

DOI: 10.19595/j.cnki.1000-6753.tces.240616

基于 ReaxFF 的产气材料热解及动力学分析

汪倩¹ 赵婉萌¹ 曹伟东² 尚毅¹

(1. 西安理工大学理学院 西安 710048

2. 电工材料电气绝缘全国重点实验室(西安交通大学) 西安 710049)

摘要 可再生能源的快速发展对电力系统中直流断路器的开断能力提出了重大挑战,基于产气材料的气吹灭弧技术可以极大地提高直流断路器的开断能力,然而目前并不清楚产气材料的宏观热解规律和微观热解机理。首先基于反应力场分子动力学分析了不同热解温度和不同热解速率下典型产气材料聚酰胺 66 (PA66) 的微观热解机理,发现 PA66 的初始断键发生在与酰胺基团相邻的 C—C 键, H₂ 和 H₂O 是 PA66 的主要热解气体,对其产生过程进行了分析。然后进行了四种不同升温速率下的热解实验,并基于 Flynn-Wall-Ozawa 等转化率模型获取 PA66 的活化能均值为 194.85 kJ/mol,与分子动力学模拟得到的活化能 195.015 kJ/mol 较为接近,同时采用热裂解-气谱/质谱实验分析了 PA66 的热解气体分布,在一定程度上验证了热解动力学计算方法的有效性。该研究为产气材料的宏观热解行为和微观热解机理提供了理论解释,同时为直流断路器用产气材料的性能评价提供了一定的方法基础。

关键词: 聚酰胺 66 (PA66) 热分解动力学 活化能 产气材料 反应力场 (ReaxFF)

中图分类号: TM614

0 引言

随着风能、氢能、光伏等低碳能源快速发展^[1],作为能源系统中关键电气元件的直流断路器成为电力设备发展的新热点^[2-3]。直流断路器缺乏交流中过零点的零休作用,因此常利用产气材料的气吹作用来加速直流电流灭弧。然而,现阶段关于电弧与产气材料相互作用的微观机理尚不明确。

目前,大多学者从实验和仿真的角度对不同产气材料的灭弧特性进行了研究,例如:文献[4]设计了用于研究低压断路器电弧和产气材料相互作用的实验样机,并对常用的产气材料性能进行了评估。文献[5]对尼龙聚合物和无产气作用的氧化铝进行了烧蚀实验来探究产气材料对灭弧作用的影响。文献[6]基于磁流体动力学理论建立数值仿真模型,研究电流初始相位与气流速度对熄弧性能的影响。文献[7]采用磁流体动力学方法对高速气流与电弧的

耦合进行研究。上述文献从数值模拟、烧蚀实验、气体测量等方面研究产气材料的热解和产气特性。然而,从宏观的实验和仿真得出的结论并不能很好地解释电弧烧蚀产气材料的微观机理,且未说明不同产气材料造成灭弧效果不同的具体因素。

材料表征是理解微观机理的一个重要手段,研究者们通过各种实验聚焦材料分解原理探究材料的种类和特性。例如:文献[8]通过热重分析 (Thermogravimetric Analysis, TG) 和红外质谱仪联用法研究了不同锡酸盐存在下尼龙 66 的热分解和热氧化分解。文献[9]通过热重分析法对 220 kV 退役复合绝缘子芯棒的环氧树脂基体劣化情况进行探究。文献[10]使用热重分析和气谱/质谱方法对生物质热解及产物进行研究。可见,通过材料表征可以补充宏观实验和仿真无法获取的微观机理。

随着计算技术的发展,基于密度泛函理论 (Density Functional Theory, DFT) 和分子动力学 (Molecular Dynamics, MD),从微观粒子角度进行机理探索成为了可能,如:文献[11]通过 DFT 和 MD 探究了原油中不同烃类结构对热裂解机理的影响。文献[12]通过 MD 分析了植物油、矿物油不同共混比例下油

国家自然科学基金项目 (52277163) 和陕西省教育厅重点实验室项目 (22JS025) 资助。

收稿日期 2024-04-22 改稿日期 2024-05-28

中水分子的扩散行为及其介电常数。文献[13]使用 DFT 研究了 CH_4 的反应动力学机理和熔融 MnCl_2 混合物中的热解。文献[14]通过 MD 计算芳纶/功能化碳纳米管复合材料的热力学性能及体系结构参数。然而,传统的分子动力学基于牛顿力学计算原子间的作用力,无法对反应中键的断裂和形成进行表述。基于量子力学的 DFT 计算由于计算开销大,无法适用于 1 000 原子以上的大分子体系模拟^[15],因此, A. C. T. van Duin 开发并发展了反应力场 (Reactive Force Field, ReaxFF)^[16]。相较于传统 MD 模拟, ReaxFF 可以监测到化学键的动态变化,模拟化学键的形成与断裂。而与 DFT 相比, ReaxFF 可适用于数百万的原子体系。因此, ReaxFF 很合适用来分析大规模系统中涉及化学键变化的模拟,目前 ReaxFF 已被应用在各工程领域。例如:文献[17]通过 ReaxFF 分子动力学理论探究不同比例下煤与聚丙烯的共热解产物变化。文献[18]基于 ReaxFF 从原子水平上对应用于高压电缆终端中的填充剂聚异丁烯进行了高温裂解机理的探究。文献[19]用 ReaxFF 研究 $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 得到了热解和燃烧产物的主要反应路径。因此,采用 ReaxFF 方法可获取宏观实验难以揭示的动态反应细节及原子层面的热解新见解。

综上所述,本文从材料表征和分子动力学的角度对产气材料的热解和产气特性进行了研究。以目前使用最广泛的聚酰胺 66 (PA66) 作为研究对象,在原子尺度下通过 ReaxFF 对其进行模拟,研究不同温度及不同升温速度条件分解下的分解特性,并进行了 PA66 固体的热重实验和热裂解-气谱/质谱实验。通过所提理论方法获取的活化能数值和气体分子分布与实验测试保持一致,验证了本文方法的有效性,同时也为产气材料的宏观热解行为和微观热解机理提供了理论解释,为直流断路器用产气材料的性能评价提供了一定的方法基础。

1 计算方法与原理

1.1 ReaxFF 原理

ReaxFF 在经典的分子动力学的力场上增加了对键级和键能的定义,通过原子间的距离来判定它们之间是否有键的形成或消失。同时在牛顿力学的基础上引入范德华力和库仑力的作用。式(1)描述了由 K. Chenoweth 提出的现阶段常用的 ReaxFF 系统的能量组成公式,关于各参数含义可在文献[20]中发现,本文不再赘述。

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C2}} + E_{\text{triple}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaal}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (1)$$

1.2 模拟的方法及细节

通过建模软件 Materials Studio 建立 PA66 的分子模型,考虑运算结果和计算效率选定聚合度为 8,聚合度的选取对模拟结果没有影响^[21]。模拟流程如图 1 所示,8 个单体之间头尾相连组成均聚物分子,其中不同颜色代表不同的 PA66 单体。所有分子动力学模拟均采用大规模原子分子并行模拟器 (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator, LAMMPS) 进行模拟。将一个分子阵列成 18 个,以增大分子在盒子中的均匀性。阵列后盒子大小为 $8.0 \times 8.0 \times 5.3 \text{ nm}^3$,盒子内的 18 个分子也通过不同的颜色加以区分。采用 Nose-Hoover 热浴法对整个体系 5 508 个原子进行弛豫。模型的初始密度为 0.167 g/cc 。在 $1\,000 \text{ K}$ 和 $1\,000 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 101\,325 \text{ Pa}$) 的温度下进行 10 ps 等温等压弛豫,密度变为 1.01 g/cc ($1 \text{ g/cc} = 1 \text{ g/cm}^3$)。随后将压力设置为 1 atm 继续加热 10 ps ,此时密度逐步减小到 0.92 g/cc 。最后进行 10 ps 的退火使整个体系的温度降低到 300 K ,最终密度为 1.23 g/cc 。盒子最终大小为 $4.0 \times 4.0 \times 2.7 \text{ nm}^3$ 。

