

Diss. Nr. 3980

**Über die Zusammensetzung,
das Alterungsverhalten
und die Inhibierung von Isolierölen**

ABHANDLUNG

zur Erlangung
der Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften
der

**EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE
ZÜRICH**

vorgelegt von

MAX KÜNZLI

dipl. Ing.-Chem. ETH
geboren am 27. August 1933
von Aadorf (Kt. Thurgau)

Angenommen auf Antrag von
Prof. Dr. H. Hopff, Referent
Prof. Dr. F. Held, Korreferent

Juris Druck Verlag Zürich
1967

ZUSAMMENFASSUNG

1. Ein in der Literatur beschriebenes infrarotspektroskopisches Verfahren zur Strukturgruppenanalyse von Schmierölen wurde so abgeändert, dass es auch für Isolieröle angewendet werden kann. Es zeigte sich, dass für Isolieröle andere Beziehungen zwischen den maximalen Extinktionskoeffizienten der IR-Absorptionsbanden und dem Gehalt an paraffinisch, naphthenisch und aromatisch gebundenen Kohlenstoffatomen gelten. Die Gültigkeit der neuen Beziehungen wurde an einer Reihe verschiedener Isolieröle nachgeprüft und bestätigt.
2. Es wurde dargelegt, wie mit Hilfe der Summe der maximalen Extinktionskoeffizienten der charakteristischen IR-Alterungsbanden (IR-Alterungsextinktionskoeffizient) eine quantitative Umschreibung des Alterungsgrades der Isolieröle möglich ist. An Stelle des IR-Alterungsextinktionskoeffizienten eignet sich auch die durch den IR-Alterungsbandenkomplex eingeschlossene Fläche (IR-Alterungsflächenzahl).
3. Durch destillative und adsorptionschromatographische Zerlegung und unter Zuhilfenahme instrumentalanalytischer Methoden wurde die Zusammensetzung eines handelsüblichen Isolieröles studiert. Man hat gesehen, dass das Isolieröl hauptsächlich aus Verbindungen mit stark paraffinischem und naphthenischem Charakter besteht. Unter den weniger zahlreichen, ausgesprochen aromatischen Bestandteilen herrschen die substituierten Benzolkohlenwasserstoffe vor, während kondensierte Di- und Triaromaten im Isolieröl nur in geringen Mengen vorkommen.

Bei den im Isolieröl enthaltenen Schwefelverbindungen handelt es sich ausschliesslich um Ringschwefelverbindungen, unter denen die Benzo-, Dibenzo- und Napthothiophene die Hauptmenge ausmachen.
4. Es konnte gezeigt werden, dass für die beobachtete Alterungsstabilität der Isolieröle primär die im Oel enthaltenen Schwefelverbindungen verantwortlich sind. Ihre alterungshemmende Wirkung beruht darauf, dass sie im Verlaufe der Oelalterung zu Sulfonsäuren oxydiert werden und als solche sowohl

Kettenabbruchreaktionen begünstigen, als auch das im Oel bereits gelöste Kupfer desaktivieren.

Aromatische Kohlenwasserstoffe üben in Abwesenheit von Schwefelverbindungen keinen alterungshemmenden Einfluss aus. Sie können aber die autoinhibierende Wirkung bestimmter Schwefelverbindungen verstärken.

5. Aus dem Ergebnis einer Untersuchung an betriebsgealterten Isolierölen ging hervor, dass von den Oelalterungsstoffen die organischen Metallsalze den dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ der Isolieröle in weit stärkerem Masse erhöhen als die übrigen Sauerstoffverbindungen und die Ursache der in der Praxis vielfach zu beobachtenden übermässig hohen dielektrischen Verluste sind.

6. Es wurde auch das Reaktionsverhalten und der Inhibierungseffekt von 2,6-Di-*t*-butyl-*para*-kresol (DBPC) bei der Alterung verschiedener Isolieröle untersucht. Dabei hat man festgestellt, dass sich DBPC während der Isolierölalterung nicht nach einem einheitlichen Reaktionsschema umsetzt. Es wurden drei verschiedene Reaktionsarten beobachtet, die sich durch einen verschieden starken Inhibierungseffekt unterscheiden und von denen je nach Oelzusammensetzung eine, z.T. zwei dominieren.

Es konnte ferner beobachtet werden, dass instabile Isolieröle wirkungsvoller inhibiert werden können als alterungsstabile Isolieröle. Bei letzteren setzt die Alterung ein, bevor der Inhibitor vollständig verbraucht ist.

Der Inhibierungseffekt ist von der Inhibitorkonzentration abhängig. Der optimale Inhibitorgehalt liegt bei etwa 0,3 Gew. %. Bei höheren Inhibitorgehalten erreichen die inhibierten Isolieröle einen stärkeren Alterungsgrad als die nichtinhibierten Isolieröle.

7. Versuche mit Transformatorölen im Betrieb zeigten, dass eine nachträgliche Inhibierung von mässig gealterten Isolierölen nur bedingt wirkungsvoll ist.

8. Es wurde auch die Möglichkeit untersucht, Inhibitoren auf polarographischem Wege im Isolieröl direkt, und sowohl qualitativ als auch quantitativ zu bestimmen. Es konnte gezeigt werden, dass dies mit geeigneten Leitelektrolyten auf einfache Weise möglich ist.

9. Ferner wurde von DBPC und einigen seiner Reaktionsprodukte neben der Löslichkeit im Isolieröl auch der Einfluss auf den dielektrischen Verlustfaktor $\tan \delta$ untersucht.
10. Die vorliegende Arbeit enthält schliesslich zu jedem Kapitel eine zusammenfassende Besprechung der Literatur. Dabei wurden zum besseren Verständnis der Zusammenhänge auch Gebiete mit einbezogen, die mit den durchgeführten Experimenten nicht in direkter Beziehung standen.