

# 我国耐高温非纤维素绝缘纸的现状和发展动向

马林泉<sup>1,2</sup>, 赵成龙<sup>2</sup>, 熊雪梅<sup>1</sup>, 武红敏<sup>2</sup>, 余文武<sup>2</sup>

(1. 桂林电器科学研究所有限公司, 广西 桂林 541004;

2. 桂林赛盟检测技术有限公司, 广西 桂林 541004)

**摘要:**绝缘纸是一种采用造纸工艺生产并广泛应用于变压器、电容器、电机、电线电缆等电气装备中的重要绝缘材料,按其组成可分为纤维素纸和非纤维素纸两大类。随着我国电力工业的持续发展,电机等用电设备逐步向高效小型化方向发展,故对绝缘纸的各项性能尤其是耐高温性能提出了更高的要求,纤维素纸虽然历史悠久,但耐热性不高,已无法满足耐热等级F级以上电气绝缘系统的使用要求,因此耐热性更高的非纤维素纸异军突起。本文简要介绍了我国各类耐高温非纤维素绝缘纸的研发历程、性能特点、主要用途、生产现状及发展动向。

**关键词:**纤维素纸;非纤维素纸;绝缘纸;耐高温;发展趋势

中图分类号:TM215 文献标志码:A 文章编号:1009-9239(2021)12-0015-07

DOI:10.16790/j.cnki.1009-9239.im.2021.12.003

## Status and Development Trends of High-temperature Resistant Non-cellulose Insulating Papers in China

MA Linquan<sup>1,2</sup>, ZHAO Chenglong<sup>2</sup>, XIONG Xuemei<sup>1</sup>, WU Hongmin<sup>2</sup>, YU Wenwu<sup>2</sup>

(1. Guilin Electrical Equipment Scientific Research Institute Co., Ltd., Guilin 541004, China;

2. Guilin CEMT Technology Co., Ltd., Guilin 541004, China)

**Abstract:** Insulating paper is an important insulating material that produced by papermaking technology and widely used in electrical equipment such as transformers, capacitors, motors, wires and cables. According to its composition, insulating paper can be divided into cellulose paper and non-cellulose paper. With the sustainable development of China's power industry, motors and other electric equipment are gradually getting more efficient and smaller. Therefore, higher property requirements are put forward to insulating paper, especially high-temperature resistant performance. Although cellulose papers have a long history, their heat resistance is not high enough to meet the operating requirements of electrical insulation systems, which need the thermal class of F or above. Non-cellulose papers with higher heat resistance have sprung up. This article briefly introduces the development history, performance characteristics, main uses, production status, and development trends of various high-temperature resistant non-cellulose insulating papers in China.

**Key words:** cellulose papers; non-cellulose papers; insulating papers; high-temperature resistant; development trend

## 0 引言

社会的持续发展、科技的不断进步,人们对电能的需求与日俱增,驱使我国电力工业自改革开放后快速发展,也带动了我国电气绝缘材料行业的蓬

勃发展。众所周知,电气绝缘材料是电气设备必不可少关键材料,对电气设备的运行可靠性和使用寿命起着决定性的作用。纸基绝缘材料作为一种固体绝缘材料,由于其具有良好的电气性能和力学性能、使用工艺简便等优点,被广泛用于变压器、电容器、电机、电线电缆等电气装备。随着电力工业的持续发展,现代发电设备与输变电设备逐步向高压大容量方向发展,而电机等用电设备则逐步向高

