

doi: 10.11835/j.issn.1000-582X.2013.07.009

# 含双氰胺的新型绝缘纸制备及其油纸绝缘体系 热老化试验

廖瑞金, 张福州, 袁媛, 张爽, 柏舸, 刘团

(重庆大学 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044)

**摘要:**为研究老化过程中绝缘纸中双氰胺对油纸绝缘体系老化特性的影响,实验室制备含双氰胺以及未加任何试剂的空白样绝缘纸,两种绝缘纸分别浸油后在 130 °C 下进行了 31 天的油纸联合热老化试验。定期取样测量绝缘纸的聚合度、击穿电压、氮含量,绝缘油的酸值以及油的紫外光谱。试验结果表明:添加双氰胺的绝缘纸抗老化效果明显,在老化末期,聚合度高出空白样 58%;添加双氰胺的绝缘纸击穿电压在老化过程中始终高于空白样品;添加双氰胺的绝缘纸随着老化时间纸中氮含量减少并不严重;添加双氰胺的油纸组合,油的酸值远小于空白样油纸组合,油的颜色也浅。绝缘纸中双氰胺的加入,不但提高了绝缘纸的热稳定性与击穿性能,也使变压器油在老化过程中的性能得到改善。

**关键词:**热稳定性;双氰胺;聚合度;氮含量;酸值;老化

**中图分类号:** TM215.4    **文献标志码:** A    **文章编号:** 1000-582X(2013)07-047-05

## Preparation of a dicyandiamide-contained novel insulation paper and an experiment on the thermal aging characteristics of relevant oil-paper insulations

LIAO Ruijin, ZHANG Fuzhou, YUAN Yuan, ZHANG Shuang, BAI Ge, LIU Tuan

(State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China)

**Abstract:** In order to study the influence of dicyandiamide added into the insulation paper on the oil-paper insulation during the aging process. The insulation paper containing dicyandiamide and the insulation paper without any stabilizer are prepared. They are immersed in transformer oil separately and placed in the aging chamber with predefined temperature of 130 °C for 31 days to perform thermal aging experiment of oil-paper insulation. The specimens are periodically sampled and some parameters are measured like the degree of polymerization(DP), the breakdown voltage, the nitrogen content, the acidity of insulation oil, and UV-Vis spectrum. The results show that the insulation paper added with dicyandiamide has a distinct anti-aging and anti-breakdown effect and the DP is 58% higher than that of blank sample at the later stage of aging. In the aging process, decline of the nitrogen content of insulation paper is not serious. The oil-paper sample containing dicyandiamide has a far lower value of acidity than that of blank sample, besides the oil color is deeper. Dicyandiamide in the insulation paper improves not only the anti-aging and anti-breakdown properties, but also the performance of oil in the aging process.

**Key words:** thermal stability; dicyandiamide; DP; nitrogen content; acid value; aging

收稿日期: 2013-01-20

基金项目: 国家创新研究群体基金资助项目(51021005); 国家重点基础研究发展计划项目(2009CB724505-1); 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室资助项目(2007DA10512708103)

作者简介: 廖瑞金(1963-), 男, 重庆大学教授, 博士生导师, 主要从事电气设备绝缘在线监测与故障诊断, (E-mail) rjliao@cqu.edu.cn.

变压器是电力系统中的核心设备,油纸绝缘体系在变压器中起主要的绝缘作用,绝缘纸和变压器油在长期运行过程中受到电、热等因素影响发生老化,引起变压器绝缘性能下降<sup>[1-4]</sup>,会引发变压器主绝缘或纵绝缘故障。油纸绝缘老化过程是不可逆的,其性能好坏直接决定变压器的使用寿命。

