



## ХИМИЯ

УДК 536.5.08

### ВЛИЯНИЕ ОКИСЛИТЕЛЯ НА КИНЕТИКУ ПРОЦЕССА ГЕЛЕОБРАЗОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА ДЛЯ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ЗАВОДНЕННЫХ КАБЕЛЕЙ СВЯЗИ

А. А. Родина<sup>1</sup>, Г. Н. Хуршудян<sup>1</sup>, П. В. Бискуп<sup>1</sup>,  
В. А. Решетов<sup>1</sup>, Ю. А. Парфенов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет

<sup>2</sup>Ленинградский отраслевой ЦНИИ связи, Санкт-Петербург

E-mail: rodina.ania2014@yandex.ru

Найден состав новых гидрофобных наполнителей на основе доступного растительного масла, предназначенного для восстановления повреждённых кабелей связи с полиэтиленовой изоляцией медных жил и полиэтиленовой оболочкой типа ТПП. Определены эксплуатационные параметры, такие как условная вязкость, диэлектрические показатели, химическая инертность наполнителей к компонентам кабеля.

**Ключевые слова:** жидкий гидрофобный наполнитель, кабели связи, диэлектрические показатели, герметизация сердечника кабеля, подсолнечное масло, совместимость комплектующих элементов кабеля.

#### Oxidizer's Influence on the Kinetics of Gelation of Vegetable Oil for the Recovery of Waterflood Cable Communications

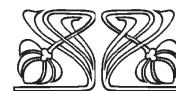
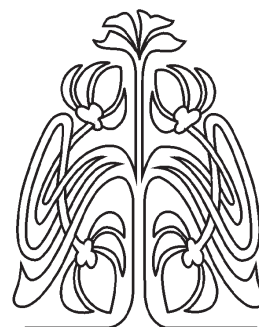
A. A. Rodina, G. N. Khurshudian, P. V. Biskup,  
V. A. Reshetov, Yu. A. Parfyonov

New composition of hydrophobic filler based on available vegetable oil was found. It's purposed to recover damaged communication cables with polyethylene isolation of copper wires and polyethylene TPP hull. Operating parameters such as relative viscosity, dielectric properties, chemical inertness to the components of filler cable were defined.

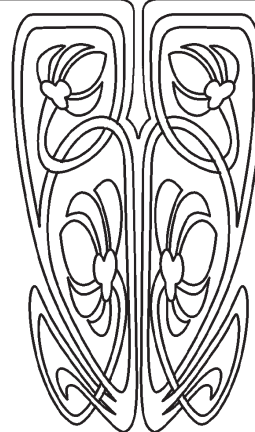
**Key words:** liquid hydrophobic filler, communication cables, dielectric properties, sealing the core of the cable, vegetable oil, sunflower-seed oil, compatibility of components cable elements.

На городских и сельских телефонных сетях в настоящее время широко применяются многопарные телефонные кабели с полиэтиленовой изоляцией жил и полиэтиленовой оболочкой типа ТПП (Т – телефонный, П – полиэтиленовая изоляция жил кабеля, П – полиэтиленовая изоляция оболочки) [1].

Один из характерных видов повреждений – нарушение герметичности муфт и оболочек кабелей. Это приводит к тому, что влага попадает в сердечник кабеля и распространяется по нему на значительные расстояния (по крайней мере, от колодца до колодца). В результате ухудшаются электрические характеристики линии: уве-



НАУЧНЫЙ  
ОТДЕЛ





личивается рабочая емкость цепей, понижается сопротивление изоляции, повышается рабочее затухание и уменьшается переходное затухание между цепями [2].

Радикальным средством, обеспечивающим стабильность электрических характеристик, является герметизация сердечника замкнутого кабеля жидким гидрофобным наполнителем (ЖГЗ). В процессе закачки ЖГЗ в сердечник кабеля влага, находящаяся в кабеле, вытесняется, а все пустоты сердечника кабеля заполняются ЖГЗ, наполнитель полимеризуется (приобретает медообразную консистенцию). При этом диэлектрические характеристики цепей заполненного кабеля, такие как сопротивление изоляции жил, параметры влияния, восстанавливаются до существующих норм, рабочая емкость увеличивается на 10–15%, т.е. достигает значений кабелей с гидрофобным наполнением типа ТПП [3, 4].