收稿日期:2021-06-28 修回日期:2021-07-23

作者简介:马林泉(1962-),男(汉族),浙江东阳人,教授级高级工程师,主要从事电气绝缘材料产品的研发、性能检测和标准化工作。

效小型化方向发展,对电气绝缘纸的各项性能尤其是耐高温性能提出了更高要求,新型优质的耐高温绝缘纸成为一段时间以来广大科研工作者研究开发的热点。

从国际电工委员会(IEC)的标准体系可知,电气绝缘纸按其组成为纤维素纸和非纤维素纸两大类,对应的标准分别为IEC 60554-1:1977《电气用纤维素纸 第1部分:定义和一般要求》和IEC 60819-1:2009《电气用非纤维素纸 第1部分:定义和一般要求》。电气用纤维素纸主要由针叶木材纤维抄造而成,而电气用非纤维素纸则由各类无机矿物材料或纤维和合成纤维单独或混合抄造而成。纤维素纸从19世纪90年代开始就被应用于各种油浸式电力设备中<sup>[1]</sup>,但因其耐热等级只能达到105级(A),于是人们设法利用化学方法对纤维素纸进行改性,如纤维素氰乙基化、乙酰化、接枝聚合和烷基化等,或者利用物理方法进行改性,如添加胺类稳定剂、浸渍树脂等,以提高其耐热性,使其耐热等级达到120级(E)<sup>[2]</sup>,这类耐热改性纤维素纸自20世纪60年代在美国开始应用。后来,为了进一步提高纤维素纸的性能,日本、美国等国家先后研制出添加聚甲基戊烯(PMP)、聚丙烯(PP)等合成纤维的复合绝缘纸,如日本日立公司将PMP纤维和纤维素纤维混合制备成绝缘纸板;美国Cooper Power Systems公司在2001年开发了一种在纤维素母体里加耐高温合成纤维的绝缘纸(HTFR纸),这类绝缘纸与纯天然纤维素纸相比,耐热性有所提高。近十几年来,随着纳米技术的不断发展,采用纳米材料改性绝缘纸的研究取得了较大进展。吕程、廖瑞金等<sup>[3-5]</sup>以针叶木纤维为原料,以纳米TiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MMT等改性添加剂制备的绝缘纸,其耐热性等性能有明显的改善。但是,经改性后耐热等级能达到130级(B)的植物纤维绝缘纸未见有公开报道,J JALBERT等<sup>[6]</sup>采用世界各知名纸品公司生产的6种聚合度分别为1 144、1 168、1 170、1 140、1 099、1 300的植物纤维绝缘纸做加速热老化试验(0.5 g试样浸泡在9 mL油中,在空气气氛中于130℃下处理168 h),试验后测得6种植物纤维绝缘纸的聚合度分别为568、570、523、618、640、690。在130℃、168 h条件下,纤维素大分子中 $\beta$ -1,4糖苷键发生断裂导致植物纤维绝缘纸的聚合度几乎下降了一半,说明植物纤维绝缘纸最大耐温不超过130℃。因此,以植物纤维素为主要原料抄造而成的纤维素纸不管如何改性,也仅勉

强可作为B级绝缘纸使用。

要研制生产耐热等级达180级(H)及以上的耐高温绝缘纸,人们只能寄希望于高性能非纤维素材料,即从各类无机矿物材料或纤维和高性能有机合成纤维着手。无机耐高温阻燃纤维品种通常包括碳纤维、陶瓷纤维、硼纤维、玻璃纤维、玄武岩纤维等;有机耐高温阻燃纤维品种很多,如间位芳香族聚酰胺(PMIA)纤维、对位芳香族聚酰胺(PPTA)纤维、芳香族聚酯纤维、聚砜基酰胺(PSA)纤维、聚芳噁二唑(POD)纤维、聚苯硫醚(PPS)纤维、聚酰亚胺(PI)纤维、聚四氟乙烯(PTFE)纤维等。世界上率先投入实际使用的无机矿物纤维耐高温绝缘纸是由玻璃纤维为主要原料抄造而成的,而最早出现的高性能有机合成纤维耐高温绝缘纸是由芳香族聚酰胺纤维为主要原料抄造而成的。我国自20世纪50年代末云母纸试制成功、70年代初玻璃纤维绝缘纸试制成功以来,始终紧跟世界步伐,在研制生产耐高温绝缘纸方面取得了长足的进步,本文对我国主要非纤维素类耐高温绝缘纸的研发历程、生产现状及发展动向等进行简要介绍,以供人们在各类电器产品设计选材时参考。

## 1 耐高温非纤维素绝缘纸的现状

耐高温绝缘纸通常是指可在180℃及以上温度条件下长期使用的绝缘纸,即在此高温下能维持常温时所具备的物理、机电性能或经较长使用时间仍具有最低限度的物理、机电性能。表现为:高温下尺寸无明显变化、软化点或熔点高、着火点高、热分解温度高、长期暴露在高温下能保持其基本特性等。此类耐高温绝缘纸因其主要组成是无机矿物材料和/或有机合成纤维材料等非纤维素材料,故统称为非纤维素绝缘纸。各种耐高温非纤维素绝缘纸的典型性能和应用案例见表1。

### 1.1 耐高温无机矿物绝缘纸

#### 1.1.1 云母纸

云母纸(mica paper)是以云母碎片为原料,经制浆、抄造、成型、压榨等传统造纸工艺制成的片状绝缘材料。云母可分为天然云母和人工合成云母两大类,是一种重要的无机非金属层片状结构材料。天然云母产于岩浆岩、变质岩和沉积岩中,颜色各异,在工业上最有使用价值的是白云母和金云母;人工合成云母则主要有氟金云母和水胀云母。白云母耐温达600℃,金云母耐温达800℃,氟金云母

表1 耐高温非纤维素绝缘纸的典型性能和应用案例

Tab.1 Typical properties and application cases of high temperature resistant non-cellulose insulating papers

