

DOI:10.13296/j.1001-1609.hva.2024.03.015

GIS 盆式绝缘子热解反应机理函数的通用表征模型 与求解方法

辛晓虎¹, 何金², 满玉岩³, 公衍峰⁴, 李占军¹

(1. 国网天津市电力公司蓟州供电分公司, 天津 301900; 2. 国网天津市电力公司电力科学研究院, 天津 300384;
3. 国网天津市电力公司, 天津 300010; 4. 华北电力大学新能源电力系统国家重点实验室, 北京 102206)

摘要: 反应机理函数可有效表征GIS盆式绝缘子的绝缘老化与劣化过程,有助于揭示盆式绝缘子的失效机理,为评估绝缘子的绝缘性能提供了新途径。通过对反应机制的微分方程的解析,建立了4个基本参量的反应机理函数的积分表达式,它可对不同的反应阶段或路径进行修正,适用范围更广。在此基础上,根据非等温动力学方程,推导出了该试验函数的结构形式,并推导了该模型的计算公式。利用该方法还可同时计算指前因子。进一步具体解析了盆式绝缘子和交联聚乙烯的反应机理函数,并基于Coast-Redfern法和改进Flynn-Wall-Ozawa法验证了反应机理函数通用表征模型与求解方法的有效性。上述研究作为分析绝缘子绝缘材料劣化过程的反应机制提供了有效方法。

关键词: 绝缘子; 热动力学; 反应机理函数; 活化能

General Characterization Model and Solution Methodology for Pyrolysis Reaction Mechanism Function of GIS Insulating Spacer

XIN Xiaohu¹, HE Jin², MAN Yuyan³, GONG Yanfeng⁴, LI Zhanjun¹

(1. State Grid Tianjin Electric Power Company Jizhou Power Supply Branch, Tianjin 301900, China; 2. Tianjin Electric Power Research Institute of State Grid Tianjin Electric Power Company, Tianjin 300384, China; 3. State Grid Tianjin Electric Power Company, Tianjin 300010, China; 4. State Key Lab of Alternate Electrical Power System with Renewable Energy Sources, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

Abstract: The reaction mechanism function can effectively characterise the insulation ageing and deterioration process of GIS basin-insulators, which helps to reveal the failure mechanism of insulating materials and provides a new way to assess the insulation performance of basin-insulators. By resolving the differential equations of the reaction mechanism, an integral expression for the reaction mechanism function with four basic parameters is established, which can be modified for different reaction stages or paths and has a wider scope of application. On this basis, a structural form of this test function is derived based on the non-isothermal kinetic equations and the formulae for calculating the model are derived. Using this method it is also possible to calculate the finger front factor at the same time. The reaction mechanism functions for basin insulators and cross-linked polyethylene are further specified and the validity of the generic characterisation model and solution method for the reaction mechanism functions is verified based on the Coast-Redfern method and the modified Flynn-Wall-Ozawa method. The above work provides an effective method for analysing the reaction mechanism of the degradation process of insulator insulation materials.

Key words: insulator; thermal dynamics; reaction mechanism function; activation energy

收稿日期:2023-10-25; 修回日期:2023-12-28

基金项目:国网天津市电力公司科技项目(KJ22-1-35)。

Project Supported by the Science and Technology Program of State Grid Tianjin Electric Power Company(KJ22-1-35).

0 引言

高分子绝缘材料由于具有良好的绝缘、耐热、便于加工等优点,在电力设备绝缘中得到了广泛的应用^[1-2]。但由于电、磁、热等多种因素的影响,导致高分子绝缘材料的老化和退化,严重时会发生安全事故^[3-4]。中国很多GIS设备投入使用已经超过十年,乃至数十年,迫切需要对其进行科学的维护战略。因此,对高分子绝缘材料的老化机制及寿命的估算方法的研究在工程应用中有很大的意义^[5]。

在材料的老化、变质过程中,不可避免地会发生化学变化,形成或排出的物质,从而引起材料的内部变形和内应力。这一转变主要表现在固相反应时,在反应的产物界面上会出现一个活性的位点,也就是结晶的晶核。晶核在各种作用力下不断生长、发展、扩散,最终对材料的性能产生劣化作用。反应机理函数常作为研究原油高温裂解以及煤的高温裂解、聚合反应、脱水分解等反应过程的手段,易于揭示材料裂化过程的产物生成及分解特性,进而确定其稳定性及使用寿命。近几年,许多学者利用反应机理函数、活化能以及反应速率等热力学参数对绝缘材料的老化进行了研究,并取得了一定的成果。美国科学家T.W.DAKIN从热反应动力学的观点出发,对绝缘子的寿命随温度的变化规律进行了分析,提出了一种针对材料热老化过程和化学反应速率的新方法^[6]。Robert R. Dixon和J. Wise等采用阿伦尼乌斯曲线对材料在不同温度下的老化状况进行了外推法^[7-8]。文[9]对GIS盆式绝缘子老化过程中的反应机理函数进行了积分估计,并对其在不同温度下的使用寿命进行了估算。