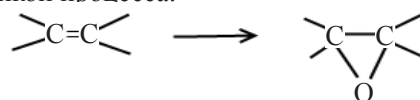
Целью работы является экспериментальный поиск и определение эксплуатационных показателей новых жидких гидрофобных наполнителей (ГФЗ) на основе растительного масла, предназначенных для восстановления повреждённых (замокших) кабелей связи с полиэтиленовой изоляцией медных жил и полиэтиленовой оболочкой типа ТПП.

В качестве реакционноспособного агента было выбрано подсолнечное масло (ПМ). В ходе эксперимента были рассмотрены и другие растительные масла, такие как хлопковое, рапсовое, репейное, горчичное, льняное.

В качестве отвердителя выбран полиэтиленполиамин, представляющий собой смесь соединений, содержащих фрагменты  $[-C_2H_4NH-]_n$ , где  $n = 2-6$  (низкомолекулярный ПЭПА), который является недорогим и менее токсичным по сравнению с полиизоцианатом. Модификатором процесса изменения (регулируемого) вязкости растительного масла являлась перекись водорода ( $H_2O_2$ ) – «зеленый» окислитель, который называют «восходящей химической звездой» и «идеальным окислителем», так как единственным образующимся из него побочным продуктом является вода, а по процентному содержанию кислорода в молекуле перексид водорода стоит на втором месте после молекулярного кислорода.

Свойства растительных масел определяется главным образом составом и содержанием жирных кислот, которые в своей структуре содержат активные функциональные группы, такие как двойная связь, карбоксильные, гидроксильные группы.

Путем эпоксидирования двойные связи полидиенов можно превращать в термически устойчивые оксирановые циклы, которые играют положительную роль в процессе гелирования (полимеризации) растительных масел с модифицированными добавками, что позволило управлять кинетикой процесса.



Высокие диэлектрические показатели гидрофобного наполнителя должны обеспечивать хорошую изоляцию жил для сокращения электрических потерь и обеспечения требуемого качества связи. Таким образом, электрические характеристики цепей заполненного кабеля должны восстанавливаться до существующих норм.

Смешение выбранных компонентов должно происходить непосредственно перед началом закачки наполнителя в кабель. Концентрация перекиси водорода 3 масс%. Взаимодействие реагентов проводят в мольном соотношении подсолнечное масло: перекись водорода = 1:3 при температуре 20–25 °С в течение 3 ч. Условная вязкость по ЛВ-2 должна оставаться практически неизменной в течение двух-трех суток и не превышать на тот момент 43 секунд (не более 21 секунды по ВЗ-4). Поэтому важен не только факт гелеобразования системы при действии отвердителя, но и определенное значение условной вязкости ГФЗ в процессе гелирования.

Вместе с тем крайне важна химическая инертность гидрофобного наполнителя к комплектующим элементам кабеля, а также степень совместимости наполнителя с полиэтиленовой изоляцией, которая определяется величиной её набухания.

На рис. 1 изображен процесс гелирования подсолнечного масла с отвердителем (ПЭПА 10%) (кривая 1) и модифицированного перекисью водорода подсолнечного масла с отвердителем в количестве 3, 6, 10% (кривые 2, 3, 4) в координатах: условная вязкость по ЛВ-2 в минутах и время гелирования в сутках.

Кинетика процесса увеличения условной вязкости по времени подсолнечного масла и отвердителя идет очень быстро, в частности, составляет 1–2 суток, что не соответствует техническим требованиям.

Для модифицированного подсолнечного масла с 3%, 10% отвердителя время гелирования составляет от 5 до 7 суток, что соответствует требованиям.