变压器使用的油浸纸俗称牛皮纸,主要成分是天然纤维素<sup>[5]</sup>,20 世纪 90 年代就被广泛用在油浸式电力设备中,牛皮纸因为其低廉的价格和初始时不错的机械强度和电气强度,使得牛皮纸一直以来是绝大多数油浸式变压器中首选绝缘材料<sup>[6-9]</sup>。然而,天然纤维素聚合物在变压器运行过程中易发生热降解、氧化降解和水解<sup>[10-16]</sup>,生成小分子物质,聚合度减小从而使机械强度降低,影响变压器的运行安全。通过对天然纤维素绝缘纸进行改性,从而减缓聚合度的降低,延缓绝缘纸的老化就成为一个重要的课题。目前比较成熟的对天然纤维素绝缘纸改性的方法有 2 种,其中之一就是对纸浆进行化学改性,使绝缘纸主要成分纤维素中吸水基团羟基被更稳定的基团代替,如氰乙化、乙酰化<sup>[17]</sup>。绝缘纸的机械强度主要来自于纤维素链自身的强度和纤维素链之间的氢键连接。当纤维素中的亲水性基团羟基被取代后,纤维素链上的羟基变少,纤维素链之间的连接将被破坏,导致成纸时机械强度下降,这是氰乙化、乙酰化绝缘纸最大的缺点。第 2 种方法是在绝缘纸中添加热稳定剂,热稳定剂与水分、酸等影响绝缘纸老化的成分反应,从而保护绝缘纸使其降解减缓。所加热稳定剂主要是胺类化合物,双氰胺就是常用热稳定剂之一<sup>[18]</sup>。由于绝缘纸所加稳定剂没有影响纤维素中成键羟基,添加稳定剂后的绝缘纸与化学改性的绝缘纸相比较初始机械强度的变化是可以忽略不计的。因此,现今正在运行的变压器绝大多数采用的是用第 2 种方法进行改性的绝缘纸。

绝缘油在变压器中具有冷却、绝缘以及灭弧的作用,对变压器的可靠运行起着重要作用。电力变压器绝缘系统是绝缘纸与绝缘油的复合绝缘系统,变压器油的老化劣化,也将对变压器内绝缘的电气性能造成致命的影响。因此,绝缘纸中热稳定剂不仅要提高绝缘纸抗老化性能,还不能影响绝缘油的性能。目前,国内对抗老化绝缘纸的研究非常少,绝缘纸中热稳定剂对油纸复合绝缘系统性能影响的研究还未见报道。

笔者以上述天然纤维素绝缘纸第 2 种改性方法为基础,在绝缘纸中添加双氰胺制成新型绝缘纸。笔者模拟变压器油纸绝缘的实际老化过程,将改性

绝缘纸与变压器油组成油纸绝缘系统,在 130℃ 温度下进行热老化试验,从多个角度研究了双氰胺对变压器油纸绝缘体系热老化的影响,为进一步研究和改进热稳定纸奠定基础。

## 1 试验流程

### 1.1 试品制备

本次试验用纸为实验室自制,原料采用俄罗斯进口纯硫酸盐木浆,在快速纸页成型器上抄造而成(定量 80 g/m<sup>2</sup>)。在手抄片完全干燥前,通过涂布、喷涂等方法在绝缘纸中添加双氰胺(dicyandiamide)抄造成纸,记为 P<sub>d</sub>。为便于比较,制备未添加任何稳定剂的绝缘纸作为空白样品,记为 P<sub>0</sub>。2 种绝缘纸分别与矿物油组成 2 种热老化组合,对应的油分别记为 O<sub>d</sub>、O<sub>0</sub>。试验用变压器油为克拉玛依炼油厂的 #25 环烷基矿物油。以绝缘纸中含氮量来表示热稳定剂的添加量,用 ASTM D-982 标准中凯氏定氮法测量<sup>[19]</sup>,热稳定纸 P<sub>d</sub> 的氮含量为 2.64%。

