

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.06.023

XLPE 裂解产气的分子动力学模拟

黄友聪¹, 郑钟楠¹, 林梓圻¹, 张莹¹, 袁豪², 孔佳民², 周凯²

(1. 国网福建省电力有限公司电力科学研究院, 福州 350000; 2. 四川大学电气工程学院, 成都 610065)

摘要: 交联聚乙烯(XLPE)电缆是城市输配电网络中的重要设备,对XLPE绝缘材料裂解机理的深入理解是提出有效故障评估和诊断方法的基本前提,近年来。通过气体产物对电缆进行状态诊断的思想广受关注,然而,现有研究仍未深入阐释影响XLPE绝缘的产气路径和机理。鉴于此,基于分子动力学模拟方法,从原子和自由基层面揭示了XLPE裂解及产气机理。首先基于蒙特卡洛法构建聚乙烯分子的初始几何模型。通过基于距离概率准则的聚乙烯交联算法,建立了具有高度化学合理性和现实物理意义的XLPE分子动力学几何模型。随后基于ReaxFF反应力场进行了分子动力学计算,并通过粒子追踪建立了XLPE裂解过程中特征气体产物生成的自由基链式反应路径。结果表明,氢气生成的自由基链式反应包含两步且为可逆反应;烃类气体分子及碳氧化物分子生成自由基链式反应均始于XLPE分子链C—C键断裂生成亚甲基端基,具体生成的产物类型由氧气和氢自由基的浓度决定。上述研究为理解XLPE电缆系统中的产气现象和从原子层面揭示XLPE固体电介质劣化及产气机理方面提供了借鉴。

关键词: 分子动力学;交联聚乙烯;材料产气;自由基反应;ReaxFF力场

中图分类号: TM215, TM247 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)06-0155-09

Molecular dynamics simulation for gassing of XLPE degradation

HUANG Youcong¹, ZHENG Zhongnan¹, LIN Ziqi¹, ZHANG Ying¹, YUAN Hao², KONG Jiamin², ZHOU Kai²

(1. China State Grid Fujian Electric Power Research Institute, Fuzhou 350000, China;

2. College of Electrical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract : Cross-linked polyethylene (XLPE) cables are crucial components in urban power distribution networks, and a profound understanding of XLPE insulation material degradation mechanisms is fundamental for proposing effective fault assessment and diagnostic methods. In recent years, the concept of using gas products for cable condition diagnosis has gained significant attention, however, existing research has yet to thoroughly elucidate the gas generation pathways and mechanisms affecting XLPE insulation. Therefore, based on molecular dynamics simulation methods, the degradation and gas generation mechanisms of XLPE from the atomic and radical levels were revealed. Initially, an initial geometric model of polyethylene molecules was constructed based on the Monte Carlo method. An algorithm for cross-linking of polyethylene based on the distance probability criterion was used for establishing a molecular dynamics geometric model of XLPE with high chemical rationality and physical significance. Subsequently, molecular dynamics calculations based on the ReaxFF reactive force field were employed, and a radical chain reaction pathway for characteristic gas product generation during XLPE degradation was established through particle tracking. The results indicate that the radical chain reaction leading to hydrogen generation involves two reversible steps. Radical chain reactions for hydrocarbon gas molecules and carbon oxide molecules originate from the breakage of C—C bonds in XLPE molecule chains for yielding methyl end groups, with the specific types of generated products determined by the concentrations of oxygen and hydrogen radicals. This study provides a reference for understanding gas generation phenomena in XLPE cable systems, and revealing the deterioration and gas generation mechanisms of XLPE solid dielectrics at the atomic level.

Keywords : molecular dynamics simulation ; cross-linked polyethylene ; gassing ; free radical reaction ; ReaxFF force field

基金项目: 国家电网有限科技项目(DKFW2023GJT030017)

通信作者: 袁豪, 博士研究生, 研究方向为电力电缆材料裂解分析

收稿日期: 2024-04-07

引用格式: 黄友聪, 郑钟楠, 林梓圻, 等. XLPE裂解产气的分子动力学模拟[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(6): 155–163.

HUANG Youcong, ZHENG Zhongnan, LIN Ziqi, et al. Molecular dynamics simulation for gassing of XLPE degradation[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(6): 155–163.

交联聚乙烯(XLPE)电缆的广泛应用提高了输电线路的供电可靠性。但电缆在运行过程中,由于电、热及机械等应力的复合作用,其XLPE绝缘水平不断下降,甚至引发电缆击穿事故,造成了巨大的经济损失和社会危害^[1-3]。尽管XLPE绝缘电缆劣化问题通常难以避免,但若能在早期及时发现,采取局部更换或电缆修复等措施,就可以预防击穿事故的发生^[4-5]。已有研究表明通过气体检测实现高压XLPE电缆的早期故障预警是一种可行的技术^[6-9]。

然而,与针对变压器检测的较为成熟的油中溶解气体分析不同,通过检测特征气体来判断XLPE电缆的绝缘状态仍处于起步阶段。目前关于XLPE劣化过程中的产气机理并不清楚,而对产气机理的明确是后续应用气体检测诊断电缆状态的基础,具有重要的理论意义和工程指导价值。然而,高分子材料的劣化产气过程涉及复杂的自由基反应,传统基于实验的研究方法对其效果不佳^[10-11]。自由基活性极高,因此很难稳定存在于反应体系中,往往在生成后极短的时间内就会发生反应而消失,因此与自由基反应相关的研究通常十分困难。随着量子力学基础理论和计算机技术的进步,通过计算机来模拟自由基反应的整个动力学过程已成为可能^[12-13]。

为解决传统非反应力场无法模拟化学反应过程的问题,2001年, Van Duin等^[14]提出了第一代基于键序的通用反应力场ReaxFF,可以模拟化学键的断裂和生成。近年来,国内外电气领域的许多学者也使用ReaxFF力场研究变压器油纸绝缘裂解的自由基反应,极大地促进了对油纸绝缘材料劣化行为深层次微观机理的认识。Zheng等^[15]通过粒子追踪研究了油纸绝缘劣化过程中CO和CO₂生成的自由基反应路径。Du等^[16]研究了变压器油中的3种主要成分:烷烃、环烷烃和芳香烃的裂解机理, Huang等^[17]分析了各裂解阶段的产物分布。