项目	耐高温无机矿物绝缘纸			耐高温有机合成纤维绝缘纸		
	云母纸(MPM 3型 产品指标)	玻璃纤维纸 (产品说明书)	陶瓷纤维纸(Ce- Quin产品说明书)	芳纶纸(YT510产 品说明书)	POD纤维纸(P150 产品说明书)	芳酰胺纸 (实测值)
厚度/mm	0.06~0.20	0.30~0.48	0.25	0.08	0.08	0.25
定量/(g/m <sup>2</sup> )	100~370	50~80	270	63	65	85
拉伸强度 (N/cm)	4.0~6.5	20~36	210	66(MD) 29(CD)	55(MD) 42(CD)	50(MD) 22(CD)
伸长率/%	—	—	<2.0	8.5(MD) 9.0(CD)	9(MD) 8(CD)	7(MD) 7(CD)
撕裂度/N	—	—	—	1.0(MD) 1.7(CD)	1.3(MD) 1.5(CD)	— —
收缩率(300℃) /%	—	—	—	3.5(MD) 3.0(CD)	0.8(MD) 0.5(CD)	2.0(MD) 1.2(CD)
电气强度 (kV/mm)	≥15	—	7.8	16	13	26
典型性能	保留了天然云母的优良性能,具有厚度均匀、电气强度波动范围小、耐电晕、耐热性好、导热性好等优点,缺点是机械强度低,无法直接使用。			具有薄而结构均匀、电绝缘性佳、耐热性高、柔软性好、机械强度较高、可加工性强等优点,缺点是伸长率偏低、制造成本偏高。		
产品特性	具有持久性、高热性、耐湿性、绝缘性、透气性、变形小等优点,缺点是机械强度较低、脆性偏大,应用受限。			压光型,具有机械强度高、耐高温、耐化学腐蚀、阻燃和电性能优良等优点,耐热等级达210级以上,缺点是高温下收缩率偏高、制造成本和售价较高。		
典型应用	主要作为原材料,与环氧树脂、有机硅树脂等胶黏剂,玻璃布等补强材料一起加工成F~C级等不同耐热等级的云母带等云母制品。			代替聚酯纤维布生产的柔软复合材料用作电机电器线圈层间和相间绝缘;代替玻璃纤维布生产覆铜箔板具有优良的后加工性能,更受市场欢迎。		
	在干式变压器中用于匝间绝缘、层间绝缘、端部和引线绝缘,在电动机和发电机内用于槽绝缘和相间绝缘。			压光型,具有机械强度高、电性能优良等优点,尤其是高温下收缩率、耐化学腐蚀优于芳纶纸,制造成本和售价相对较低,耐热等级达220级以上,但阻燃性能不及芳纶纸。		
	变压器中线圈、绕组层间绝缘材料,绝缘套、部件间、导线及接头用绝缘材料;电机和发电机中线圈绕组、槽间、相间、匝间、线路终端绝缘材料;电缆和导线绝缘、核动力设备的绝缘材料等,代表产品有干式变压器、机车牵引电机、矿山井下电机、微波炉变压器等。					

耐高温达1 100℃<sup>[7]</sup>。云母有着良好的电气绝缘性、耐热性、透明性、耐碱性、弹性和剥离性,自19世纪中叶就作为一种重要的绝缘材料被应用于电子、电气工业中。早期的云母制品主要是以天然树脂(虫胶、沥青)和合成树脂(醇酸树脂)为粘合剂,并以纸、绸为补强材料制备片云母<sup>[8]</sup>。由于云母从原矿到加工成各种片云母制品,其利用率仅为3%~10%<sup>[9-10]</sup>,日积月累,产生了大量的云母碎片矿渣。随着云母资源日益枯竭,如何综合利用这些云母碎片成为20世纪40、50年代研究人员的一项非常重要

的课题,可以说云母纸就是在此背景下于20世纪40年代在法国诞生的<sup>[11]</sup>。云母纸保持了天然云母的多种优良性能,厚度均匀、介电强度波动范围小、电晕起始电压高而稳定,而且云母纸制品已具备与片云母制品相对应的全部品种,在电机工业中云母纸大范围取代了片云母<sup>[12]</sup>。但因其机械强度低,一般不直接使用,而是与胶黏剂、玻璃布、薄膜等补强材料一起加工成各种云母制品,如粉云母带、粉云母板、粉云母箔以及电热云母制品等。虽然云母纸的耐热等级很高,但粉云母带等云母制品的耐热等级主

要取决于所使用的胶黏剂等补强材料,如聚酯薄膜补强B阶环氧树脂粘合云母带,其耐热等级为F级,长期工作温度为155℃;玻璃布补强有机硅树脂粘合云母带,其耐热等级高达N级,长期工作温度为200℃。

与发达国家相比,我国云母纸的研发生产起步相对较晚,据公开报道,四川雅安石棉厂早在1958年上半年利用云母渣试制粉云母纸成功<sup>[13]</sup>;国家建材局人工晶体研究所在20世纪60年代研制出天然粉云母纸和再生云母纸,70年代又相继成功研制大鳞片云母纸、合成云母纸等新型产品<sup>[7]</sup>。在2004年前后我国有近40条云母纸生产线<sup>[14]</sup>,主要集中在湖南、湖北、江苏、浙江一带,产量很大,但质量和热稳定性尚比不上国外产品<sup>[15]</sup>,尤其在纸的厚度及均匀度方面差距较大。为提高我国云母纸的质量和产量,以满足制备高性能云母制品的需求,未来应不断改进生产设备与工艺,实现在线自动检测纸厚并调节纸浆浓度,提高生产工艺连续化、自动化程度。