这些研究进展表明反应机理函数在评估材料绝缘性能方面具有潜在的应用价值。

在分子晶核的概念被提出以后,反应机理函数的研究迅速发展,近一个世纪以来,在固体动力学相关领域的研究人员都对各种固体动力学模型进行了改进和拓展。尽管已针对复杂反应过程给出了许多固态物质的反应机理,但由于其本身的复杂性^[10],以及实际样品的几何形状和堆栈的不规则性^[11],以及其物理和化学性质的多样性^[12-13],因此,所得到的反应机理函数往往是不能够对材料的成核等过程有效表征。长期以来,由于缺乏普适性与功能化的反应机理函数,导致了材料的热力学计算具有多样性和复杂性。理论上,可以通过增加动态模型的数目来解决这个问题,虽然可以用来说明一些物质的反应机制与理想的模型有很大的偏差,但是缺乏

实际的物理意义,而且模型的数目不可能无限地增长。另外一种方法就是寻找一种更广泛的数学模式,使得它能够最大限度地包含各种反应机制,从而能够更好地推广。

文中从反应机理函数的微分表达式出发,建立了一种在积分形式下的反应机理函数的一般模型;围绕热动力学实验结果,计算反应机理函数的相关参量;进一步应用与校验两种绝缘材料的反应机理函数的表征形式,验证了文中所提出的通用模型与计算方法的有效性。

1 反应机理函数表征形式构造

在非等温条件下,绝缘材料的动力学方程一般采用式(1)的表达形式

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (1)$$

式(1)中: α 为反应的转化率; A 为指前因子(频率因子); E 为当前反应状态下的活化能; R 为摩尔气体常量; $\beta=dT/dt$ 代表热解过程的升温速率; $f(\alpha)$ 为材料的反应机理函数,描述绝缘材料的反应速率与 α 之间的特定的数学关系,能够直接反应热失重过程的反应曲线。式(1)的一般积分形式可表示为

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} \frac{d\alpha}{f(\alpha)} \quad (2)$$

在固相反应中,反应机理函数可以用来描述特定的反应类型,并在数学上将其转化为速率方程。基于机理假设,机理函数通常分为成核、几何收缩、扩散及级数反应几类,一些常用的数学表示形式见表1^[14-15]。基于这些曲线的形状,反应机理函数可分为加速型、减速型、线性型和S形模型(有时也称自催化模型),见图1^[15]。

由于固相反应的不均匀性,导致已有的动力学模型函数并不能有效描述一些实际的热解过程。因此,为了提高实验结果的可信度,研究者开始寻找更加符合现实条件的动态模型。针对反应机理函数的表征形式,Sestak和Berggren通过分析上述4种类型的反应机理函数,提出了一个较适用的经验模型,见式(3)^[16]

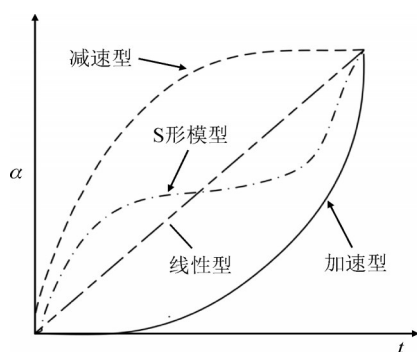
$$f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p \quad (3)$$

式(3)中, m 、 n 、 p 指代不同的指数参量,当使用时,一般认为其中的一个参量为0。3个指标参量的结合能够反映不同的反应机制,因此被广泛使用在描述热解反应过程中。之后Maqueda进一步简化了该方程,将式(3)的最后一项删除,只采用前两项组成新的反应机理函数,即 $f(\alpha) = \alpha^m (1-\alpha)^n$ ^[17],该方程可

