カーバメイト添加紙の耐熱性

日立製作所 三 好 昭

1. ま え が き

クラフト紙を油浸状態で電気機器に使用すると、通常機器から発生する熱で劣化を生ずる。そして、この点を改善するためクラフト紙に薬品を添加したり、セルロース分子の一部を化学的に変性したりした、いわゆる化学処理紙が開発され実用に供されている。前者の代表的なものにはアミン添加紙 (Insuldur)⁽¹⁾、後者の代表的なものにはシアノエチル化紙がある。⁽²⁾

薬品添加紙については、このほかにモルホリン、⁽³⁾ オキシアルキルアミン、⁽⁴⁾ 芳香族ポリアミン、⁽⁵⁾ パラトルエンスルホンアミド⁽⁶⁾ などを使用したものがある。しかしながら、これら薬品の絶縁紙劣化防止機構は明らかでない。すなわち、武氏ら⁽⁷⁾ は添加アミン類が炭酸ガスなどの絶縁紙の熱劣化生成物をトラップするためと考えており、白井氏ら⁽⁸⁾ は添加剤がセルロースの酸化生成物と反応して劣化を抑制すると考えている。

本報では、現在までに発表された添加剤の化学構造の共通点 (窒素含有有機化合物であること) に着目して見いだした新添加剤カーバメイトの各種ふんい気下における挙動、化学構造と絶縁紙劣化防止効果の関係および劣化反応の反応速度論的考察に関して報告する。

2. 実 験 の 方 法

〈2・1〉 供試絶縁紙 第1表のカーバメイト三種類をそれぞれエタノールに溶解し、これに第2表の特性を有するクラフト紙を浸せきさせる。次いで、クラフト紙を溶剤から引き上げ24時間風乾させ、さらにシリカゲル入りデシケータ中で7日間放置して添加紙

第1表 薬品添加紙の種類と薬品添加量

Table 1. Four added papers and additive content in kraft paper.

No.	名 称	添 加 薬 品	薬品添加量 (N %)
1	IPC 添加紙	iso-propyl carbamate (CH ₃) ₂ CHCONH ₂	0.90
2	NBC 添加紙	n-butyl carbamate CH ₃ (CH ₂) ₃ OCONH ₂	0.79
3	IBC 添加紙	iso-butyl carbamate (CH ₃) ₂ CHCH ₂ OCONH ₂	0.81
4	ジシアジアミド 添加紙	dicyan diamide H ₂ N(HN=)CNHCONH ₂	1.85

第2表 供試絶縁紙特性一覧表

Table 2. Properties of kraft paper used for aging test.

項 目		クラフト紙
厚 度 密 度	厚 さ (mm)	0.130
	度 (g/cm ²)	0.78
引張強度 (kg/15 mm)	縦 方 向	18.6
	横 方 向	5.1
伸 び (%)	縦 方 向	2.5
	横 方 向	6.8
平均重合度		1,250

とした。薬品添加量はマイクロキルダール法で求めたところ、それぞれ第1表のとおりであった。⁽⁹⁾

〈2・2〉 供試品の作成 絶縁紙の熱劣化はふんい気によって変わる。そこで、ここでは以下の供試品について検討を加えた。

(1) 空気共存試料 デシケータに保存した第1表の絶縁紙20gをそれぞれガラス円筒に入れ、すばやく常温の第3表の特性を有する鉱油800ccを注入する。続いてこれを鉄製容器に入れ、油面上に200ccの空気が残る状態でパッキングを介してふたをボルト締めして試料とした。なお、絶縁紙と鉱油の含水量はそれぞれ2.3%、34.4ppmであった。また油中空気

Thermal Aging Characteristics of Carbamate Added Paper.
By A. MIYOSHI, Member (Research Section, Kameido Work,
Hitachi Ltd.).

三好 昭：正員，日立製作所亀戸工場

第3表 供試絶縁油特性一覧表

Table 3. Properties of mineral oil used for aging test.

項 目		鉱 油
比 重	(15/4°C)	0.8751
屈 折 率	(n_D^{40})	1.4830
引 火 点	(PM, °C)	143
流 動 点	(°C)	-30.0
全 酸 価	(mgKOH/g)	0.002
蒸 発 量	(%)	0.12
酸化安定度 (130°C, 100 h)	スラッジ (%)	0.08
	全酸価 (mgKOH/g)	0.24

溶解量は 20°C で 9.4% であった。

(2) 鉱油の含水量を変えた試料 試料は (1) 項と同様にして作成した。ただし、鉱油は含水量 34.4 ppm, 186 ppm, 305 ppm のものを使用した。なお、含水量の調節については以前報告した方法と同様なので、⁽¹⁰⁾ ここでは省略する。また油中空気溶解量は 9.4% であった。絶縁紙は第1表の NBC 添加紙を使用した。

