high carbon intermediates continue to decompose into stable small molecular substances.

Keywords

SMC, Pyrolysis, Product Analysis

Copyright © 2023 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂片状模塑料 SMC (SMC, 是 Sheet molding compound 的缩写, 即片状模塑料), 又称为不饱和聚酯片状模塑料。它是由树脂糊浸渍纤维增强材料, 两面覆盖聚乙烯膜, 经化学增稠而制成的一种片状模压成型材料。它通过树脂与液态热塑性添加剂、适当的催化剂、无机填料、增稠剂和润滑剂进行混合制备。这种树脂和其他材料的混合物, 当短切玻璃丝束同时加入时、连续加到持续运行的聚乙烯或尼龙薄片上, 经由辊压、加热、增稠而成。它成型收缩率低、尺寸精度高、流动性好, 制品可设计性好, 工艺简单、生产率高、物理力学性能和电绝缘性能优异, 适用于电器、机械、汽车、建筑、煤矿等领域。

SMC 由树脂糊(基体材料)和纤维增强材料内部分组成。其中树脂糊由不饱和聚酯树脂和固化剂、增稠剂、低收缩树脂、稀释剂、内脱模剂、着色剂、稳定剂等组分组成; 增强材料系短切玻璃纤维无捻粗纱或玻璃纤维短切毡或连续纤维无捻粗纱或股纱、混杂纤维等[1] [2]。

配电设备的安全与可靠是电网系统可靠供电的重要基础, 其中, 12~40.5 kV 中高压开关柜作为配电网控制保护的核心环节, 其安全运行与可靠操作尤为重要。中高压开关柜因其占地面积小、设计紧凑、维护量小等优点被大量应用于变电站低压侧和城区配网。伴随着高压开关柜小型化、复合绝缘化的趋势, 为确保绝缘水平不降低, 绝缘隔板被大量应用于高压开关柜内部。一定厚度的 SMC 绝缘隔板不仅增加了导体相间爬电距离, 也具有一定的耐热隔火作用, 基于此 SMC 作为绝缘隔在中高压开关柜内大量应用。近年来, 国内 12~40.5 kV 中高压开关柜由于绝缘隔板放电而导致的绝缘事故时有发生[3] [4] [5]。绝缘隔板在柜内湿度大、凝露严重的情况下会产生绝缘缺陷, 绝缘缺陷在 12~40.5 kV 中高压开关柜的运行过程中容易引起电场畸变, 从而发生局部放电(PD) [6]。近年来, 国内 12~40.5 kV 中高压开关柜局部放电检测手段主要有: 脉冲电流法、特高频法、暂态地电压法、超声波检测法、光学检测法、气体组分分析法[7] [8]。

其中气体组分分析法由于是检测气体，不存在电磁干扰问题。当开关柜发生局部放电时，绝缘部件在电子碰撞和高温的作用下发生复杂的化学反应，产生一些特定的气体成份[9] [10]。通过检测绝缘部件分解后气体浓度、产气速率等分解特性，从而可判断设备内部绝缘状态。

12~40.5 kV 中高压开关柜中绝缘隔板采用的材料为 SMC，SMC 在发生局部放电的同时会发生分解，生成气态产物。为更好的实现气体组分分析法在中高压开关柜局部放电检测这一领域的应用，本文对空气氛围中 SMC 热解气态产物释放规律进行研究。研究结论可为气体组分分析法在中压开关柜局部放电检测领域的应用提供理论依据与应用基础。

2. 实验物料与装置

实验物料

选用某厂生产的 SMC 样条进行实验，样条的物理及化学性能典型值如表 1 所示。对实验样条进行红外光谱测试，测试结果如图 1 所示。由图可见，有如下特征峰：3060.72 cm^{-1} 和 3027.64 cm^{-1} 是不饱和碳上的 C-H 伸缩振动吸收峰，2954.05 cm^{-1} 、2918.63 cm^{-1} 和 2876.00 cm^{-1} 是饱和碳上的 C-H 键伸缩振动(包括醛基上的 C-H)吸收峰，2515.05 cm^{-1} 是羟基 O-H 键伸缩振动吸收峰，1798.19 cm^{-1} 是羰基 C=O 键伸缩振动吸收峰，1730.33 cm^{-1} 是醛基 RCHO 伸缩振动吸收峰，1433.89 cm^{-1} 是羧基 COOH 伸缩振动吸收峰，1279.25 cm^{-1} 是 -CH₃ 摇摆震动吸收峰，1164.32 cm^{-1} 是 Si-O 键伸缩震动吸收峰，875.82 cm^{-1} 是 C=C 键伸缩震动吸收峰，801.55 cm^{-1} 是 Si-C 键伸缩震动吸收峰，762.33 cm^{-1} 是 CCl₄ 吸收峰，712.51 cm^{-1} 是 C-Cl 键伸缩震动吸收峰。由以上结果可知，该谱图特征吸收峰符合玻璃纤维增强不饱和聚酯树脂片状模塑料 (SMC) 红外谱图相关特征。

