

# 空气氛围中硅橡胶热解气态产物释放规律研究

张黎, 罗军, 张泉

云南电网有限责任公司瑞丽供电局, 云南 瑞丽

收稿日期: 2023年1月5日; 录用日期: 2023年6月20日; 发布日期: 2023年6月29日

## 摘要

为更好的实现气体组分分析法在中压开关柜局部放电检测这一领域的应用, 文章对改性甲基乙烯基硅橡胶进行空气氛围中热解气态产物释放规律研究。得出以下结论: 改性甲基乙烯基硅橡胶在空气氛围中200°C~800°C热解温度下, 生成的气态产物种类较多, 主要包括氢气、一氧化碳、二氧化碳、烷烃、烯烃、杂环类物质、酮、醇、醛、卤代烃、苯系物、烷烃、杂环芳烃、链状及环状硅氧化合物; 改性甲基乙烯基硅橡胶在空气氛围中200°C~800°C热解温度下, 整体上随着热解温度的增加改性甲基乙烯基硅橡胶主链结构被破坏后, 先生成大量相对分子质量较高的大分子物质和少量小分子物质, 随着热解温度的升高, 大分子物质与小分子物质之间发生复杂的化学反应而相互转化, 并且经过复杂的化学反应后大分子物质会转化为相对稳定的小分子物质。在300°C~600°C热解温度下, 相对分子质量较高的链状及环状硅氧化合物生成速率低于分解速率, 相对分子质量较高的链状及环状硅氧化合物分解为相对分子质量较低的链状及环状硅氧化合物。

## 关键词

硅橡胶, 热解, 产物分析

# Study on the Release of Gaseous Products from Silicone Rubber Pyrolysis in Air Atmosphere

Li Zhang, Jun Luo, Xiao Zhang

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

Received: Jan. 5<sup>th</sup>, 2023; accepted: Jun. 20<sup>th</sup>, 2023; published: Jun. 29<sup>th</sup>, 2023

## Abstract

In order to realize the application of gas component analysis method in partial discharge detection of medium-voltage switchgear, the release law of gas products from pyrolysis of modified methylvinyl silicone rubber in air atmosphere was studied. The following conclusions are drawn: the modified methylvinyl silicone rubber produces a wide range of gaseous products, including hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, alkanes, alkenes, heterocyclic substances, ketones, alcohols, aldehydes, halogenated hydrocarbons, benzene series, alkanes, heterocyclic aromatic hydrocarbons, chain and cyclic silica compounds, at the pyrolysis temperature of 200°C to 800°C in an air atmosphere. Modified methylvinyl silicone rubber in the air atmosphere at 200°C~800°C pyrolysis temperature, as a whole with the increase of pyrolysis temperature modified methylvinyl silicone rubber main chain structure is destroyed, the formation of a large number of relatively high molecular weight macromolecular substances and a small number of small molecular substances, with the rise of pyrolysis temperature. Complex chemical reactions occur between large analytical substances and small molecular substances, and the large molecular substances will be transformed into relatively stable small molecular substances after complex chemical reactions. At the pyrolysis temperature of 300°C to 600°C, the generation rate of the chains and cyclic silico compounds with higher molecular weight is lower than the decomposition rate, and the chains and cyclic silico compounds with higher molecular weight decompose into the chains and cyclic silico compounds with lower molecular weight.

## Keywords

Silicone Rubber, 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).

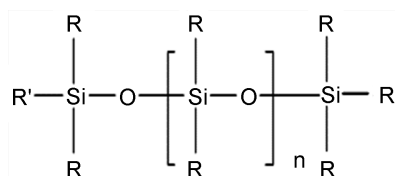
<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

## 1. 引言

有机硅化合物中, 有机硅聚硅氧烷是为数最多、研究最深、应用最广的一类, 约占总量的 90% 以上。聚硅氧烷是以硅氧键为主链, 侧链为连接在硅原子上的有机基团, 该有机基团可以是甲基、乙烯基、苯基等, 兼有有机和无机的性质[1]。聚硅氧烷主要有硅油、硅橡胶、硅树脂三大类, 其中硅橡胶的用量最大, 约占有机硅材料消费总量的 70% [2]。硅橡胶生胶是高摩尔量的线形聚硅氧烷, 其主链结构为 Si-O 单元, 它的结构式为[3]:



式中, R 为有机基团, 如甲基、乙基、苯基、三氟丙基等, R' 为烷基或者羟基。由于 Si-O 键的键能 (422.5 kJ/mol) 远大于 C-C 键的键能 (304.5 kJ/mol), 硅橡胶比普通胶拥有更好的稳定性, 如耐热性、耐老化性等。除此之外, 硅橡胶还有优异的耐寒、电绝缘性、高透气性能、耐辐射性和生理惰性, 使得硅橡

