

基于 FTIR 的高压电器用 T 型电缆插头热解行为研究

赫树开¹, 曾晓哲¹, 齐汝宾^{1,2}, 唐峰³, 吴倩倩¹, 侯新梅¹

(1. 河南省日立信股份有限公司, 河南 郑州 450001; 2. 郑州轻工业大学 电气工程学院, 河南 郑州 450002; 3. 深圳供电局有限公司, 广东 深圳 518000;)

摘要:针对高压电器用 T 型电缆插头因导体温度过高而受热发生烧损及火灾隐患的现状, 搭建 T 型电缆插头橡胶材料热解实验平台, 基于 FTIR 对 T 型电缆插头橡胶材料的热解行为进行了研究。结果表明: 在 80~260℃ 下, T 型电缆插头橡胶材料的热解特征组分分别为硅脂、CO₂ 及 H₂O。CO₂ 及 H₂O 的逸出温度为 80℃, 在 200℃ 时浓度最大, 硅脂的逸出温度为 200℃ 以上, 随着温度的增加而增大。非等温热重分析结果显示, T 型电缆插头橡胶材料在温度为 305℃ 时质量损失率为 2.50%。

关键词:傅里叶变换红外光谱; 光谱分析; 热解行为; 热重分析; T 型电缆插头

中图分类号: TM246 **文献标志码:** A **文章编号:** 1009-9239(2021)04-0091-04

DOI: 10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.04.015

Pyrolysis Behavior of T-type Cable Plugs for High Voltage Devices Based on FTIR

HE Shukai¹, ZENG Xiaozhe¹, QI Rubin^{1,3}, TANG Feng², WU Qianqian¹, HOU Xinmei¹

(1. Henan Relations Co., Ltd., Zhengzhou 450001, China; 2. Shenzhen Power Supply Co., Ltd., Shenzhen 518000, China; 3. College of Electrical Information Engineering, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: In view of the burning loss and fire risk of T-type cable plug used in high voltage devices when the conductor is overheating, we built an experimental platform for the pyrolysis of rubber material for T-type cable plug, and the pyrolysis behavior of T-type cable plug was studied based on FTIR method. The results show that in the temperature range of 80–260℃, the pyrolysis characteristic components of T-type cable plug are silicone grease, CO₂, and H₂O. The escape temperature of CO₂ and H₂O is 80℃, and their concentration reaches the maximum value at 200℃, while the escape temperature of silicone grease is above 200℃, and the escape temperature increases with the increase of temperature. The results of non-isothermal thermogravimetric analysis show that the weight loss rate at 305℃ is 2.50%.

Key words: FTIR; spectral analysis; pyrolysis behavior; TGA; type T cable plug

0 引言

T 型电缆插头不仅具有优异的电气性能, 而且具备抗撕裂、抗臭氧、抗氧化、抗腐蚀、机械强度高特性, 被广泛应用于环网柜进出线终端及箱式变电站装置^[1-2]。随着经济的发展, 对电力的需求日益

增大, 用电负荷的急剧增加也给 T 型电缆插头带来碳化、局部烧损甚至火灾的风险^[3-4]。研究 T 型电缆插头的热解行为对于高压电器设备的前期故障诊断、确保安稳运行及有效预防火灾事故的发生意义重大。

目前, 针对环网柜等用 T 型电缆插头的热解及接头温度的检测等研究国内外已有报道, 但并不多见。王志超^[5]采用热重分析方法研究环境气氛对典型电缆外套材料商用阻燃三元乙丙橡胶的热分解

收稿日期: 2020-07-01 修回日期: 2020-10-30

基金项目: 中国南方电网重大科技项目(090000KK52170140)

作者简介: 赫树开(1979-), 男(汉族), 河南郑州人, 高级工程师, 主要从事电力设备仪表及新型绝缘气体的研究。

行为的影响;金子靖等^[6]基于改进的热路模型,提出了一种环网柜角 T 型电缆接头温度的在线监测方法;C GAMLIN 等^[7]研究了单体含量对 T 型电缆插头橡胶材料热解温度、分解速率及活化能的影响。上述研究体现了接头处导体温度对于 T 型电缆绝缘插头绝缘性能及火灾隐患的预警作用,但绝缘橡胶材料本体热解温度较高,其耐热温度往往在 400℃ 左右,故依靠橡胶材料本体的热解产物分析来实现火灾隐患的预估判断相对比较滞后,在实际工业应用中缺乏指导意义。

本研究基于傅里叶变换红外光谱仪(FTIR)检测原理,搭建 T 型电缆插头橡胶材料热解系统,对环网柜等电气设备用 T 型电缆接头橡胶材料的热解行为进行研究,并对产物类型、逸出气体与温度对应关系进行分析,为通过 T 型电缆插头橡胶材料热解成分分析实现导体接头温度的评估及故障预判提供试验依据。