Table 1. Typical values of physical and chemical properties of samples

表 1. 样条的物理及化学性能典型值

吸水率(%)	热变形温度(°C)	燃烧性/级	表面电阻率/ Ω	体积电阻率/ $(\Omega \cdot \text{M})$	介电强度/(MV/m)	耐电弧性/s	耐漏电流痕指数/V
≤ 0.2	200	(UL-94)V-0	10^{13}	$\geq 10^{12}$	≥ 14	≥ 180	≥ 600

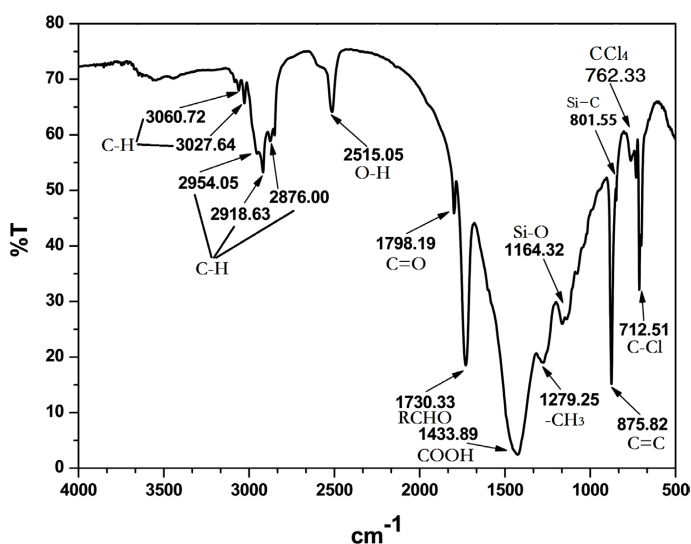


Figure 1. Infrared spectra of samples

图 1. 实验样条红外光谱谱图

气相色谱仪(GC-2014C, 日本岛津); 气相色谱质谱连用仪(7890A-5975C, 美国安捷伦); 傅立叶变换红外光谱仪(IRAffinity-1S, 日本岛津); 管式炉(SK-G05163, 中国中环电炉); 分析天平(FA3204B, 上海天美天平仪器有限公司)。

热解实验装置如图 2 所示, 装置由高纯空气钢瓶(空气纯度 99.999%)、减压阀、浮子流量计、管式电炉、石英管、气体样品收集袋(4 L)组成。高纯空气通过减压阀与浮子流量计, 使气体以恒定的流速通过石英管进入样品收集袋。

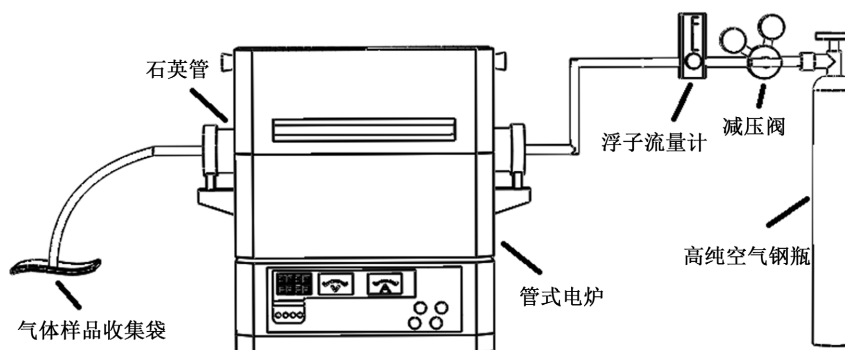


Figure 2. Pyrolysis experimental facility
图 2. 热解实验装置

将 SMC 样条剪断, 使每份为大小形状相似的均匀等份。称量样品质量后, 将样品放入小瓷舟内, 将小瓷舟放入管式炉石英管内。设置管式炉温度, 待温度到达设定温度并保持稳定后打开气瓶阀门并调节流量为 100 ml/min, 同时接入气体样品收集袋收集热解气体产物。恒温热解 30 min 时关闭气体阀门, 同时取下气体样品收集袋。待炉温冷却至 200℃ 以下时取出小瓷舟, 称量热解后样品质量。实验热解温度分别为 200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃, 气体样品收集袋内的气体产物, 分别采用气相色谱及气相色谱质谱联用仪进行测试分析。热解反应前后样品失重率计算公式如下:

$$\eta = \frac{a-b}{a} \times 100\% \quad (1)$$

式中: η 为热解反应前后样品失重率, %; a 为热解反应前样品质量, g; b 为热解反应后样品质量, g。

3. 结果与讨论

3.1. SMC 热解失重规律

将形状相似质量相近的 SMC 样块, 按照上文实验方法所述分别在 200℃、300℃、400℃、500℃、600℃、700℃、800℃ 条件下进行热解, 称量热解前后质量, 计算出 SMC 在不同温度下的热解失重率, 实验结果如图 3 所示。