但目前为止, ReaxFF力场在XLPE材料相关研究中的应用极少,主要原因是XLPE分子具有复杂的交联网络结构,导致其分子动力学模拟的几何模型结构复杂且规模庞大。在使用ReaxFF力场研究大规模、长时间尺度的反应体系时,对体系几何模型的化学合理性有极高的要求。过去对于XLPE的几何建模,通常是在聚乙烯(PE)分子链模型上人为

选定交联活性点位,只有这些活性点位的碳原子相互之间才可以发生交联^[18-19]。而在真实的XLPE交联过程中,交联活性点位的出现取决于交联剂在体系中的随机分布(化学交联法)或高能粒子撞击PE分子链的随机过程(辐照交联法), PE分子链上任何位置的碳原子都可能成为交联活性点位。因此使用传统交联算法不符合实际交联过程,得到的XLPE模型现实物理意义性较低。且人为选择交联活性点位违背了物理规律,使得生成的XLPE体系通常并非处于能量最低状态,其化学合理性也较差,无法进行基于ReaxFF反应力场的分子动力学模拟计算。

基于此,笔者应用基于距离-概率准则的PE交联算法,构建了具有高度化学合理性和现实物理意义的XLPE分子动力学几何模型,然后基于ReaxFF反应力场进行分子动力学仿真,进而研究了XLPE电介质劣化产气过程的自由基链式反应路径。

1 XLPE几何模型构建

XLPE具有复杂的三维交联网络结构,目前尚没有算法可以直接生成此类分子的初始几何模型,通常需要先构建相应非交联体系的初始几何模型,再通过合适的交联算法将其交联。

1.1 PE无定形结构模型

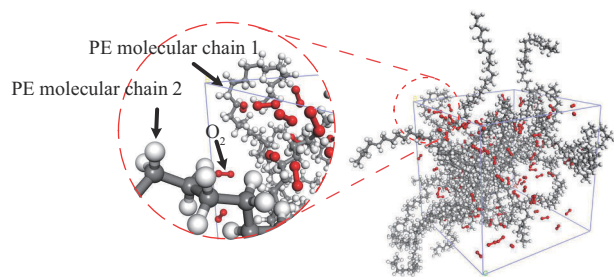
XLPE三维网络结构中一般含有微量O₂,因此构建的PE微观体系模型中需同时包含PE和O₂分子。对于无定形材料,在建模时通常为其指定最小重复单元,设定每个重复单元中PE分子链数量为10, O₂分子数量设为100,使用立方晶胞。则重复单元的尺寸可由式(1)计算。

$$l_{\text{cell}} = \sqrt[3]{(n_{\text{C}} \cdot m_{\text{C}} + n_{\text{H}} \cdot m_{\text{H}} + n_{\text{O}} \cdot m_{\text{O}}) / (N_{\text{A}} \times \rho_{\text{cell}})} \quad (1)$$

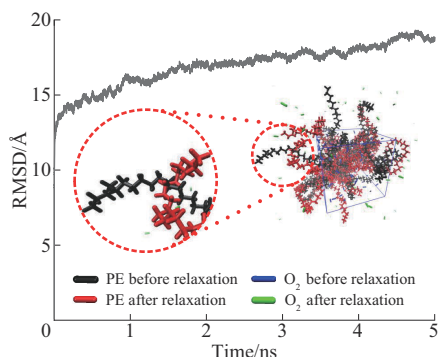
式中: l_{cell} 是重复单元的边长; $n_{\text{C}}, n_{\text{H}}, n_{\text{O}}$ 分别为每个重复单元中碳、氢、氧原子的数量; $m_{\text{C}}, m_{\text{H}}, m_{\text{O}}$ 分别为碳、氢、氧原子的相对分子质量; N_{A} 是阿伏伽德罗常数; ρ_{cell} 是XLPE的密度,据测试约为0.9 g/cm³。

基于CVFF力场使用蒙特卡洛法构建体系初始模型,如图1所示。

随后对PE-O₂体系进行几何优化和结构弛豫,以消除体系内部的高应力点。结构弛豫过程中,保持体系温度恒定(NVT系综),使用Nose-Hoover恒温热浴算法控制体系温度,控温阻尼系数设为100 fs。将体系温度设为300 K使其自由迭代5 ns。使用均方偏差(RMSD)分析来检验体系是否达到了平

图1 PE-O₂初始构型Fig. 1 Initial configuration of PE-O₂

衡状态。体系RMSD随时间变化曲线如图2所示,插图为结构弛豫前后体系内PE分子和O₂分子几何构型的变化。由图2可看出,初始时刻体系RMSD值从0 Å变化到12 Å,说明未经过结构弛豫前的PE-O₂体系内部存在应力集中点。此后RMSD曲线逐渐趋于平缓,至4.6 ns后基本不再有显著的整体变化,说明体系中的各原子不再有剧烈的空间位置变化,体系已经达到平衡状态。

图2 PE-O₂体系结构弛豫过程RMSD曲线Fig. 2 RMSD curve of relaxation process of PE-O₂ system

1.2 基于距离-概率准则的PE交联算法

传统人为选定交联活性点位的PE交联算法获得的XLPE模型化学合理性较差,可用于对化学合理性要求相对较低的非反应力场的分子动力学计算。而对于基于ReaxFF反应力场XLPE裂解自由基反应过程计算,其时间尺度和体系规模均较大,且涉及大量化学键断裂和生成过程,体系能量可能在短时间内发生较大突变,因此对XLPE分子几何模型的化学合理性具有极高的要求,通过传统PE交联算法获得XLPE分子模型不再适用。

Gissinger等^[20]认为化学反应能否发生以及反应点位主要取决于反应引发原子之间的距离(是否小于阈值距离)以及反应概率(微观世界中某个反应点位是否发生化学反应存在一定随机性),并提出了可用于非反应力场下可控化学反应模拟的算法原理,