### 1.1.2 玻璃纤维纸

玻璃纤维纸(glass fiber paper)是由直径细小的玻璃纤维抄造而成,是世界上最早投入实际使用的非纤维素纸之一。早在20世纪50年代,美国、日本等国家就成功研制了全玻璃纤维纸<sup>[16]</sup>,我国泰州绝缘材料厂从1969年底开始试制玻璃纤维纸,1970年成功研制添加20%纤维素纤维的玻璃纤维纸,并于1971年10月通过鉴定,1974年又成功研制了全玻璃纤维纸<sup>[17-18]</sup>。玻璃纤维纸具有耐久性、耐热性、耐湿性、绝缘性、透气性、变形小等优点,一般用作过滤材料、吸音材料、绝热材料、电绝缘材料等<sup>[19]</sup>。玻璃纤维纸的耐热温度约为1000℃,在绝缘材料行业曾作为一种新基材代替部分棉布和玻璃布来生产电机槽绝缘复合制品、层压制品等电气绝缘材料,现已不多见,主要原因是材料强度偏低、脆性偏大、价格偏高等。目前玻璃纤维纸主要是用于制备过滤材料、电池隔膜和覆铜板等<sup>[20-21]</sup>。使用玻璃纤维纸生产的覆铜板性能可以达到玻璃布板的水平,适用于工业电子产品,尤其是其具有优越的后续加工性能,更加受到市场的欢迎。据不完全统计,当下我国专业生产玻璃纤维纸的厂家主要有以下4家:上海虹光玻璃纤维纸厂、上海玻璃纤维纸厂、河南淮南市德华玻璃纤维纸厂、重庆市长江特种造纸厂。玻璃纤维纸未来的发展重点在于改善脆性、提高机械强度、开辟新用途。

### 1.1.3 陶瓷纤维纸

陶瓷纤维纸(ceramic fiber paper)由硅酸铝陶瓷纤维经湿法抄造而成,是陶瓷纤维的二次产品之一。陶瓷纤维早在20世纪40年代就由美国率先研制成功,我国则在20世纪70年代初由北京耐火材料厂、上海耐火材料厂先后成功研制并投入批量生产,而且自1984年引进美国生产技术后得到了快速发展,年产能达到10万吨以上,一跃成为世界最大的陶瓷纤维生产国<sup>[22-23]</sup>。但世界上陶瓷纤维纸的推出时间足足延后了30余年,直至20世纪80年代初,才见有美国QUIN公司、日本兴人公司先后开发高耐热、电绝缘用陶瓷纤维纸的报道<sup>[24-25]</sup>。我国几乎在同一时期,浙江地区开始用手工抄纸工艺生产小尺寸的片状陶瓷纤维纸,并在此基础上研制了包括长网和圆网成型工艺生产幅宽为610~1220mm、厚度为1~3mm的机制陶瓷纤维纸,此后在江苏、山东、湖北等省建成了陶瓷纤维机制纸连续生产线,年生产能力达1000吨左右<sup>[24]</sup>。陶瓷纤维纸具有薄而结构均匀、导热系数低、渣球少、容重轻、热容小、电绝缘性佳、柔软性好、可以缠绕和冲切等特点,适合在高温下的密封、衬垫、隔热、绝缘、吸音、过滤等应用。由于采用不同类型的陶瓷纤维棉(如普通型、高纯型、高铝型、含铬型、含锆型、晶体型)作为主要原料,所制得的陶瓷纤维纸的允许使用温度也各不相同,通常在600~1200℃<sup>[26]</sup>。陶瓷纤维纸按使用功能分为“B”型、“HB”型及“H”型3类。“B”型纸结构均匀,具有各向相同的导热系数和光洁的表面,质地柔软富有弹性,可任意卷绕、折叠而不产生裂痕,主要用作高温绝热材料;“HB”型纸质地均匀、表面挺括,但其柔软性、弹性及抗拉强度等指标稍低于“B”型纸,通常用作隔音、绝热材料;“H”型纸结构紧密、刚性大、剪切和冲压等加工性能优良,可准确加工成各种形状的密封、隔热、绝缘用衬垫和垫片。陶瓷纤维纸在电气绝缘行业中的主要用途包括变压器、电抗器、电动机和发电机线圈绕组绝缘,防火电线电缆绕包绝缘等。需要指出的是,陶瓷纤维纸在用作电器、电机线圈绕组绝缘时,由于导热系数偏低,不利于电机或电器运行时散热降温,推广应用将受到一定程度的阻碍。陶瓷纤维纸单独作为工业材料使用的情况相当少<sup>[27]</sup>,最可期待的应用是作为高功能化复合材料的补强基材。陶瓷纤维纸未来将越来越多用化,尤其在防火电线电缆等产品领域的应用将会有所增长。