Для того чтобы определить наличие функциональных групп, был проведен ИК-спектро-

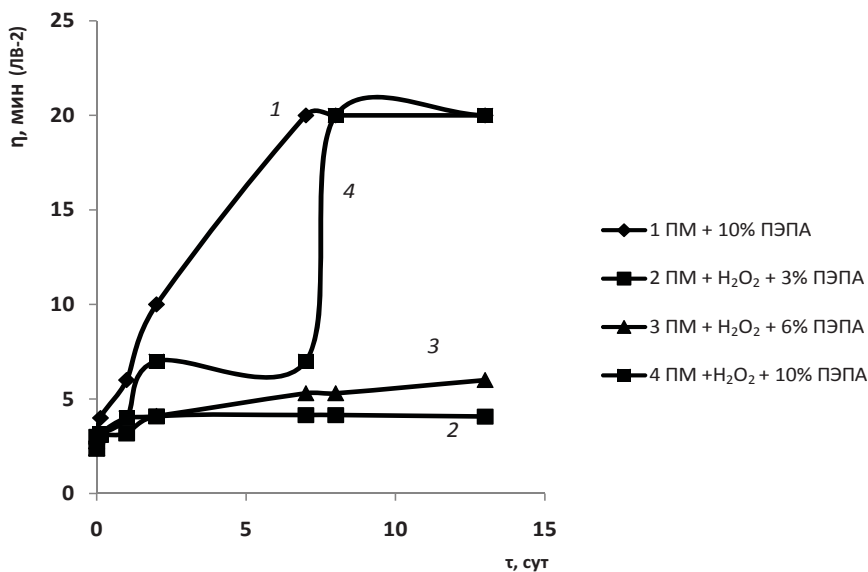


Рис. 1. Кинетика процесса гелирования гидрофобных наполнителей на основе подсолнечного масла

метрический анализ, который представлен на рис. 2.

Для анализа была выбрана система на основе подсолнечного масла ПМ + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 10% ПЭПА, масло доступно и недорого.

Для сравнения был также сделан анализ чистого подсолнечного масла (ПМ) и эпокси-рованного перекисью водорода (ПМ + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>=1:3).

На рис. 2, а наблюдаем поглощение в области 3500–3000 см<sup>-1</sup>, обусловленное валентными колебаниями гидроксильной группы.

Пики с частотами 3450 см<sup>-1</sup> принадлежат колебаниям групп ОН, участвующих в водородных связях. В области 3000–2500 см<sup>-1</sup> наблюдается группа полос, свидетельствующих о наличии сильной водородной связи. Наличие пиков в области 1400–1200 см<sup>-1</sup> свидетельствует о плоских деформационных колебаниях группы ОН и валентных колебаниях С-О. Колебания группы С=О наблюдаются в области 1740–1700 см<sup>-1</sup>. Пики с частотами 1740 см<sup>-1</sup>, 1460 см<sup>-1</sup> принадлежат колебаниям С=О. Пик с частотой 1380 см<sup>-1</sup> свидетельствует о деформационных колебаниях метиленовой группы -CH<sub>2</sub>-. Пик с частотой 720 см<sup>-1</sup> соответствует деформационным колебаниям концевой метильной группы. С валентными колебаниями группы С=С связана полоса поглощения 1650 см<sup>-1</sup>. Пики с частотами 2700 и 2680 см<sup>-1</sup> говорят о наличии группы =СНR, полосы неплоских деформационных колебаний Н-С=C-Н наблюдаются в области 1100–900 см<sup>-1</sup>.

После эпокси-рования масла перекисью водорода (рис. 2, б) наблюдается уменьшение интенсивности полосы в области 3450 см<sup>-1</sup>. Происходит расщепление полос в области 3000–2800 см<sup>-1</sup>, свидетельствующих о валентных колебания ОН-группы. Исчезают пики с частотами 2700 и 2680 см<sup>-1</sup>.

Уменьшается интенсивность полосы 1650 см<sup>-1</sup> двойной связи С=С. Появляется пик с частотой 1100 см<sup>-1</sup>, характерный для эпоксидного цикла.

