

退役硅橡胶复合绝缘子热降解行为的研究

曹宏伟¹ 王迪² 郭洛伽³ 孙雪纯² 孙堂强² 杜琳娟³ 王锋涛¹ 杜振霞^{2*}

(1. 国网河南省电力公司电力科学研究院, 郑州 450052; 2. 北京化工大学理学院, 北京 100029;

3. 河南恩湃高科集团有限公司, 郑州 450052)

摘要: 采用在线热裂解-气质联用(Py-GC-MS)技术对废旧硅橡胶复合绝缘子在不同温度下(300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C)的热降解行为进行了研究,并通过质谱中裂解产物的碎片离子信息对其裂解机理进行探究。结果表明:硅橡胶裂解产物为一系列二甲基硅氧烷环体及少量的链状硅氧烷,主要环体为六甲基环三硅氧烷(D₃)、八甲基环四硅氧烷(D₄)及环五硅氧烷直至环九硅氧烷;较高的裂解温度下,大环基本裂解完全,仅剩小环裂解产物。因此用热裂解处理废旧硅橡胶时,温度需要达到500 °C及以上才会有较好的效果。

关键词: 退役硅橡胶复合绝缘子; 热降解; 在线热裂解-气质联用(Py-GC-MS); 二甲基硅氧烷环体

中图分类号: O657; TQ333.93 **DOI:** 10.13543/j.bhxbzr.2018.02.006

引言

硅橡胶兼具无机材料和有机材料的优良性质,这得益于其特殊的结构特点^[1]。相比于天然橡胶,硅橡胶具有耐高温、耐低温、电绝缘、疏水自清洁性、表面张力低、耐磨损、可燃性低以及环境友好等特点,使得其广泛应用在机械加工、医疗卫生等各个领域^[2]。尤其是在应用电力行业,硅橡胶解决了我国污秽地区输电线路外绝缘污闪问题,不仅有效遏制了大面积污闪事故的发生,也大大减轻了电网工作的维护成本^[3]。

硅橡胶复合绝缘子自1995年起在我国广泛应用,原定使用寿命为20年,但由于制作工艺、恶劣环境以及不可控因素的制约,绝缘子寿命大大缩短,复合绝缘子大量退役成为我国近几年必然面临的问题^[4]。绝缘子的大量退役不仅占据大量空间,还会造成资源荒废和环境污染,因此退役硅橡胶复合绝缘子的合理使用不仅可以实现对资源的重新整合,还具有极大的经济价值。目前国内关于硅橡胶复合绝缘子再次利用的研究鲜有报道,国际上对于硅橡胶的回收方法主要有化学裂解法和物理粉碎法等^[5-7]。其中化学裂解法主要是通过对硅橡胶进行加热处理或加入酸、碱催化剂对硅橡胶进行降解;物

理粉碎法是将硅橡胶复合绝缘子经过物理粉碎后再作为聚合物的填料使用。

在线热裂解分析技术(online pyrolysis analysis technology)在分子材料结构表征^[8-10]、热裂解机理探究^[11]及材料回收方式的探索^[12]等方面已发挥出极大的作用。蒋可志等^[13]利用在线热裂解分析技术对缩合型和加成型硅橡胶进行分析和比较,建立了区分二者的检测方法。朱小飞等^[14]用固体核磁共振和在线热裂解气质联用等技术对固体火箭发动机(SRM)内绝热层成型用硅橡胶气囊材料的力学性能和微观结构进行了研究。曹翠玲等^[15]采用热重分析-傅里叶变换红外光谱联用和裂解-气相色谱/质谱联用对两个医用硅橡胶试样的热分解过程进行分析。

硅橡胶热裂解条件的优化如果通过试验验证,则需要设计和进行大量的试验,此过程不仅耗费大量的人力和物力,还需要其他辅助手段对其进行表征分析,而在线热裂解技术可以同时硅橡胶热裂解条件进行优化和分析,简单快速。因此本文运用该技术分析了不同温度下废旧硅橡胶的热裂解产物,通过对色谱峰的谱图匹配,总结出不同温度下的裂解产物,并依据其结构特点推测出可能的热裂解机理,为废旧硅橡胶的回收利用提供了一种解决思路。

1 实验部分

1.1 实验仪器与原料

CDS5200热裂解器,美国CDS公司;气质联用

收稿日期: 2017-06-28

基金项目: 国网公司科技项目(52170215000F/521702160003)