由图 3 可知, 随着热解温度的升高 SMC 失重率呈先增大后趋于稳定再增大的趋势。热解温度为 200℃~500℃ 时, 失重率呈增大的趋势由 1.29% 增加至 32.38%。500℃~700℃, 失重率趋于稳定由 32.38% 变化至 32.05%。700℃~800℃ 后样品失重率由 32.05% 增加至 52.07%。由此可知, 热解气态产物在 200℃~500℃ 时热解气态产物生成量迅速增大, 在 500℃~700℃ 随着温度的增加热解气态产物生成量趋于稳定, 结合后文可知在此段温度范围内气态产物之间发生相互转化, 在 700℃~800℃ 时热解气态产物生成量又迅速增大, 说明热解温度在 700℃ 以上有大量的化学键发生断裂从 SMC 分子主体上脱出生成气态产物。

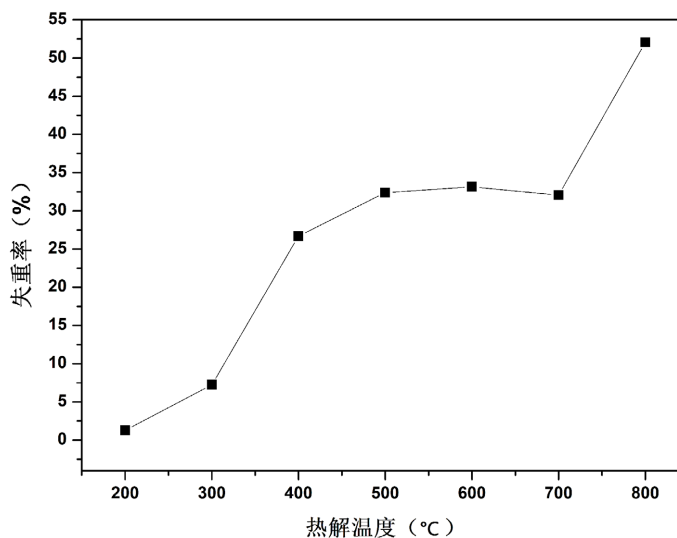


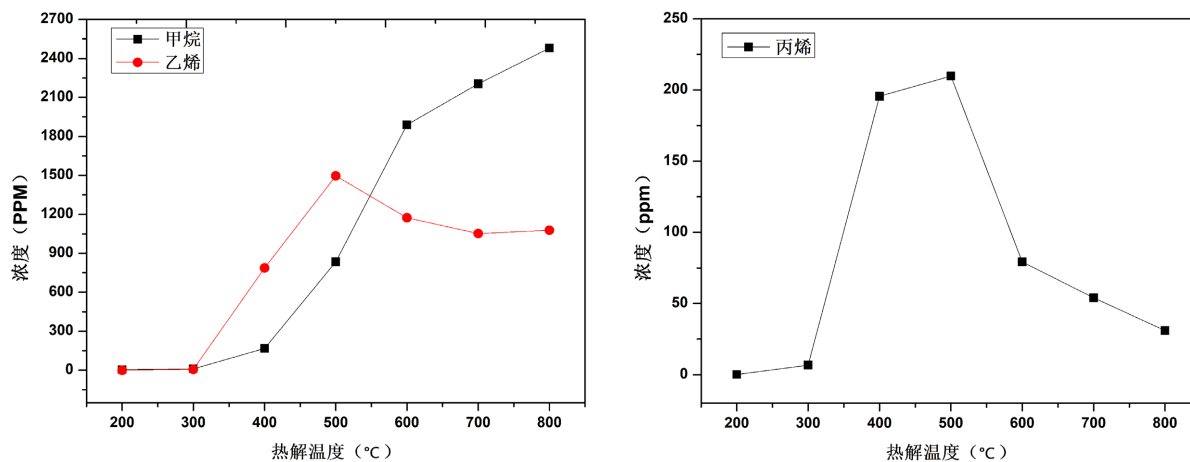
Figure 3. Pyrolysis weight loss rate of SMC at different temperatures
图 3. 不同温度下 SMC 热解失重率

3.2. 热解气态产物释放规律

3.2.1. 低碳气态产物释放规律定量分析

将形状相似质量相近的 SMC 样块, 按照上文实验方法所述分别在 200°C、300°C、400°C、500°C、600°C、700°C、800°C 条件下进行热解, 用气体样品收集袋(4 L)收集热解气体, 采用气相色谱仪(GC-2014C, 日本岛津)对气体样品进行定性定量分析, 不同热解温度下低碳烃类产物释放规律如图 4 所示; 不同热解温度下 H₂、CO、CO₂ 释放规律如图 5 所示。