## 1.2 耐高温有机合成纤维绝缘纸

### 1.2.1 聚芳酰胺纤维纸(芳纶纸)

芳纶,是聚芳酰胺纤维(aramid fibers)的简称,芳纶纸(aramid paper)只是芳纶的下游产品之一,是耐高温合成纤维纸中最具有代表性的产品,由芳纶短切纤维和沉析纤维经湿法抄造并热压制成<sup>[28-29]</sup>,其耐热等级达到220级。芳纶纸于20世纪60年代由美国杜邦公司发明,注册商品名为Nomex<sup>®</sup>,系间位芳纶(国内也称芳纶1313)纸,20世纪70年代美国杜邦公司又推出了注册商品名为Kevlar<sup>®</sup>的对位芳纶(国内也称芳纶1414)纸,日本也是在20世纪70年代实现了芳纶纸的商业化<sup>[30-32]</sup>。芳纶纸具有高强度、低收缩、耐高温、耐化学腐蚀、阻燃和优良的电绝缘性能,广泛应用于国防、航空航天、高速列车、电气绝缘等领域。数十年来,芳纶纸的生产技术几乎被美国杜邦公司、日本帝人公司垄断,国内芳纶纸市场严重依赖进口。为了早日打破国外技术垄断,降低对国外产品的依赖性,早在1973年,原第一机械工业部将芳纶纸研制列为部级重点科研项目,承担单位西安绝缘材料应用研究室从合成单体、树脂聚合、纺丝、制浆造纸及热轧复合等环节进行了系统的试验研究,建成了20吨/年生产能力的中试生产线<sup>[33]</sup>,后续工作因故中断,没能形成工业化生产。但我国对芳纶及芳纶纸的研制没有就此止步,自20世纪80年代以来,中国科学院化学研究所、清华大学、东华大学、上海合成纤维研究所、晨光化工研究院、陕西科技大学、华南理工大学等高校和科研院所先后在芳纶及芳纶纸的研制开发方面做了大量的工作,经过我国广大科技工作者的长期不懈努力,国产芳纶及其绝缘纸均已成功推向市场,打破了国外垄断。目前,国内生产芳纶1313和/或芳纶1414的企业主要有:烟台泰和新材料股份有限公司、超美斯新材料股份有限公司、中芳特纤股份有限公司、中蓝晨光化工研究设计院有限公司、苏州兆达特纤科技有限公司、河北硅谷化工有限公司、中国石化仪征化纤有限责任公司、江苏瑞盛新材料科技有限公司等<sup>[34-35]</sup>;生产芳纶纸的企业主要有:烟台民士达特种纸业股份有限公司、超美斯新材料股份有限公司、赣州龙邦材料科技有限公司、山东京博聚芳新材料股份有限公司、株洲时代华先材料科技有限公司等<sup>[35]</sup>。经长期热老化试验,不同厚度的国产芳纶纸温度指数均大于210。芳纶纸在电气绝缘行业中的主要用途包括:开放式干式变压器线圈绕包绝缘、与各种薄膜复合制成F、H级柔软复合材料用于变压器、电抗器、电动机和发电机的槽绝缘、绕组层间绝缘和相绝缘等。国产芳纶纸与进口

产品相比,具有一定的价格优势,但在产品的表面光滑度、均匀性、稳定性及综合性能方面还存在一定的差距<sup>[36]</sup>,需在规模化、高性能化和高稳定性方面加快研究开发的步伐,以满足各行各业对高性能芳纶纸的迫切要求。

### 1.2.2 聚芳砜酰胺纤维纸(芳砜纶纸)

芳砜纶,又名聚芳砜酰胺纤维(polysulphonamide fiber),简称PSA纤维,是我国唯一率先自主研发并拥有自主知识产权的高科技纤维品种<sup>[37]</sup>。芳砜纶属于芳香族杂环聚酰胺类有机耐高温纤维,结构特殊、性能优良,其力学性能与间位芳纶相当,而耐热性、热稳定性、尺寸稳定性、阻燃性优于间位芳纶,同时具有良好的电绝缘性、染色性、抗辐射性和化学稳定性。芳砜纶纸是芳砜纶的下游产品之一,诞生于20世纪70年代的上海地区,由芳砜纶沉析纤维和短切(定长)纤维组成的纸浆抄造制得。早在1973年,鉴于杜邦公司成功推出Nomex<sup>®</sup>纸占领了耐高温绝缘纸的制高点,为了适应我国电机工业发展的要求,上海地区成立了芳纶纸试制协作组。协作组在研制了干法和湿法两种芳纶纸试样的基础上,根据上海地区原材料供应等具体情况,从1974年10月起,着手研制聚芳砜酰胺纤维纸,并于1975年第4季度由上海造纸研究所成功推出首批次芳砜纶纸供后续性能试验。经长期热老化试验,试验结果为曲面电极击穿法温度指数为197.5,铜管击穿法温度指数为200.3<sup>[38]</sup>。其后达到了批量生产规模,填补了我国耐高温绝缘材料的空白,并于1980年通过鉴定<sup>[39]</sup>。为了进一步提高该产品的质量和产量,国家计委于1988年下达了“芳砜纶工业性试验”重要项目,并于1992年12月组织专家对“芳砜纶工业性试验”进行了鉴定,鉴定组认为:“芳砜纶工业性试验的完成,使我国在世界上首先实现了芳砜纶工业化生产,从而使我国继美、日等国之后,成为具有工业规模生产有机耐热纤维材料及其制品的国家,步入了世界先进行列。”生产的芳砜纶H级绝缘纸及其相关柔软复合材料经第三方检测机构检测、交直流电机厂等用户使用,结果表明主要技术指标达到了IEC有关聚芳酰胺纤维纸的标准要求,机电性能和工艺性能也满足用户的应用要求。为了全面评价芳砜纶纸的综合性能,某行业权威机构曾对芳砜纶纸与Nomex<sup>®</sup>纸进行了比较测试,结果表明芳砜纶纸的电气性能与芳纶纸基本相当,物理力学性能尚存在一定的差距,但其在温度高达200~240℃时纵横向拉伸强度保持率优于Nomex<sup>®</sup>纸,化学稳定性同Nomex<sup>®</sup>纸水平基本相近,但耐碱性较差,表观分解温度高于Nomex<sup>®</sup>纸。由于小试规模