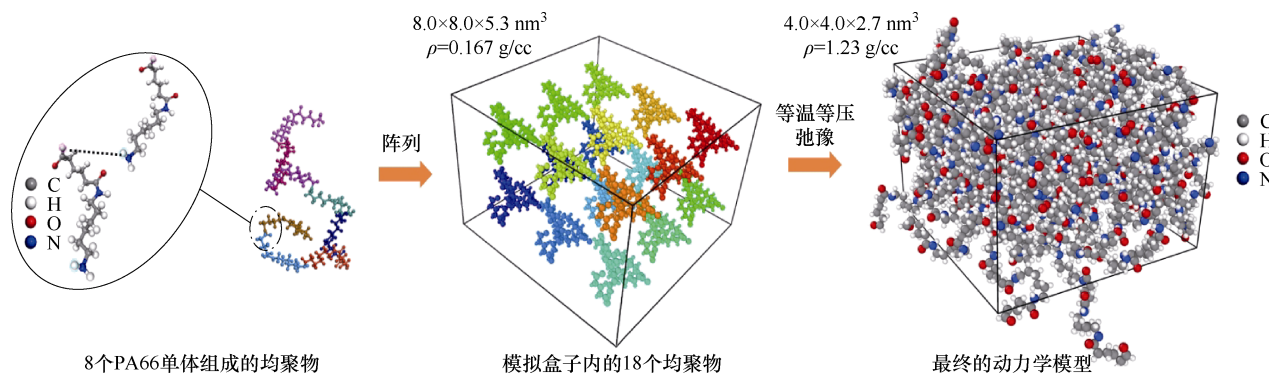


图 1 PA66 动力学模型建立流程

Fig.1 Flow chart of PA66 dynamic model establishment

图2为弛豫时的方均根偏差(Root Mean Square Deviation, RMSD), 计算式如式(2)所示, 图2中average为3个方向的平均值, 曲线平稳表明弛豫已经达到平衡态。

$$\text{RMSD}(t) = \sqrt{\frac{\sum_i^N (r_i(t) - r_i(0))^2}{N}} \quad (2)$$

式中, N 为分子数量; $r_i(t)$ 为 i 原子在 t 时刻的位置; $r_i(0)$ 为 i 原子的初始位置。

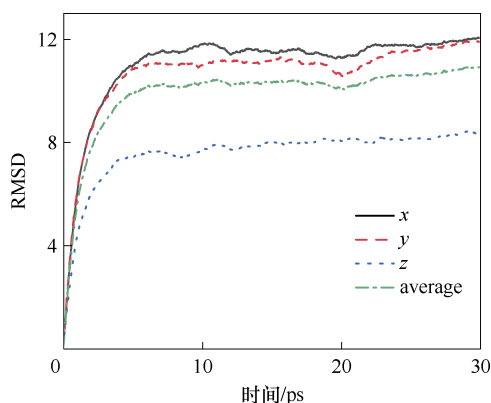


图2 弛豫过程中 RMSD 的变化

Fig.2 Changes in RMSD during relaxation process

根据“温度加速反应动力学”^[22], 温度升高仅改变反应物生成的速度, 并不改变生成的反应产物及其占比, 因此热解反应的温度一般都远高于实际实验温度^[23]。综上所述, 本文将热解温度分别设定为 2 000、2 300、2 600 K 来分析温度对 PA66 热解的影响, 此过程中升温速率恒定为 1 000 K/ps。将升温速率分别设定为 1 000、3 000、5 000 K/ps 来分析不同升温速率对 PA66 热解的影响, 当温度到达 2 600 K 后, 设置为恒温体系。图3描述了本文对于不同温度和不同升温速率的设定。

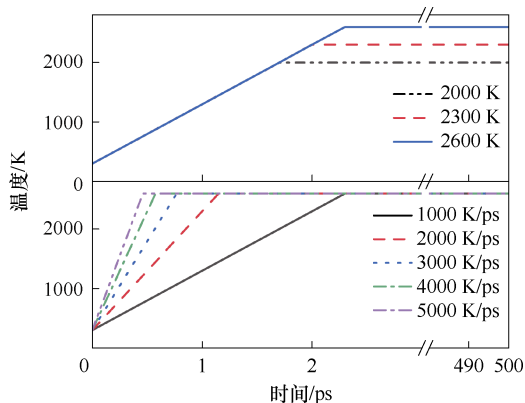


图3 温度和升温速率的设定

Fig.3 Settings for temperatures and heating rates

整个模拟中, 采用 CHON-2019^[20]作为 ReaxFF 模拟的力场文件, 此力场经过 MD 和 DFT 计算之间的交叉验证, 可对 PA6 分子中涉及的原子间作用力进行合理描述。在盒子的所有方向上采用周期性边界条件, 使用 0.1 fs 的时间步长, 采取 Berendsen 恒温器控制体系温度。热解产物采用 0.3 Å (1 Å=10⁻¹⁰ m) 的键序截止值。

2 结果分析

2.1 温度对 PA66 热解特性的影响

首先, 分析了不同温度下 PA66 分子的热解特性, 如图4所示。可以看出, 温度越高, PA66 分子数量减少的速度越快, 表明高温下热解反应进行得更迅速。在 2 000 K 时, PA66 分子数量在初始阶段保持稳定, 随后逐渐减少, 并在约 1 ps 后开始显著减少, 最终在约 37 ps 后趋于接近 0。在 2 300 K 时, PA66 分子数量减少的速度比 2 000 K 更快, 约 0.8 ps 后开始显著减少, 并在约 11 ps 后趋于 0。在 2 600 K 时, PA66 分子数量减少的速度最快, 约 0.6 ps 后开始显著减少, 并在约 4.5 ps 后趋于 0。这表明温度越高, PA66 的热解速率越快, 高温下分子运动加剧, 反应物分子之间的碰撞频率增加, 导致热解反应加快。因此, 温度对 PA66 热解有显著影响, 较高的温度使得 PA66 分子数量迅速减少, 热解过程显著加快。

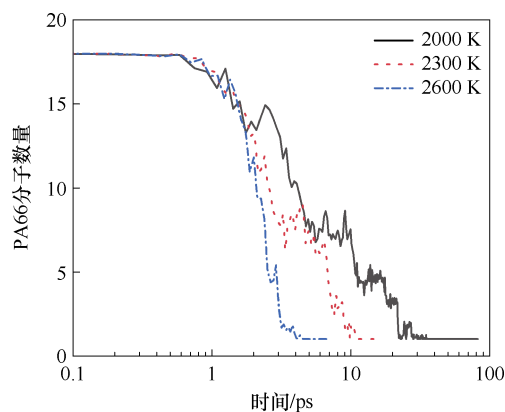


图4 温度对热解的影响

Fig.4 The influence of temperature on the pyrolysis

接着, 以 C 原子的数量对热解产物进行分类, 可分为以下几类: ① I 类: H₂、H₂O、NH₃ 等不含碳的小分子气体。② II 类: C 原子为 1~4, 如 CO、小分子烃类、醛 (R-CO-H)、酮 (R-CO-R') 和醚 (R-O-R') 等含 C\H\O 元素的气体, 以及氰化物、腈 (R-CN)、氨基和亚胺等含 C\H\N 元素的气体。③ III 类: C 原子大于 4, 如大分子的杂环和多环芳

烃, 这些物质大多为焦油和焦炭的成分。

不同热解温度对热解产物的影响如图 5 所示, 可以看出, 在 I 类热解产物中, 温度越高, 生成的分子数量越多。在 2 000 K 时, I 类产物的生成速率较慢, 最终数量较少; 在 2 300 K 时, 生成速率和最终数量有所增加; 在 2 600 K 时, 生成速率最快, 最终数量最多。这表明高温下反应速率加快, 生成的 I 类产物更多。在 II 类热解产物中, 温度对生成速率和数量的影响也很显著。在 2 000 K 时, II 类产物的生成速率较慢, 数量逐渐增加并趋于稳定; 在 2 300 K 时, 生成速率较快, 数量迅速增加并达到一个峰值后略有下降; 在 2 600 K 时, 生成速率最快, 数量迅速达到峰值后明显下降, 这是因为 II 类产物中的不饱和烃类会出现 Diels-Alder 反应、C₃/C₄ 反应、成环反应等, 从而导致烃类分子的减少。在 III 类热解产物中, 温度对生成速率和数量的影响同样显著。在 2 000 K 时, III 类产物的生成速率较慢, 数量逐渐增加并趋于稳定; 在 2 300 K 时, 生成速率较快, 数量迅速增加并达到一个峰值后略有下降; 在 2 600 K 时, 生成速率最快, 数量迅速达到峰值后明显下降。与 II 类产物的趋势类似, 这是因为体系中的杂环和多元环逐步聚合形成化学性质更加稳定的多环结构。另外, 也可以发现, 小分子气体数量在热解产物中占据绝对优势, 因此还需对小分子气体中的主导气体进行进一步分析。

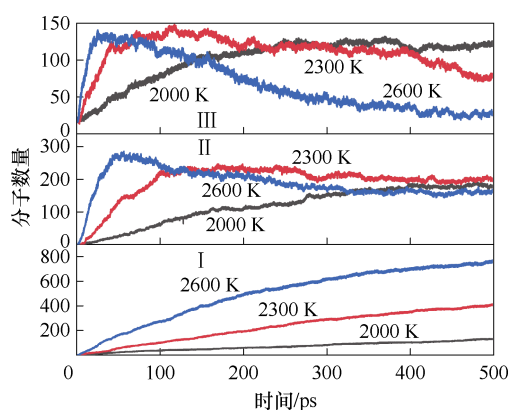


图 5 温度对热解产物的影响

Fig.5 The influence of temperature on pyrolysis products

以 2 600 K 下 500 ps 时的小分子分布为例, 图 6 为小分子气体中生成最多的几种产物的情况。主要气体产物为 H₂、H₂O、CO、CH₄、C₂H₃N、CH₄O 等。其中 H₂ 占比最大, 多达 522 个分子, H₂O 仅次于 H₂ 达 173 个, CO 约 50 个。对 H₂、H₂O、CO 等主导气体动态分布进行分析, 如图 7 所示。