由图 4 和图 5 可知, 在 200°C~800°C 热解温度下 SMC 热解产生的低碳烃类产物主要包括甲烷、乙烷、乙烯、乙炔、丙烷、丙烯、丙炔、异丁烷、正丁烷, 无机类小分子气体产物主要包括氢气、一氧化碳、二氧化碳。在 200°C~800°C 热解温度下, 热解气体产物中一氧化碳平均浓度远大于其他气体, 可能的原因为热解过程中有机碳氧化不充分所致; 在 200°C~800°C 热解温度下, 无机类小分子气体产物氢气、一氧化碳的平均浓度远大于其他低碳烃类产物的平均浓度, 说明在有氧热解的条件下 SMC 分解产物更趋向于生成结构相对稳定的无机类小分子气态物质。在 200°C~300°C 热解温度下, 整体上低碳烃类产物和无机类小分子气体产物生成量不大。在 300°C~500°C 热解温度下, 气态产物中仅有丙烷和异丁烷随热解温



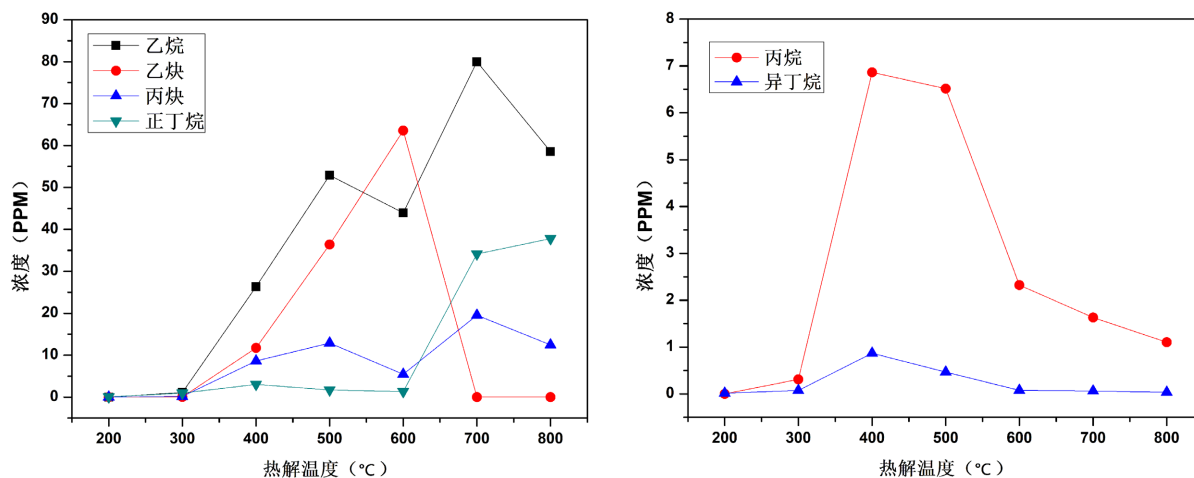


Figure 4. Release law of low carbon hydrocarbon products at different pyrolysis temperatures