即基于距离-概率准则的化学反应算法原理。PE交联的真实物理过程与基于距离-概率准则的化学反应算法原理相符,因此本研究基于该算法原理,提出了基于距离-概率准则的PE交联算法,以获得具有高化学合理性和现实物理意义的XLPE分子模型。基于距离概率准则化学反应分子动力学(MD)算法检测体系内满足反应条件的原子对,并通过反应前和反应后的分子模板来定义反应路径,控制体系发生相应的化学变化。其中,反应条件包括:①距离准则;②共价键拓扑结构要求;③概率准则。同时满足上述3个条件的原子对其周围原子的共价键拓扑结构会按照反应后分子模板中的定义进行修改。此外,反应副产物原子会从体系原子列表中删除,算法流程图如图3所示。

对于PE-O₂体系的交联反应,使用NVT系综将体系温度控制在300 K,计算步长设置为1 fs每步。设定交联反应采样周期 $N=1$,程序每执行1步MD计算会检查一次体系中是否存在满足交联反应条件的PE分子链。交联反应中引发原子对的原子种类均为碳原子,当两个碳原子之间小于8 Å时满足反应距离准则,反应概率设为50%。

使用LAMMPS软件对PE-O₂模型执行上述基于距离概率准则的交联反应MD计算。使用式(2)定义微观体系的交联度。

$$D_c = N_c / N_{\text{total}} \quad (2)$$

式中: D_c 是体系交联度; N_c 是体系中发生交联的碳原子数量; N_{total} 是体系中碳原子总量。

体系交联度随交联时间的变化如图4所示。由图4可看出,交联反应刚开始时体系交联度迅速上升。随着交联度的升高,满足共价键拓扑结构要求的可交联点位越来越少,且分子链段之间的相互交联一定程度上限制了分子链段的热运动,增加了碳原子对相互靠近至间距小于交联反应距离阈值的难度,导致体系交联度上升速率逐渐下降。2 000 fs后,交联度曲线基本达到稳态,此时体系已充分交联。为消除体系在交联过程中形成的局部高应力点,使用Nose-Hoover thermostat算法将交联所得的XLPE-O₂体系在NVT系综下进行1 ns的结构弛豫,弛豫温度为300 K,温度阻尼系数设为100 fs。弛豫过程中体系的RMSD曲线如图5所示。由图5看出,结构弛豫约0.1 ns后,体系RMSD曲线在稳态值附近做周期性波动,表明体系已达到平衡态。

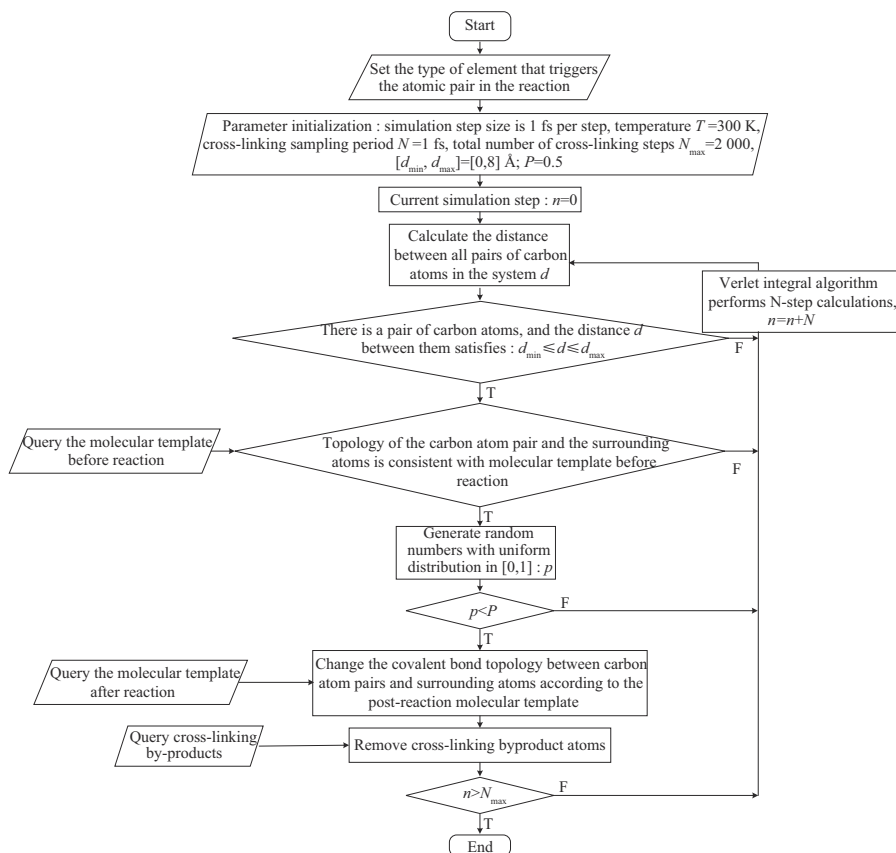


图3 基于距离概率准则的PE分子交联反应算法流程图

Fig. 3 Flow chart of PE molecular cross-linking reaction algorithm based on distance probability criterion

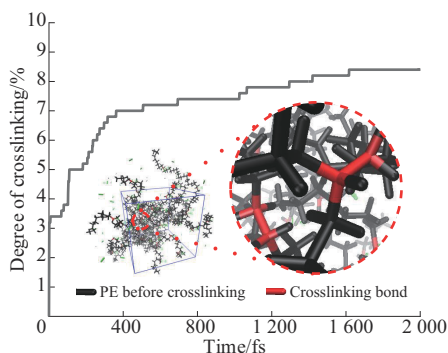
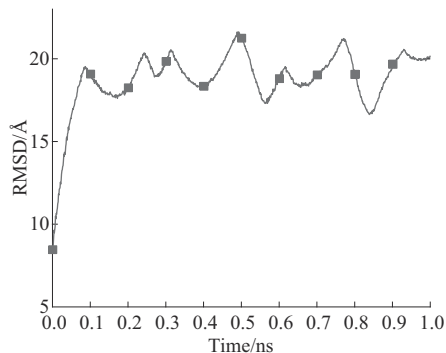