### 1.2 热老化试验及参数测试

模拟变压器油纸绝缘实际处理过程,对老化样品进行预处理,流程为:绝缘纸在温度 90℃、真空度小于 50 Pa 条件下脱气并干燥 48 h,以尽可能脱去纸中水分。随后,在温度为 40℃、真空度小于 50 Pa 的条件下用已脱气的新矿物油将绝缘纸充分浸渍 24 h。筛选若干均匀油浸后的绝缘纸,按油纸质量约为 20:1 的比例混合装于带塞磨口玻璃瓶中,这里矿物油取 110 mL,绝缘纸取 5 g。为使老化试验尽量接近实际情况,根据 0.05 cm<sup>2</sup> 铜:1g 绝缘油的比例<sup>[20]</sup>每个玻璃瓶中放入一片面积为 5 cm<sup>2</sup>、厚度为 1 mm 的铜片。盛装试验样品的 4 组玻璃瓶在真空状态下充入氮气并密封,放入 130℃ 老化箱进行一个月的加速热老化试验。

一个月内,分批对两组样品进行取样,试验中测量了绝缘纸的聚合度,绝缘纸的击穿电压,绝缘纸的氮含量以及矿物油的酸值、紫外光谱 5 类参数,以此来反映双氰胺在老化过程中对油纸绝缘体系的影响。

## 2 试验结果及分析

### 2.1 绝缘纸聚合度

聚合度(DP)是构成纸纤维的葡萄糖单体的个数,其值的大小与绝缘纸的机械特性密切相关,是能直接反映绝缘纸老化程度最可靠的特征参数之一。绝缘纸的聚合度测量需要的试样较少,且分散性较小,具有很高的重复性,是目前表征绝缘纸老化程度

最有效的判据。实验中根据国标 GB/T 1548—2004,用铜乙二胺溶液溶解绝缘纸,用黏度法测定绝缘纸的聚合度。

图 1 给出了老化过程中,不同时间段下 2 种绝缘纸的聚合度测量值。从图中可以看出,添加双氰胺的绝缘纸聚合度明显高于空白样,随着老化时间的增加,两者聚合度的差距有变大趋势,当老化 31 d 时,空白样的聚合度已经降到 300 以下,而添加双氰胺的绝缘纸聚合度高于 400,可见添加了双氰胺的绝缘纸抗老化效果明显。添加双氰胺的绝缘纸  $P_d$  的初始聚合度要低于未添加的样品纸  $P_0$  的初始聚合度。聚合度的测量是基于黏度法,聚合度的大小取决于绝缘纸溶解于铜乙二胺后溶液在毛细管中的流出时间。双氰胺的加入,使绝缘纸溶解于铜乙二胺后的溶液黏度变小,流出时间加快,导致测量值变小。双氰胺的加入,并未改变绝缘的真实初始值,只使测量值变小。因此,老化过程中,图 1 中所给出在添加双氰胺后绝缘纸  $P_d$  聚合度的值偏小。

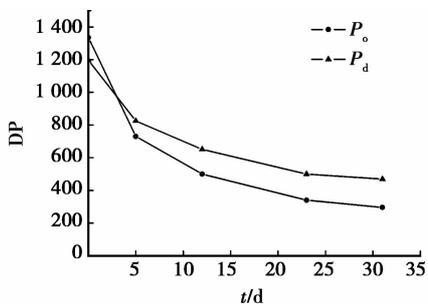


图 1 不同老化时间绝缘纸的聚合度变化曲线

## 2.2 绝缘纸击穿强度

绝缘纸击穿电压按照 GB T1408—2006 进行,采用矿物油作为周围媒质,测试不同老化程度的绝缘纸连续升压时样品的短时(10~20 s)快速击穿强度。试验电极如图 2 所示。

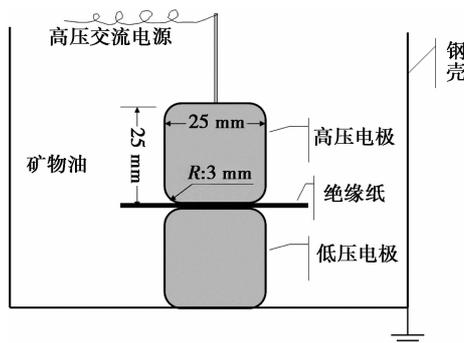


图 2 试验电极示意图

试验变压器容量为 50 kVA/50 kV,试验电压 220 V,升压速度为 500 V/s。每次测量试样数量 6 个,最后求取平均值。试验环境温度 25℃,相对湿度 50%。