图 4. 不同热解温度下低碳烃类产物释放规律

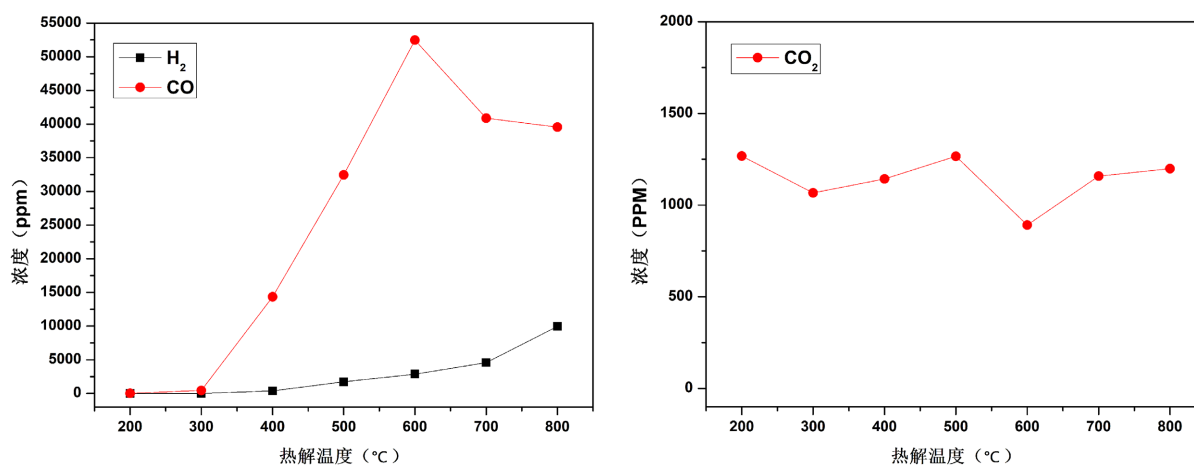


Figure 5. Release of H₂, CO and CO₂ at different pyrolysis temperatures

图 5. 不同热解温度下 H₂、CO、CO₂ 释放规律

度的增加呈先增大后减小的趋势,且浓度较低变化量较小,其它气态产物的浓度均随温度的升高而增大,与样品热解失重规律相吻合,说明在此温度段内 SMC 大分子内化学键大量发生断裂解离生成小分析气态产物。在 500°C~800°C 热解温度下,甲烷、正丁烷、氢气的浓度随温度的升高而增大,乙烯、丙烯、丙烷、异丁烷的浓度随温度的升高而减小,乙烷、丙炔呈波动升高的趋势,乙炔浓度在 600°C 之前呈增高趋势,600°C 之后浓度迅速降低至低于仪器检出限,一氧化碳在 600°C 之前呈增高趋势,600°C 之后浓度呈平稳下降的趋势,二氧化碳浓度在 600°C 前后浓度变化较大,其余温度点浓度变化不大。结合前文样品在此段温度内热失重规律可知,在此段温度范围内气态产物之间发生相互转化,整体上的转化规律为相对分子质量较大的物质转化为更稳定的相对分子质量较小的物质,相对分子质量相同的同分异构体含支链物质转化为直链物质。

3.2.2. 其它气态产物释放规律定性及半定量分析

气体样品收集袋(4 L)收集的热解气体产物,采用气相色谱质谱连用仪(7890A-5975C,美国安捷伦)对气体样品进行定性及半定量分析,200°C 与 800°C 热解气体产物总离子流(TIC)图如图 6 所示,图 6 中物质峰所对应的产物信息及其在 200°C~800°C 对应物质的响应值如表 2 所示。

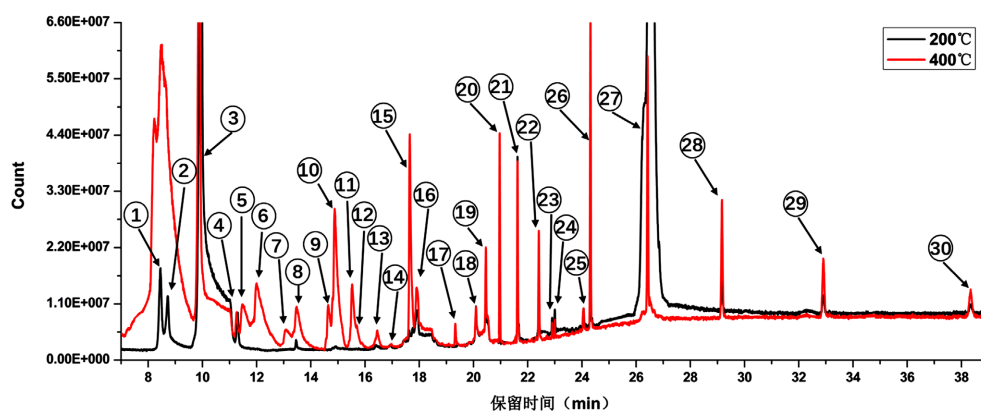






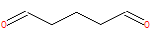




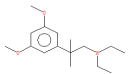




















Figure 6. Total ion currents (TIC) of gas products from pyrolysis at different temperature
图 6. 不同温度下热解气体产物总离子流(TIC)图

Table 2. Total ion current (TIC) graph corresponding material information and material response value
表 2. 总离子流(TIC)图对应物质信息及物质响应值

序号	分子式	结构式	物质响应峰面积(count*min)						
			200°C	300°C	400°C	500°C	600°C	700°C	800°C
1	C ₃ H ₆ O		1.72E+6	4.76E+6	5.91E+6	6.12E+6	2.82E+6	2.58E+6	1.32E+6
2	CS ₂		1.06E+6	4.89E+6	2.50E+7	1.40E+7	5.64E+6	2.47E+6	1.40E+6
3	CH ₂ Cl ₂		1.86E+7	1.83E+7	9.84E+6	1.06E+7	1.12E+7	1.55E+7	1.31E+7
4	C ₆ H ₁₄		4.48E+5	5.36E+5	3.84E+5	3.33E+5	2.96E+5	4.79E+5	3.44E+5
5	C ₄ H ₈ O		ND	ND	1.47E+6	8.87E+4	ND	ND	ND
6	C ₄ H ₆ O		ND	2.33E+5	2.86E+6	7.12E+5	2.84E+5	ND	ND
7	C ₅ H ₈ O ₂		ND	8.24E+4	8.21E+5	1.66E+5	1.41E+5	ND	ND
8	C ₄ H ₈ O ₂		9.90E+4	1.49E+5	2.03E+6	8.28E+5	2.48E+6	9.55E+5	2.44E+6
9	C ₄ H ₈ O ₂		ND	1.78E+5	9.58E+5	3.33E+5	3.79E+5	9.33E+4	ND
10	C ₆ H ₆		ND	6.76E+5	4.25E+6	1.84E+7	1.74E+7	9.46E+6	4.01E+7
11	C ₄ H ₆ O		ND	ND	1.65E+6	1.50E+5	ND	ND	ND
12	C ₁₆ H ₂₇ NO ₂		ND	ND	4.70E+5	4.36E+5	ND	ND	ND
13	C ₅ H ₁₀ O ₃		7.62E+4	2.02E+5	4.59E+5	3.81E+5	4.59E+5	6.95E+4	1.31E+5