После взаимодействия эпокси-рованного подсолнечного масла с отвердителем ПЭПА (рис. 2, в) наблюдаем смещение области поглощения с частотой 3450 см<sup>-1</sup> ОН-группы. Наблюдаем размытый пик в области 3300 см<sup>-1</sup>, небольшой пик 3070 см<sup>-1</sup>, указывающий на образование вторичной амидной группы. В области 1550–1510 см<sup>-1</sup> наблюдаем появление пика 1540 см<sup>-1</sup>, характерного для деформационных колебаний NH-группы для вторичных амидов, что свидетельствует о взаимодействии аминной группы отвердителя и карбоксильной группы масла [5, 6].

Таким образом, ИК-спектроскопическим методом установлено, что окислительный агент – перекись водорода – взаимодействует с двойной связью подсолнечного масла с образованием эпоксидного цикла; в присутствии отвердителя ПЭПА эпоксидный цикл раскрывается с образованием амидных групп полимеров. Конкурирующим процессом является взаимодействие ПЭПА с карбоксильной группой подсолнечного масла.

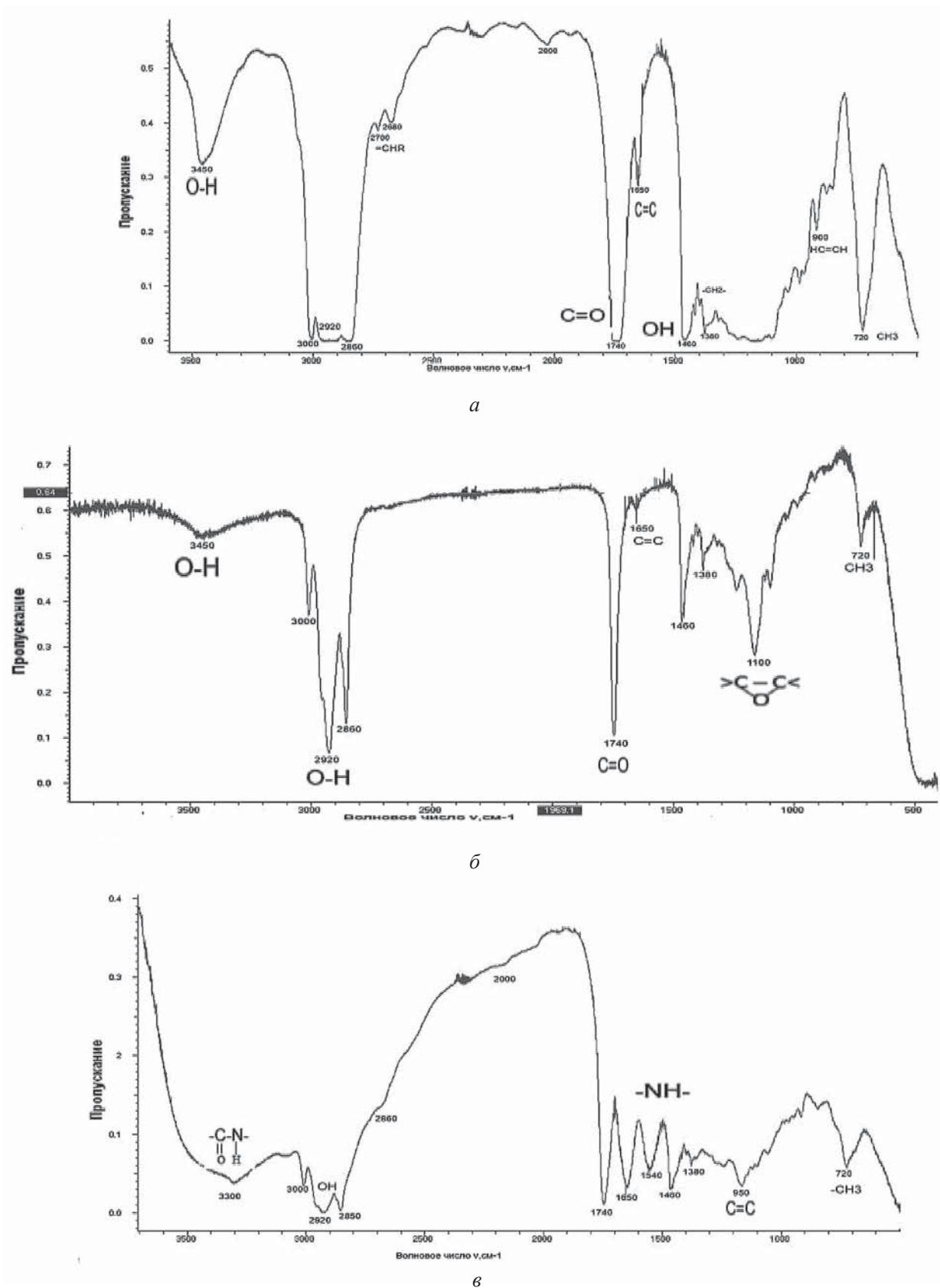


Рис. 2. ИК-спектры анализа систем: а – ИК-спектр чистого подсолнечного масла; б – ИК-спектр подсолнечного масла, эпоксиризованного перекисью водорода; в – ИК-спектр подсолнечного масла, модифицированного перекисью водорода, с отвердителем ПЭПА 10 мас.%