的不稳定性和高成本,以及其他种种客观原因,我国芳纶的产业化过程几乎中途夭折。进入21世纪后,芳纶在其诞生地上海获得新生,研发上取得了新的突破,并在上海特安纶纤维有限公司恢复生产。虽然目前芳纶纸在电气绝缘领域的市场份额还十分有限,但由于其具有良好的电绝缘、耐高温、性价比高等特点,随着我国耐高温绝缘纸市场需求的逐渐增长,未来有望在该领域占据更大的份额。

### 1.2.3 聚芳噁二唑纤维纸(POD纤维纸)

聚-1,3,4-噁二唑(poly(1,3,4-oxadiazole), POD), 是20世纪60年代出现的一类杂环聚合物,按其主链结构的不同,大致可分为脂肪族POD和芳香族POD。脂肪族POD熔点较低(120~130℃),耐热性能不如芳香族POD,因而国内外对于POD的研究更多集中于芳香族POD,以下所述POD均指芳香族POD,即聚芳噁二唑,是一类分子链中含有苯环(及其衍生物)和噁二唑环的聚合物的统称,是一类具有良好的热稳定性、阻燃、电绝缘、耐化学腐蚀、发光等性能的芳杂环高分子材料。有文献报道苯芳香族聚噁二唑(p-POD)热分解温度高达525℃,初始热分解温度为470~490℃,可以在250℃温度下长期使用,经对照试验表明,其耐热性能优于间位芳纶<sup>[39-41]</sup>。POD纤维最早由美国、日本等国研究人员在20世纪60年代研制成功,由前苏联在20世纪80年代率先实现产业化生产<sup>[42]</sup>,该纤维作为继间位芳纶之后的又一耐高温纤维品种,在橡胶制品增强、复合材料、高温滤袋、高温防护织物等众多领域得到应用。我国原旅大市合成纤维研究所(现大连合成纤维研究设计院股份有限公司)自1968年开始对间/对-POD树脂及纤维进行研究,1971年制得了间/对无规共聚POD纤维,并在1972—1975年进行了扩大中间试验和应用试验,成功用POD纤维和由POD树脂制成的沉析纤维混合抄成POD纤维纸,并由大连造纸厂进行批量生产,用作H级电气绝缘纸<sup>[43-44]</sup>。原山东蓬莱登州绝缘材料厂(现蓬莱市特种绝缘材料厂)采用POD纤维纸研制生产的F级聚酯薄膜聚噁二唑纤维纸柔软复合材料(OMO)和H级聚酰亚胺薄膜聚噁二唑纤维纸柔软复合材料(OHO)于1991年5月通过省级鉴定<sup>[45]</sup>,并推向市场,曾在永济电机厂、大连第二电机厂等少数厂家获得实际应用。但投入应用约20年来,POD纤维纸由于没能被人们广泛认知,加上资金不足等原因,后续推广乏力,始终没能形成规模效应,一度销声匿迹。直至2012年,由江苏宝德新材料有限公司通过产学研合作,成功实现了千吨级阻燃POD纤维的

产业化生产并向下游产品延伸,使得POD纤维纸得以再现市场。2016年注册成立的江苏展宝新材料有限公司是目前全球唯一一家生产聚芳噁二唑纤维纸及其复合材料的企业。聚噁二唑纤维纸的生产工艺与现有的耐热等级相同的聚芳砜、聚芳酰胺纤维纸相比,具有工艺流程简单、无需特殊设备、原料易得、成本低、容易实现工业化等特点,未来若能在阻燃性能方面取得新突破,有望在耐高温绝缘领域开辟一片新天地。