可以看出, 对于 H₂ 和 H₂O 而言, 在所有温度

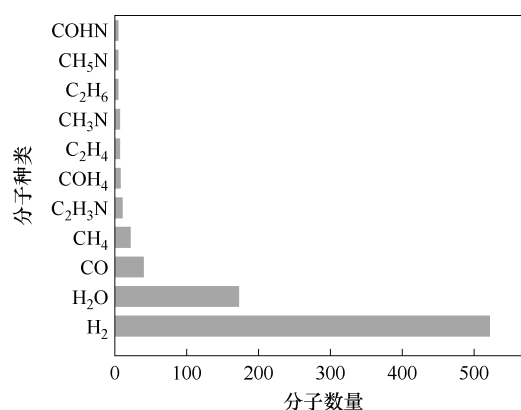
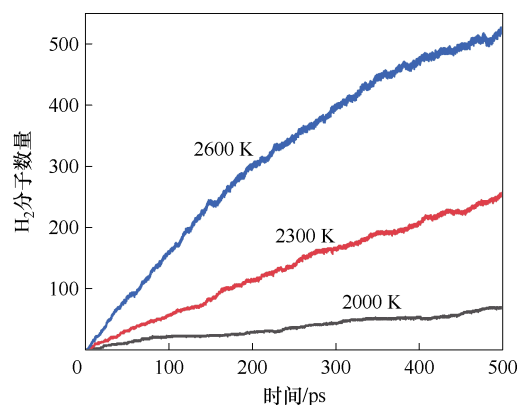


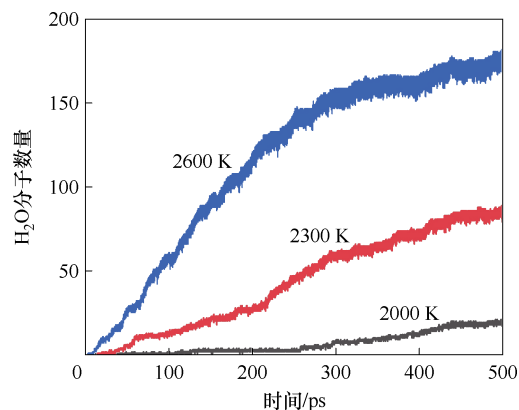
图 6 体系小分子分布情况

Fig.6 Distribution of small molecules in the system

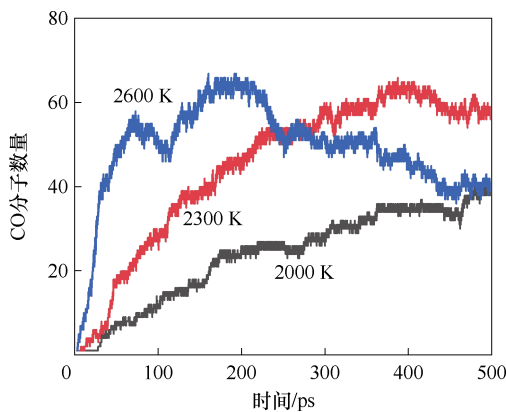
下, 其分子数量随时间逐渐增加。温度越高, H₂ 和 H₂O 分子数量增加的速率越快, 最终的数量也越多。H₂ 分子数量在高温下增加更显著, 这是因为 H₂ 的形成与体系中氢自由基的浓度有关, 温度升高会使长链分子中的氢原子脱落形成自由基, 高温使得氢气的生成反应更为活跃。H₂O 分子数量在高温下也显著增加, 但其生成速率和最终数量相对 H₂ 较低, 这是因为 H₂O 的形成与体系中氢自由基和羟基的浓度有关, 而羟基主要来自酰胺基团的脱氧加氢反应, 因此 H₂O 分子数量与酰胺基团的初始浓度相关。



(a) H₂ 分子数量随时间变化



(b) H₂O 分子数量随时间变化



(c) CO 分子数量随时间变化
图 7 温度对主导气体的影响

Fig.7 The influence of temperature on the dominant gases

对于 CO 而言,在所有温度下,CO 分子数量在初始阶段迅速增加,在反应初期,温度升高导致反应物分子之间的碰撞频率增加,生成 CO 分子的速率加快,因此 CO 分子数量迅速增加。随着反应的进行,反应物的浓度逐渐减少,生成 CO 分子的速率减慢。同时,CO 分子可能会参与其他反应(高温下 CO 会与不饱和烃类发生羰基化反应,或与 H₂O 发生水煤气反应),导致 CO 分子数量减少,因此在高温下出现了先增后减的变化。后文将对这三者的产生机理进行详细探讨。

2.2 升温速率对 PA66 热解特性的影响

首先,分析了不同升温速率下 PA66 分子的热解特性,如图 8 所示。可以看出,从 1 000 K/ps 上升到 3 000 K/ps 时,升温速度越快,PA66 分解的速度越快,分解越迅速;当升温速度到达 4 000 K/ps 时,PA66 的分解速度与 3 000 K/ps 的分解速度相比十分接近,但是分解速度仍会加快;当速度到达 5 000 K/ps 时反而违背了这个趋势,5 000 K/ps 速度降低到与 3 000 K/ps 相似,反而不如 4 000 K/ps 时

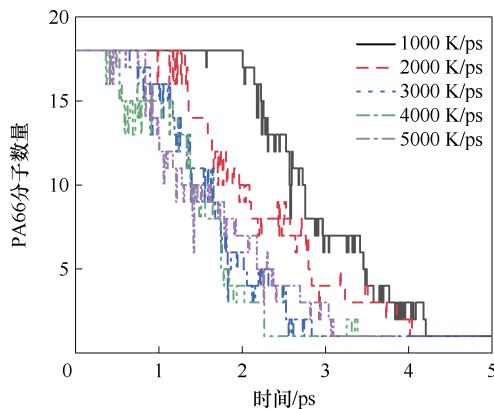


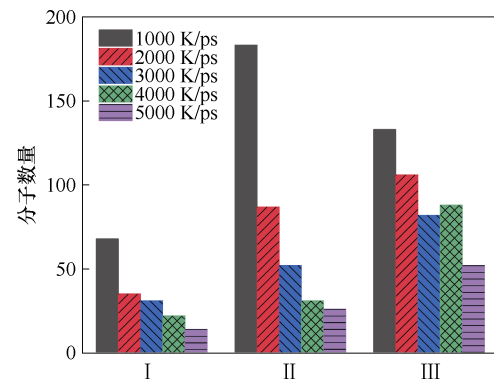
图 8 升温速率对热解的影响

Fig.8 The influence of heating rates on the pyrolysis

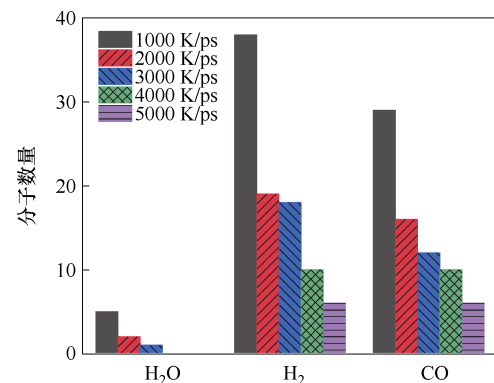
的分解速度。这说明,当升温速率达到一定程度时,低加热速率的分解反应比高加热速率的分解反应更早开始。

接着,分析了不同升温速率对最终热解产物的影响,需要注意的是,整个升温过程可以分为两个阶段,分别是升温阶段和恒温阶段。升温阶段为温度通过不同的速率从 300 K 到 2 600 K,恒温阶段为温度恒定 2 600 K。

对不同升温速率下,温度刚到达 2 600 K 时的热解产物进行分析,如图 9a 所示,可以看出,在 1 000 K/ps 时,热解产物的分子数量最高,随着升温速率的增加,热解产物的分子数量逐渐减少,在 5 000 K/ps 时,热解产物的分子数量最低。升温速率越高,热解产物的分子数量越少。这是因为较慢的升温速率有助于热量在反应体系中均匀分布,确保反应物均匀受热,反应更完全,生成的产物更多,而高升温速率反而会导致 PA66 不完全分解。



(a) 热解产物分布



(b) 主要气体分布

图 9 升温速率对热解产物的影响

Fig.9 The influence of heating rates on pyrolysis products

图 9b 为不同升温速率下,温度刚到达 2 600 K 时的主要气体产物的分布,可以看出,升温速率越高,生成的分子数量越少。这表明在较低的升温速率(如 1 000 K/ps)下,反应物有更多的时间逐步分解,同时较慢的升温速率可能使反应物选择较低

能量的反应路径,从而生成较多的稳定产物。而高温速率下,反应未能完全进行,导致 PA66 转化为小分子的效率降低,这是由于反应时间不足、热传导不均匀、副反应增加及反应路径选择不利于生成稳定产物等因素共同作用的结果。