(3) 窒素共存試料 第1表の NBC 添加紙 4.1 g をガラスアンプルに入れ 2~3 mmHg に減圧し、あらかじめ同一条件で脱気した鉱油 130 cc をすばやく注入する。その後、シリカゲルで除湿した窒素を大気圧に等しくなるまで入れ、アンプルを封入して試料とした。空気入りの試料も同様にして作成した。絶縁紙と鉱油の含水量はそれぞれ 2.4%, 14.6 ppm であった。

〈2.3〉 加熱条件 各試料を実験目的に応じて 130 ± 1.5°C, 150 ± 1.5°C および 170 ± 1.5°C で所定時間加熱した。

〈2.4〉 測定項目とその方法

(1) 絶縁紙

(a) 絶縁紙中の含水量 カールフィッシャー法にて測定した。

(b) 絶縁紙の油中劣化特性 所定の条件で加熱した試料をトルエンで脱脂後、平均重合度を TAPPI Standard T 230 m-50 に準じて測定し、劣化度合いを判定した。

(2) 絶縁油

(a) 絶縁油中の含水量 カールフィッシャー法にて測定した。

(b) 絶縁油中の溶解空気量 ロータリーエバポレータを用いて測定した。その詳細は以前報告したので省略する。⁽¹⁰⁾

(c) 絶縁油の特性 添加紙の絶縁油に及ぼす影響を知るため、誘電正接、体積抵抗率を JIS-C 2320

に準じて 80°C にて測定した。

3. 実験結果とその考察

〈3.1〉 各種カーバメイト添加紙の熱劣化特性

空気共存下に 130°C, 60 日間加熱したカーバメイト添加紙と比較品ジシアンジアミド添加紙、クラフト紙の平均重合度変化を第1図に示す。これからカーバメイト添加紙の絶縁紙劣化防止効果は、① NBC 添加紙、② IBC 添加紙、③ IPC 添加紙の順序であること、NBC 添加紙は有名なジシアンジアミド添加紙と同等の性能を有することがわかった。ちなみに 130°C, 60 日加熱後の平均重合度はそれぞれ 520, 560 であり、これはそれぞれ初期値の 41.6%, 44.7% を保持していることになる。これに反しクラフト紙は、同様の加熱で平均重合度が 330 となり、初期値の 26.4% を保持しているに過ぎない。

次にカーバメイト三種の分子量に対する水素を結合した窒素原子の比率を求めてみた。すると第4表に示すようにいずれも 11.9~13.6% とほぼ同じ値になる。それにもかかわらず効果が異なるのは、脂肪族炭化水素部分 (一般式 $R-O-C-O-NH_2$ の R の部分) の構

第1図 油中加熱したカーバメイト添加紙の平均重合度変化

Fig. 1. Mean degree of polymerization aging characteristics of carbamate added papers in oil.

第4表 カーバメイトの分子量に対する水素を結合した窒素原子の比率

Table 4. Weight ratio of nitrogen atom which hydrogen atom is combined against molecule.

No.	名 称	水素を結合せる窒素の原子量/分子量 (%)
1	iso-propyl carbamate	13.6
2	n-butyl carbamate	11.9
3	iso-butyl carbamate	11.9

第 2 図 NBC 添加紙平均重合度変化に及ぼす油中水分の影響

Fig. 2. Mean degree of polymerization aging characteristics of *n*-butyl carbamate added paper in various water content oil.

造の違いが影響しているのではなからうか。言い替えば、 CH_3 が NH_2 から離れているほど NH_2 の水素が活性になることと関係があるように思える。⁽¹¹⁾

〈3・2〉 NBC 添加紙の加熱劣化に及ぼす含水量の影響 以下は〈3・1〉節で良好な耐熱性を示した NBC 添加紙について報告する。第 2 図は油中含水量を変えた場合の NBC 添加紙の平均重合度変化である。130°C, 30 日後にそれぞれ初期の 41.6%, 51.6%, 44.8% になっている。これから初期油中含水量が多いほど劣化が大きいくことがわかる。しかし、含水量を変えた割合には差が小さい。

第 3 図は油中含水量変化である。130°C, 30 日の加熱で油中水分はいずれも約 170 ppm になっている。このような現象を示す原因ははっきりしないが、初期の油中水分を変えた割合に NBC 添加紙の劣化に差が

第 3 図 含水量の異なる油中で NBC 添加紙を加熱した場合の油中水分変化

Fig. 3. Water content variation in oil during aging.

第 4 図 油面上に窒素と空気が存在する状態で油中加熱した NBC 添加紙の平均重合度変化

Fig. 4. Mean degree of polymerization aging characteristics of *n*-butyl carbamate added paper aged in oil under the condition of existing nitrogen or air above oil.