胶在电子电气、航空航天、机械、汽车、建筑及医疗等领域有着广泛的应用。

近年来随着经济的高速发展, 电网建设容量不断增加, 硅橡胶在电力领域的用量不断增加。屏蔽型可分离连接器采用的绝缘材料为硅橡胶, 屏蔽型可分离连接器是电缆终端的一种, 常见的有 T 型可分离连接器(以下简称“肘型头”)和直插型可分离连接器, 可用于电缆与开关设备(如环网柜)、变压器和其他设备之间。其中, 使用范围较广、用量较大的是用于 10 kV 环网柜的进出线套管与电力电缆之间, 起到电气连接和绝缘的作用。随着 10 kV 肘型头的广泛应用, 制造厂家良莠不齐和市场监管不力等因素, 其在运行和使用过程中暴露出越来越多的问题和隐患, 造成这些问题的因素, 有的是肘型头存在设计或制造缺陷, 有的是与之配套使用的套管存在设计或制造缺陷, 有的是运行环境恶劣, 有的是装配缺陷。据现场运维部门统计, 出现问题较多、故障率较高、造成恶性事故比较严重的还是装配缺陷。随着运行时间的增加和缺陷的积累发展, 近年来, 10 kV 肘型头因装配缺陷造成沿面爬电、绝缘击穿和爆炸等恶性事故时有发生, 给工农业的生产和人民生活质量造成了恶劣影响[4] [5] [6]。近年来针对绝缘缺陷的检测手段主要有: 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。当肘型头由于绝缘缺陷而导致局部放电发生时, 硅橡胶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分[9] [10] [11]。通过检测硅橡胶分解后气体浓度、产气速率等分解特性, 从而可判断设备内部绝缘状态。

为更好的实现气体组分分析法在肘型头绝缘故障检测预警这一领域的应用, 本文对空气氛围中硅橡胶热解失重及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绝缘状态监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

### 2.1. 实验物料

选用某厂生产的改性甲基乙烯基硅橡胶进行实验, 材料基本性能参数如表 1 所示。由表 1 可知, 该厂生产的硅橡胶具有优良的电性能参数, 其中介电常数在 2.90 左右, 介电损耗为 0, 体积电阻率及表面电阻率保持在 10 的 16~17 次方左右, 击穿电压高于 21 kV。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:  $3448.71\text{ cm}^{-1}$  处是  $\text{H}_2\text{O}$  的伸缩振动峰, 说明样品中具有吸附水。 $2964.80\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰为  $-\text{CH}_3$  的伸缩振动,  $1633.95\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{C}=\text{C}$  键伸缩振动。 $1262.05\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $-\text{CH}_3$  的摇摆振动。 $1095.67\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{Si}-\text{O}$  键伸缩振动,  $802.14\text{ cm}^{-1}$  处的吸收峰是  $\text{Si}-\text{C}$  键伸缩振动。由以上红外光谱测试结果可知, 该谱图特征吸收峰符合甲基乙烯基硅橡胶分子结构特征。

### 2.2. 实验设置

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。

**Table 1.** Basic performance parameters of samples

**表 1.** 样条基本性能参数

$R_3$ ( $\Omega$ )	介电损耗 C4 ( $\mu\text{F}$ )	Cx (pF)	介电常数 $\epsilon_r$	Rv ( $\Omega$ )	Pv ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	Rs ( $\Omega$ )	$\rho_s$	击穿电压(Kv)
5874.80	0.00	54.19	2.88	2.39E+15	5.07E+17	4.38E+15	3.57E+17	23.60