表1 常用非均相反应的动力学模型

Table 1 The commonly used kinetic model of heterogeneous reaction

序号	模型	微分形式 $f(\alpha)=1/k \, d\alpha/dt$	积分形式 $G(\alpha)=kt$
1	Avrami-Erofeev, $m=4$ (S形)	$4(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$
2	Avrami-Erofeev, $m=3$ (S形)	$3(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$
3	Avrami-Erofeev, $m=2$ (S形)	$2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$
4	Avrami-Erofeev, $m=1.5$ (S形)	$3/2(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$
5	Power law, $n=1/4$ (加速模型)	$4\alpha^{3/4}$	$\alpha^{1/4}$
6	Power law, $n=1/3$ (加速模型)	$3\alpha^{2/3}$	$\alpha^{1/3}$
7	Power law, $n=1/2$ (加速模型)	$2\alpha^{1/2}$	$\alpha^{1/2}$
8	Power law, $n=3/2$ (加速模型)	$2/3\alpha^{-1/2}$	$\alpha^{3/2}$
9	Phase boundary, $n=2$ (减速模型)	$2(1-\alpha)^{1/2}$	$1-(1-\alpha)^{1/2}$
10	Phase boundary, $n=3$ (减速模型)	$(1-\alpha)^{2/3}$	$1-(1-\alpha)^{1/3}$
11	One-dimensional diffusion(减速模型)	α^{-1}	$1/2\alpha^2$
12	Two-dimensional diffusion(减速模型)	$2(1-\alpha)^{1/2}[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$	$1/2[1-(1-\alpha)^{1/2}]^{1/2}$
13	Three-dimensional diffusion(减速模型)	$3/2[(1-\alpha)^{1/2}-1]^{-1}$	$1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{1/2}$
14	Jader's type diffusion(减速模型)	$3/2(1-\alpha)^{2/3}[(1-\alpha)^{1/3}-1]^{-1}$	$[1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$
15	Phase boundary, $n=1$ (线性模型)	1	α
16	1 st order (减速模型)	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$
17	2 nd order(减速模型)	$(1-\alpha)^2$	$(1-\alpha)^{-1}-1$
18	3 rd order(减速模型)	$(1-\alpha)^3$	$1/2[(1-\alpha)^{-2}-1]$

图1 4类反应机理模型的特征 α - t 动力学曲线Fig. 1 Characteristic α vs. t kinetic curves for four types of reaction models

以表征一些常见的反应。CAI等人采用补充参数的方法对反应机理函数进行修正,提高了Maqueda模型的计算精度^[18]。以上所提出的几种反应机理函数的微分表达式,目前尚有一定的局限性。通常,反应机理函数的积分表示式 $G(\alpha)$ 与材料剩余寿命的评估和计算有着紧密的联系^[9,19],所以针对材料热分解过程中积分的数学表征的研究也是十分必要的。

基于式(3),进一步对模型参量补充可以得到四参数的综合表达式为

$$G(\alpha) = q\alpha^m(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^p \quad (4)$$

式(4)中, q, m, n, p 针对某一热解反应作为常量使用,不同的反应需对参量进行动态调整。为验证式(4)具有良好的普适性和应用价值,将其与表1中已有反应机理函数积分形式的误差数值作为评估指标进行对比,并与式(3)的误差数值进行比较,所获取的差值情况见图2。

由图2可知,有效地选取 q, m, n, p 参数值,即可采用式(4)表征表1中的已有反应机理函数,并且通过分析所建立的模型差值比较结果,也可进一步确定该反应机理函数表征模型可以有效对多反应机制进行特定表征。与式(3)相比,在转化率0~1的范围之间,表征反应机理函数的积分式(4)具有更高的准确度和适用性。

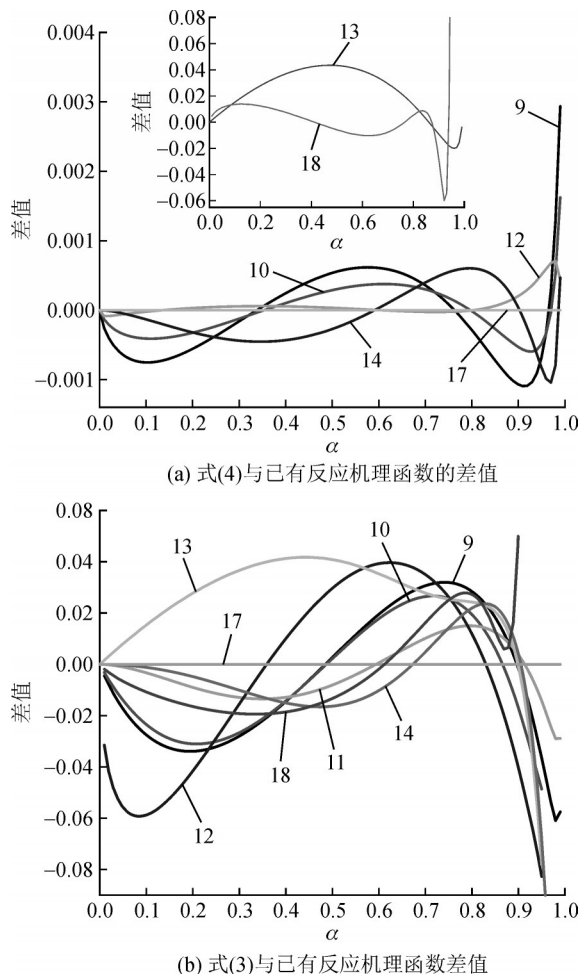


图2 通用反应机理函数与已有机理函数差值

Fig. 2 Fitting diagram of general reaction mechanism function and ideal mechanism function