## 2 我国耐高温非纤维素绝缘纸的发展动向

为了适应我国电工、电子、机械、交通等行业对各类电器设备向高电压、大容量、小型化发展的要求,并确保各类电器设备的运行可靠性和使用寿命,包括绝缘纸在内的各类绝缘材料必须具备优异的电气绝缘性能、力学性能和高温耐受性能。上述各类耐高温绝缘纸,由于材质单一,均或多或少存在不足,无法做到各类性能都完美无缺,如有的高温耐受性能超强但力学性能很差,有的电气绝缘性能优异但高温耐受性能不足,有的力学性能优异但电气绝缘性能偏低等。因此,广大科技工作者仍在持续不断地对耐高温绝缘纸进行深入研究。未来耐高温绝缘纸的发展动向:①不断研发新的耐高温合成纤维,如聚对苯撑苯并双噁唑(PBO)纤维、聚苯并咪唑(PBI)纤维、聚酰亚胺(PI)纤维、聚酰胺酰亚胺(PAI)纤维、聚醚醚酮(PEEK)纤维等,为制备新型耐高温绝缘纸提供基础材料;②采用两种或两种以上不同的纤维进行混抄,以取长补短弥补单一材质存在的不足,提高绝缘纸的综合性能,如少量针叶木材纤维或聚酯等化学纤维和玻璃纤维混抄可以改善玻璃纤维纸的力学性能,一定量芳纶纤维和云母混抄可以在不影响电气性能的情况下改善云母纸的力学性能<sup>[14,46-47]</sup>,芳纶1313和芳纶1414混抄可以提高间位芳纶纸在高温下的尺寸稳定性和力学性能等;③添加具有某些特定性能的材料以满足特定用途,如云母和芳纶纤维混抄可以大幅提高芳纶纤维纸的耐电晕性能,利用硅烷偶联剂对芳纶纤维进行接枝改性后再引入对位芳纶纳米纤维(PANFs)可以大幅提高1414芳纶纤维纸的力学性能<sup>[48]</sup>,添加纳米二氧化硅可以大幅提高聚酰亚胺/对位芳纶混抄纤维纸的力学性能和电气性能,尤其是可以使介电常数和介质损耗因数达到最小<sup>[49]</sup>等;④研发新的造纸技术以适应新型纸浆的特殊要求,如对均匀分散性、流送、滤水性等有特殊要求的芳纶纸浆采用斜网成型技术制备芳纶纤维纸等;⑤研究不同纤维原料和不同造纸工艺的相互配合,如从加

热方式入手优化热压工艺以充分发挥耐高温合成纤维优异的物理性能等。

### 3 结束语

耐高温非纤维素绝缘纸具有技术含量高、附加值高、应用范围广等特点,成为现今科学研究的热点和绝缘材料企业关注的焦点。随着化学合成技术和纤维新材料制造技术(如纤维形态差别化、纤维尺度纳米化、常规纤维功能化以及功能纤维智能化)的发展、造纸技术的进步以及各种助剂的出现,未来人们将不断探索利用各种有机合成纤维新材料、无机矿物纤维材料、纳米材料等来制备综合性能更加优异的耐高温非纤维素绝缘纸,以满足时代进步科技发展对电气绝缘纸提出的更高要求。