因此,在实际应用中,选择适当的升温速率对于优化 PA66 的热解过程和提高小分子产物的生成效率具有重要意义。

2.3 产气材料的热解路径

PA66 的热解主要为断链和脱氢两大反应动力学。断链反应是聚合物因热量作用发生分子链断裂的过程,脱氢反应则是氢原子从分子中脱离的过程。采用 RMD_Digging^[24]对热解过程中的断键位置进行判断。热解过程中,PA66 的 C—H 键和 C—C 键

最早断裂,C—H 键断裂生成游离的·H,部分·H 相互结合形成 H₂。接着发生断链反应,此后 C—O 键开始断裂,游离的·O 出现并与产物中游离的·H 结合,出现 H₂、H₂O、CO 等小分子产物。热解反应中,PA66 分子链具体的分解路径如图 10 所示。

2.4 主要气体的生成机理

对 H₂、H₂O、CO 等主要气体的产生机理进行详细分析。大部分 H₂ 生成的渠道有以下五种,如图 11 所示,其为各个路径的示意图,路径上的数字代表其形成的数量。可见,反应频率最高的是 NH₃ 与氢自由基的结合,由于 N—H 键键能较低,在高温下其分子结构中的 H 容易脱落为自由基。另外,C 链上的 H 原子同样会发生脱落,总之,H₂ 的生成主要与体系中氢自由基的浓度有关。

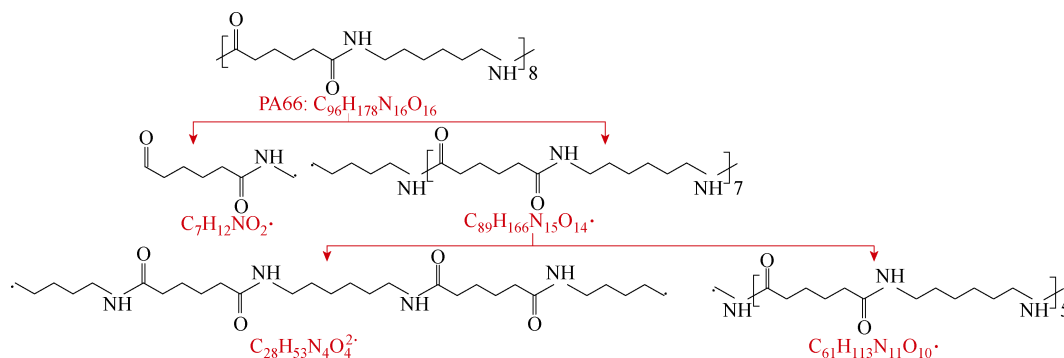


图 10 PA66 分子热解的分解路径

Fig. 10 Decomposition path of PA66 molecular pyrolysis

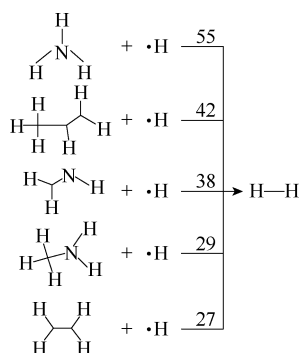


图 11 H₂ 分子生成机理

Fig. 11 The generation mechanism of H₂

H₂O 的产生来源如图 12 所示。早期热解产生游离的·H 数量较多,同时 C—OH 键断裂出·OH,·H 和·OH 结合形成 H₂O。早期·H 的来源是由含酰胺集团的小分子 C 链中的 N—H 断键产生,所以热解产物中存在大量的·H 和 H₂。因此,H₂O 的形成不但受制于断键所需的能量,更需要 PA66 分子中要有足够的·OH。由于 PA66 分子中 O 元素占比很少,·OH

天然地少于·H。因此,·OH 的数量和键能限制了 H₂O 的形成,空间中 H₂ 先行出现,一段时间之后聚集能量和·OH 的数量足够多,产生 H₂O。在整个反应过程中小分子 C 链不断发生聚合重组,其中的·OH 在此时与 C 链分开又迅速与·H 结合形成稳定的 H₂O。除此之外,·O 与 H₂ 或游离的·H 结合也是一种反应路径。

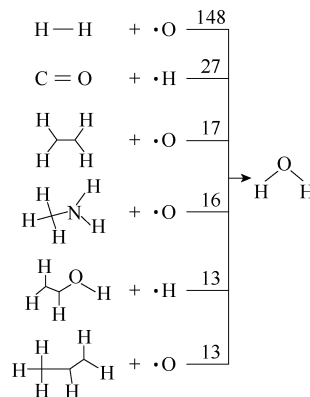


图 12 H₂O 分子生成机理

Fig. 12 The generation mechanism of H₂O

CO 的产生来源如图 13 所示。PA66 分子及多数产物分子中的 C—H 键和 C—C 键会发生断裂，这些断裂过程伴随着自由基的生成和重组，导致 CO 的形成。C—C 键在高温下不稳定容易断裂，并可能进一步与含氧小分子反应生成 CO。CO 最主要的生成是由 H₂O 分解的·O 和长链化合物中的 C—C 键断裂形成的游离的·C 结合，其次是由携带 O 的 C 原子的 C—C 键断裂形成 CO。

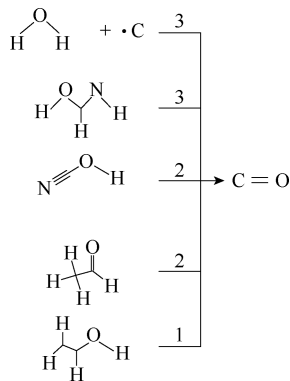


图 13 CO 分子生成机理

Fig.13 The generation mechanism of CO

需要注意的是，CO 在高温下会与其他反应物发生进一步的反应，见表 1，这将导致 CO 的数量减少。例如，CO 在高温下可能与 O·发生氧化反应生成 CO₂，或者与 H·发生水煤气反应生成 H₂O 和 CH₄。此外，CO 还可能与不饱和烃类发生 Diels-Alder 反应、C₃/C₄ 反应、成环反应等，从而导致 CO 分子的减少。这些反应会消耗 CO 分子，导致其数量减少。这种现象在高温下尤为显著，因为高温下分子运动加剧，反应速率加快，使得 CO 更容易参与这些副反应。因此，在分析 CO 的数量变化时，需要考虑这些高温下可能发生的副反应对 CO 数量的影响。

表 1 高温下 CO 可能发生的副反应

Tab.1 Possible side reactions of CO at high temperatures

反应类型	化学反应式
氧化反应	$2\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2$
水煤气反应	$\text{CO} + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$
Diels-Alder 反应	$\text{CO} + \text{C}_4\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_6\text{O}$
C ₃ /C ₄ 反应	$\text{CO} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_4\text{H}_6\text{O}$
成环反应	$\text{CO} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$

2.5 焦油和焦炭数量分析

在工程应用中断路器中产气材料还需要考虑到的是焦油和焦炭的生成。由于焦油和焦炭的种类繁杂，为了简化分析过程，根据碳原子数将产物分为：

C₁~C₄（气态烃）、C₅~C₁₂（轻质焦油）、C₁₃~C₄₀（重质焦油）、C₄₀₊（半焦）焦炭。对 C 环进行分析，焦油和焦炭分子数量分布如图 14 所示。

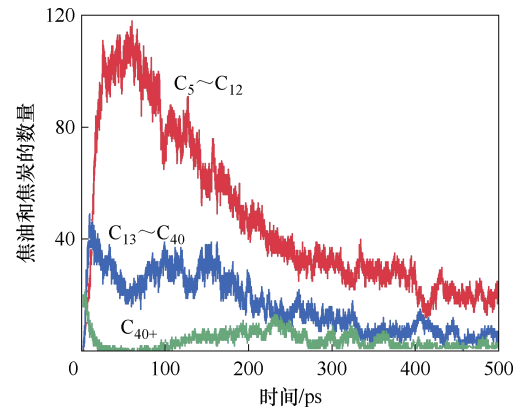


图 14 焦油和焦炭分子数量分布

Fig.14 Distribution of tar and coke molecules

可以看出，轻质焦油占主导，重质焦油数量仅次于轻质焦油，焦炭的数量最少。在 60~70 ps 左右，轻质焦油达到其峰值数量达 100 以上，重质焦油数量峰值不足 50 个，焦炭的数量不足 25 个。随着时间的推移，焦油和焦炭的数量逐渐下降并同时趋于稳定。由此可见，产气材料热解产生的气体中影响断路器电气性能的主要是轻质焦油。轻质焦油一方面继续在高温下产生不易燃尽的细小炭黑；另一方面焦油冷却后附着在断路器的内部，累积到一定程度会对断路器性能造成巨大影响。因此，减少轻质焦油的产生变得尤为关键。