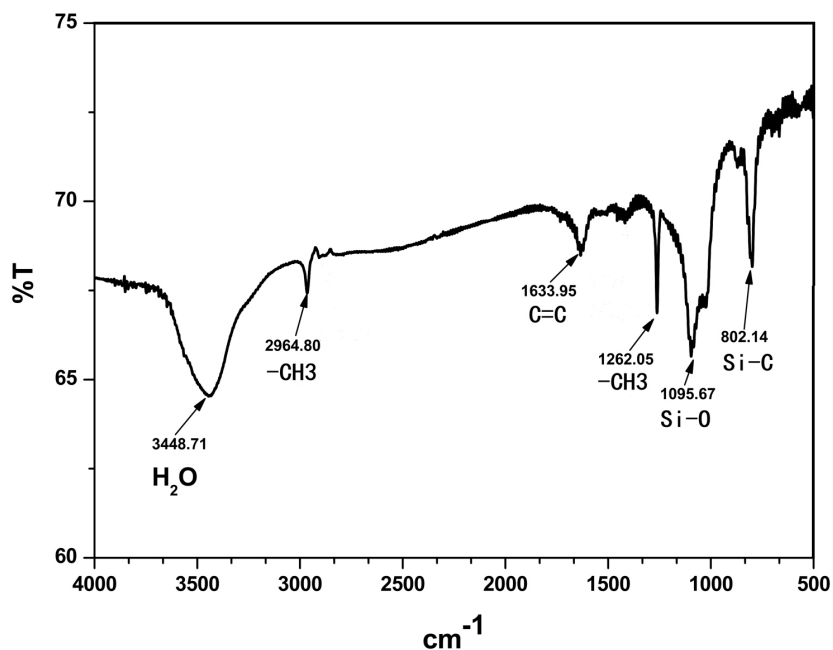


Figure 1. Infrared spectra of samples

图 1. 实验样条红外光谱谱图

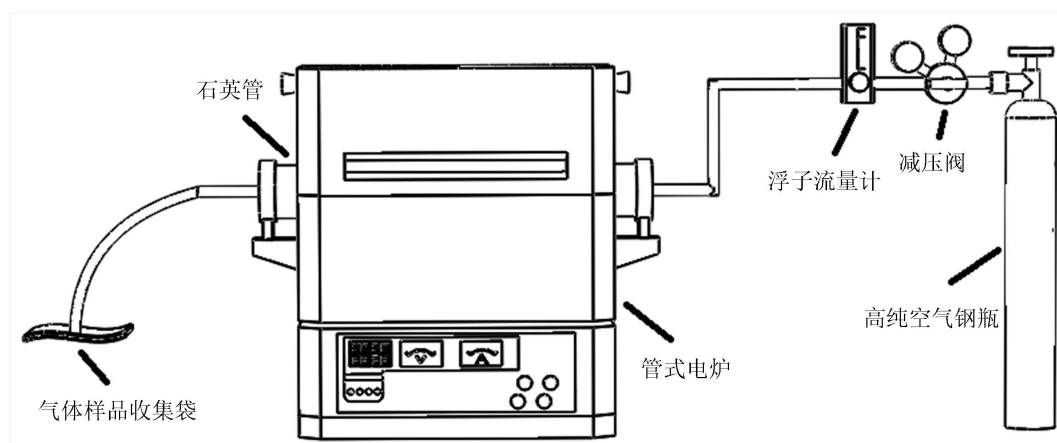


Figure 2. Pyrolysis experimental facility

图 2. 热解实验装置

将硅橡胶样条剪断，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： $\eta$  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. 硅橡胶热解失重规律

将形状相似质量相近的硅橡胶样块,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,计算出硅橡胶在不同温度下的热解失重率,实验结果如图 3 所示。

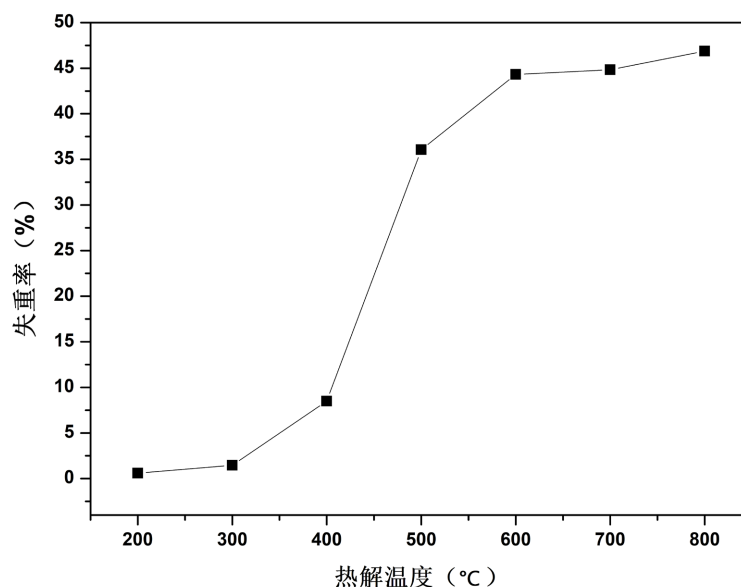


Figure 3. Pyrolysis weight loss rate of silicone rubber at different temperatures

图 3. 不同温度下硅橡胶热解失重率

由图 3 可知,随着热解温度的升高硅橡胶失重率呈先增大后趋于稳定的趋势。热解温度为 200℃时,失重率为 0.60%考虑到表面水分的挥发可以认为硅橡胶没有发生明显分解。从 300℃到 600℃,失重率从 1.46%上升至 44.32%。600℃后样品失重率趋于稳定,最大失重率为 46.87%。随着热解温度的增加样品在 400℃到 500℃时,失重率增加最多,说明硅橡胶在该温度下分子结构中化学键开始大量断裂和重组,在此阶段气态产物的释放速率最大。

#### 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硅橡胶样块,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,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  $H_2$ 、 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $CO_2$  释放规律如图 5 所示。

由图 4 和图 5 可知,在 200℃~800℃热解温度下硅橡胶热解产生的低碳烃类产物主要包括甲烷、乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、异丁烷、正丁烷,无机类小分子气体主要包括氢气、一氧化碳、二氧化碳。在 200℃~600℃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,可能的原因为在此段温度范围内热解过程中有机碳氧化不充分所致;在 200℃~800℃热解温度下,氢气、甲烷、一氧化碳的平均浓度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硅橡胶分解产物更趋向于生成结构相