第一作者: 男,1980年生,博士

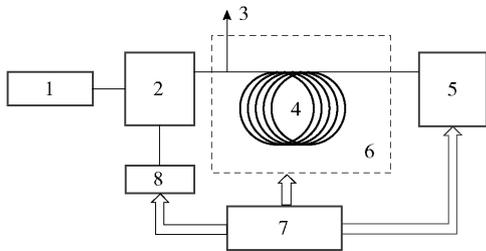
* 通讯联系人

E-mail: duzx@mail.buct.edu.cn

仪 Agilent7890-5975, 配有 NIST08 谱库, 美国热电公司; 退役硅橡胶复合绝缘子来自河南电力科学研究院。

1.2 样品的 Py-GC-MS 在线分析

裂解腔体 280 °C 保持 5 min, 铂丝以 20 °C/ms 的速度由 300 °C 升温至 550 °C 并保持 15 s; 传输线温度和十通阀温度 300 °C; 气化室温度 280 °C; 分流比为 80:1, DB-17 ms 色谱柱 (30 m × 0.25 mm, 0.25 μm)。载气恒流流速 (高纯 He 气) 1.0 mL/min, 柱始温 40 °C 保持 2 min, 以 10 °C/min 程序升温至 150 °C, 接着以 5 °C/min 升温至 280 °C 保持 3 min, 接口温度 280 °C。电子轰击离子源 (electron impact ion source, EI) 电压 70 eV, 源温 230 °C, 扫描频率 50 Hz, 质量范围 33 ~ 650 Da。裂解气质联用仪结构如图 1 所示。



1—载气控制系统; 2—裂解器; 3—分流出口; 4—色谱柱; 5—检测器; 6—柱温箱; 7—计算机; 8—裂解控制系统。

图 1 裂解气质联用仪结构示意图

Fig. 1 Schematic structure of the pyrolysis gas chromatograph

2 结果与讨论

2.1 不同温度下废旧硅橡胶的在线 Py-GC-MS 分析结果

硅橡胶在 300 °C、400 °C、500 °C 和 600 °C 下热裂

解产物的总离子流图如图 2 所示。二甲基硅氧烷环体 ($D_3 \sim D_9$) 及链状硅氧烷为硅橡胶的主要裂解产物。由于裂解产物结构都比较相似, 导致色谱保留时间也比较靠近, 具体的产物比例以及保留时间如表 1 所示。最小环 D_3 占总产物摩尔分数在裂解温度由 300 °C 上升至 600 °C 过程中由 1.717% 上升至 78.839%, 而 D_9 占比却从 4.667% 降低至 0.493%, 链硅氧烷占比从 6.322% 降低至 1.109%。说明随裂解温度升高, 大环裂解逐渐完全, 链状硅氧烷热重排几率增加, 小环收率增加。其中, 当裂解温度升高至 500 °C 时, 裂解产物中小环 D_3 已经成为主要产物。小环裂解产物更易重新利用且应用范围更广, 因此用热裂解方法处理废旧硅橡胶时, 温度需要 500 °C 及以上才会有较好的效果。

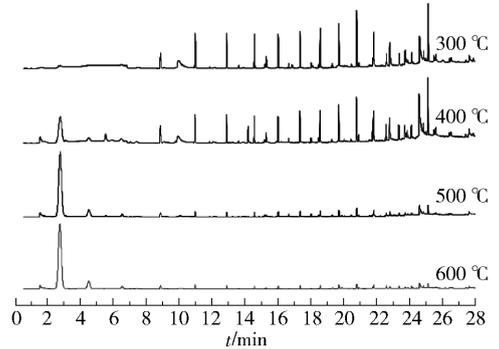


图 2 300 °C、400 °C、500 °C 和 600 °C 下硅橡胶的裂解产物气质总离子流图

Fig. 2 Total ion chromatography of the cracking products of silicone rubber at 300 °C, 400 °C, 500 °C and 600 °C

有机硅氧烷的分子在温度较高时容易掉落甲基出现 $[M-15]^+$ 特征峰^[12]。但除根据 $[M-15]^+$ 峰区分不同环外, $D_3 \sim D_7$ 质谱图中碎片较少且较特征, 例如 D_3 的特征离子为 m/z 133、191, D_4 的特征离

表 1 不同裂解温度下解聚产物的保留时间及所占比例

Table 1 The retention time and proportion of cracking products at different cracking temperatures