为了对焦油和焦炭的结构进一步分析，本文将碳原子通过化学键连接形成闭合环状结构的碳链称为环状碳链。通过环上碳原子的数量分为三元环、四元环、五元环等，数量大于六的称为杂环。多元环分子数量分布如图 15 所示。可以清晰地看出，三元环最多，五元环、六元环和杂环的数量相差无几，处于中间位置。由于四元环形成后，其四个顶点的基团之间的张力会变大，导致结构容易断裂。这种不稳定性使得四元环一旦生成，就倾向于断裂成链环类物质，因此四元环的数量最少。相比之下，五元环、六元环和杂环具有更高的稳定性，更易于在化学合成中保留。鉴于三元环在数量上达到一定的稳定状态后不再显著变化，而四元环的数量相对较少且同样呈现稳定趋势，后续的研究中，五元环和六元环的形成及变化趋势为深入理解焦油与焦炭的形成机制提供了新的视角。

同时图 16 也清晰地呈现了部分环状分子在 500 ps 时间尺度内在体系中的分布情况。图中，紫

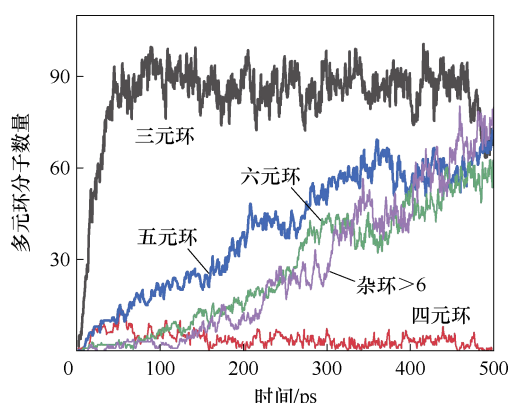


图 15 多环分子数量分布

Fig. 15 Distribution of the number of polycyclic molecules 色表示 H 原子、N 为绿色、C 为暗红色。图 16 有助于进一步揭示其复杂的化学结构和性质。

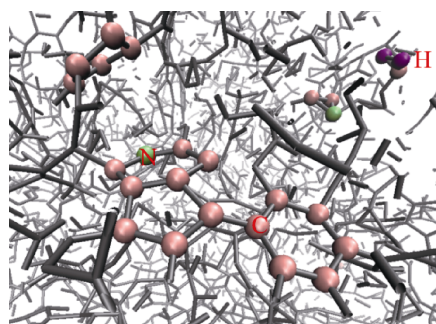


图 16 环状分子在 500 ps 时的快照

Fig.16 Snapshots of cyclic molecules at 500 ps

3 热解特性及动力学分析

3.1 基于热裂解-气谱/质谱实验的热解气体分布

为验证本文方法获取热解气体的正确性，通过热裂解-气谱/质谱进行 PA66 的热解实验，并对热解气体进行解析，如图 17 所示。研究中使用的色谱仪型号为安捷伦 7890B，质谱仪型号为安捷伦 5977B，色谱柱型号为 GS Gaspro。将大约 50 g 的样品放置在石英管中心的刚玉容器中。测试前，对石英管进行抽真空处理，然后使用采样针在 800℃ 的温度下采集气体。质谱检索通过美国国家标准与技术研究所 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 数据库进行。

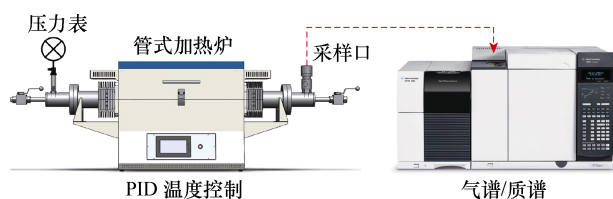


图 17 热裂解-气谱/质谱实验

Fig.17 Pyrolysis gas spectrum/mass spectrometry experiment

图 18 为通过热裂解-气谱/质谱实验获取的热解气体分布。可以看出，PA66 的热解气体主要是 CO 和各类烃类。而通过本文分子动力学获取的 PA66 热解气体主要是 H₂、H₂O、CO 和各类烃类。需要说明的是，由于实验中色谱柱的限制，很难获取诸如 H₂、H₂O 等小分子的信息，若想获取小分子信息，则需要采用高性能聚烯烃层开管柱分子筛 (High Performance-Porous Layer Open Tubular, HP-PLOT) 分子筛，但该类型色谱柱又不能有效分析烃类气体，因此小分子气体和烃类气体的同时测量是目前材料测试领域的一大难题。总之，通过本文方法获取的 PA66 热解气体种类，与通过热裂解-气谱/质谱实验获取的热解气体种类基本一致。此外，本文方法还能够获取 H₂ 和 H₂O 等小分子气体的信息，这是对现有实验方法限制的一大补充。

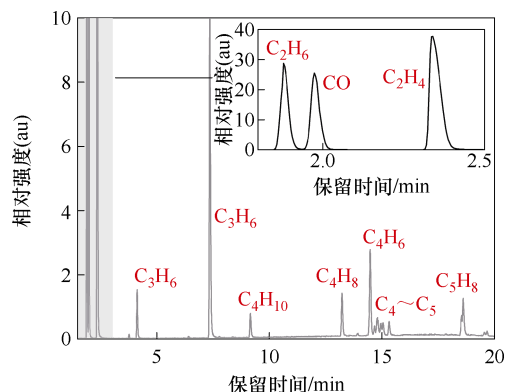


图 18 PA66 热解气体的气谱/质谱分布

Fig.18 GC/MS distribution of PA66 pyrolysis gas

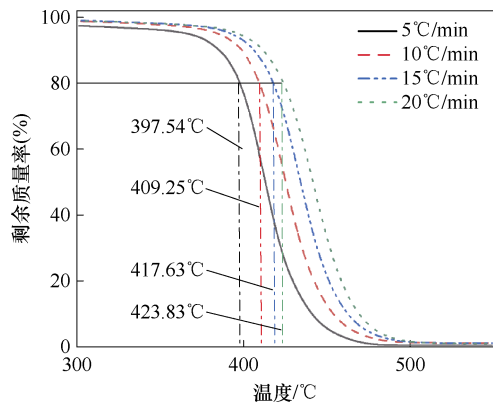
3.2 基于 TG 实验的活化能计算

通过热重分析 (TG) 实验对 PA66 进行动力学分析，计算出热降解的活化能，并与模拟计算得出的活化能进行对比验证，确保模拟计算的结果对 PA66 热稳定性评估的准确性和可靠性。使用热重分析仪对试样进行失重特性分析，对升温速率为 5、10、15、20℃/min 的 PA66 在温度 35~800℃ 进行加热。为保证试样不与气氛产生反应，气氛采用惰性气体 N₂，流速为 50 mL/min。利用 TG 分析方法对 PA66 进行热稳定性评价，对应的 TG 和 DTG 曲线如图 19 所示。

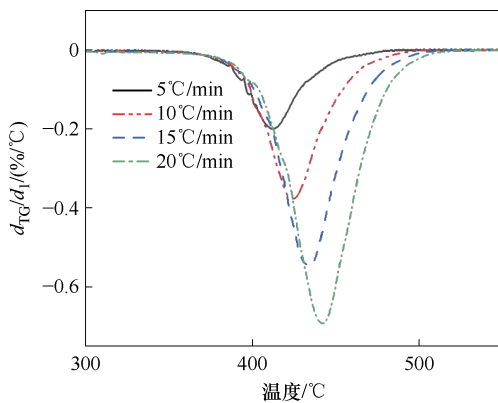
采用等比例转换率法中占比最高的弗林-沃尔-小泽无模型法 (Flynn-Wall-Ozawa, FWO) 对热分析的结果进行动力学计算^[25]，得到 PA66 热分解反应的表现活化能。

根据动力学方程

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (3)$$



(a) PA66 的 TG 曲线



(b) PA66 的 DTG 曲线

图 19 PA66 在不同升温速率下的热解动力学特性

Fig.19 Thermal decomposition kinetics of PA66 at different heating rates

结合 Arrhenius 方程可得

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E}{RT}} f(\alpha) \quad (4)$$

将式 (4) 经积分后变形 Doyle 近似得到 FWO 法所对应的方程为

$$\lg \beta = \lg \frac{AE}{RG(\alpha)} - 2.315 - 0.4567 \frac{E}{RT} \quad (5)$$

式中, α 为分解转化率; t 为时间; k 为热分解速率; A 为指前因子; β 为升温速率; E 为表观活化能; $G(\alpha)$ 为反应机理函数; R 为气体常数, 其值为 $8.314 \text{ J/(k}\cdot\text{mol)}$; $f(\alpha)$ 为尚未分解部分的指数函数, 与分解率有关; T 为热力学温度。

在热分解反应中, 失重率直接反映了反应的转化率。为了研究不同升温速率下反应转化率相同时的温度特征, 本文选取失重率 (或转化率) 相同的点, 并找出这些点在不同升温速率曲线上对应的温度值。这些温度点即代表了在相同转化率下, 不同

升温速率下反应所达到的温度。如图 19a 中对应的虚线所示。转换率相同时 $G(\alpha)$ 为常数, 所以 $\lg \beta$ 与 $1/T$ 呈线性关系, 求出直线的斜率可以得出 E 值。