对稳定的小分子物质。在 200℃~300℃热解温度下,低碳烃类产物乙烷、乙烯、丙烷、丙烯、异丁烷、正丁烷浓度非常小低于仪器检出限而甲烷浓度变化为 2.01 ppm~54.83 ppm、氢气浓度变化为 196.07 ppm~228.75 ppm、一氧化碳浓度变化为 0.99 ppm~114.35 ppm、二氧化碳浓度变化为 1303.12 ppm~1346.38 ppm。在 300℃~500℃热解温度下,低碳气态产物浓度除丙烷和二氧化碳以外均随温度的升高而增大。在 500℃~800℃热解温度下,乙烯、异丁烷、甲烷、氢气、二氧化碳气体浓度随着温度的升高而增大,乙烷、丙烷、丙烯浓度随着温度的升高呈现先增加后减小的趋势,正丁烷、一氧化碳浓度随着温度的升高而降低。由以上各物质浓度变化趋势可知,在 500℃~800℃热解温度下,低碳气态产物之间发生相互转化。从整体看随着热解温度的升高,各物质趋向于生成结构更稳定的小分子物质,如甲烷和氢气,物质趋向于完全反应,此时部分一氧化碳转化为二氧化碳。

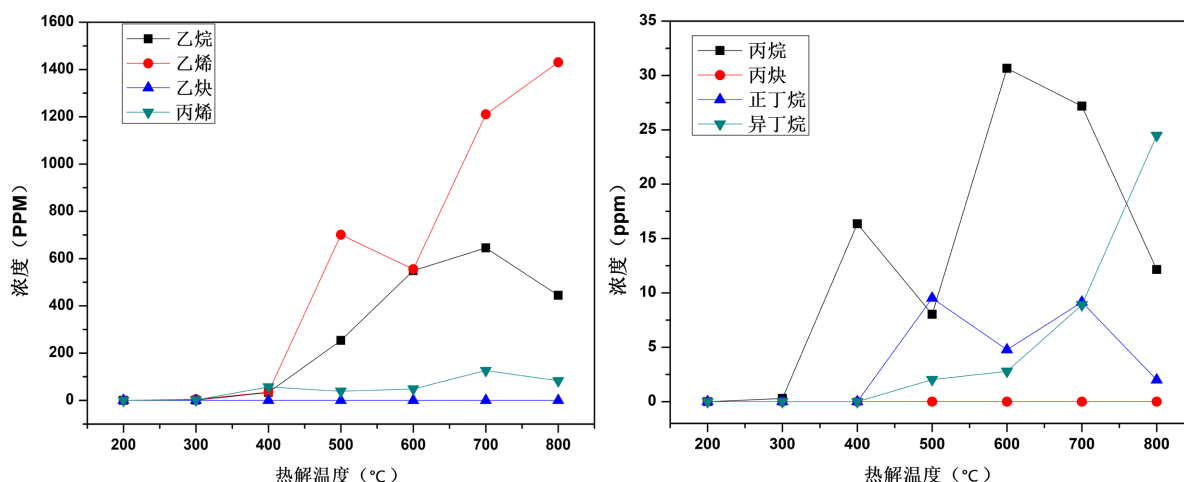


Figure 4. Release law of low carbon hydrocarbon products at different pyrolysis temperatures

图 4. 不同热解温度下低碳烃类产物释放规律

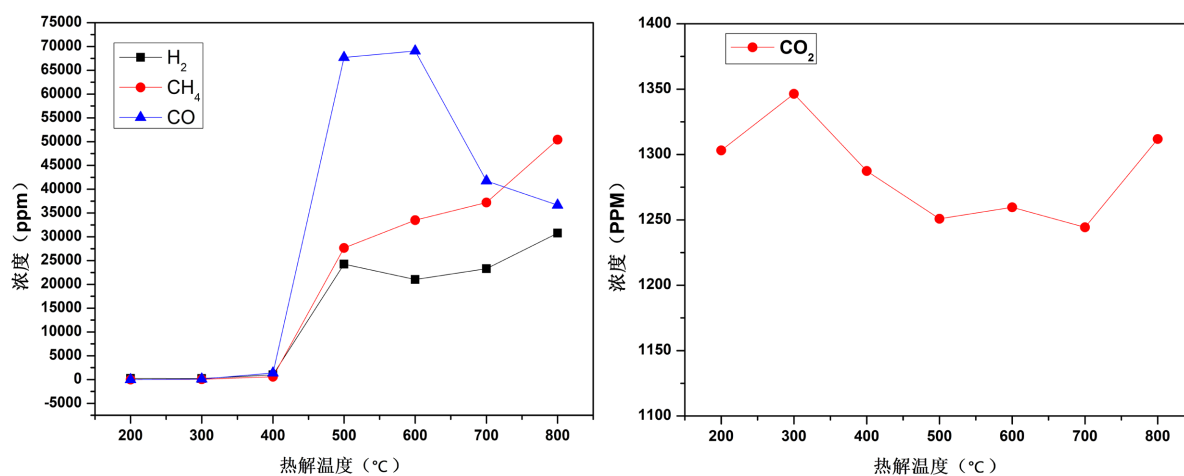


Figure 5. Release of H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, CO and CO<sub>2</sub> at different pyrolysis temperatures