Continued

14	C ₇ H ₈		5.02E+4	8.18E+4	4.47E+4	7.58E+4	4.47E+4	6.50E+4	5.17E+4
15	C ₅ H ₈ O		8.17E+4	1.27E+6	3.02E+6	2.07E+6	1.39E+6	4.68E+5	7.68E+5
16	C ₆ H ₁₈ O ₃ Si ₃		4.58E+5	6.13E+5	7.61E+5	7.94E+5	8.18E+5	1.02E+6	7.69E+5
17	C ₆ H ₁₀ O		ND	4.95E+5	1.73E+5	4.53E+4	ND	ND	ND
18	C ₈ H ₈		4.12E+5	4.09E+5	3.69E+5	4.47E+5	3.02E+5	3.38E+5	3.21E+5
19	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄		2.51E+5	3.84E+5	7.52E+5	4.29E+5	3.52E+5	4.87E+5	5.04E+5
20	C ₁₂ H ₂₆		6.74E+4	4.18E+4	1.26E+6	1.06E+6	1.08E+6	1.14E+6	1.27E+6
21	C ₇ H ₆ O		1.14E+6	1.16E+6	1.06E+6	9.78E+5	7.12E+5	2.97E+5	5.52E+5
22	C ₁₀ H ₃₀ O ₅ Si ₅		3.18E+5	3.22E+5	7.33E+5	6.96E+5	4.82E+5	6.92E+5	8.71E+5
23	C ₁₂ H ₃₈ O ₅ Si ₆		6.62E+4	4.81E+4	6.15E+4	5.46E+4	3.27E+4	1.53E+4	3.37E+4
24	C ₂₁ H ₂₆ O ₂ Si		1.29E+5	9.23E+4	7.24E+4	1.07E+5	4.93E+4	1.93E+4	5.47E+4
25	C ₁₆ H ₅₀ O ₇ Si ₈		1.77E+5	1.59E+5	1.77E+5	1.66E+5	1.00E+5	2.32E+5	8.06E+4
26	C ₁₂ H ₃₆ O ₆ Si ₆		4.42E+5	2.01E+5	2.04E+6	2.92E+6	7.65E+5	2.04E+6	3.50E+6
27	C ₁₄ H ₄₂ O ₇ Si ₇		5.35E+6	1.03E+5	2.03E+6	3.74E+6	8.76E+5	2.07E+6	4.23E+6
28	C ₁₆ H ₄₈ O ₈ Si ₈		3.22E+5	5.78E+4	1.30E+6	2.86E+6	5.52E+5	1.31E+6	2.99E+6
29	C ₁₄ H ₄₄ O ₆ Si ₇		2.55E+5	9.84E+4	9.57E+5	2.80E+6	6.55E+5	1.16E+6	2.76E+6
30	C ₁₆ H ₅₀ O ₇ Si ₈		1.92E+5	8.03E+4	5.92E+5	2.44E+6	5.07E+5	8.74E+5	2.10E+6

由图 6 和表 2 可知, SMC 在 200°C~800°C 热解温度下, 生成的气态产物除上文所述的物质以外还主要包含杂环类物质、酮、脂、醛、卤代烃、苯系物、烷烃和烯烃、链状及环状硅氧化合物。杂环类物质 2-甲基-1,3-二氧戊环(C₄H₈O₂)响应值随热解温度的升高呈先增加后减小的趋势, 1,3,6-三氧杂环辛烷(C₅H₁₀O₃)响应值整体变化不大。酮类物质包括丙酮(C₃H₆O)和含有两个苯环的硅氧取代酮类大分子物质(C₂₁H₂₆O₂Si), 丙酮响应值随热解温度的升高呈先增加后降低的趋势, 响应值转折点在 500°C 说明在高于此温度后丙酮的生成速率低于分解和转化为其他物质的速率, C₂₁H₂₆O₂Si 响应值随着温度的升高整体呈波动下降的趋势, 由于大分子结构相对稳定性差, 随着热解温度的升高分解速率会增大。脂类物质包括