升温速率不同时 PA66 的 T_n 和相应的计算值见表 2, 详细列出了不同转化率下对应的温度数据。表中, T_n 为在特定转换率时, 不同升温速率下热重分析曲线所对应的温度值。例如: T_{20} 代表转换率为 20% 时不同速率的 TG 曲线对应的温度。拟合的 TG 曲线取转化率为 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、75%、80%、85%、90%、95% 时的温度并进行拟合, 可以得到 12 条平行的 $\lg \beta - 1/T$ 关系曲线, 如图 20 所示。

表 2 升温速率不同时 PA66 的 T_n 和相应的温度值

Tab.2 T_n of PA66 and the corresponding calculated values when the heating rate is different

(单位: °C)				
T_n	5°C/min	10°C/min	15°C/min	20°C/min
T_{10}	384.958 5	398.75	405.875	411.5
T_{20}	397.541 5	409.25	417.625	423.833 5
T_{30}	404.083	415.833	424.5	431
T_{40}	408.667	420.667	429.5	436.667
T_{50}	412.917	425.167	434	441.333
T_{60}	417.167	429.609 5	438.666 7	446.251 8
T_{70}	422.209 2	434.904 7	444	451.675
T_{75}	425.369	438.11	447.2	454.85
T_{80}	429.333	442.147 9	451.093 6	458.531
T_{85}	434.25	446.920 1	455.785 6	462.905 5
T_{90}	440.75	453.608 2	462.334 7	468.992 4
T_{95}	451.525 4	465	473.299 5	479.051 7

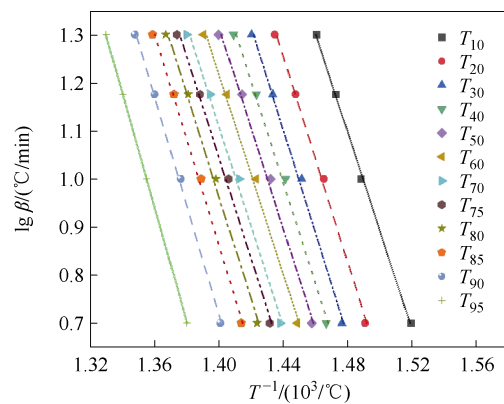


图 20 活化能拟合图

Fig.20 Activation energy fitting diagram

拟合后根据式 (5) 求出 PA66 在不同转化率的表观活化能 E 见表 3。根据计算得到平均值的结果

为 194.85 kJ/mol, 且 PA66 的活化能在 186.4~216.6 kJ/mol 的范围内。

表 3 拟合得到的活化能数据

Tab.3 Activation energy data from fitting

T_n	截距/ (°C/min)	斜率	R^2	$E/(kJ/mol)$	E 平均值/ (kJ/mol)
T_{10}	16.25	-10 240.34	0.999 95	186.42	194.85
T_{20}	16.67	-10 705.88	0.999 89	194.90	
T_{30}	16.46	-10 665.75	0.999 89	194.16	
T_{40}	16.02	-10 436.62	0.999 78	189.99	
T_{50}	15.92	-10 429.93	0.999 78	189.87	
T_{60}	15.67	-10 324.25	0.999 76	187.95	
T_{70}	15.60	-10 349.57	0.999 78	188.41	
T_{75}	15.65	-10 436.94	0.999 79	190.00	
T_{80}	15.87	-10 652.31	0.999 83	193.92	
T_{85}	16.23	-10 980.70	0.999 86	199.90	
T_{90}	16.56	-11 318.91	0.999 93	206.06	
T_{95}	16.25	-10 240.34	0.999 95	216.60	

3.3 基于分子动力学模拟的活化能计算

为了获取 PA66 宏观热解动力学行为, 研究了在 2 000~2 600 K 的热解动力学的性质。一级热解动力学的拟合曲线已经被用于多种材料的模拟和实验^[26]。与经典的理论不同的是, 为了简化实验的数据处理过程, 本研究中产物的比例用分子数的个数来简单替代 PA66 的浓度。模拟过程中剩余的分子个数与时间具有指数关系。对曲线进行拟合, 有

$$y = N_0 e^{-kt} \quad (6)$$

式中, N_0 为拟合后分子数量。

图 21 为 2 000~2 600 K 每隔 100 K 拟合的图像。为提高拟合数据的精准性, 每 10 个数据点取一个平均值。可以看出, 每个子图中, 分子数量 N 随时间呈指数下降趋势, 且热分解速率 k 越大, 分子数量下降的速度越快。具体来说, k 值从 0.087 到 0.767 逐渐增大, 表明分子数量下降的速率逐渐加快。在 k 值较小的情况下 (见图 21a), 分子数量下降较慢, 反应过程较为缓和; 而在 k 值较大的情况下 (见图 21f), 分子数量迅速下降, 反应过程非常剧烈。拟合曲线很好地描述了分子数量随时间的变化趋势, 置信区间和预测区间显示了拟合结果的可靠性和预测的准确性。总体而言, 图 21 表明在不同条件下, 反应速率和分子数量的变化存在显著差异, k 值是影响分子数量下降速率的关键因素。拟合后得出热分解速率 k 整理见表 4。

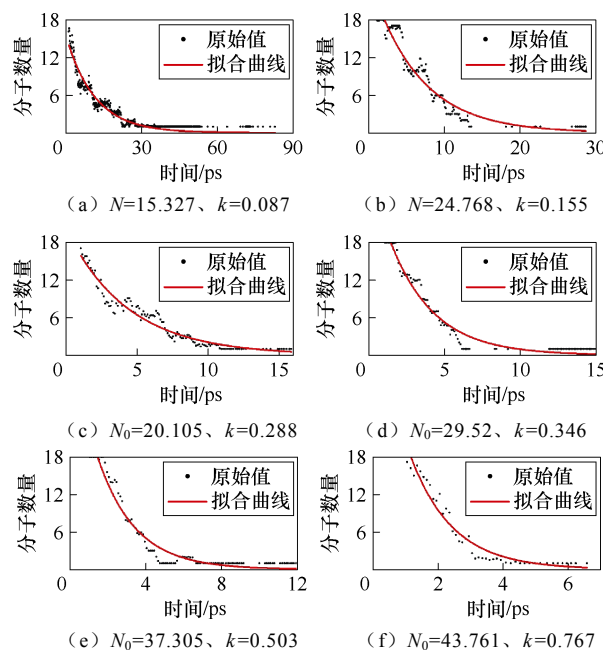


图 21 分子数量与热分解速率 k 拟合图

Fig.21 Plot of the number of molecules fitted to the rate of descent k

表 4 热分解速率及对应温度

Tab.4 Thermal decomposition rate and corresponding temperature

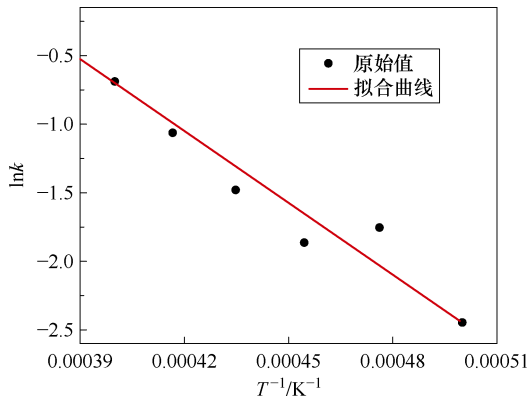
温度/K	热分解速率
2 000	0.087
2 200	0.155
2 300	0.228
2 400	0.346
2 500	0.503
2 600	0.767

通过将热反应速率基于 Arrhenius 方程对数据进行拟合, 计算出化学动力学中极重要的两个参数活化能 E_a 和指前因子 A 。

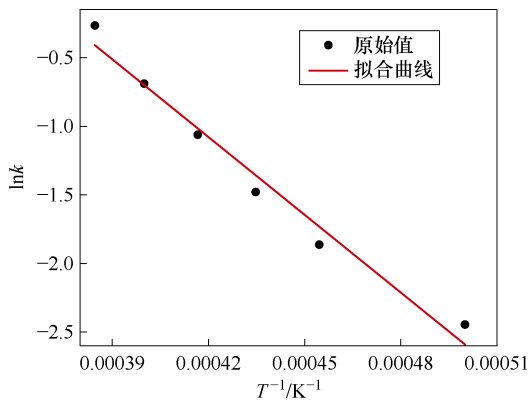
$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (7)$$

通过式 (6) 对每个温度的 k 进行拟合, 取每个温度下的 k 来通过 Arrhenius 方程拟合活化能。活化能拟合图像如图 22 所示。由图 22a 可以看出, 2 100 K 时由于拟合时此数据点与其他点存在明显随机性, 拟合得出的指前因子 $A=3\ 060.34 \times 10^{12} \text{ S}^{-1}$, 活化能 $E_a=180.045 \text{ kJ/mol}$, 因此将此点删除, 删除后拟合结果如图 22b 所示, 此时拟合得出的指前因子 $A=6\ 219.05 \times 10^{12} \text{ S}^{-1}$, 活化能 $E_a=195.015 \text{ kJ/mol}$, $R=8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。基于分子动力学模拟的活化能与实验测得的平均活化能近似相等, 证实了 PA66