图4 体系交联度随交联时间的变化

Fig. 4 Changes in system cross-linking degree with cross-linking time

图5 XLPE-O₂体系弛豫过程RMSD曲线Fig. 5 RMSD curve of relaxation process of XLPE-O₂ system

2 XLPE 裂解产气模拟

2.1 ReaxFF 力场计算原理

在基于ReaxFF力场的分子动力学计算中,原子间共价键拓扑结构根据粒子间键级(BO)的大小确定粒子间的共价键连接情况。因此,ReaxFF力场可以在MD计算过程中模拟共价键的断裂和形成,即模拟化学反应过程。式(3)给出了粒子间BO计算公式。

$$B'_{ij} = B'_{ij}^{\sigma} + B'_{ij}^{\pi} + B'_{ij}^{\pi\pi} = \exp[p_{bo1} \cdot (\frac{r_{ij}}{r_0^{\sigma}})^{p_{bo2}}] + \exp[p_{bo3} \cdot (\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi}})^{p_{bo4}}] + \exp[p_{bo5} \cdot (\frac{r_{ij}}{r_0^{\pi\pi}})^{p_{bo6}}] \quad (3)$$

式中: B'_{ij}^{σ} , B'_{ij}^{π} , $B'_{ij}^{\pi\pi}$ 分别表示 σ 键、 π 键和大 π 键对原子间势能的贡献; r_{ij} 是原子间距离; r_0^{σ} , r_0^{π} , $r_0^{\pi\pi}$ 分别表示 σ 键、 π 键和大 π 键势能贡献为零时的原子间距离; p_{bo1} , p_{bo2} , p_{bo3} , p_{bo4} , p_{bo5} , p_{bo6} 为键参数,取决于粒子种类。

ReaxFF力场将体系总势能 E_{system} 表示为各势能分量的和,见式(4)。

$$E_{\text{system}} = E_{\text{bond}} + E_{\text{lp}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} + E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{C2}} + E_{\text{triple}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} + E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWals}} + E_{\text{Coulomb}} \quad (4)$$

式中: E_{bond} 表示键伸缩能; E_{lp} 表示孤对电子对体系势能的影响; E_{over} 为体系在修正后仍存在过配位现象时,用于进一步抑制过配位现象的惩罚项; E_{under} 表示欠配位原子中心的 π 电子共振对体系势能的影响; E_{val} 表示键角变化能; E_{pen} 用于增强某个原子与两个双键相连的特殊体系(如丙二烯)的稳定性; E_{coa} 表示 $-\text{NO}_2$ —基团的共轭效应对体系势能的影响; E_{C_2} 项用于修正 C_2 分子中的两个碳原子间稳定性; E_{triple} 表示一氧化碳分子中的三键; E_{tors} 表示二面角扭转能; E_{conj} 表示共轭效应对体系能量的影响; $E_{\text{H-bond}}$ 表示氢键对体系势能的贡献; E_{vdWals} 表示范德华力对体系势能的贡献; E_{Coulomb} 表示静电相互作用对体系势能的贡献。

ReaxFF 力场在发布后经历了数个版本的更新,不同版本在势能分量表达式及参数上略有差异,笔者使用Chenoweth等在2008年发布的版本^[21]。

2.2 XLPE裂解产气模拟

主要通过升温来引发XLPE裂解,研究其裂解过程中气体生成的自由基反应路径。将结构弛豫后的XLPE- O_2 体系作为分子动力学仿真的初始几何模型输入。使用Nose-Hoover恒温热浴算法将体系温度升高并保持在1000℃,控温阻尼系数设为100 fs。原子势能使用ReaxFF力场计算,使用Verlet积分算法计算原子运动轨迹。考虑到共价键断裂时还可能发生电荷转移,使用电荷平衡算法来降低体系的静电能量^[22]。每隔1000个时间步长,计算一次原子间BO值,以更新体系的共价键拓扑结构。计算时连续对20次迭代的BO值进行采样,取其算术平均值以消除偶然误差。最终得到的反应过程中氧气及特征气体产物的数量随时间变化曲线如图6所示。

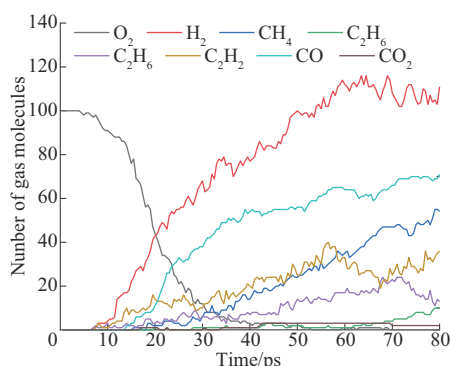


图6 氧气及特征气体产物的数量随时间变化

Fig. 6 Number of oxygen and characteristic gas products changes with time

在ReaxFF力场中,每个粒子都具有唯一的粒子序号,可以通过粒子序号属性对ReaxFF分子动力学模拟生成的轨迹文件进行粒子追踪,获得任意粒子在整个反应过程中的空间坐标和共价键拓扑结构随反应时间的变化。通过这种方式,可以分析各气体产物的自由基反应路径。

3 XLPE裂解产气自由基反应路径

3.1 氢气生成机理

图7为 H_2 分子的生成路径,产物 H_2 分子的两个H原子的粒子序号分别为1989和1727。为便于观察,隐藏体系中与所述反应无关的其他原子。在6.65 ps, XLPE某个不饱和C原子($\text{R}_1-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}_2$)上的C—H键在高温作用下发生均裂反应,生成 $\dot{\text{H}}$ 自由基(序号1989)和烃基($\text{R}_1-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}_2$),此时1989号和1727号H原子间的距离为14.91 Å。至6.75 ps,另一条碳链上某个饱和C原子($\text{R}_3-\text{CH}_2-\text{R}_4$)上的C—H键也在高温均裂,生成 $\dot{\text{H}}$ 自由基(序号1727)和烃基($\text{R}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}_4$),并且此时1989号 $\dot{\text{H}}$ 自由基恰好运动至1727号 $\dot{\text{H}}$ 自由基附近(1.74 Å),在静电相互作用力的影响下,二者发生复合反应生成 H_2 分子。因此,氢气主要通过氢自由基复合反应生成,氢自由基来源包括XLPE分子链上饱和碳原子($\text{R}-\text{CH}_2-\text{R}$)与不饱和碳原子($\text{R}-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{R}$)上C—H键的均裂。