裂解产物名称	分子式	保留时间/min	摩尔分数/%			
			300 °C	400 °C	500 °C	600 °C
六甲基环三硅氧烷	$C_6H_{18}Si_3O_3$	2.8	1.717	18.987	72.472	78.839
八甲基环四硅氧烷	$C_8H_{24}Si_4O_4$	4.5	—	1.970	6.657	7.455
十甲基环五硅氧烷	$C_{10}H_{30}Si_5O_5$	6.5	—	—	1.519	1.807
十二甲基环六硅氧烷	$C_{12}H_{36}Si_6O_6$	8.9	3.949	3.190	0.908	1.282
十四甲基环七硅氧烷	$C_{14}H_{42}Si_7O_7$	11.0	6.202	3.534	1.143	0.861
十六甲基环八硅氧烷	$C_{16}H_{48}Si_8O_8$	12.9	5.267	2.885	0.940	0.582
十八甲基环九硅氧烷	$C_{18}H_{54}Si_9O_9$	14.6	4.667	2.608	1.764	0.493
链硅氧烷	—	—	6.322	5.720	2.115	1.109

子为 m/z 249、265(图 3(a)、(b)), D_5 的特征离子为 m/z 267、201, D_6 的特征离子为 m/z 341, D_7 的特征离子为 m/z 415、327、281。 D_8 、 D_9 质谱图中裂解碎片如 m/z 73、147、221、281、355 均比较明显,但 D_8 与 D_9 相比, D_8 质谱图中 m/z 355 碎片比例更高, D_9 中 m/z 429 更高(图 3(c)、(d)),可能是 D_8 更易分解成 D_5 , D_9 更易分解为 D_6 。探索其分解规律可发现,环分解产物均有 D_3 ,说明 $D_5 \sim D_9$ 高温下不稳定易分解,而 D_3 较稳定,因此分解成 D_3 等小环,这与产物比例变化趋势一致。链状硅氧烷与环状相比,由于主要发生主链的断裂,因此产生的碎片离子丰度随着分子量的增加而减少。例如十四甲基六硅氧烷(图 3(e))中 m/z 73、147、221、281、355、429 的含量都较高,其可能的裂解机理见下文。

2.2 热裂解机理

2.2.1 硅氧烷的热裂解机理

在裂解腔体中,聚硅氧烷首先断裂成更小分子的链状硅氧烷。但随着裂解温度的升高,所裂解的链状硅氧烷发生热重排降解,形成更加稳定的小环二甲硅氧烷。链状硅氧烷分解为 D_3 和 D_4 可能的裂解机理如图 4。同理,其他环体也可由链状硅氧烷发生热重排得出。

2.2.2 环状二甲基硅氧烷主要碎片离子的裂解机理

与 C—O—C 相比, Si—O—Si 键能更高,因此硅橡胶的裂解温度一般较高。能够产生碎片是由于其分子链的原子含有孤电子对,而其他原子含有空轨道,在高温下,邻近的两个原子互相配位,促使键断裂形成环状化合物。其中 D_4 和 D_3 的主要碎片离子