乙酸乙酯($C_4H_8O_2$), 响应值随温度的增加呈先增加后趋于稳定的趋势。醛类物质包括异丁醛(C_4H_8O)、甲基丙烯醛(C_4H_6O)、戊二醛($C_5H_8O_2$)、2-丁烯醛(C_4H_6O)、2-甲基-2-丁烯醛(C_5H_8O)、2-甲基-2-戊烯醛($C_6H_{10}O$)、苯甲醛(C_7H_6O)、除 2-甲基-2-丁烯醛(C_5H_8O)和苯甲醛(C_7H_6O)以外, 其它醛类物质生成温度在 $300^{\circ}C \sim 400^{\circ}C$ 之间, 响应值呈先增加后减小的趋势, 趋势转折温度为 $400^{\circ}C$, 在 $600^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$ 之间其响应值低于仪器检出限, 2-甲基-2-丁烯醛(C_5H_8O)和苯甲醛(C_7H_6O)响应值呈先增加后减小的趋势, 趋势转折温度同样为 $400^{\circ}C$, 说明醛类物质整体在 $300^{\circ}C \sim 700^{\circ}C$ 之间生成并发生相互转化反应, $700^{\circ}C$ 之后完全转化为其它物质。卤代烃类物质包括二硫化碳和二氯甲烷, 二硫化碳响应值随热解温度的增加呈先增加后减小的趋势, 响应值变化转折点为 $400^{\circ}C$, 二氯甲烷响应值随热解温度的增加呈先减小后增加的趋势, 响应值变化转折点同样为 $400^{\circ}C$ 。苯系物包括苯、含有苯环的 $C_{16}H_{27}NO_2$ 和苯乙烯, 苯在 $300^{\circ}C$ 生成响应值随热解温度的增加整体呈增大的趋势, 在 $500^{\circ}C$ 后呈波动上升的趋势, 含有苯环的 $C_{16}H_{27}NO_2$ 在 $400^{\circ}C \sim 500^{\circ}C$ 生成, 且响应值极低接近仪器检出限, 苯乙烯响应值整体呈波动下降趋势且响应值变化较小。烷烃和烯烃包括正己烷、(3E)-3-丙-2-烯亚基环丁烯(C_7H_8)和 2,2,4,6,6-五甲基庚烷, 正己烷和(3E)-3-丙-2-烯亚基环丁烯(C_7H_8)响应值随温度的升高变化不大整体呈波动变化趋势, 2,2,4,6,6-五甲基庚烷响应值随温度的升高而增大。链状硅氧化合物包括 $C_{12}H_{38}O_5Si_6$ 、 $C_{16}H_{50}O_7Si_8$ 、 $C_{14}H_{44}O_6Si_7$ 和 $C_{16}H_{50}O_7Si_8$, 环状硅氧化合物包括 $C_6H_{18}O_3Si_3$ 、 $C_8H_{24}O_4Si_4$ 、 $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ 、 $C_{12}H_{36}O_6Si_6$ 、 $C_{14}H_{42}O_7Si_7$ 和 $C_{16}H_{48}O_8Si_8$, 其中环状硅氧化合物 $C_6H_{18}O_3Si_3$ $700^{\circ}C$ 前响应值随热解温度的增加而增大, $700^{\circ}C$ 后响应值降低, $C_8H_{24}O_4Si_4$ 和 $C_{10}H_{30}O_5Si_5$ 响应值整体呈增加的趋势, $400^{\circ}C \sim 600^{\circ}C$ 响应值呈下降趋势, 链状硅氧化合物 $C_{12}H_{38}O_5Si_6$ 和 $C_{16}H_{50}O_7Si_8$ 响应值呈波动变化趋势, 高碳链状及环状化合物 $C_{12}H_{36}O_6Si_6$ 、 $C_{14}H_{42}O_7Si_7$ 、 $C_{16}H_{48}O_8Si_8$ 、 $C_{14}H_{44}O_6Si_7$ 和 $C_{16}H_{50}O_7Si_8$ 随热解温度的增加响应值变化趋势一致, 整体呈波动增大趋势, 说明热解温度升高到 $800^{\circ}C$ 时大量高碳硅氧化合物并没有大量分解。

3.2.3. 热解产物总烃(THC)与非甲烷总烃(NMHC)定量分析

气体样品收集袋(4 L)收集的热解气体产物, 采用气相色谱仪(GC-2014C, 日本岛津)对气体样品进行总烃(THC)与非甲烷总烃(NMHC)定量分析, 不同热解温度下总烃(THC)与非甲烷总烃(NMHC)释放规律如图 7 所示。

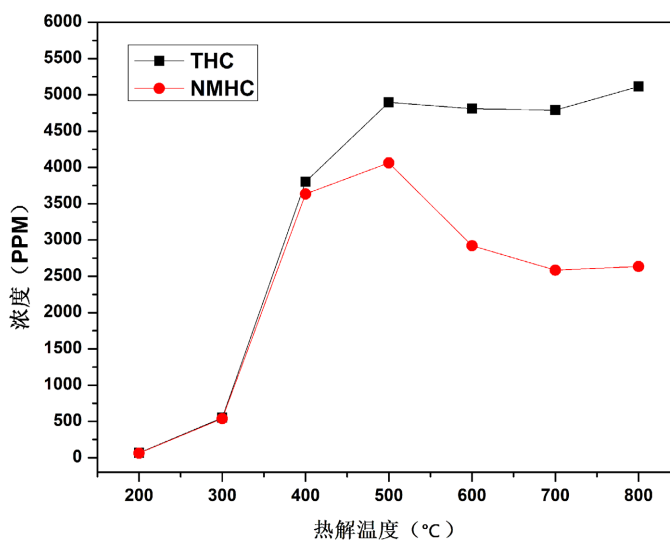


Figure 7. Release law of total hydrocarbon (THC) and non-methane total hydrocarbon (NMHC) at different pyrolysis temperatures