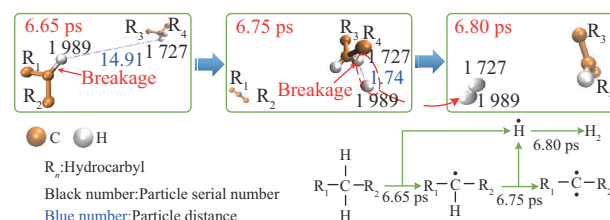


图7 氢气生成自由基反应

Fig. 7 Reaction in which hydrogen generates free radicals

若上述自由基反应过程是单向的,则随着XLPE分子的不断热解,会生成大量 H_2 。然而,C—H键均裂生成 H_2 的反应是一个可逆反应。氢自由基生成反应逆过程如图8所示,在4.80 ps,烃基 $\text{R}_1-\text{CH}_2-\text{R}_2$ 上的C—H键均裂生成1273号 $\dot{\text{H}}$ 自由基。但1273号 $\dot{\text{H}}$ 自由基在热运动过程中,没有遇到另一个 $\dot{\text{H}}$ 自由基,而是先遇到了另一个烃基 $\text{R}_3-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 。在4.85 ps,1273号 $\dot{\text{H}}$ 自由基与烃基发生复合反应生成了 R_3-CH_3 。从微观层面看, $\dot{\text{H}}$ 自由基生成后是与另一个 $\dot{\text{H}}$ 自由基反应生成 H_2 分子还是重新与烃基复合,是一个随机过程,取决于 $\dot{\text{H}}$ 生

成后先遇到另一个 $\dot{\text{H}}$,还是先遇到烃基。而从宏观上看,该过程的反应方向取决于体系中 $\dot{\text{H}}$ 自由基和烃基相对浓度的高低。 $\dot{\text{H}}$ 自由基浓度越高,遇到 $\dot{\text{H}}$ 自由基的概率越大,越容易生成氢气。反之则越容易与烃基复合。

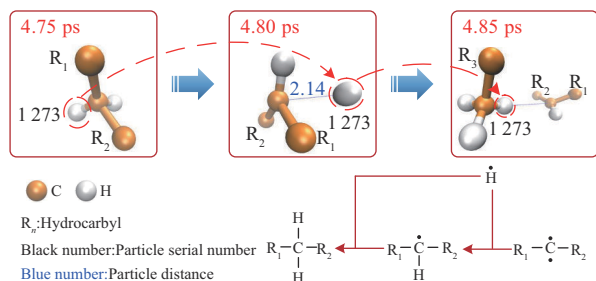


图8 氢自由基生成反应逆过程

Fig. 8 Reverse process of hydrogen radical formation reaction

若体系中只有XLPE分子,则上述过程是完全的随机过程, H_2 的生成速率将会十分缓慢。然而当体系中存在其他物质时,可能会对该自由基反应过程产生影响, O_2 分子就是其中一种。氧气分子储氢反应如图9所示,在7.40 ps,烃基 $\text{R}_1-\text{CH}_2-\text{R}_2$ 上的 $\text{C}-\text{H}$ 键均裂生成2 229号 $\dot{\text{H}}$ 自由基。经过0.1 ps,2 229号 $\dot{\text{H}}$ 自由基既没有遇到烃基也没有遇到其他 $\dot{\text{H}}$ 自由基,而是遇到了一个 O_2 分子。在7.70 ps,2 229号 $\dot{\text{H}}$ 自由基被 O_2 分子捕获,生成过氧化氢自由基 $\text{H}-\text{O}-\dot{\text{O}}$ 。在 O_2 分子的保护下,经过8.65 ps,2 229号 $\dot{\text{H}}$ 自由基才遇到另一个 $\dot{\text{H}}$ 自由基,此时 $\text{H}-\text{O}-\dot{\text{O}}$ 释放出之前捕获的2 229号 $\dot{\text{H}}$ 自由基,使之与另一个 $\dot{\text{H}}$ 自由基结合生成 H_2 分子。从上述自由基反应过程中可以看出, O_2 分子具有储存氢自由基的功能,可以保护体系中游离的 $\dot{\text{H}}$ 自由基,使其免于被烃基捕获,并在遇到新的 $\dot{\text{H}}$ 自由基时释放储存的 $\dot{\text{H}}$ 自由基,使之反应生成 H_2 。

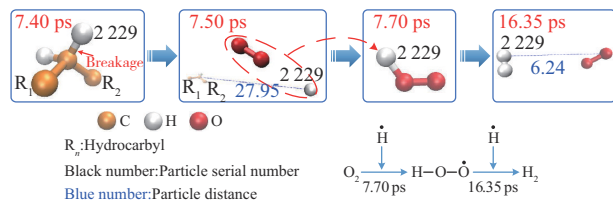


图9 氧气分子储氢反应

Fig. 9 Reaction in which oxygen molecules store hydrogen

综上所述,XLPE裂解生成 H_2 过程可用如图10所示的自由基链式反应网络进行表示。

3.2 烃类气体和碳氧化物气体生成机理

烃类气体(CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 和 C_2H_2)和碳氧化物

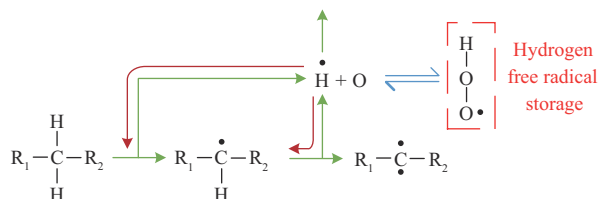


图10 XLPE裂解生成 H_2 的自由基链式反应网络

Fig. 10 Free radical chain reaction network to generate H_2 from XLPE degradation

气体(CO 和 CO_2)的生成机理相较于氢气的生成更为复杂,涉及多步自由基链式反应。图11为 CH_4 生成的自由基链式反应,9.35 ps时刻,XLPE分子链2 029号C原子上的 $\text{C}-\text{C}$ 键在高温下发生均裂反应生成两个烃基: $\text{CHR}_1\text{R}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 和 $\dot{\text{R}}_3$ 。经过2.55 ps, $\text{CHR}_1\text{R}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 自由基端部的亚甲基被 O_2 分子夺走并氧化生成 $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\dot{\text{O}}$ 自由基。经过0.15 ps, $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\dot{\text{O}}$ 自由基被 $\dot{\text{H}}$ 自由基还原成甲基。又经过3.1 ps,甲基再次被 O_2 分子氧化生成 $\text{CH}_3-\text{O}-\dot{\text{O}}$ 自由基,并在0.05 ps后再次被 $\dot{\text{H}}$ 自由基还原,最终生成 CH_4 分子。