确实适用于一级反应动力学且模拟的数据对 PA66 的热分解在微观尺度下的反应路径和气体种类等都具备准确性和可靠性。模拟与实验测得活化能在数值上仍有一些偏差。究其原因,除了拟合方法上的误差及实验环境等的偏差,最重要的一点是模拟的温度远大于实验值而引起的误差。



(a) 包含所有温度点的拟合图形



(b) 去除后异常点后的图像

图 22 活化能拟合图像

Fig.22 Activation energy fitting image

3.4 几类常用产气材料性能对比

为了进一步验证上述 MD 计算方法的有效性,对目前工程上常用的尼龙系列材料 PA6、PA66 和 PA46 等进行了理论计算分析和燃弧实验分析。理论计算分析中,建模与计算的方法与上述 PA66 保持一致,升温速率为 1 000 K/ps,最终温度为 2 600 K。燃弧实验分析中,采用与文献[4]相同的实验模型和条件对开断过程中的瞬态气压变化进行测量。

图 23 为 PA6、PA46 和 PA66 的主要热解气体 (H_2 、 H_2O 、 CO) 总数分布。可以看出,PA6 的主要气体分子数量增长最快,最终达到约 810 个;PA46 次之,最终达到约 735 个;PA66 的主要气体分子数量增长最慢,最终达到约 705 个。

图 24 为三种材料的瞬态气压变化。可以看出,

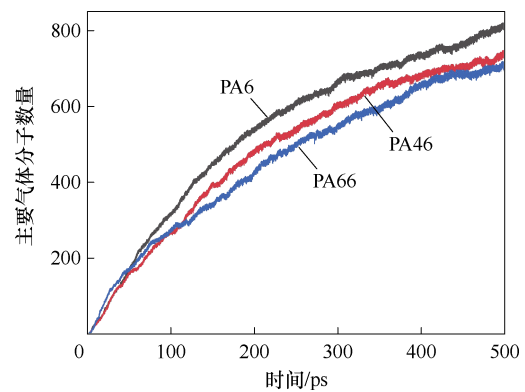


图 23 三种常见产气材料的主要气体分布

Fig.23 The main gas distribution of three common gas producing materials

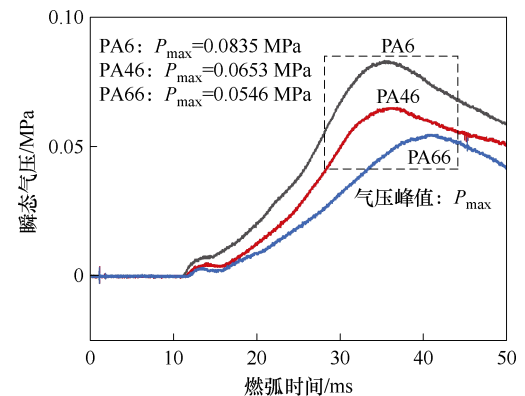


图 24 三种常见产气材料的瞬态气压对比

Fig.24 Comparison of transient air pressure of three common gassing materials

PA6 的瞬态气压在燃弧初期迅速上升,达到峰值后逐渐下降,其气压峰值最高为 0.083 5 MPa;PA46 的气压峰值为 0.065 3 MPa;PA66 的整体气压水平最低,气压峰值为 0.054 6 MPa。

理论计算与实验结果较为一致,PA6 在燃弧过程中产生的瞬态气压均最高,表明其热解反应更为剧烈,生成的气体分子数量也最多。PA46 的瞬态气压次之,其热解反应和气体生成速率也相对较高;而 PA66 的瞬态气压最低,热解反应较为缓和,生成的气体分子数量也最少。总体来看,不同尼龙材料在热解过程中的气体生成速率和数量与其燃弧过程中的气压特性密切相关,PA6 的反应最为剧烈,PA66 相对较缓。

总的来说,通过分子动力学模拟,能够详细地观察不同材料在热解过程中的气体生成速率和数量变化,这可与电弧开断实验相互印证和补充。此外,分子动力学模拟还能够揭示热解过程中各类气体分子的具体生成路径和反应机理,提供了宏观实验无

法获取的微观细节。这些信息对于理解材料在高温和电弧条件下的行为具有重要意义，并有助于产气材料的性能评价。

4 结论

本文基于 ReaxFF 对典型产气材料 PA66 的微观热解机理和宏观热解动力学进行了分析，主要结论如下：

1) PA66 的初始热解位置发生在与酰胺基团相邻的 C—C 上；热解产物中主要的气体分子为 H_2 、 H_2O 和 CO 。

2) 体系温度会加剧 PA66 分子链的解体和分子气体的生成；体系升温速率越慢，越有助于热量在反应体系中均匀分布，从而生成更多的产物。

3) 所提方法可对热解后的碳沉积数量进行分析，PA66 热解过程中轻质焦油占主导地位，重质焦油次之，焦炭最少。轻质焦油冷却后会直接影响弧后介质恢复强度和电弧重燃，如何有效地避免弧后碳沉积问题还需深入研究。

4) 通过 FWO 法进行了活化能的计算，得到的值在 186.4~216.60 kJ/mol 之间，平均值为 194.85 kJ/mol。MD 模拟不同温度下的活化能为 195.015 kJ/mol。二者数值相近，表明了所提方法的工程实用性。

5) 通过所提方法获取的 PA66 热解气体种类，与通过热裂解-气谱/质谱实验获取的热解气体种类基本一致。此外，所提方法还能够获取 H_2 和 H_2O 等小分子气体的信息，这是对现有实验方法的一大补充。

参考文献

- [1] 张玉莹, 曾博, 周吟雨, 等. 碳减排驱动下的数据中心与配电网交互式集成规划研究[J]. 电工技术学报, 2023, 38(23): 6433-6450.
Zhang Yuying, Zeng Bo, Zhou Yinyu, et al. Research on interactive integration planning of data centers and distribution network driven by carbon emission reduction[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(23): 6433-6450.
- [2] 张照资, 高偲智, 汪倩, 等. 自触型低压混合式直流断路器系统设计与开断特性研究[J]. 中国电机工程学报, 2024, 44(11): 4544-4556.
Zhang Zhaozi, Gao Caizhi, Wang Qian, et al. System design and breaking characteristics research of self-triggered low voltage hybrid DC circuit breaker[J]. Proceedings of the CSEE, 2024, 44(11): 4544-4556.
- [3] 束洪春, 邵宗学, 旷宇. 基于改进型限流混合式直流断路器的开断时序优化研究[J]. 电工技术学报, 2023, 38(22): 6176-6187.
Shu Hongchun, Shao Zongxue, Kuang Yu. Research of opening timing optimization based on improved current-limiting hybrid DC circuit breaker[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2023, 38(22): 6176-6187.
- [4] Yin Jianning, Wang Qian, Li Xingwen, et al. Experimental evaluation of outgassing characteristics of polymers on air arc behavior[C]//2020 IEEE 66th Holm Conference on Electrical Contacts and Intensive Course (HLM), San Antonio, TX, USA, 2020: 15-19.
- [5] Huo Jindong, Selezneva S, Jacobs L, et al. Study of wall ablation on low-voltage arc interruption: the effect of stefan flow[J]. Journal of Applied Physics, 2019, 125(21): 213302.
- [6] 谢从珍, 李彦丞, 杜岩, 等. 基于磁流体动力学的 35 kV 自脱离防雷装置灭弧仿真[J]. 电力工程技术, 2023, 42(1): 61-69.
Xie Congzhen, Li Yancheng, Du Yan, et al. Simulation research on arc extinguishing characteristics of 35 kV self-detaching lightning protection device based on magnetohydrodynamics[J]. Electric Power Engineering Technology, 2023, 42(1): 61-69.
- [7] 王巨丰, 韩力, 卢辛, 等. 基于气吹灭弧模型研究工频电弧发展及抑制机理[J]. 电测与仪表, 2021, 58(8): 104-109.
Wang Jufeng, Han Li, Lu Xin, et al. Study on the development of power frequency arc and suppression mechanism based on gas-blown arc-extinguishing model[J]. Electrical Measurement & Instrumentation, 2021, 58(8): 104-109.
- [8] Esmaeili N, Kandola B K, Ebdon J R, et al. Comparison of the effects of antimony trioxide and zinc, calcium and copper stannates on the thermal degradation of polyamide-6, 6[J]. Polymer Degradation and Stability, 2023, 214: 110402.
- [9] 刘贺晨, 胡如法, 刘云鹏, 等. 220 kV 退役复合绝缘子芯棒整体回收再利用可行性研究[J]. 电工技术学报, 2024, 39(11): 3433-3443.
Liu Hechen, Hu Rufa, Liu Yunpeng, et al. Feasibility of the overall recycling of 220 kV retired composite