1 试验系统的建立

1.1 试验原材料和仪器设备

实验用 T 型电缆插头由深圳某核材公司提供,内、外及中间层的主要组分均为三元乙丙橡胶、硅橡胶、导电炭黑及阻燃剂。

Tracer-100 型红外光谱仪、Tornado™ 气体池,岛津公司;热分解加热容器(含热电偶、石墨密封垫、热电偶),自制;XMTL-318 型温控仪、继电器,上海威尔太仪表有限公司;高纯氮气(≥99.994%),北京氦谱北分气体有限公司;VFA-2-BV 系列气体流量计,德威尔公司。

1.2 试验原理及设计

试验原理如图 1 所示,由高纯氮气、热解装置组件及 IR 光谱仪组成,用于验证 T 型电缆插头橡胶材料工作状态下的热稳定性。

在动态的氮气(流速为 233 mL/min)介质中,将橡胶试样密封在热分解容器中,确保气路密封性良

好,加热电源处于关闭状态,通气一段时间后先进行背景扫描,直至在红外光谱仪测试栏“监控扫描”界面的谱线成一条直线,说明氮气置换完全。

在动态的氮气介质中,加热电源闭合,从低到高设定不同温度梯度,每个温度下稳定 15 min,在红外光谱仪测试栏观测到“监控扫描”界面有吸收峰出现对应的温度,即为该材料的初始分解温度。

在动态的氮气介质中,加热电源闭合,根据已测得的试样分解温度进行参比试验,以分解温度为最低限值,从低到高设定不同温度梯度,每个温度下稳定 15 min,根据“监控扫描”界面吸收谱线的变化,待吸光强度稳定后分别进行不同温度下的样品扫描。

2 结果与讨论

2.1 热解特性

T 型电缆插头橡胶材料作为高分子材料,在高温条件下有可能会发生化学键断裂以及添加剂的逸出,产生烃类等物质。试验采用 T 型电缆插头底端切割的片状橡胶样品进行热解,选择在 60~260℃ 等 8 个温度梯度下采集分解产物。试验前确保系统高纯氮气置换完全,分解容器内气体出口管路足够长,高纯氮载气以 233 mL/min 流速输送至怀特气体池,确保气室基本保持常温及恒定压力,消除温度。压力对气体谱线吸收情况的影响,实验结果如图 2 所示。从图 2 可以看出,80℃ 以上在 667 cm^{-1} 及 2 350 cm^{-1} 处有明显的吸收峰,初步判断为 CO_2 气体,而在 1 540 cm^{-1} 及 3 750 cm^{-1} 附近有密集的吸收峰出现,初步判断为 H_2O 分子。

为了进一步对 T 型电缆插头橡胶材料进行定性论证分析,通过 HITRAN2016 光谱数据库,分别提取了 CO_2 及 H_2O 分子在 500~4 200 cm^{-1} 波段不同位置线强数据,结果如图 3 所示。在一定温度条件下,气体分子在一定波长位置的线强不随气体浓度而变化,线强位置和气体分子吸收峰中心一致,可通过线强来进一步对热解产物 CO_2 及 H_2O 进行论证。从图 3 可以看出, CO_2 分子及 H_2O 分子在 500~4 200 cm^{-1} 波段的吸收线强位置与图 2 实验得到分解产物吸收峰位置一致。因此,80℃ 以上的初步分解产物分别为 CO_2 及 H_2O 分子。

从图 2(b)可知,加热至 200℃ 以上时,在 806、1 075、1 263、2 855、2 926、2 967 cm^{-1} 等位置有明显的吸收峰,通过再解析的光谱谱线检索,如图 4 所示,吸收峰位置与硅脂完全重叠,其中 806 cm^{-1} 处、

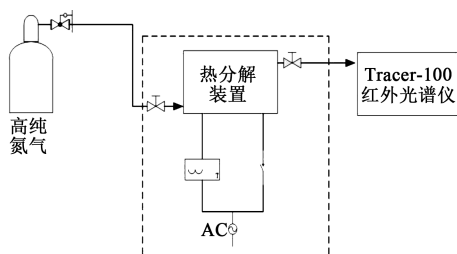
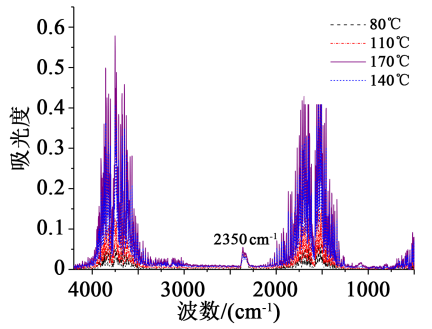
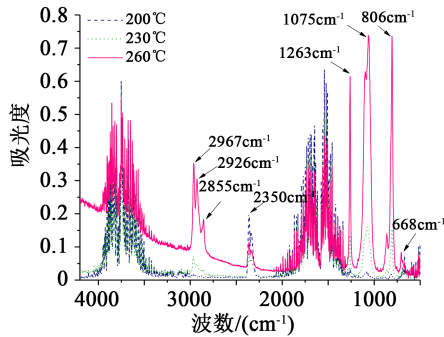