图 7. 不同热解温度下总烃(THC)与非甲烷总烃(NMHC)释放规律

总烃(THC)定义为氢火焰离子化检测器上有响应的气态有机化合物的总和(除另有说明,结果以碳计),非甲烷总烃(NMHC)定义为氢火焰离子化检测器上有响应的除甲烷外的其他气态有机化合物的总和(除另有说明,结果以碳计) [11]。由图 7 可知,在 200℃~800℃热解温度下,整体上总烃(THC)浓度呈先增加后趋于稳定在增加的趋势,在 200℃~500℃浓度由 65.79 ppm 增加至 4896.52,在 500℃~700℃浓度趋于稳定,在 700℃~800℃浓度由 4789.80 ppm 增加至 5114.73。在 200℃~800℃热解温度下,整体上非甲烷总烃(NMHC)浓度呈先增加后降低再趋于平稳的趋势,在 200℃~500℃浓度由 61.86 ppm 增加至 4062.10 ppm,在 500℃~700℃浓度由 4062.10 ppm 降低至 2585.02 ppm,在 700℃~800℃浓度趋于稳定。由前文图 5 可知甲烷浓度随热解温度的增加而增大,因此在 500℃~700℃温度段内总烃浓度趋于平稳而非甲烷总烃浓度呈下降趋势。结合前文图 3 可推断,在 200℃~800℃ SMC 热解过程整体上分为三个阶段,分别为 200℃~500℃的快速解离阶段、500℃~700℃的相互转化阶段以及 700℃~800℃的稳定解离阶段,快速解离阶段键能较低的化学键发生断裂重组生成小分子气态物质和高碳中间体物质,相互转化阶段生成物之间发生复杂的氧化还原反应而发生相互转化,稳定解离阶段高碳中间体物质继续分解为稳定态小分子物质。

4. 结论

随着热解温度的升高 SMC 失重率呈先增大后趋于稳定再增大的趋势,热解温度为 200℃~500℃时,失重率呈增大的趋势由 1.29%增加至 32.38%。500℃~700℃,失重率趋于稳定由 32.38%变化至 32.05%。700℃~800℃后样品失重率由 32.05%增加至 52.07%。

SMC 在 200℃~800℃热解温度下,生成的气态产物主要包含有机和无机小分子物质、杂环类物质、酮、脂、醛、卤代烃、苯系物、烷烃和烯烃、链状及环状硅氧化合物。

在 200℃~800℃ SMC 热解过程整体上分为三个阶段,分别为 200℃~500℃的快速解离阶段、500℃~700℃的相互转化阶段以及 700℃~800℃的稳定解离阶段,快速解离阶段键能较低的化学键发生断裂重组生成小分子气态物质和高碳中间体物质,相互转化阶段生成物之间发生复杂的氧化还原反应而发生相互转化,稳定解离阶段高碳中间体物质继续分解为稳定态小分子物质。

参考文献

- [1] 张玉龙. 电气电子工程用塑料[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.
- [2] 沈开献. 不饱和聚酯树脂及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [3] 宋思齐, 任美杰, 李成钢, 等. 高压击穿电弧作用下 SMC 绝缘隔板引燃特性[J]. 消防理论研究, 2022, 41(7): 888-894.
- [4] 冯春涛. SMC 不饱和聚酯玻璃纤维绝缘隔板的研制和在高压电器开关上的应用[J]. 绝缘材料通讯, 1993(1): 11-14.
- [5] 景皓, 庞先海, 张智远, 等. 高压开关柜内绝缘隔板放电原因分析及防范措施[J]. 河北电力技术, 2018, 37(5): 42-45.
- [6] 董兴海. 金属封闭柜内带电运行设备局部放电检测研究[J]. 云南电力技术, 2006, 34(4): 25-26.
- [7] 邱昌容, 王乃庆, 等. 电工设备局部放电及其测试技术[M]. 北京: 机械工业出版社, 1994.
- [8] 彭超, 雷清泉. 局部放电超高频信号时频特性与传播距离的关系[J]. 高电压技术, 2013, 39(2): 348-353.
- [9] 韩盈芝, 韦筱香. 气相色谱法测定气体中一氧化碳、二氧化碳和甲烷含量测量不确定度的评定[J]. 杭氧科技, 2013(3): 21-25.
- [10] 张晓星, 任江波, 李毅, 等. SF₆ 分解组分的红外光谱定量测定[J]. 高电压技术, 2010, 36(3): 584-589.
- [11] 生态环境部. 环境空气和废气总烃、甲烷和非甲烷总烃便携式监测仪技术要求及检测方法: HJ 1012-2018 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2011.