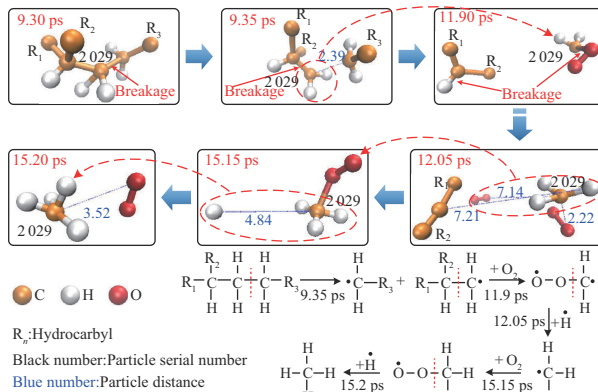


图11 甲烷生成自由基链式反应路径

Fig. 11 Free radical chain reaction pathway for methane production

图12为 CO 生成的自由基链式反应路径,与 CH_4 生成过程类似,其自由基链式反应过程也始于XLPE分子链上 $\text{C}-\text{C}$ 键均裂生成携带亚甲基端基的烃基。14.15 ps,1 606号C原子上的 $\text{C}-\text{C}$ 在高温作用下均裂,生成烃基 $\text{R}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 。 $\text{R}_2-\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 自由基端部的亚甲基被 O_2 分子夺走并氧化生成 $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\dot{\text{O}}$ 自由基,随后 $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{O}-\dot{\text{O}}$ 自由基又被进一步氧化生成 $\dot{\text{C}}\text{H}-\text{O}-\dot{\text{O}}$ 自由基,该自由基性质活泼,在高温下可脱去一个 $\dot{\text{O}}$ 自由基和 $\dot{\text{H}}$ 自由基生成 CO 分子。

图13为 C_2H_4 分子的生成路径,其自由基链式反应过程同样始于XLPE分子链上 $\text{C}-\text{C}$ 键的均裂。

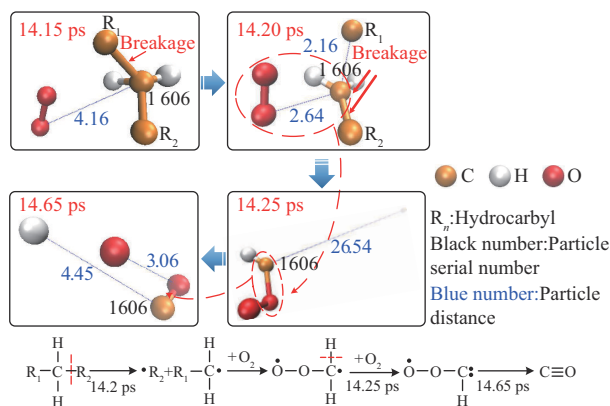


图12 一氧化碳生成自由基链式反应路径

Fig. 12 Free radical chain reaction pathway for carbon monoxide production

6.55 ps, 2028号C原子上的C—C键均裂生成烷基 $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—CH}_2\text{—R}_2$,但经过0.1 ps, $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{—CH}_2\text{—R}_2$ 就被附近的 $\dot{\text{H}}$ 自由基还原生成化学性质稳定的 $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—R}_2$ 分子,链式反应终止。该链式反应的结果是XLPE分子链链长变短,XLPE交联网络解聚,体系中甲基端基数量增加。在6.80 ps, $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—R}_2$ 分子在高温作用下引发了新的链式反应,携带甲基端基的XLPE分子链脱去含两个C原子的短链生成 C_2H_4 分子,该过程需要极高的能量,因此含两个C原子的烃类气体生成通常意味着高能故障(高温热解或电弧放电形成的高能电子轰击)的发生。

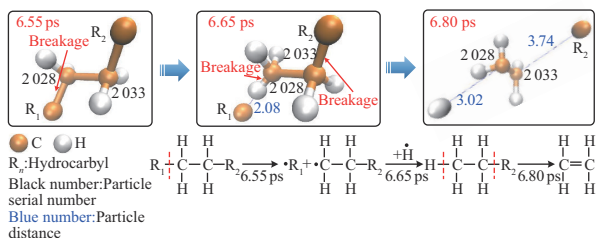


图13 乙烯生成自由基链式反应路径

Fig. 13 Free radical chain reaction pathway for ethylene production

一个完整的自由基链式反应通常包含链引发、链增长和链终止3个过程,根据上述各气体分子生成的自由基反应路径,得到XLPE裂解生成烃类气体(CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 和 C_2H_2)和碳氧化物气体(CO 和 CO_2)自由基链式反应网络,如图14所示。从图14可以看出, CO , CO_2 和 CH_4 生成自由基反应的链引发均始于XLPE分子链上C—C键在高温或高能电子轰击下均裂生成亚甲基端基,因此这3种气体产物的生成必定意味着XLPE分子链的断裂及交联网络结构的破坏(XLPE材料劣化),包括链长变短和解聚

过程。反之则不一定成立,XLPE分子链长变短或解聚也可以不生成气体产物。从微观上来看,XLPE分子链断裂后是否生成 CO , CO_2 或 CH_4 气体,主要取决于亚甲基端基与 $\dot{\text{H}}$ 自由基和 O_2 分子相遇的先后顺序:①若亚甲基生成后先遇到 $\dot{\text{H}}$ 自由基,就会被 $\dot{\text{H}}$ 自由基还原生成活性较低的甲基,导致链式反应终止,XLPE材料劣化但不生成气体产物;②若亚甲基生成后先遇到 O_2 分子,就会被 O_2 氧化生成 $\dot{\text{O}}\text{—O—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 自由基, $\dot{\text{O}}\text{—O—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 自由基生成后先遇到 $\dot{\text{H}}$ 自由基,链式反应最后会生成 CH_4 (主要取决于体系氧含量及XLPE分子链断裂速率), $\dot{\text{O}}\text{—O—}\dot{\text{C}}\text{H}_2$ 自由基生成后先遇到 O_2 分子,链式反应最终会生成 CO_2 或 CO 。微观层面中的相遇先后顺序,从宏观角度取决于体系中 $\dot{\text{H}}$ 自由基和 O_2 分子的相对浓度。