- insulator core rods[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(11): 3433-3443.
- [10] Piazza V, da Silva R B Jr, Frassoldati A, et al. Detailed speciation of biomass pyrolysis products with a novel TGA-based methodology: the case-study of cellulose[J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2024, 178: 106413.
- [11] Chen Haochen, Li Meijun, Liu Xiaoqiang, et al. The pyrolysis of 4, 4, 8, 10-tetramethyl decalin and the influence of molecular structures on oil thermal cracking: a ReaxFF molecular dynamics simulation and DFT study[J]. Fuel, 2024, 362: 130857.
- [12] 赵曼卿, 张博, 李健飞, 等. 基于分子动力学仿真的混合油中水分子扩散行为及其介电常数研究[J]. 电工技术学报, 2024, 39(3): 798-809, 900.
- Zhao Manqing, Zhang Bo, Li Jianfei, et al. Influence of natural ester and mineral oil blending on the diffusion behavior of water molecules and the dielectric properties[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(3): 798-809, 900.
- [13] Bae D, Kim Y, Ko E H, et al. Methane pyrolysis and carbon formation mechanisms in molten manganese chloride mixtures[J]. Applied Energy, 2023, 336: 120810.
- [14] 张文琦, 范晓舟, 李宇轩, 等. 基于分子动力学的芳纶/功能化碳纳米管复合材料体系热力学性能模拟[J]. 电工技术学报, 2024, 39(5): 1510-1523.
- Zhang Wenqi, Fan Xiaozhou, Li Yuxuan, et al. Simulation of thermodynamic properties of aramid/functionalized carbon nanotubes composites based on molecular dynamics[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2024, 39(5): 1510-1523.
- [15] Liu Yue, Hu Jiayi, Hou Hua, et al. ReaxFF reactive force field development and application for molecular dynamics simulations of heptafluoroisobutyronitrile thermal decomposition[J]. Chemical Physics Letters, 2020, 751: 137554.
- [16] van Duin A C T, Dasgupta S, Lorant F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41): 9396-9409.
- [17] Sun Zhen, Li Kejiang, Bu Yushan, et al. Co-pyrolysis behavior and synergistic mechanism of sub-bituminous coal and polypropylene: a ReaxFF molecular dynamics simulation[J]. Journal of the Energy Institute, 2024, 113: 101505.
- [18] 刘宗杰, 王威, 付珂, 等. 基于 ReaxFF 的聚异丁烯高温裂解机理及影响因素研究[J]. 高压电器, 2024, 60(3): 170-178.
- Liu Zongjie, Wang Wei, Fu Ke, et al. Study on pyrolysis mechanism and influence factor of polyisobutylene based on ReaxFF[J]. High Voltage Apparatus, 2024, 60(3): 170-178.
- [19] Sun Haoshan, Zhang Xiaohui, Liu Hongxi, et al. Pyrolysis and combustion reaction mechanisms of methyl palmitate with ReaxFF-MD method[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2024, 1231: 114446.
- [20] Kowalik M, Ashraf C, Damirchi B, et al. Atomistic scale analysis of the carbonization process for C/H/O/N-based polymers with the ReaxFF reactive force field[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2019, 123(25): 5357-5367.
- [21] Arash B, Thijsse B J, Pecenko A, et al. Effect of water content on the thermal degradation of amorphous polyamide 6, 6: a collective variable-driven hyperdynamics study[J]. Polymer Degradation and Stability, 2017, 146: 260-266.
- [22] Sørensen T H, Cruys-Bagger N, Windahl M S, et al. Temperature effects on kinetic parameters and substrate affinity of Cel7A cellobiohydrolases[J]. Journal of Biological Chemistry, 2015, 290(36): 22193-22202.
- [23] 辛喆, 赵彤, 韩智云, 等. GIL 中聚酯薄膜在电热作用下裂解机理的分子动力学模拟[J]. 电工技术学报, 2018, 33(22): 5196-5205.
- Xin Zhe, Zhao Tong, Han Zhiyun, et al. Molecular dynamics simulation of the pyrolysis mechanism of polyester films in gas insulation lines under electrothermal stresses[J]. Transactions of China Electrotechnical Society, 2018, 33(22): 5196-5205.
- [24] Liu Qiang, Liu Shixiang, Lü Yadong, et al. Atomic-scale insight into the pyrolysis of polycarbonate by ReaxFF-based reactive molecular dynamics simulation[J]. Fuel, 2021, 287: 119484.
- [25] Paran S M R, Vahabi H, Jouyandeh M, et al. Thermal decomposition kinetics of dynamically vulcanized polyamide 6-acrylonitrile butadiene rubber-halloysite

nanotube nanocomposites[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 136(20): e47483.

[26] 谢从珍, 曾磊磊, 甘永叶, 等. 基于热重红外联用的复合绝缘子芯棒热解特性研究[J]. 电工技术学报, 2018, 33(增刊 1): 227-233.

Xie Congzhen, Zeng Leilei, Gan Yongye, et al. Study on pyrolysis characteristics of fiber reinforced plastic rod of composite insulators based on TG-FTIR analysis[J]. Transactions of China Electrotechnical

Society, 2018, 33(S1): 227-233.

作者简介

汪倩女, 1981 年生, 教授, 硕士生导师, 研究方向为等离子体物理特性、电气设备设计及优化等。

E-mail: qian.wang@xaut.edu.cn (通信作者)

赵婉萌女, 1999 年生, 硕士研究生, 研究方向为基于分子动力学产气材料。

E-mail: 2220920070@stu.xaut.edu.cn

Analyzing the Pyrolysis Kinetics and Pyrolysis Gases of Gassing Materials Using ReaxFF

Wang Qian¹ Zhao Wanmeng¹ Cao Weidong² Shang Yi¹

(1. School of Sciences Xi'an University of Technology Xi'an 710048 China

2. State Key Laboratory of Electrical Insulation and Power Equipment Xi'an Jiaotong University Xi'an 710049 China)

Abstract In recent years, the rapid development of renewable energy has posed a significant challenge to the breaking capacity of DC circuit breakers in power systems. Gas-blowing arc extinguishing technology based on gassing materials can greatly enhance the breaking capacity of DC circuit breakers. However, the macroscopic and microscopic pyrolysis mechanisms of gassing materials are unclear.

Firstly, the micro-pyrolysis mechanism of typical gassing material polyamide 66 (PA66) at different pyrolysis temperatures and rates was analyzed based on the reactive force field (ReaxFF). The decomposition process of PA66 and the types and quantities of small molecule gases produced were discussed. It was found that the initial bond breaking of PA66 occurred in the C—C bond adjacent to the amide group. H₂ and H₂O were the main pyrolysis gases of PA66, and their production process was analyzed. The reaction rate of carbon-free small molecule gas at high temperatures accelerates, and the amount increases. The product amount with carbon atoms below four increases rapidly and decreases slightly after reaching a peak. The main reasons are the Diels-Alder reaction, C3/C4 reaction, and cyclization reaction in the unsaturated hydrocarbons in the product, which leads to the decrease of hydrocarbon molecules. The temperature increase aggravates the disintegration of the PA66 molecular chain and the formation of small molecular gas. The heating rate of the system affects the distribution of heat in the reaction system, thus affecting the formation of the product. The slower the heating rate of the system, the more conducive to the uniform distribution of heat in the reaction system. Additionally, the amount of carbon deposition during pyrolysis at 2 600 K was analyzed. Light tar was dominant, followed by heavy tar, with the least amount of coke.

Subsequently, pyrolysis experiments at four different heating rates were carried out. Based on the Flynn-Wall-Ozawa isoconversional model, the average activation energy of PA66 was 194.85 kJ/mol, which was very close to the activation energy of 195.015 kJ/mol obtained by molecular dynamics simulation. Additionally, the pyrolysis gas distribution of PA66 was analyzed by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry (Py-GC/MS) experiments, which verified the accuracy and reliability of the pyrolysis kinetics calculation method. PA66 is suitable for the first-order reaction kinetic model, and the simulation data have high accuracy and reliability for the thermal decomposition reaction path and gas type of PA66 at the microscale.

Finally, simulation calculations and arcing experiments of three gas-producing materials, PA6, PA46, and PA66, were carried out. The gas generation rate and quantity changes during pyrolysis were observed, and the

transient pressure changes during the arc-breaking experiment were analyzed. The order of transient pressure generated during the arcing process is PA6>PA46>PA66, consistent with the trend of the number of product gas molecules obtained by simulation calculation. The ReaxFF simulation results are confirmed and supplemented with the arc-breaking experiment, further verifying the reliability and accuracy of the research.

This paper offers a theoretical framework for understanding the macroscopic pyrolysis behavior and the microscopic pyrolysis mechanism of gassing materials. It contributes to a deep comprehension of material behavior under high-temperature and arc conditions, laying a methodological foundation for evaluating the performance of gassing materials in DC circuit breakers.

Keywords: PA66, thermal decomposition kinetics, activation energy, gassing materials, reactive force field (ReaxFF)

(编辑 崔文静)