图 5. 不同热解温度下 H<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub> 释放规律

### 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, 800℃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℃~800℃对应物质的响应值如表 2 所示。

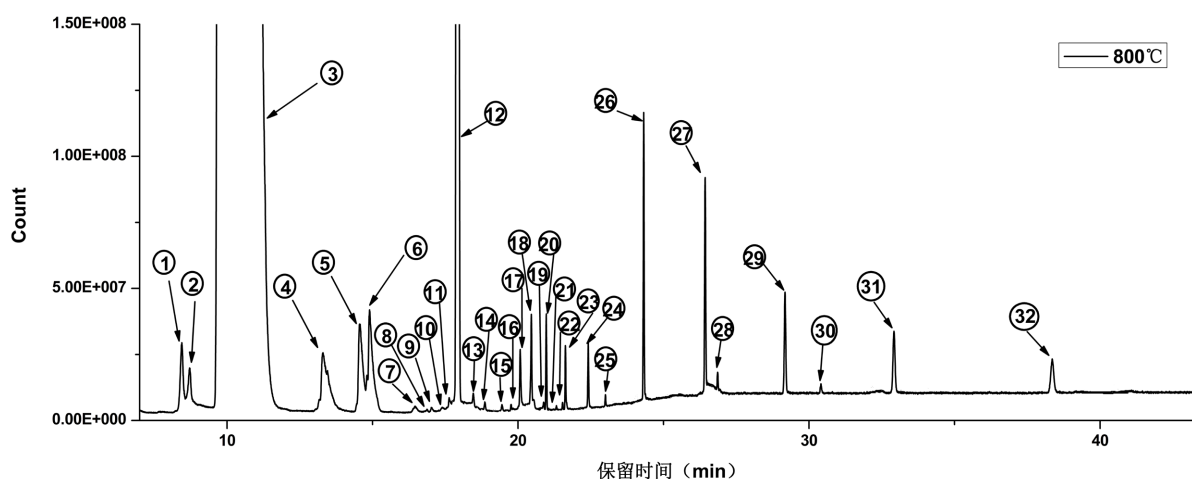



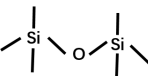


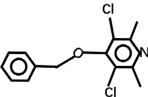
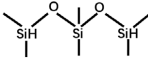
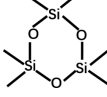
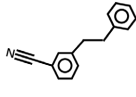
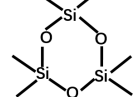
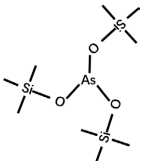
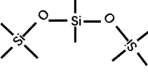
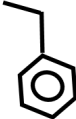