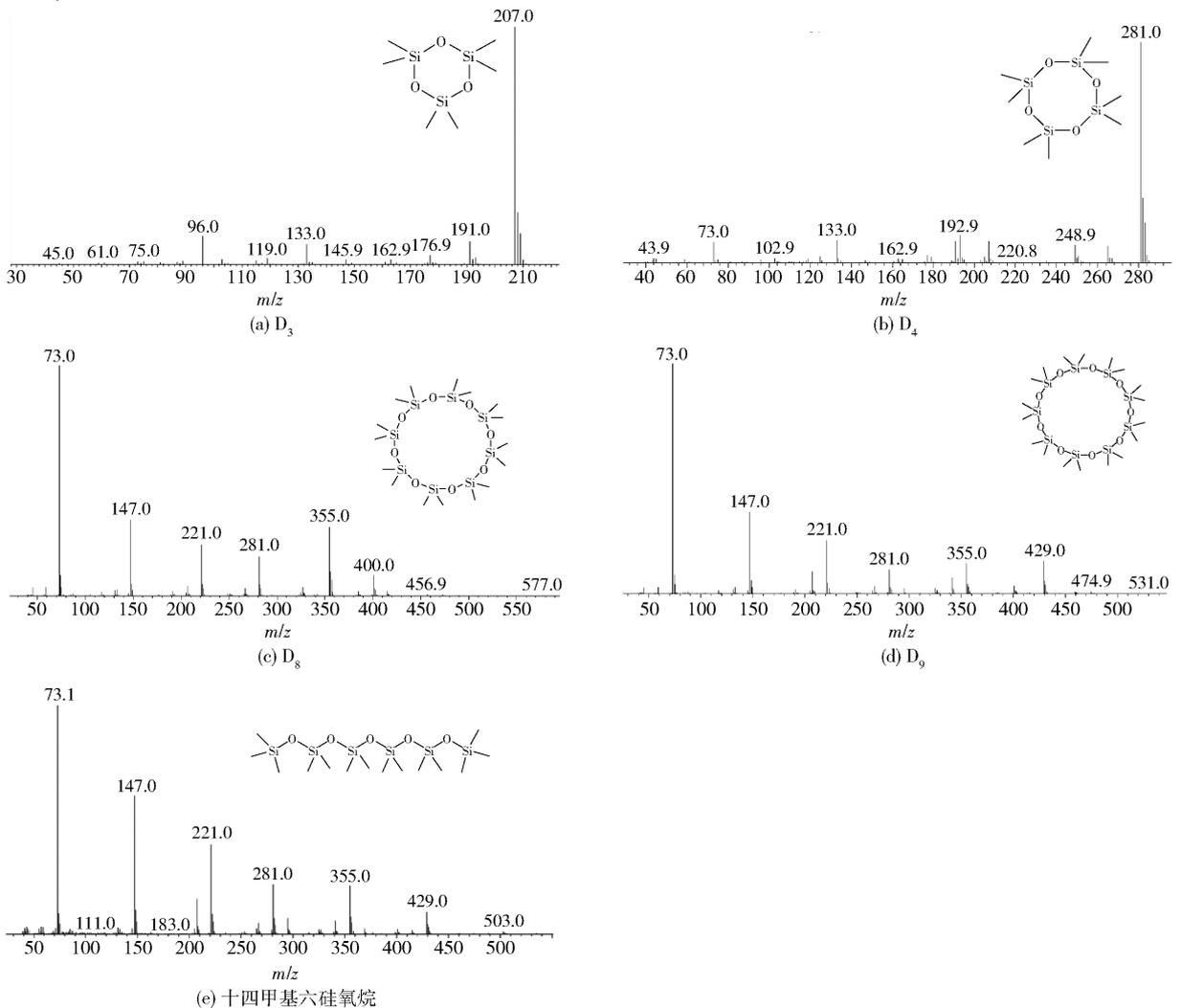


图 3 D_3 、 D_4 、 D_8 、 D_9 和十四甲基六硅氧烷质谱图

Fig. 3 Mass spectra of hexamethylcyclotrisiloxane, octamethylcyclotrisiloxane, hexadecamethylcyclotrisiloxane, octadecamethylcyclotrisiloxane, and tetradecamethylhexasiloxane