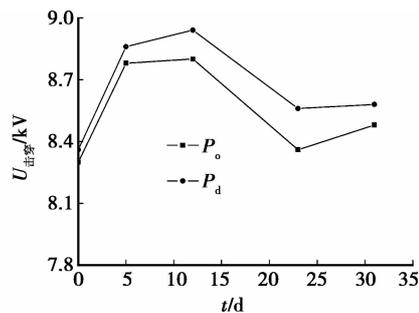


图 3 绝缘纸在不同老化时间的击穿电压

图 3 可以看出,2 种绝缘纸的击穿电压随老化时间的变化趋势基本一致,初期击穿强度随老化时间有上升趋势,后期下降但也没有低于初始击穿电压值。老化过程对绝缘纸的击穿强度的影响远没有对其聚合度的影响大,即聚合度的大小对绝缘纸的击穿强度没有直接影响。在老化过程中,添加双氰胺的绝缘纸  $P_d$  的击穿强度一直高于空白样品  $P_0$  的击穿强度,并不是因为老化过程中  $P_d$  聚合度高于  $P_0$  的击穿强度可以看出。添加双氰胺的绝缘纸  $P_d$  的浸油量要小于空白样  $P_0$  的浸油量,高击穿场强的固体介质百分含量的增多是添加双氰胺后绝缘纸  $P_d$  击穿强度高于空白样  $P_0$  的击穿强度的主要原因。

## 2.3 绝缘纸中氮含量测量

绝缘纸中双氰胺的添加量,由于造纸工艺的原因,会造成部分流失,浆中添加量并不等于成纸后纸中的含量。国内外统一用氮含量来表征绝缘纸中胺类热稳定剂的含量。试验中,以国际凯氏定氮法为依据,采用 KDN-04A 蛋白质测定仪来测定绝缘纸中双氰胺的含量。

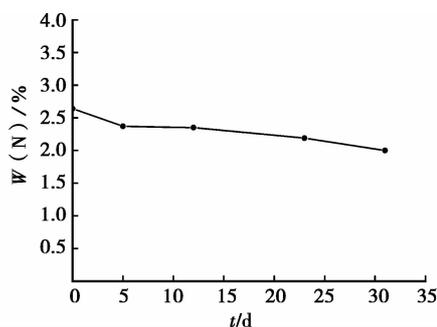


图 4 不同老化时间绝缘纸中氮含量变化曲线

图 4 给出了添加双氰胺的绝缘纸中氮含量随老化时间的变化曲线,图中可以看出,氮含量在初期下降快于中后期,中期下降最慢。在 31 d 老化过程中,绝缘纸中氮含量并没有太大变化,从 2.6% 降到 2%,下降了 1/5。老化初期氮含量下降快是由于绝缘纸浸油后,双氰胺有少量扩散到油中导致,后期的下降主要是纸老化产物,如水、酸消耗双氰胺导致。

## 2.4 油中酸值分析

酸值是评定新油和判断运行中油老化程度的重要化学指标,酸值越高则油老化程度越深,同时对设备危害也越大。中和 1g 油中含有的酸性组分所需要的氢氧化钾毫克数称为酸值。试验中所测得的酸值为有机酸和无机酸的总和,故也称为总酸值。油的酸值升高除了腐蚀设备外,还会提高油的导电性,降低油的绝缘强度。而在遇到高温时甚至促使固体绝缘纤维产生老化,进一步降低电气设备的绝缘水平,缩短电气设备的使用寿命。

从图 5 中可以看出,添加双氰胺的油纸组合中,油中酸值明显低于空白样组合,随着老化时间的增加,两者酸值的差距进一步增大,在老化 31 d 时,添加了双氰胺的组合中酸值是空白样品老化组合油中酸值 1/3。双氰胺在老化过程中,抵制了自由基链式增长,减缓了矿物油的老化,并且与老化过程中产生的酸发生反应,从而使油中酸值低于未加稳定剂的空白样品的油中酸值含量。