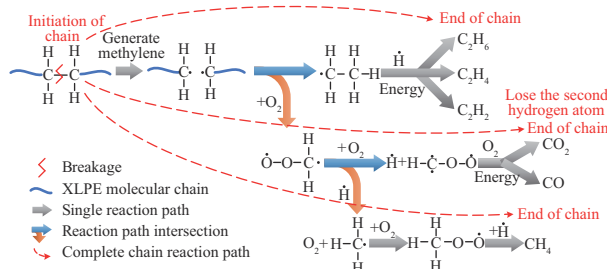


图14 烃类气体和碳氧化物气体生成自由基链式反应网络

Fig. 14 Free radical chain reaction network generated by hydrocarbon gases and carbon oxide gases

双碳烃类气体分子(C_2H_6 , C_2H_4 和 C_2H_2)的自由基链式反应起始于XLPE分子链饱和端基($\text{R—CH}_2\text{—CH}_3$)的均裂反应,相较于具有高化学活性的亚甲基, $\text{—CH}_2\text{—CH}_3$ 结构稳定,因此双碳烃类气体分子的生成需要巨大的能量(高温或高能放电导致的高能粒子轰击)。且能量越大,产物的不饱和度越高(不饱和度: $\text{C}_2\text{H}_2 > \text{C}_2\text{H}_4 > \text{C}_2\text{H}_6$)。虽然双碳烃类气体分子的生成不需要C—C键均裂生成亚甲基作为链引发过程,但C—C键均裂导致的XLPE劣化过程为双碳烃类气体分子生成的链式反应过程提供足够多的饱和端基($\text{R—CH}_2\text{—CH}_3$),每一次XLPE分子链断裂导致的链长变短、链数增加或解聚,均在体系中增加一个饱和端基,从而促进双碳烃类气体分子生成链式反应的发生。

4 实验验证

为了验证模拟结果,采用热重-质谱(TG-MS)联用分析了XLPE热解过程中的气态产物。XLPE样品取自ZC-YJLW03 64/110 XLPE绝缘电力电缆(青

岛汉缆股份有限公司)。然后在 Pyris 热重分析仪(珀金埃尔默仪器有限公司)中以 20 °C/min 的升温速率在氩气气氛下从 50 °C 加热到 800 °C,期间记录样品的质量随时间的变化。样品热解过程中产生的气体同时通过不锈钢毛细管输送到 OmniStar 质谱仪(珀金埃尔默仪器有限公司)。毛细管温度为 350 °C,以防止样品气体分析过程中的蒸汽凝结。在质谱仪中,气体被电离并根据相对分子质量分离成离子束。测量每个离子束的离子电流以表征气体产量随时间的变化。

图 15 为测试结果(图中 m/z 为质荷比),可以看出 XLPE 样本在 400~500 °C 间发生急剧的热分解,期间可看出有 H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 和 CO 的产生,这验证了本文的模拟结果。

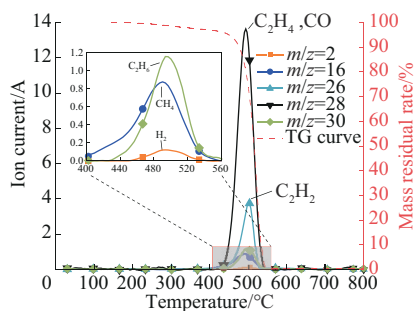


图 15 XLPE 样本的 TG-MS 分析结果

Fig. 15 Results of TG-MS analysis of XLPE sample

5 结论

使用基于 ReaxFF 反应力场的分子动力学模拟,从原子层面研究了 XLPE 裂解及产气过程的自由基反应。通过基于距离-概率准则的 PE 交联算法,构建了具有高度化学合理性和现实物理意义的 XLPE 体系结构,并通过粒子追踪,确定了 XLPE 裂解及产气过程的自由基链式反应路径。取得的主要结论如下。

(1) H_2 生成自由基链式反应主要包含两步,首先是链引发生成 $\dot{H}$ 自由基。当两个 $\dot{H}$ 自由基之间的距离在热运动过程中缩小至一定范围,就会发生复合生成 H_2 ,链式反应终止。链引发过程是一个可逆反应,从微观层面看, $\dot{H}$ 自由基生成后是与另一个 $\dot{H}$ 自由基反应生成 H_2 分子还是重新与烃基复合,取决于 $\dot{H}$ 自由基生成后与其他 $\dot{H}$ 自由基和烃基相遇的先后顺序。 O_2 分子充当 $\dot{H}$ 自由基的储存库。

(2) XLPE 分子链长度变短/解聚和烃类气体分子生成自由基链式反应的链引发过程均是 XLPE 分子链上的 C—C 均裂生成亚甲基。从微观上来看,

亚甲基生成后的反应路径主要取决于其与 $\dot{H}$ 自由基和 O_2 分子相遇的先后顺序。微观层面的相遇先后顺序,从宏观上来看取决于体系中 $\dot{H}$ 自由基和 O_2 分子的相对浓度。

(3) 采用 TG-MS 分析手段探究了 XLPE 热解过程中的气体产物,包含了 H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 和 CO,这与分子模拟的结果一致。