可能的裂解机理如图 5 所示^[12]。

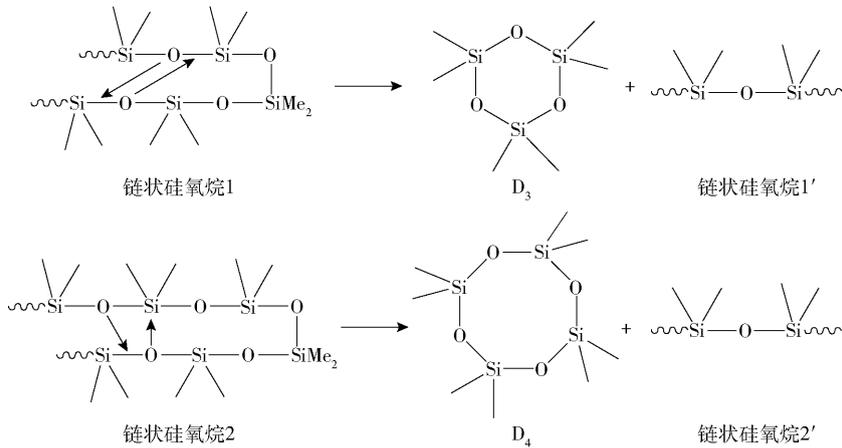


图 4 硅橡胶可能的裂解机理

Fig. 4 The probable pyrolysis mechanism of silicone rubber

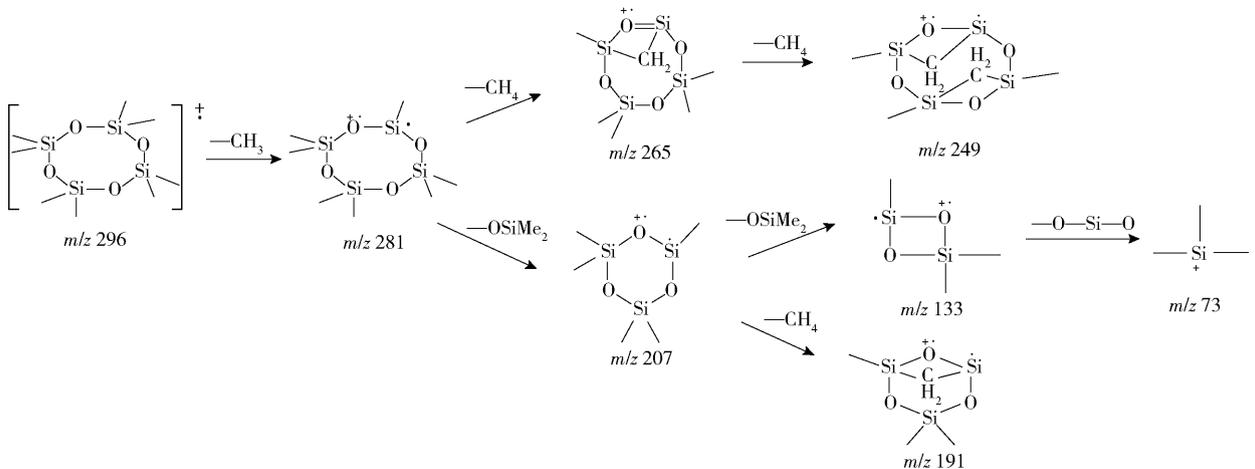


图 5 EI 源中 D_4 及 D_3 的主要碎片离子可能的裂解机理

Fig. 5 The main pyrolysis mechanisms of D_4 and D_3

3 结论

利用在线 Py-GC-MS 技术对废旧硅橡胶在不同温度下裂解产物的分析结果表明,有机硅橡胶的主要裂解产物为一系列二甲基硅氧烷环体及少量的链状硅氧烷。在较高的裂解温度下,大环比例减少,小环比例迅速增加,并且剩余残渣较少,证明硅橡胶裂解较完全,因此可将 500 °C 定为硅橡胶热裂解的最佳温度。

参考文献:

[1] 崔江流, 宿志一, 易辉. 我国硅橡胶合成绝缘子的应用与展望[J]. 中国电力, 1999, 32(1): 38-41.
Cui J L, Su Z Y, Yi H. The application and its prospect of silicon rubber composite insulators in China[J]. Electric Power, 1999, 32(1): 38-41. (in Chinese)

[2] 王香爱, 张洪利. 硅橡胶的研究进展[J]. 中国胶粘剂, 2012, 21(9): 44-48.
Wang X A, Zhang H L. Research progress of silicone rubber[J]. China Adhesives, 2012, 21(9): 44-48. (in Chinese)
[3] 梁曦东, 高岩峰, 王家福, 等. 中国硅橡胶复合绝缘子快速发展历程[J]. 高电压技术, 2016, 42(9): 2888-2896.
Liang X D, Gao Y F, Wang J F, et al. Rapid development of silicone rubber composite insulator in China[J]. High Voltage Engineering, 2016, 42(9): 2888-2896. (in Chinese)
[4] 吴光亚. 我国绝缘子的发展现状及应考虑的问题[J]. 电力技术, 2010, 19(5): 7-11.
Wu G Y. Domestic development situation of insulator and problems needing consideration[J]. Electric Power Technology, 2010, 19(5): 7-11. (in Chinese)
[5] Kumar R, Wyman C E. The impact of dilute sulfuric acid on