2 反应机理函数求解方法

对式(1)移项可得

$$\frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \left(\frac{A}{\beta}\right) \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \quad (5)$$

对式(5)两端同时积分可得

$$G(\alpha) = \int_{T_0}^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT \approx \int_0^T \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) dT = \frac{AE}{\beta R} P(u) \quad (6)$$

热解反应过程的初始温度 T_0 较低, 反应速率通常认为是 0, 因此简化计算区间为 $0 \sim \alpha$ 和 $0 \sim T$ 之间积分。 $P(u)$ 称为温度积分, 见式(7)

$$P(u) = \int_{\infty}^u -\frac{e^{-u}}{u^2} du \quad (7)$$

式(7)中, $u = E/(RT)$ 。

考虑 $P(u)$ 不存在解析解, 但是可以采用近似等价的方式获取其近似解。此处, 温度积分 $P(u)$ 选用 Senum-Yang 温度积分近似表达^[20]来表示, 由于该积分形式具有普适性的推导过程, 在此处不再对其

赘述, 见式(8)

$$P(u) = \frac{e^{-u}}{u} \frac{u^3 + 18u^2 + 86u + 96}{u^4 + 20u^3 + 120u^2 + 240u + 120} \quad (8)$$

以 $\alpha=0.5$ 为参考点, 由式(6)可得

$$G(0.5) = \left(\frac{AE}{\beta R}\right) P(u_{0.5}) \quad (9)$$

式(9)中, $u_{0.5}$ 为 $\alpha=0.5$ 时所对应的 u 值。式(6)除以式(9)可得

$$\frac{P(u)}{P(u_{0.5})} = \frac{G(\alpha)}{G(0.5)} \quad (10)$$

将式(4)、(8)代入式(10)可得

$$\frac{\frac{e^{-u}}{u} \frac{u^3 + 18u^2 + 86u + 96}{u^4 + 20u^3 + 120u^2 + 240u + 120}}{\frac{e^{-u_{0.5}}}{u_{0.5}} \frac{u_{0.5}^3 + 18u_{0.5}^2 + 86u_{0.5} + 96}{u_{0.5}^4 + 20u_{0.5}^3 + 120u_{0.5}^2 + 240u_{0.5} + 120}} = \quad (11)$$

$$\frac{\alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p}{0.5^m (1-0.5)^n [-\ln(1-0.5)]^p}$$

令

$$y(u) = \frac{\frac{e^{-u}}{u} \frac{u^3 + 18u^2 + 86u + 96}{u^4 + 20u^3 + 120u^2 + 240u + 120}}{\frac{e^{-u_{0.5}}}{u_{0.5}} \frac{u_{0.5}^3 + 18u_{0.5}^2 + 86u_{0.5} + 96}{u_{0.5}^4 + 20u_{0.5}^3 + 120u_{0.5}^2 + 240u_{0.5} + 120}} \quad (12)$$

通过式(12)代入在聚合物绝缘材料转化率 α 的范围中获得的活化能 E 以及对应的热力学温度 T , 建立相应的函数曲线。重复实验的反应机理函数唯一的情况下, 其所获得的实验曲线都应该是相同的。

令

$$z(\alpha) = \frac{\alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p}{0.5^m (1-0.5)^n [-\ln(1-0.5)]^p} \quad (13)$$

将不同的转换速率 α 代入式(13), 并且对应的参数 m, n, p 可以通过最小二乘拟合式(12)获得。

将式(4)、(8)代入式(6)可得

$$q\alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p = \frac{AE}{\beta R} \frac{e^{-u}}{u} \frac{u^3 + 18u^2 + 86u + 96}{u^4 + 20u^3 + 120u^2 + 240u + 120} \quad (14)$$

在式(14)参数 m, n, p, u, E, β, R 已知的情况下, q 和 A 作为未知量, 可依据实验所获得的两种转化率下的参数代入式(14)中计算。进一步依据式(4), 将所得到的参数 q, m, n, p 代入, 可求解出对应聚合物热解反应过程的反应机理函数。

3 反应机理函数的计算与验证

为校验反应机理函数模型的有效性, 文中分别开展 GIS 盆式绝缘子和交联聚乙烯热失重实验, 并依据实验结果建立热解反应机理函数, 利用热解动力学参数对反应机理函数进行验证。

3.1 热失重实验与反应机理函数计算

文中利用瑞士梅特勒公司TGA-DSC3+同步热分析仪,开展盆式绝缘子用环氧树脂复合材料以及电缆用交联聚乙烯材料的热失重实验研究。在5种不同的加热速率条件下,样品的热分解曲线见图3,升温速率不会影响反应的趋势线,且热解的初期与反应末期的温度和最大的分解温度接近,因此可以得出,反应热解升温速率不会改变材料的热解机理。依据实验结果,可以得出盆型绝缘在热解过程中存在两个拐点,对TG曲线求导所获得的DTG曲线可以分成两个变化阶段。