### 参考文献:

- [1] 刘崇崇,龙柱,李志强,等.绝缘纸及其发展[J].江苏造纸,2016(2):10-17.
- [2] 李鑫,申舒航,陈晓刚,等.变压器用耐高温改性绝缘纸研究进展[J].广东电力,2017,30(2):13-21.
- [3] 吕程.纳米TiO<sub>2</sub>改性纤维素绝缘纸的制备和性能研究[D].重庆:重庆大学,2014.
- [4] 廖瑞金,吕程,吴伟强,等.纳米Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>改性变压器绝缘纸性能的研究[J].电力科学与技术学报,2014(1):3-7.
- [5] 廖瑞金,袁磊,张福州,等.蒙脱土改性绝缘纸的制备及其电气特性研究[J].高电压技术,2014,40(1):33-39.
- [6] JALBERT J, GILBERT R, TÊTREAU P, et al. Identification of a chemical indicator of the rupture of 1,4-β-glycosidic bonds of cellulose in an oil-impregnated insulating paper system[J]. Cellulose, 2007, 14(4):295-309.
- [7] 李云飞.云母及其制品[J].中国建材,1987(11):44-45.
- [8] 肖汉宁,黄彩清.云母绝缘材料[J].大众用电,2008(8):41-42.
- [9] 吴自强,魏鹏,唐四丁.云母纸的性能及其主要制品[J].化工时刊,1997(4):7-10.
- [10] 黄鸿.云母纸的生产工艺及应用[J].中华纸业,2004,25(11):29-31.
- [11] 张小伟,刘淑鹏.云母基复合绝缘材料研究进展[J].材料导报,2015,29(1):72-76.
- [12] 徐立铨.我国云母工业的现状和发展对策[J].非金属矿,1989(1):42-43,55.
- [13] 丁国璋.试制粉云母纸的经验[J].中国建材,1959(7):22.
- [14] 陆赵倩,张美云,朱光云,等.国内外云母纸对比分析[J].中华纸业,2004,31(23):74-76.
- [15] 程亮,钱玉鹏,朱瀛波.我国云母纸生产现状分析及发展建议[J].矿产保护与利用,2009(6):47-51.
- [16] 刘桂兰.玻璃纤维纸[J].国外造纸,1985,4(6):31-35.
- [17] 玻璃纤维纸试制成功并进行了鉴定[J].玻璃纤维,1972(2):35-38.
- [18] 泰州市绝缘材料厂.关于100%玻璃纤维纸的试验小结[J].绝缘材料通讯,1974(1):29-31.
- [19] 刘仁庆.玻璃纸与玻璃纤维纸[J].天津造纸,2010,32(3):45-48.
- [20] 曲玲玲,赵传山.玻璃纤维纸现状及发展概况[J].西南造纸,2006,35(3):21-22.
- [21] 徐永建,周彤,朱振峰.玻璃纤维在造纸领域中的应用[J].中华纸业,2012,33(18):14-17.
- [22] 朱俊.关注陶瓷纤维的发展和未来[J].上海建材,2011(4):24-27.
- [23] 崔之开.我国陶瓷纤维工业发展的研讨[J].保温材料与节能技术,2005(2):27-29.
- [24] 钱世淮.电绝缘用陶瓷纸[J].玻璃纤维,1986(4):48.
- [25] 郭景印.高耐热性陶瓷纤维纸[J].今日科技,1986(5):32.
- [26] 王志明.陶瓷纤维纸的生产和应用[J].保温材料与节能技术,2003(6):7-9.
- [27] 张肇富.陶瓷纸[J].国外造纸,1993,12(6):14,21.
- [28] 上海市电器科学研究所聚芳酰胺纸应用课题组.聚芳酰胺纸应用试验报告[J].中小型电机技术情报,1975(4):29-33.
- [29] 廖瑞金,李萧,杨丽君,等.间位芳纶短切纤维/浆粕的对比对芳纶绝缘纸性能的影响[J].高电压技术,2015,41(2):364-373.
- [30] 陈红生,梁巧灵,梁西川.芳纶纤维绝缘纸及其复合制品在牵引电机和牵引变压器上的应用[J].电力机车与城轨车辆,2015,38(z1):58-61.
- [31] 王祖行,宓密.芳纶纤维纸——我国自行研制制造的H、F级耐高温绝缘纸[J].绝缘材料通讯,1993(3):1-10.
- [32] 沈道安,王晓映,夏光美,等.芳纶的发展现状及其表面改性研究进展[J].合成纤维,2021,50(1):20-25.
- [33] 上海市电器科学研究所芳香族聚酰胺纤维纸槽绝缘研究课题组.聚芳酰胺纤维纸及其复合材料的性能试验报告[J].中小型电机技术情报,1978(5):14-18.
- [34] 张蓓.我国芳纶纤维的发展概况[J].精细与专用化学品,2010,18(10):6-9.
- [35] 董旭海,马海兵.我国芳纶发展现状及未来趋势[J].高科技纤维与应用,2019,44(6):13-17.
- [36] 孙茂健,黄钧铭,王典新,等.我国芳纶绝缘纸与国外同类产品的性能比较[J].高科技纤维与应用,2008,33(6):28-32.
- [37] 汪家铭.芳纶发展概况及市场前景[J].高科技纤维与应用,2008,33(6):39-45.
- [38] 上海电器科学研究所.聚芳酰胺纤维纸及其复合材料的性能试验报告[J].绝缘材料通讯,1978(3):22-31.
- [39] 杨潇,徐建军.聚-1,3,4-噁二唑纤维研究进展[J].化工新型材料,2011,39(9):1-4.
- [40] 周国泰.改性聚芳噁二唑纤维的生产技术及性能[C]//中国职业安全健康协会2010年学术年会.上海,中国:2010.
- [41] 李文涛,张再兴,吴萌,等.芳香族聚噁二唑纤维的制备及其结构与性能[J].合成纤维,2007,36(10):31-36.
- [42] 刘鹏清,吴萌,李文涛,等.芳香族聚噁二唑纤维及其在轨道交通领域的应用前景[J].合成纤维工业,2019,42(6):63-69.
- [43] 金凤俊.聚-1,3,4-噁二唑纤维[J].合成纤维工业,1980(1):6-16,21.
- [44] 唐华枫,郭复.耐高温绝缘材料的国内外动态[J].绝缘材料通讯,1991(6):34-41.
- [45] 王直久.聚噁二唑纤维纸柔软复合材料鉴定会[J].绝缘材料通讯,1991(3):51.
- [46] 赵丽君,刘文,周立春.芳纶云母纸的特性及研究进展[J].中华纸业,2017,38(20):25-29.
- [47] 张小伟,刘淑鹏.芳纶纤维/云母复合绝缘纸制备技术研究[J].中国造纸学报,2014(4):19-22.
- [48] 欧阳豪.微纳米芳纶纤维纸基复合材料的制备与性能[D].广州:华南理工大学,2019.
- [49] 陆赵倩,魏宁,丁威,等.纳米SiO<sub>2</sub>增强聚酰胺纤维纸基材料的研究[J].陕西科技大学学报,2017,35(1):6-10.