- the selectivity of xylooligomer depolymerization to monomers [J]. *Carbohydrate Research*, 2008, 343(2): 290–300.
- [6] Oku A, Huang W, Ikeda Y. Monomer recycling for vulcanized silicone rubbers in the form of cyclosiloxane monomers. Role of acid buffers [J]. *Polymer*, 2002, 43(26): 7289–7293.
- [7] Ikeda Y, Huang W, Oku A. Recycling of monomers and fillers from high-temperature-vulcanized silicone rubber using tetramethylammonium hydroxide [J]. *Green Chemistry*, 2003, 5(5): 508–511.
- [8] Wang L, Ishida Y, Ohtani A H, et al. Characterization of natural resin shellac by reactive pyrolysis-gas chromatography in the presence of organic alkali [J]. *Analytical Chemistry*, 1999, 71(7): 1316–1322.
- [9] Plage B, Berg A D, Luhn S. The discrimination of automotive clear coats by pyrolysis-gas chromatography/mass spectrometry and comparison of samples by a chromatogram library software [J]. *Forensic Science International*, 2008, 177(2): 146–152.
- [10] Kaal E R, Kurano M, Geißler M, et al. Hyphenation of aqueous liquid chromatography to pyrolysis-gas chromatography and mass spectrometry for the comprehensive characterization of water-soluble polymers [J]. *Journal of Chromatography A*, 2008, 1186(1/2): 222–227.
- [11] Birot M, Pillot J P, Daudé G, et al. Investigation of the pyrolysis mechanisms of cellobiose in the presence of a polysiloxane [J]. *Journal of Analytical & Applied Pyrolysis*, 2008, 81(2): 263–271.
- [12] 景治中, 赵媛媛, 许威亚, 等. 有机硅橡胶裂解产物气相色谱-质谱联用分析 [J]. *分析测试学报*, 2000, 19(3): 31–33.
- Jing Z Z, Zhao Y Y, Xu W Y, et al. GC-MS analysis of crackates of organic silicon rubber [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2000, 19(3): 31–33. (in Chinese)
- [13] 蒋可志, 倪勇, 邹继荣, 等. 在线热裂解-气质联用分析缩合型和加成型硅橡胶 [J]. *分析化学*, 2009, 37(4): 589–592.
- Jiang K Z, Ni Y, Wu J R, et al. Analysis of condensed and addition type of silicon rubbers by on line pyrolysis gas chromatography-mass spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2009, 37(4): 589–592. (in Chinese)
- [14] 朱小飞, 杨科, 黄洪勇. SRM 内绝热层成型用硅橡胶气囊材料老化机理研究 [J]. *上海航天*, 2015, 32(6): 67–72.
- Zhu X F, Yang K, Huang H Y. Aging mechanic research of silicone rubber airbag material for SRM inner thermal barrier [J]. *Aerospace Shanghai*, 2015, 32(6): 67–72. (in Chinese)
- [15] 曹翠玲, 丁文丽, 吕延延, 等. TGA-FTIR 与 Py-GC/MS 分析医用硅橡胶 [J]. *橡胶科技*, 2017, 15(2): 48–52.
- Cao C L, Ding W L, Lv Y Y, et al. Analysis of medical silicone rubber by TGA-FTIR and Py-GC/MS [J]. *Rubber Science and Technology*, 2017, 15(2): 48–52. (in Chinese)

The thermal degradation of waste silicone rubber composite insulators

CAO HongWei¹ WANG Di² GUO MingJia³ SUN XueChun² SUN TangQiang²
DU LinJuan³ WANG FengTao¹ DU ZhenXia^{2*}

(1. State Grid Henan Electric Power Research Institute, Zhengzhou 450052; 2. Faculty of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029; 3. Henan EPRI Hi-tech Group Co. Ltd., Zhengzhou 450052, China)

Abstract: The thermal degradation of waste silicone rubber composite insulators at different temperatures (300 °C, 400 °C, 500 °C, 600 °C) was studied using pyrolysis gas chromatography – mass spectrometry (Py-GC – MS). Based on the observed fragment ions, we propose a probable pyrolysis mechanism for silicone rubber. A series of cyclomethicones and chain siloxanes were detected in the pyrolysis products at different temperatures. The main cyclomethicones are hexamethylcyclotrisiloxane (D₃), octamethylcyclotetrasiloxane (D₄) along with decamethylcyclopentasiloxane up to octamethylcyclohexasiloxane. The proportion of the different cyclomethicones varies with temperature. With increasing cracking temperature, the larger cyclomethicone molecules are no longer observed and the proportion of small cyclomethicone molecules is increased. Therefore, the optimum degradation results are obtained by thermally cracking waste silicone rubber composite insulators at temperatures above 500 °C.

Key words: waste silicone rubber composite insulator; thermal degradation; pyrolysis gas chromatography – mass spectrometry; cyclomethicones

(责任编辑:吴万玲)