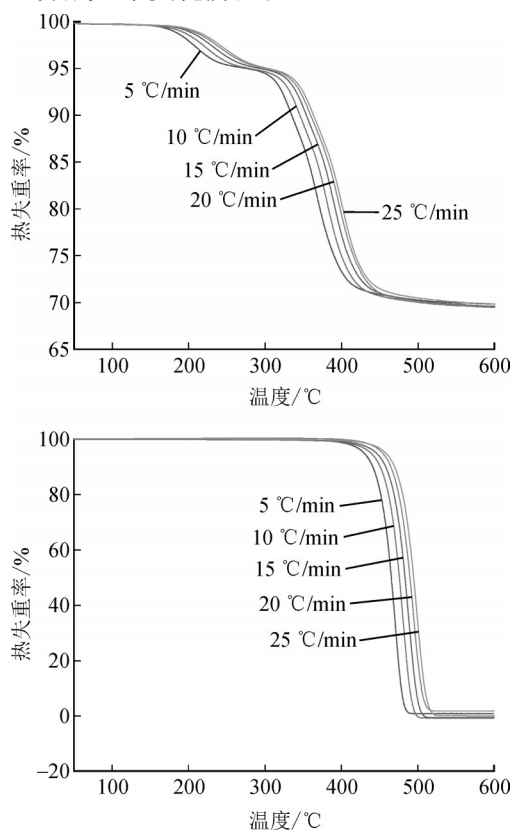


图3 热失重曲线

Fig. 3 Thermal weight loss curve

Flynn-Wall-Ozawa法是一种在计算活化能等热解动力学参数无需求解反应机理函数的方法^[119-21],可以有效地规避因构造反应机理函数引起的计算误差,通常被作为校验由假定的反应机理函数得到的活化能数值。采用Doyle近似求解法对Flynn-Wall-Ozawa进行分析,结果显示与目标值误差较大^[22]。为降低计算误差影响,针对当前的Flynn-Wall-Ozawa方法,提出一个新的表征形式^[23]

$$\ln \frac{\beta}{T^{1.89466100}} = \ln \left[\frac{AE}{RG(\alpha)} \right] + 3.63504095 - 1.89466100 \ln E - 1.00145033 \frac{E}{RT} \quad (15)$$

相同的热解反应中,选择不同的加热速度 β 下相同转化率 α ,所获得的 $G(\alpha)$ 是一个恒定值, $\ln(\beta/$

$T^{1.89466100}) - 1/T$ 之间存在线性关系,活化能 E 可以由拟合的斜率确定,从而避免因求解反应机理函数所带来的误差,因此可作为衡量和比较所构建反应机理函数的一个标准。所求出的盆式绝缘子台阶I平均活化能值为87.67 kJ/mol、盆式绝缘子台阶II平均活化能值为170.95 kJ/mol、交联聚乙烯平均活化能值为240.77 kJ/mol。盆式绝缘子和交联聚乙烯活化能和转化率的关系见图4。

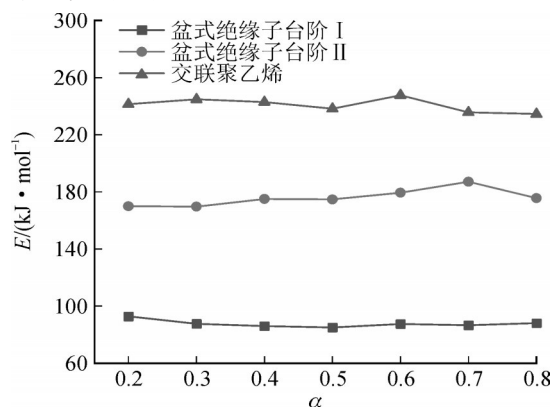


图4 活化能与转化率 α 关系

Fig. 4 Correlation between the activation energy and the conversion rate α

热分解反应的复杂性可由转化速率与活化能之间的关系来判定^[24-25]。在图4所示热解参量关系曲线中,活化能转化率 α 的数值波动较小,说明整个热解反应过程有遵循唯一的反应机理函数^[26]。在不同升温速率下的反构造的实验曲线见图5-7,在不同的升温速率,所测量样本的试验曲线几乎完全重合,说明了盆型绝缘子在热分解过程中的台阶I、台阶II和交联聚乙烯的热分解过程均可采用单一的反应机理函数表示。通过上述解法,可以得到其各自的反应机理函数表达式为

$$\begin{cases} G(\alpha) = 3.4806\alpha^{0.8838}(1-\alpha)^{-0.3920}[-\ln(1-\alpha)]^{0.3812} \\ G(\alpha) = 4.2628\alpha^{1.7765}(1-\alpha)^{-1.0712}[-\ln(1-\alpha)]^{-0.5836} \\ G(\alpha) = 2.1150\alpha^{0.6689}(1-\alpha)^{-0.1420}[-\ln(1-\alpha)]^{0.0902} \end{cases} \quad (16)$$