图 1 试验方法原理图

Fig.1 Schematic diagram of experimental method



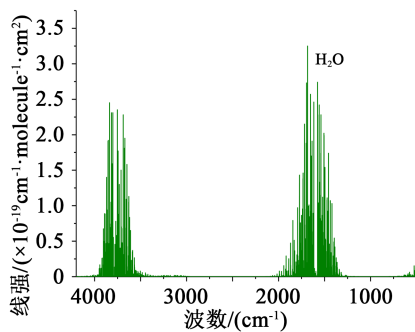
(a)80~170℃时 IR 吸收谱线



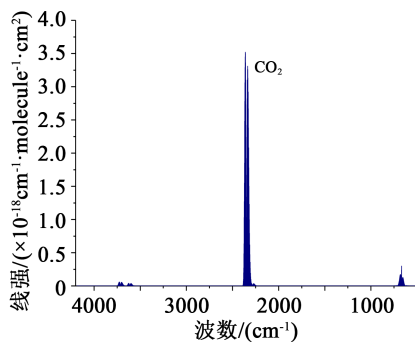
(b)200~260℃时 IR 吸收谱线

图2 T型电缆插头样品在80~260℃时IR吸收谱线

Fig.2 IR absorption spectra of T-type cable plug samples at 80~260℃



(a)H₂O分子线强

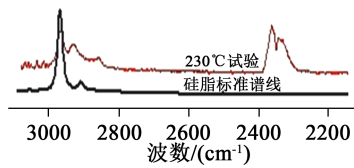


(b)CO₂分子线强

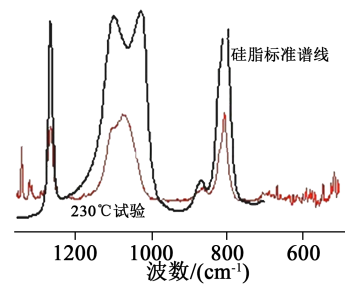
图3 H₂O及CO₂分子在500~4200 cm⁻¹波段的吸收线强

Fig.3 The absorption line strength of H₂O and CO₂ molecules in band of 500~4200 cm⁻¹

1 263 cm⁻¹处为 Si-CH₃的吸收峰,1 075 cm⁻¹处为 Si-O-Si的吸收峰,2 855、2 926、2 967 cm⁻¹为甲基及亚甲基的弯曲振动吸收峰,与文献报道润滑硅脂的红外吸收峰相吻合^[8],判断该吸收谱线为硅脂存在所致,吸收峰出现的温度为200~230℃。随着温度的升高,在高波数(短波长)位置出现谱线基线正漂



(a)2 200~3 000 cm⁻¹波数段



(b)600~1 300 cm⁻¹波数段

图4 230℃时分解产物吸收峰谱线检索

Fig.4 The absorption peak spectral lines of decomposed products at 230℃

移,这是由于高温条件下热解产生的大分子团簇^[9]随着高纯氮气进入气室后导致光的散射所致。

2.2 特征气体分析

基于 FTIR 技术实现对 T 型电缆插头热解行为的研究,检测系统的理论基础是朗伯-比尔定律,如式(1)所示。

$$I(\nu)=I_0(\nu)\exp[-\sigma(\nu)CL]=I_0(\nu)\exp[-A(\nu)] \quad (1)$$

式(1)中: $I(\nu)$ 和 $I_0(\nu)$ 分别为透射光强与入射光强; $\sigma(\nu)$ 为频率 ν 处的吸收截面; C 为待测气体的浓度; L 为有效测量光程长度; $A(\nu)$ 为吸光强度。

由式(1)可知气体的浓度与吸光度成线性关系,因此分解组分吸光度的大小可以反映其浓度值。图5为氮气气氛下80~260℃内橡胶材料热解产物吸光度随温度的变化。由图5可知,在80~260℃的热解温度范围内,氮气氛围下,T型电缆插头材料的热解产物分别为CO₂、H₂O及硅脂,在80℃