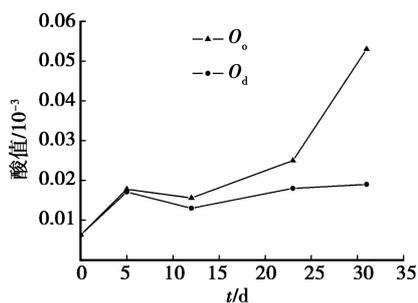


图 5 不同老化时间绝缘油的酸值变化曲线

## 2.5 油的紫外光谱分析

变压器油在老化过程中生成含有 C=C 和 C=O 的产物,共轭的 C=C 和 C=O 生色基团均会产生紫外吸收,紫外吸收光谱中的吸收峰与 C=C 和 C=O 基团密切相关。实验中选用新油作为参比物,使用光程为 1 cm 的比色皿,所得图谱为老化后的油样光谱信息扣除新油光谱信息,直接反映矿物油的老化信息。

图 6 为老化 31 d 时,2 种组合中油的紫外-可见

吸收光谱,从图中可以看出,加双氰胺的油 O<sub>d</sub> 吸光度远小于空白样组合中 O<sub>0</sub>,油中生色基团相应较少,说明油的老化程度低。根据文献[21]列出的与 C=C 和 C=O 相关烃类化合物的紫外吸收波长,可以推断变压器油老化后可能主要生成大分子量(碳原子数一般大于 6)的共轭不饱和烃及不饱和烃类的醛、酮、酸等衍生物。目前自然界中化合物的紫外光谱标准图很少,无法对老化后变压器油的紫外吸收峰进行具体归属,此处只进行定性讨论。

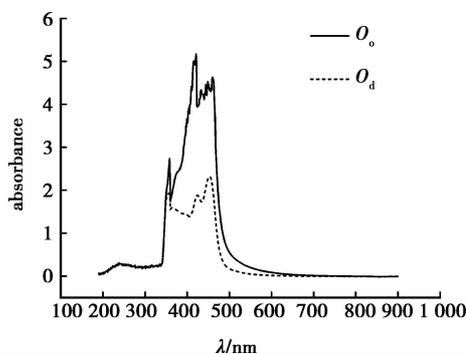


图 6 老化 31 天油的紫外-可见吸收光谱

## 3 结 论

1) 添加双氰胺的绝缘纸抗老化效果显著,绝缘纸老化 31 d 后,其聚合度比空白样高出 58%。双氰胺可以作为热稳定剂单独使用。

2) 老化过程中添加双氰胺的绝缘纸击穿强度高于空白样,主要原因是其浸油量的减小导致。

3) 绝缘纸中双氰胺,在老化过程中有所消耗,除去老化初期扩散到油中少量以外,在老化后期消耗并不严重,可以长期保证抗老化效果。

4) 油纸绝缘热老化过程中,相比空白样,添加双氰胺后,油中酸值只有其 1/3,双氰胺的添加可以减少油中酸值含量。老化 31 d 后,油的颜色也远比空白样组合中油的颜色浅。

5) 双氰胺作为热稳定剂添加到绝缘纸中,不但提高了绝缘纸的抗老化性能和抗击穿特性,还改善了老化过程中变压器油的性质,综上可知,在老化过程中,双氰胺对提高变压器油纸绝缘系统的抗热老化的能力有利。

## 参考文献:

- [1] Saha T K, Darreniza M, Yao Z T, et al. Investigating the effects of oxidation and thermal degradation on electrical and chemical properties of power transformers