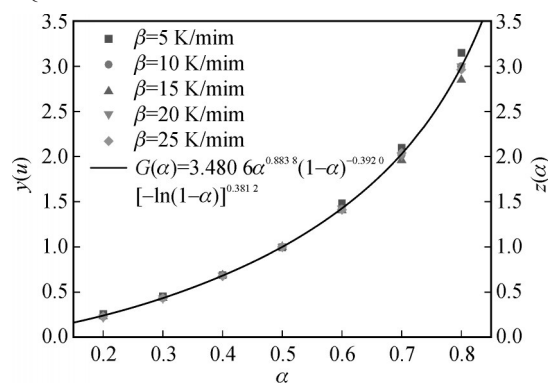


图5 盆式绝缘子台阶I不同升温速率下的实验曲线

Fig. 5 Experimental curves of different heating rates at basin insulator stage I

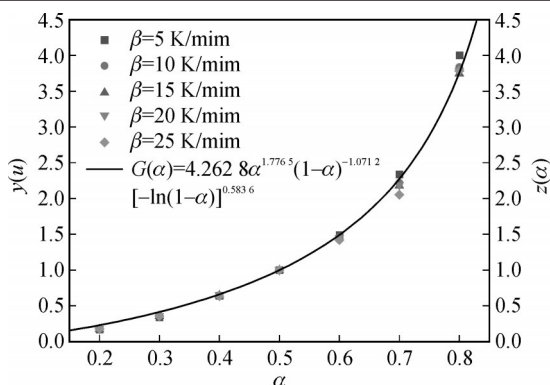


图6 盆式绝缘子台阶II不同升温速率下的实验曲线

Fig. 6 Experimental curves of different heating rates at basin insulator stage II

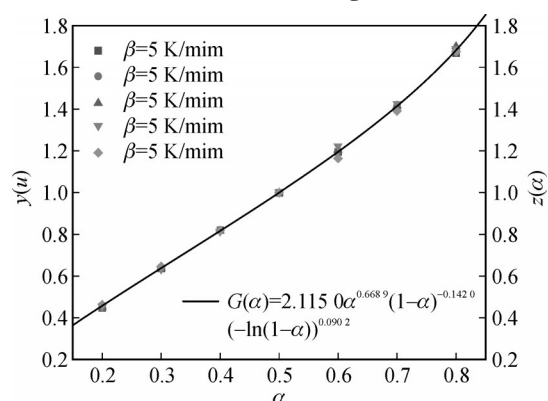


图7 不同加热速度的交联聚乙烯试验曲线

Fig. 7 Experimental curves of different heating rates at XLPE

3.2 方法有效性验证

利用 Coast-Redfern 方法可以通过比较求解活化能数值解来检验反应机理函数的有效性,具体表达式可以见式(17)

$$\ln\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \ln\left(\frac{AR}{\beta E}\right) - \frac{E}{RT} \quad (17)$$

$\ln[G(\alpha)/T^2]$ 与 $1/T$ 呈线性关系,活化能 E 可通过斜率计算获得。将反应机理函数、转化率 α 以及所对应的温度分别代入式(17),得到不同升温速率下的活化能的关联曲线见图8。由图8可知,5种升温速率下的活化能基本一致,也进一步佐证了盆式绝缘子热解反应过程中台阶I、台阶II及交联聚乙烯均遵循单一的反应机理函数,活化能的平均值分别为 87.29、166.88、244.36 kJ/mol。

通过 Coast-Redfern 对四参数反应机理函数进行调用求解以及修正的 Flynn-Wall-Ozawa 方法,对盆型绝缘子的台阶I、台阶II、交联聚乙烯的活化能的平均差值进行计算,分别为 0.38、4.07、3.59 kJ/mol,若采用修正的 Flynn-Wall-Ozawa 方法进行计算,则误差为 0.43%、2.38%、1.49%。结果表明,采用式(4)