Figure 6. Total ion currents (TIC) of gas products from pyrolysis at 800°C

图 6. 800℃热解气体产物总离子流(TIC)图

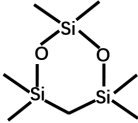
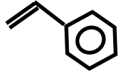
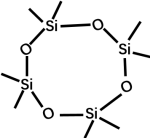
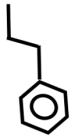
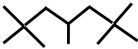
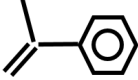
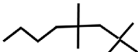
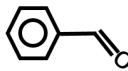
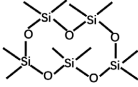
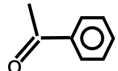
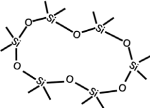
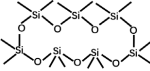
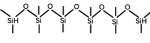
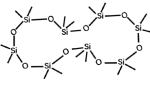
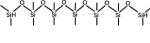
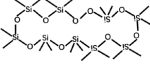
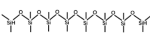
由图 6 和表 2 可知, 硅橡胶在 200℃~800℃热解温度下, 生成的气态产物除上文所述的物质以外还主要包含杂环类物质、酮、醇、醛、卤代烃、苯系物、烷烃、杂环芳烃、链状及环状硅氧化合物。杂环类物质 1,4-二氧六环( $C_4H_8O_2$ )响应值随热解温度的升高而降低, 1,4-二氧六环性质不稳定, 容易发生分解。酮类物质包括丙酮( $C_3H_6O$ )和苯乙酮( $C_8H_8O$ ), 丙酮响应值随热解温度的升高而降低, 说明在 200℃之后丙酮的生成速率低于分解和转化为其他物质的速率, 苯乙酮响应值随着温度的升高呈先增加后减小再升高的趋势, 在 300℃~700℃之间响应值呈下降趋势, 说明在此段温度范围内苯乙酮的生成速率低于分解和转化为其他物质的速率。三甲基硅醇( $C_3H_{10}OSi$ )响应值随温度的升高呈先增加后减小的趋势, 响应值转折点在 500℃。苯甲醛( $C_7H_6O$ )响应值随温度的升高呈先减小后增大的趋势, 响应值转折点在 600℃。卤族物质和卤代烃为二硫化碳和二氯甲烷, 二硫化碳性质不稳定响应值随温度的增加而降低, 二氯甲烷响应值随温度的增加呈上下波动的趋势, 整体响应值变化不大。苯系物包括苯、乙苯、丙苯、苯乙烯、2-苯基丙烯, 苯响应值随温度的升高呈先减小后增大的趋势, 乙苯和苯乙烯呈先增加后减小再增加的趋势, 丙苯和 2-苯基丙烯呈先减小后增加的趋势, 转折点为 700℃。烷烃包括 2,2,4,6,6-五甲基庚烷和 2,2,4,4-四甲基辛烷, 在低于 800℃的热解温度时, 2,2,4,6,6-五甲基庚烷响应值很低, 2,2,4,4-四甲基辛烷未检出, 在 800℃的热解温度时, 2,2,4,6,6-五甲基庚烷响应值陡增, 2,2,4,4-四甲基辛烷有检出, 但响应值很低。杂环芳烃包括含有两个苯环的  $C_{14}H_{13}Cl_2NO$  和  $C_{15}H_{13}N$ ,  $C_{14}H_{13}Cl_2NO$  响应值随温度的增加呈先增加后减小的趋势,  $C_{15}H_{13}N$  响应值随温度的增加而降低。相对分子质量较低的链状及环状硅氧化合物响应值整体随热解温度的升高而增大, 相对分子质量较高的链状及环状硅氧化合物响应值整体随热解温度的升高呈现先增高再降低之后在升高的趋势, 响应值降低的温度段为 300℃~600℃。说明在此段热解温度范围内, 相对分子质量较高的链状及环状硅氧化合物生成速率低于分解速率, 相对分子质量较高的链状及环状硅氧化合物分解为相对分子质量较低的链状及环状硅氧化合物。根据物质变化规律可知, 整体上随着热解温度的增加改性甲基乙烯基硅橡胶主链结构被破坏后, 先生成大量相对分子质量较高的大分子物质和少量小分子物质, 随着热解温度的升高, 大分子物质与小分子物质之间发生复杂的化学反应而相互转化, 并且经过复杂的化学反应后大分子物质会转化为相对稳定的小分子物质。

**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℃	300℃	400℃	500℃	600℃	700℃	800℃
1	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O		5.79E+6	3.36E+6	3.48E+6	3.53E+6	3.02E+6	2.79E+6	2.90E+6
2	CS <sub>2</sub>	S=C=S	4.20E+6	2.21E+6	2.29E+6	2.77E+6	2.14E+6	1.98E+6	2.05E+6
3	CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>		3.41E+9	4.72E+9	3.67E+9	4.17E+9	3.64E+9	3.56E+9	2.54E+9
4	C <sub>3</sub> H <sub>10</sub> OSi		4.02E+5	3.61E+6	2.09E+7	2.97E+7	2.16E+7	2.08E+7	6.65E+6
5	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> OSi <sub>2</sub>		4.50E+5	4.87E+5	4.19E+6	2.76E+6	3.71E+6	1.84E+7	5.81E+6
6	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		7.24E+6	2.78E+6	1.19E+6	2.01E+6	3.97E+6	7.72E+6	7.44E+6
7	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>		1.21E+6	1.21E+6	8.81E+5	8.18E+5	5.01E+5	4.48E+5	3.04E+5
8	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> Cl <sub>2</sub> NO		ND	1.96E+5	1.14E+5	1.42E+5	9.28E+4	8.45E+4	5.65E+4
9	C <sub>6</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>		ND	ND	2.53E+4	2.78E+4	2.14E+5	3.60E+5	1.01E+5
10	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>		ND	ND	3.55E+4	1.02E+5	7.85E+4	1.68E+5	8.12E+4
11	C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N		1.52E+6	9.45E+5	3.96E+5	3.40E+5	2.29E+5	1.75E+5	1.69E+5
12	C <sub>6</sub> H <sub>18</sub> O <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>		4.41E+5	4.26E+6	3.97E+7	1.41E+8	2.15E+8	2.34E+8	2.03E+8
13	C <sub>9</sub> H <sub>27</sub> AsO <sub>3</sub> Si <sub>3</sub>		ND	6.75E+4	1.27E+5	2.41E+5	3.54E+5	4.25E+5	1.97E+5
14	C <sub>8</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub> Si <sub>3</sub>		ND	3.81E+4	7.95E+4	1.11E+5	1.04E+5	1.72E+5	1.36E+5
15	C <sub>8</sub> H <sub>10</sub>		ND	1.07E+5	7.78E+4	7.84E+4	4.52E+4	4.06E+4	1.00E+5