- insulation[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 1999, 14(4): 1359-1367.
- [2] 杨丽君,廖瑞金,孙会刚,等. 油纸绝缘热老化特性及生成物的对比分析[J]. 中国电机工程学报,2008,28(22): 53-58.  
YANG Lijun, LIAO Ruijin, SUN Huigang, et al. Contrasting analysis and investigation on properties and products of oil-paper during thermal aging process[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(22): 53-58.
- [3] 廖瑞金,冯运,杨丽君,等. 油纸绝缘老化特征产物生成速率研究[J]. 中国电机工程学报,2008,28(10): 142-147.  
LIAO Ruijin, FENG Yun, YANG Lijun, et al. Study on generation rate of characteristic products of oil-paper insulation aging[J]. Proceedings of the CSEE, 2008, 28(10): 142-147.
- [4] 廖瑞金,杨丽君,孙才新,等. 基于局部放电主成分因子向量的油纸绝缘老化状态统计分析[J]. 中国电机工程学报,2006,26(14):114-119.  
LIAO Ruijin, YANG Lijun, SUN Caixin, et al. Aging condition assessment of oil-paper based on principal component and factor analysis of partial discharge[J]. Proceedings of the CSEE,2006, 26(14): 114-119.
- [5] 刘仁庆. 纤维素化学基础[M]. 北京: 科学出版社,1985.
- [6] Emsley A M, Xiao X, Heywood R J, et al. Degradation of cellulosic insulation in power transformers. part 2: formation of furan products in insulating oil [J]. IEE Proceedings: Science Measurement and Technology, 2000, 147(3): 110-114.
- [7] Prevost T A, Oommen T V. Cellulose insulation in oil-filled power transformers: part I: history and development[J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2006, 22(1): 28-35.
- [8] Lundgaard L E, Hansen W, Linhjell D, et al. Aging of oil-impregnated paper in power transformers [J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2004, 19(1):230-239.
- [9] Ese M H G, Liland K B, Lundgaard L E. Oxidation of paper insulation in transformers[J]. IEEE Transactions on Dielectrics and Electrical Insulation, 2010, 17(3): 939-946.
- [10] Kalia S B, Kaith B S, Kaur I. Pretreatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites: a review[J]. Polymer Engineering and Science, 2009, 49(7):1253-1272.
- [11] Montsinger V M. Loading transformers by temperature[J]. Transactions of the American Institute of Electrical Engineers, 1930, 49(2): 776-790.
- [12] Darveniza M, Saha T K, Hill D J T, et al. Investigations into effective methods for assessing the condition of insulation in aged power transformers[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 1998, 13(4): 1214-1223.
- [13] McNutt W J. Insulation thermal life considerations for transformer loading guides[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 1992, 7(1): 392-401.
- [14] 刘玉仙. 变压器油纸绝缘的含湿分析及其对运行安全的影响[J]. 变压器, 2002, 39(5): 1-5.  
LIU Yuxian. The analysis for humidity of transformer oil-paper insulation and its effect to the running safety [J]. Transformer, 2002, 39(5): 1-5.
- [15] Stone G C. The statistics of aging models and practical reality[J]. IEEE Transactions on Electrical Insulation, 1993, 28(5): 716-728.
- [16] Sedding H G, Bomben S, Rizzetto S, et al. Assessment of station cable condition using wireless telemetry and diagnostic tests[C]// Proceedings of the 2001 IEEE Coil Winding Conference on Electrical Insulation and Electrical Manufacturing & October 16-18, 2002, Cincinnati, OH. Piscataway: IEEE Press, 2002: 353-357.
- [17] Oommen T V, Prevost T A. Cellulose insulation in oil-filled power transformers: part II: maintaining insulation integrity and life [J]. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2006, 22(2):5-14.
- [18] Lundgaard L E, Hansen W, Linhjell D, et al. Aging of oil-impregnated paper in power transformers[J]. IEEE Transactions on Power Delivery, 2004, 19(1): 230-239.
- [19] ANSI Nitrogen Standards. ANSI/ASTM D982-05 Standard test method for organic nitrogen in paper and paperboard[S]. Washington: ANSI, 2009.
- [20] 廖瑞金,周旋,杨丽君,等. 铜对变压器油热老化影响的试验分析[J]. 高电压技术,2010,36(5):1090-1095.  
LIAO Ruijin, ZHOU Xuan, YANG Lijun, et al. Experimental research on the influence of copper on thermal aging of transformer oil [J]. High Voltage Engineering, 2010, 36(5): 1090-1095.
- [21] 黄量,于德泉. 紫外光谱在有机化学中的应用:上册[M]. 北京:科学出版社,1988.