以下,3种分解产物的吸光度几乎为零,随着温度的升高,CO₂和H₂O的逸出量逐渐增大,在200℃时达到最大,之后随着温度的升高而降低,两种物质随温度的变化趋势基本一致。在200℃以下,几乎没有硅脂逸出,200℃之后硅脂含量急剧增大,在260℃时硅脂逸出量达到最大,这与硅脂的热稳定性基本吻合^[8]。

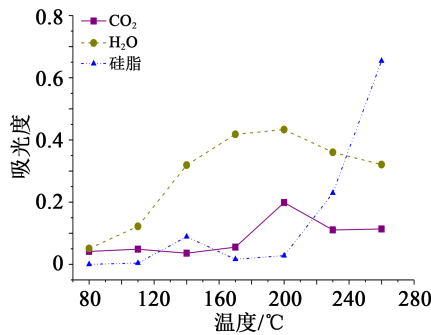


图5 氮气气氛下80~260℃内橡胶材料热解产物吸光度随温度的变化情况

Fig.5 The change of pyrolysis products absorbance of rubber materials with temperature in the range of 80~260℃ under nitrogen atmosphere

2.3 热重分析

为了验证在室温至300℃时T型电缆插头橡胶材料的质量损失情况,称取10 mg橡胶样品进行研磨备样,采用Diamond TG/DTA综合热分析仪,在氮气氛围下进行测试,气体流速为100 mL/min,升温速率为4℃/min,温度范围为29~305℃。所得热重曲线如图6所示。由图6由热重分析(TGA)曲线可知,当温度升至305℃时,质量损失率为2.50%,表明上述温度附近确有热解产物逸出,但该温度下T型电缆插头本体并未发生分解,质量损失较小。由微商热重分析(DTG)曲线可知,在89℃及238℃附近峰值并不明显,主要由于CO₂及硅脂是小分子化合物,占测试样品比重较小,也与TGA曲线基本吻合。

3 结论

论证了高压电气设备用T型电缆插头橡胶材料初始热解产物的类型,即CO₂、H₂O和硅脂;CO₂与

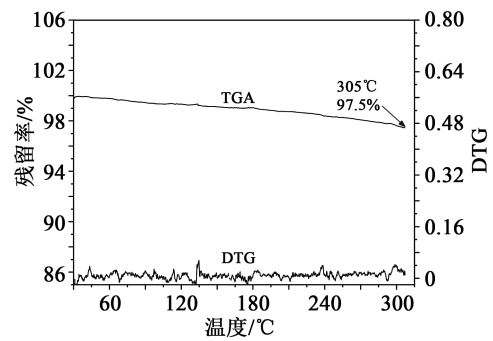


图6 T型电缆插头样品在29~305℃下热重曲线

Fig.6 The thermogravimetric curve of T-type cable plug sample at 29~305℃

H₂O分子的初始分解温度约为80℃,200℃时达到浓度高峰,两者的逸出量随温度的变化趋势相似;硅脂的分解温度为200~230℃,其浓度随着温度升高而增大;热重分析结果显示305℃时,橡胶材料的质量损失率为2.50%。

该试验可为基于气体化学分析实现高压电器用T型电缆插头及电缆线路的故障预判及安稳运行提供依据。

参考文献:

- [1] 柯德刚,宋健瑛,杜成龙,等. 电力电缆连接器市场前景与硅橡胶用量分析[J]. 有机硅材料,2017,31(增刊):127-131.
- [2] 刘标,党智敏,张冬丽,等. 绝缘电缆用LDPE/EPDM复合材料力学性能及电性能研究[J]. 绝缘材料,2019,52(9):36-41.
- [3] 杨斌. 不同温度下高压交联聚乙烯电缆绝缘老化程度检测方法[J]. 环境技术,2020,38(2):204-209.
- [4] 许松枝,汪泓,谭阳红,等. 高压开关柜温度远程在线监测系统的设计[J]. 传感器与微系统,2015,34(12):104-107.
- [5] 王志超. 环境气氛对典型电缆外套材料热分解行为的影响[J]. 消防科学与技术,2019,38(6):780-788.
- [6] 金子靖,周年荣,段泉圣,等. 基于热路法的环网柜T型电缆接头导体温度检测研究[J]. 传感器与微系统,2017,36(11):131-138.
- [7] GAMLIN C, DUTTA N K, CHOUDHURY N R, et al. Influence of ethylene-propylene ratio on the thermal degradation behaviour of EPDM elastomers[J]. Thermochemica Acta,2001,367-368:185-193.
- [8] 李焕新,覃社飞. 润滑脂物性及其对HIPS力学性能影响的分析[J]. 广东化工,2015,42(3):141-146.
- [9] 类成新,冯东太,吴振森. 分形结构对随机取向烟尘团簇粒子光散射特性的影响[J]. 原子与分子物理学报,2012,29(1):141-146.