## Continued

16	$C_7H_{20}O_2Si_3$		ND	ND	ND	ND	ND	4.04E+4	6.29E+4
17	$C_8H_8$		7.62E+5	9.30E+5	5.91E+5	6.56E+5	4.23E+5	4.44E+5	9.27E+5
18	$C_8H_{24}O_4Si_4$		1.97E+5	2.48E+5	3.20E+5	7.02E+5	7.40E+5	1.06E+6	1.31E+6
19	$C_9H_{12}$		7.56E+4	5.39E+4	3.35E+4	3.29E+4	2.41E+4	1.61E+4	9.71E+4
20	$C_{12}H_{26}$		2.31E+4	7.60E+4	1.38E+4	2.58E+4	2.54E+4	1.88E+4	1.13E+6
21	$C_9H_{10}$		4.63E+4	4.37E+4	4.05E+4	2.51E+4	1.78E+4	1.25E+4	4.42E+4
22	$C_{12}H_{26}$		ND	ND	ND	ND	ND	ND	8.24E+4
23	$C_7H_6O$		1.95E+6	1.82E+6	1.35E+6	7.31E+5	3.71E+5	4.25E+5	7.63E+5
24	$C_{10}H_{30}O_5Si_5$		1.42E+5	2.04E+5	3.12E+5	3.48E+5	3.30E+5	3.24E+5	8.63E+5
25	$C_8H_8O$		1.97E+5	2.08E+5	1.59E+5	7.64E+4	5.13E+4	4.25E+4	1.41E+5
26	$C_{12}H_{36}O_6Si_6$		5.68E+5	2.12E+6	9.73E+5	5.76E+5	7.50E+5	5.11E+5	3.70E+6
27	$C_{14}H_{42}O_7Si_7$		9.18E+5	3.43E+6	3.01E+6	1.24E+6	4.63E+5	6.40E+5	3.36E+6
28	$C_{12}H_{38}O_5Si_6$		1.37E+5	2.28E+5	1.01E+5	5.48E+4	3.90E+4	6.64E+4	2.08E+5
29	$C_{16}H_{48}O_8Si_8$		8.95E+5	2.83E+6	3.07E+6	1.16E+6	3.70E+5	3.14E+5	2.18E+6
30	$C_{14}H_{44}O_6Si_7$		1.81E+5	2.31E+5	5.90E+4	5.89E+4	3.49E+4	1.15E+4	1.56E+5
31	$C_{18}H_{54}O_9Si_9$		1.13E+6	2.62E+6	3.19E+6	1.04E+6	2.67E+5	3.81E+5	1.88E+6
32	$C_{16}H_{50}O_7Si_8$		7.39E+5	2.03E+6	3.11E+6	8.31E+5	2.47E+5	5.28E+5	1.51E+6

### 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。

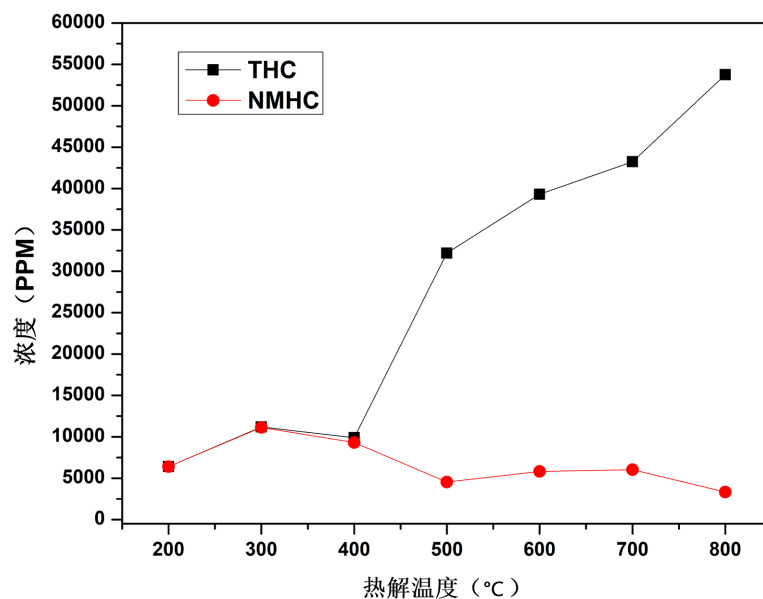


Figure 7. Release law of total hydrocarbon (THC) and non-methane total hydrocarbon (NMHC) at different pyrolysis temperatures