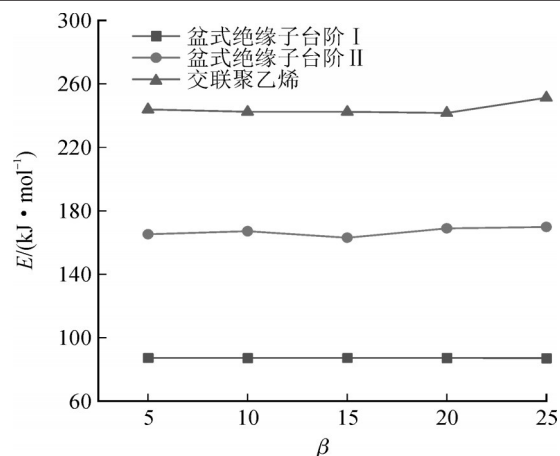


图8 不同升温速率下的活化能

Fig. 8 Activation energy at different heating rates

的反应机理方程能较好的描述盆型绝缘和交联聚乙烯热解反应过程,并对其反应机理函数进行了求解。

3.3 讨论

将 $\beta = dT/dt$ 代入式(5),进行积分变换可得

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = k(T)t = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)t \quad (18)$$

式(18)中, $k(T) = A \exp(-E/RT)$, 即 Arrhenius 方程。式(18)左边是反应机理函数的积分形式,可进一步变形为式(19)^[7]

$$t = \frac{G(\alpha)}{k(T)} \quad (19)$$

由式(19)可知,某一条件下,绝缘材料的服役寿命与其反应机理函数 $G(\alpha)$ 和反应速率常数 $k(T)$ 有关,通过上述方法建立绝缘材料的反应机理函数并进一步求解其当前状态下的反应速率常数,依据材料的服役温度,回带确定反应速率常数,进而可依据式(19)求解其服役寿命。

聚合物其绝缘性能的劣化是由材料非均质结构内部所参与的诸多同步平行或竞争的物理化学反应所共同作用的结果,是多个基元反应连续叠加的结果,受到基元反应的影响,其反应阶段的相关信息不易观察与接收。并且现有的动力学模型大都建立在理想情况下,不能精确地描述实际材料的劣化状态及过程,造成计算结果存在很大的偏差,进而造成绝缘材料和预期使用寿命产生计算误差。而通过优化反应机理函数的求解方法,将反应机理函数作为一种寿命评估模型的一个计算单元,能够更好地反映各种多元反应,并能准确反映绝缘材料的老化和退化,从而为研究绝缘材料的老化机制和寿命预测提供依据。

4 结论

文中提出了一种绝缘子绝缘反应机理函数的积分式通用表征模型,并基于热动力学方程研究了反应机理函数的求解方法,得到如下结论:

1)在反应机理函数的一般微分方程的基础上,依据现有积分模型,建立反应机理函数的通用积分表征形式,修正现有模型针对求解区间的单一性,提出了一种适用于大转化率范围的反应机制函数的一般积分表达形式,校验后发现具有较好的适用性和有效性。

2)根据材料的热解动力学方程,给出了绝缘材料热解反应机理函数的求解方法,利用该方法可以同时计算指前因子以及活化能热力学参量。

3)最后基于两种聚合材料,分别求解其反应机理函数表达形式,并采用传统的计算方法校验了活化能的计算差值,也进一步提出了依据所建立的反应机理函数,不仅可以求解所需的热力学参量,还可依据材料本征属性建立对应的寿命预测模型,也进一步表明了文中所建立的反应机理函数通用模型的建立与求解方法是有效的。

参考文献:

- [1] 高宇,王小芳,李楠,等. 聚合物绝缘材料载流子陷阱的表征方法及陷阱对绝缘击穿影响的研究进展[J]. 高电压技术, 2019, 45(7): 2219-2230.
GAO Yu, WANG Xiaofang, LI Nan, et al. Characterization method for carrier trap and the effect on insulation breakdown within polymer insulating materials: A review[J]. High Voltage Engineering, 2019, 45(7): 2219-2230.
- [2] 李进,王禹淮,张黎明,等. 抛光方式对交流电压下盆式绝缘子表面电荷分布和沿面闪络特性的影响[J]. 高电压技术, 2022, 48(10): 4093-4101.
LI Jin, WANG Yuhuai, ZHANG Liming, et al. Influence of polishing treatments on surface charge distribution and flashover characteristics of basin spacer under AC voltage[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(10): 4093-4101.
- [3] 王志强,周长亮,李文文,等. 船用丁基橡胶绝缘电缆剩余寿命评估[J]. 中国电机工程学报, 2012, 32(34): 189-195.
WANG Zhiqiang, ZHOU Changliang, LI Wenwen, et al. Residual life assessment of butyl rubber insulated cables in shipboard[J]. Proceedings of the CSEE, 2012, 32(34): 189-195.
- [4] 左周,姚陈果,DISSADO L A,等. 基于化学反应速率理论的绝缘聚合物直流老化演变的仿真研究[J]. 高电压技术, 2020, 46(3): 832-842.
ZUO Zhou, YAO Chenguo, DISSADO L A, et al. Simulation of the evolution of DC electrical ageing in insulating polymers based on chemical reaction rate theory[J]. High Voltage Engineering, 2020, 46(3): 832-842.
- [5] 姬传红. 稀土草酸盐的热分解机理及动力学研究[D]. 赣州:江西理工大学, 2017.
JI Chuanhong. Thermal decomposition and kinetics of rare earth oxalates[D]. Ganzhou: Jiangxi University of Science and Technology, 2017.
- [6] DAKIN T W. Electrical insulation deterioration treated as a chemical rate phenomenon[J]. Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, 1948, 67(1): 113-122.
- [7] DIXON R R. Thermal aging predictions from an Arrhenius plot with only one data point[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1980, EI-15(4): 331-334.
- [8] WISE J, GILLEN K T, CLOUGH R L. An ultrasensitive technique for testing the Arrhenius extrapolation assumption for thermally aged elastomers[J]. Polymer Degradation and Stability, 1995, 49(3): 403-418.
- [9] 任鹏,李庆民,彭鹏,等. 基于热解动力学状态参量的GIS盆式绝缘子剩余寿命预测方法[J]. 中国电机工程学报, 2019, 39(22): 6774-6782.
REN Peng, LI Qingmin, PENG Peng, et al. Residual life-time expectancy prediction of the GIS basin-type insulators based on thermal dynamics analysis[J]. Proceedings of the CSEE, 2019, 39(22): 6774-6782.
- [10] TANAKA H. Thermal analysis and kinetics of solid state reactions[J]. Thermochimica Acta, 1995, (267): 29-44.
- [11] KOGA N, MALEK J, SESTAK J, et al. Data treatment in nonisothermal kinetics and diagnostic limits of phenomenological models[J]. Netsu Sokutei, 1993, 20(4): 210-223.
- [12] KOGA N, TANAKA H. Accommodation of the actual solid-state process in the kinetic model function[J]. Journal of Thermal Analysis, 1994, 41(2): 455-469.
- [13] ORTEGA A. Some successes and failures of the methods based on several experiments[J]. Thermochimica Acta, 1996, 284(2): 379-387.
- [14] MAMLEEV V, BOURBIGOT S, LE B M, et al. Modelling of nonisothermal kinetics in thermogravimetry[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2000, 2(20): 4708-4716.
- [15] KHAWAM A, FLANAGAN D R. Solid - state kinetic models: Basics and mathematical fundamentals[J]. Journal of Physical Chemistry B, 2006, 110(35): 17315-17328.
- [16] ŠESTÁK J, BERGGREN G. Study of the kinetics of the mechanism of solid-state reactions at increasing temperatures[J]. Thermochimica Acta, 1971, 3(1): 1-12.
- [17] PÉREZ - MAQUEDA L A, CRIADO J M, SÁNCHEZ - JIMÉNEZ P E. Combined kinetic analysis of solid-state re-

- actions: a powerful tool for the simultaneous determination of kinetic parameters and the kinetic model without previous assumptions on the reaction mechanism[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110(45): 12456-12462.
- [18] CAI J, LIU R. Kinetic analysis of solid-state reactions: a general empirical kinetic model[J]. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2009, 48(6): 3249-3253.
- [19] CHANG W L. Decomposition behavior of polyurethanes via mathematical simulation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1994, 53(13): 1759-1769.
- [20] SENUM G I, YANG R T. Rational approximations of the integral of the Arrhenius function[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1977, 11(3): 445-447.
- [21] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965 (38): 1881-1886.
- [22] FLYNN J H, WALL L A. A quick, direct method for the determination of activation energy from thermogravimetric data[J]. *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Letters*, 1966, 4(5): 323-328.
- [23] 金 虎, 李锐海, 孟晓波, 等. 基于热失重分析的盆式绝缘子热分解活化能的计算方法[J]. *高压电器*, 2018, 54(5): 44-48.
- JIN Hu, LI Ruihai, MENG Xiaobo, et al. Calculation method of thermal decomposition activation energy of basin-type insulators based on TG analysis[J]. *High Voltage Apparatus*, 2018, 54(5): 44-48.
- [24] CHEN H X, LIU N A. Approximations for the temperature integral[J]. *Journal of Thermal Analysis & Calorimetry*, 2008, 92(2): 573-578.
- [25] TANG Wanjun, LIU Yuwen, ZHANG Hen, et al. New approximate formula for Arrhenius temperature integral[J]. *Thermochimica Acta*, 2003, 408(1/2): 39-43.
- [26] VYAZOVKIN S, WIGHT C A. Isothermal and nonisothermal reaction kinetics in solids: In search of ways toward consensus[J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 1997(101): 8279-8284.
- 辛晓虎(1988—), 男, 硕士, 高级工程师, 主要从事变电设备运检与带电检测工作(E-mail: xxhwjh@126.com)。