参考文献

- [1] 尹游,李诗雨,胡佳,等.基于抗老化剂含量分布的交联聚乙烯电缆绝缘层老化特性[J].工程塑料应用,2022,50(9):115-120.
YIN You, LI Shiyu, HU Jia, et al. Aging characteristics of cross-linked polyethylene cable insulation based on content distribution of anti-aging agent[J]. Engineering Plastics Application, 2022, 50(9):115-120.
- [2] 刘英,张博剑,高鑫.高压 XLPE 电缆线路状态评估综合体系的建立及应用[J].高电压技术,2022,48(11):4 437-4 444.
LIU Ying, ZHANG Bojian, GAO Xin. Establishment and application of a comprehensive system for condition assessment of HV XLPE cable lines[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(11): 4 437-4 444.
- [3] 黄剑平,陈伟林,彭向阳,等.电老化对 XLPE 海底电缆绝缘性能影响[J].工程塑料应用,2023,51(4):111-118.
HUANG Jianping, CHEN Weilin, PENG Xiangyang, et al. Effect of electric ageing on insulation performance of crosslinked polyethylene submarine cable[J]. Engineering Plastics Application, 2023, 51(4):111-118.
- [4] Wu Y P, ZHOU K, LIN S Y, et al. Enhancing inhibition of electrical treeing in XLPE cables based on the targeted movement of rejuvenation fluid induced by electric field[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2023, 30(3):1 048-1 055.
- [5] 陈讴,周凯,李天华,等.电场对水树老化 XLPE 电缆修复效果的影响[J].工程塑料应用,2017,45(11):108-112.
CHEN Ou, ZHOU Kai, LI Tianhua, et al. Influence of electric field on rejuvenation effect of water-tree aged XLPE cables[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(11):108-112.
- [6] 周凯,赵琦,李原,等.基于分阶段产气的高压电缆阻水缓冲层状态评估[J].高电压技术,2022,48(10):3 882-3 890.
ZHOU Kai, ZHAO Qi, LI Yuan, et al. Evaluation technology of water-blocking buffer layer of high voltage cable based on stages classification of gases evolution[J]. High Voltage Engineering, 2022, 48(10):3 882-3 890.
- [7] 张浩然,高建,武康宁,等.基于温度测量和气体分析的高压电缆缓冲层烧蚀故障检测技术[J].高电压技术,2023,49(12):4 929-4 937.
ZHANG Haoran, GAO Jian, WU Kangning, et al. Detection technology of buffer layer ablation failure in high voltage cables based on temperature measurement and gases analysis[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(12):4 929-4 937.

- [8] BERTINI G. Manhole explosion and its root causes[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2019, 35(1):45–54.
- [9] KOCH B, CARPENTIER Y. Manhole explosions due to arcing faults on underground secondary distribution cables in ducts[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 1992, 7(3):1 425–1 433.
- [10] ROSSI M. Progress and challenges in ab initio simulations of quantum nuclei in weakly bonded systems[J]. The Journal of Chemical Physics, 2021, 154(17). DOI:10.1063/5.0042572.
- [11] WUTZEL H, JARVID M, BJUGGREN J M, et al. Thioxanthone derivatives as stabilizers against electrical breakdown in cross-linked polyethylene for high voltage cable applications[J]. Polymer Degradation and Stability, 2015, 112:63–69.
- [12] ZENG J Z, CAO L Q, XU M Y, et al. Complex reaction processes in combustion unraveled by neural network-based molecular dynamics simulation[J]. Nature Communications, 2020, 11(1): 1–9.
- [13] IWATA S, UEHARA H, OKAMOTO T, et al. Influence of external electric fields and temperature on the behavior of water and acetophenone molecules in C120H242 chains: A molecular dynamics study[J]. Materials Today Communications, 2021, 28. DOI: 10.1016/j.mtcomm.2021.102514.
- [14] 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):9 396–9 409.
- [15] ZHENG H B, YANG E C, WU S Y, et al. Investigation on formation mechanisms of carbon oxides during thermal aging of cellulosic insulating paper[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2022, 29(4):1 226–1 233.
- [16] DU L, WANG W J, CHEN W G, et al. Reaction mechanism of transformer oil pyrolysis based on TG-DSC and molecular simulation[C]//2016 Conference on Diagnostics in Electrical Engineering (Diagnostika). New York:IEEE, 2016:1–4.
- [17] HUANG H, WANG X Z, DENG X P, et al. Molecular dynamics simulation on high temperature pyrolysis of transformer insulating oil under thermal stress[C]//2021 IEEE 5th Conference on Energy Internet and Energy System Integration (EI2). New York:IEEE, 2021:3 730–3734.
- [18] 侯世英, 梁家鸣, 杨帆, 等. 交联程度对XLPE性能影响的分子模拟[J]. 高电压技术, 2023, 49(7):3 062–3 071.
- HOU Shiyong, LIANG Jiaming, YANG Fan, et al. Molecular simulation on the effect of crosslinking degree on the properties of XLPE[J]. High Voltage Engineering, 2023, 49(7):3 062–3 071.
- [19] XIONG X, YANG M, LIU C L, et al. Thermal conductivity of cross-linked polyethylene from molecular dynamics simulation [J]. Journal of Applied Physics, 2017, 122(3). DOI: 10.1063/1.4994797.
- [20] GISSINGER J R, JENSEN B D, WISE K E. Modeling chemical reactions in classical molecular dynamics simulations[J]. Polymer, 2017, 128:211–217.
- [21] CHENOWETH K, DUIN A C V, GODDARD W A. ReaxFF reactive force field for molecular dynamics simulations of hydrocarbon oxidation[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2008, 112(5):1 040–1 053.
- [22] RAPPE A K, GODDARD W A. Charge equilibration for molecular dynamics simulations[J]. The Journal of Physical Chemistry, 1991, 95(8):3 358–3 363.

(上接第141页)

- [12] 宋建, 陈广森, 陈敬福, 等. 基于特征选择和贝叶斯优化 LightGBM 的注塑制品尺寸预测[J]. 工程塑料应用, 2021, 49(8): 54–60.
- SONG Jian, CHEN Guangsen, CHEN Jingfu, et al. Size prediction of injection molded products based on feature selection and Bayesian optimized LightGBM [J]. Engineering Plastics Application, 2021, 49(8):54–60.
- [13] 宋述芳, 何入洋. 基于随机森林的重要性测度指标体系[J]. 国防科技大学学报, 2021, 43(2):25–32.
- SONG Shufang, HE Ruyang. Importance measure index system based on random forest[J]. Journal of National University of Defense Technology, 2021, 43(2):25–32.
- [14] 刘立邦, 杨颂, 王志坚, 等. 基于改进 WOA-LSTM 的焦炭质量预测[J]. 化工学报, 2022, 73(3):1 291–1 299.
- LIU Libang, YANG Song, WANG Zhijian, et al. Prediction of coke quality based on improved WOA-LSTM[J]. CIESC Journal, 2022, 73(3):1 291–1 299.
- [15] 胡杰, 蔡世杰, 黄腾飞, 等. 电动汽车动力电池充电能量的预测方法[J]. 机械科学与技术, 2020, 39(6):926–936.
- HU Jie, CAI Shijie, HUANG Tengfei, et al. Prediction method of charging energy for power battery of electric vehicle[J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2020, 39(6):926–936.