少ないのは、このあたりに原因があるのではないかと思う。

〈3・3〉 加熱ふんい気が NBC 添加紙の熱劣化に及ぼす影響 これまでの実験ではいずれも空気共存下で行なったものである。ここでは加熱ふんい気の影響を知るため、窒素共存下に NBC 添加紙を油中加熱した結果について述べる。

第 4 図は NBC 添加紙の平均重合度変化である。130°C, 30 日加熱後でも初期の 82.6% の重合度を保持しており、空気共存下で加熱した場合より劣化度合いが小さいことがわかる。

〈3・4〉 NBC 添加紙を加熱した絶縁油の特性

空気共存下に NBC 添加紙を加熱した鉱油の誘電正接、体積抵抗率変化を第 5 図、第 6 図に示す。NBC

第 5 図 NBC 添加紙を加熱した絶縁油の誘電正接変化

Fig. 5. Dielectric dissipation factor of insulating oil in which *n*-butyl carbamate added paper aged.

第 6 図 NBC 添加紙を加熱した絶縁油の体積抵抗率変化

Fig. 6. Volume resistivity of insulating oil in which *n*-butyl carbamate added paper aged.

第 7 図 平均重合保持率と加熱温度の関係

Fig. 7. Relationship of logarithmic mean degree of polymerization retention and thermal aging days.

添加紙はジシアンジアミド添加紙とはほぼ同じ傾向を示している。

〈3・5〉 平均重合度変化に関する反応速度論的考察

これまでの実験のうちから空気共存下に油中加熱した NBC 添加紙とクラフト紙について考察を行なった。桜田氏⁽¹²⁾はセルロースが加水分解する場合、平均重合度から求めた分子切断数の変化が一次反応の形で表わされることを明らかにしている。

ところが、今回の実験では平均重合度保持率の対数

第 8 図 NBC 添加紙の劣化速度定数の温度特性

Fig. 8. Relationship of logarithmic thermal aging speed constant of *n*-butyl carbamate added paper and aging temperature.

と加熱時間の関係が第 7 図のように折れ線で表わされている。これは平均重合度の変化が一次反応の形で表わされること、ならびに劣化速度は初期に大きく、その後はややゆるやかになることを示している。そこで、実験式を求めたところ次式を得た。

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{x}{N-x} \dots \dots \dots (1)$$

ここに、 t : 劣化時間、 x : 初期の平均重合度を 100% で表わした場合の平均重合度低下率、 k : 劣化速度定数、 N : 初期平均重合度を百分率 (100%) で示したもの

ただし、(1) 式の k は途中で変わっている。

次に活性化エネルギーを算出する。一般に劣化速度定数 k と絶対温度 T の間には次式の関係がある。

$$\ln k = -\frac{E}{RT} + A \dots \dots \dots (2)$$

k : 劣化速度定数、 T : 絶対温度、 E : 活性化エネルギー、 R : ガス定数、 A : 定数

この式を用いて第 7 図のグラフが折れた後の k を各温度について求め、(劣化速度定数の対数 $\log k$) ~ (絶対温度の逆数 $1/T$) の関係を図示すると第 8 図のようになる。第 8 図のこう配から活性化エネルギーが求まり、カーバメイト添加紙は 38.3 kcal/mol、クラフト紙は 20.0 kcal/mol となる。

4. むすび

絶縁紙の耐熱性向上を目的として、新添加剤カーバ

メイト化合物の検討を行ない以下の結論を得た。

(1) NBC 添加紙の耐熱性, 絶縁油に及ぼす影響は有名な薬品ジシアンジアミドに比し見劣りが無い。

(2) カーバメイトの化学構造と絶縁紙熱劣化防止効果の関係を検討し, 水素原子を結合した窒素原子と脂肪族炭化水素部分が劣化防止効果に関係があると推定した。

(3) 平均重合度保持率と加熱時間の間には次の実験式がなりたつことを示した。すなわち,

$$t = \frac{1}{k} \ln \frac{x}{N-x}$$

ただし, t : 劣化時間, x : 初期平均重合度を 100% とした場合の重合度低下率, k : 劣化速度定数, N : 初期平均重合度を百分率

(100%) で示したもの

(昭和 47 年 12 月 16 日受付, 同 48 年 5 月 23 日再受付)

文 献

- (1) J. G. Ford, et al.: *Insulation* 8, 24 (1960)
- (2) 水谷, 他: 東芝レビュー 16, 9 (昭 36)
- (3) B. D. Brunmet: *Trans. AIEE (Part III)* (1963)
- (4) J. E. Millington: *Allis-Chalmers Electrical Review* (1962)
- (5) 日本特許 (昭 40-2683)
- (6) 日本特許 (昭 41-17687)
- (7) 武, 他: 昭 40 電気四学会連大 303
- (8) 白井, 他: 三菱電機 36, 4, 516 (昭 37)
- (9) 斎藤, 他: 電気絶縁紙 p. 589
- (10) 三好: 電学誌 93-A, 3, 107 (昭 48-3)
- (11) プリヂェストンタイヤ, 日本トレーディング KK 編, ポリウレタン 3
- (12) 桜田, 他: 工化誌 45, 10, 1101 (昭 17)