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) [12]。由图 7 可知, 在 200°C~800°C 热解温度下, 总烃浓度总体呈升高趋势由 6391.87 ppm 升高至 53743.75 ppm, 在 300°C~400°C 热解温度下, 总烃浓度呈下降趋势由 11192.84 ppm 下降至 9897.10 ppm。由图 5 可知在 200°C~400°C 甲烷浓度很小, 因此在此温度段内总烃与非甲烷总烃浓度近似相等, 在 400°C~800°C 甲烷浓度随温度升高而增大, 因此非甲烷总烃浓度在此温度段内整体呈下降趋势, 浓度由 9304.38 ppm 下降至 3321.29 ppm。在 500°C~700°C 非甲烷总烃浓度呈升高趋势, 由 4531.64 ppm 升高至 6027.72 ppm, 由图 5 可知在此温度段内甲烷浓度呈升高趋势, 由此可推断在此段温度范围内随着温度的升高改性甲基乙烯基硅橡胶主链裂解程度激烈增大, 生成大量总烃类物质。在 700°C~800°C 非甲烷总烃浓度呈下降趋势有 6027.72 ppm 下降至 3321.29 ppm, 说明在此段温度范围内改性甲基乙烯基硅橡胶主链裂解生成的总烃类物质进一步发生氧化分解, 生成无机小分子气体。

## 4. 结论

- 1) 改性甲基乙烯基硅橡胶在空气氛围中 200°C~800°C 热解温度下失重率由 0.60% 增加至 46.87%。
- 2) 改性甲基乙烯基硅橡胶在空气氛围中 200°C~800°C 热解温度下, 生成的气态产物种类较多, 主要包括氢气、一氧化碳、二氧化碳、烷烃、烯烃、杂环类物质、酮、醇、醛、卤代烃、苯系物、烷烃、杂环芳烃、链状及环状硅氧化合物。
- 3) 改性甲基乙烯基硅橡胶在空气氛围中 200°C~800°C 热解温度下, 总烃浓度总体呈升高趋势由

6391.87 ppm 升高至 53743.75 ppm, 在 300°C~400°C 热解温度下, 总烃浓度呈下降趋势由 11192.84 ppm 下降至 9897.10 ppm; 在 200°C~400°C 甲烷浓度很小, 因此在此温度段内总烃与非甲烷总烃浓度近似相等, 在 400°C~800°C 甲烷浓度随温度升高而增大, 因此非甲烷总烃浓度在此温度段内整体呈下降趋势, 浓度由 9304.38 ppm 下降至 3321.29 ppm。

4) 改性甲基乙烯基硅橡胶在空气氛围中 200°C~800°C 热解温度下, 整体上随着热解温度的增加改性甲基乙烯基硅橡胶主链结构被破坏后, 先生成大量相对分子质量较高的大分子物质和少量小分子物质, 随着热解温度的升高, 大分子物质与小分子物质之间发生复杂的化学反应而相互转化, 并且经过复杂的化学反应后大分子物质会转化为相对稳定的小分子物质。在 300°C~600°C 热解温度下, 相对分子质量较高的链状及环状硅氧化合物生成速率低于分解速率, 相对分子质量较高的链状及环状硅氧化合物分解为相对分子质量较低的链状及环状硅氧化合物。

## 参考文献

- [1] Fateh, A.K., Nunez, M.E., Karlsson, S. and Gedde, U.W. (2002) The Effect of Stabilizer Concentration on the Air-Pasma-Induced Surface Oxidation of Crosslinked Polydimethylsiloxane. *Polymer Degradation and Stability*, **78**, 17-25. [https://doi.org/10.1016/S0141-3910\(02\)00114-3](https://doi.org/10.1016/S0141-3910(02)00114-3)
- [2] 李晓光, 邢红红, 刘显凤. 近年我国有机硅的发展及未来趋势[J]. 化工新型材料, 2013, 41(4): 4-6.
- [3] Fendinger, N.J., Mcavoy, D.C., Eckhoff, W.S. and Price, B.B. (1997) Environmental Occurrence of Polydimethylsiloxane. *Environmental Science and Technology*, **31**, 1555-1563. <https://doi.org/10.1021/es9608712>
- [4] 李新平, 刘守功, 曹晓珑, 等. 高压电缆终端结构设计进展[J]. 电线电缆, 2002, 3(6): 11-14.
- [5] 朱伯衡, 李志坚, 陈其三. 高压 XLPE 电缆附件的选型[J]. 高电压技术, 2001, 27(增): 5-6.
- [6] 李华春, 周作春, 陈平. 110kV 以上高电压交联电缆系统故障分析[J]. 电力设备, 2004, 5(8): 9-13.
- [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] 罗传胜, 伍任能, 方番, 等. 高压开关柜固体绝缘材料的热解特性分析[J]. 中国科技信息, 2021, 24(21): 65-67.
- [10] Yu, S.P., Yang, Q.R., Li, Z.Y., et al. (2022) Mechanism Analysis of Gas Products from Catalytic Pyrolysis of Tire Rubber Based on Reaction Thermodynamics and Kinetics. *Fuel Processing Technology*, **227**, 2-14. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2021.107134>
- [11] 曹宏伟, 王迪, 郭洛伽, 等. 退役硅橡胶复合绝缘子热降解行为的研究[J]. 北京化工大学学报, 2018, 45(2): 38-42.
- [12] 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.