Загелированный ГФЗ в телефонном кабеле должен иметь высокие диэлектрические характеристики ( $\rho_v = 10^{10} - 10^{12}$  Ом·см;  $\epsilon = 3.5 - 4.0$ ,  $\text{tg}\delta = 0.09$ ) для обеспечения хорошей изоляции [7].

На рис. 3–5 представлены зависимости диэлектрических показателей загелированных гидрофобных наполнителей на основе модифицированного подсолнечного масла от количества отвердителя. Как видно из зависимости удельно-

го объемного электрического сопротивления от количества ПЭПА, с увеличением количества отвердителя наблюдается уменьшение удельного объемного сопротивления (см. рис. 3). Такая же тенденция наблюдается и для зависимости диэлектрической проницаемости от количества отвердителя в системах ПМ +  $\text{H}_2\text{O}_2$  + (3, 6, 10%) ПЭПА (см. рис. 4). Обратная зависимость наблюдается для тангенса угла диэлектрических потерь (см. рис. 5).

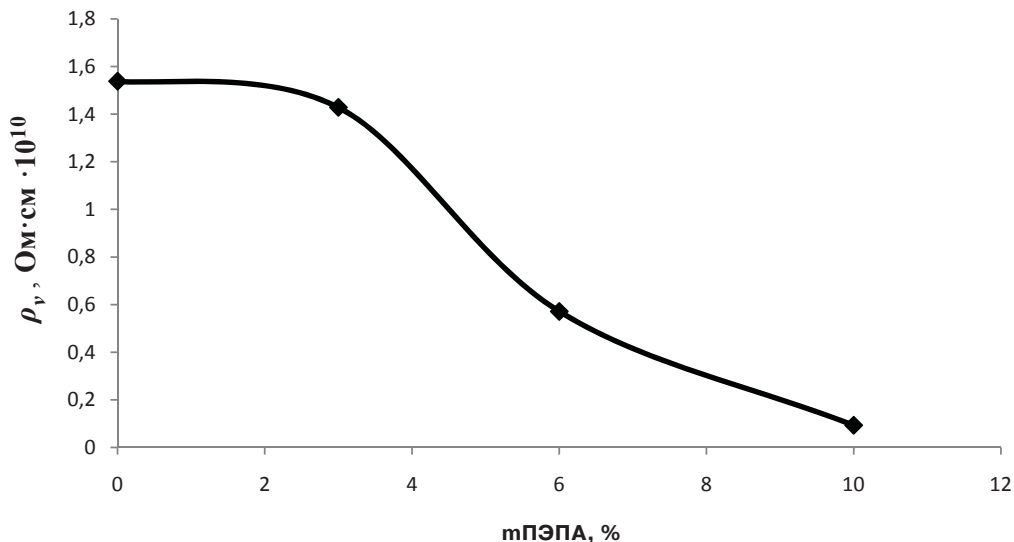


Рис. 3. Зависимость удельного объемного электрического сопротивления загелированных гидрофобных наполнителей на основе подсолнечного масла, модифицированного перекисью водорода, от количества отвердителя

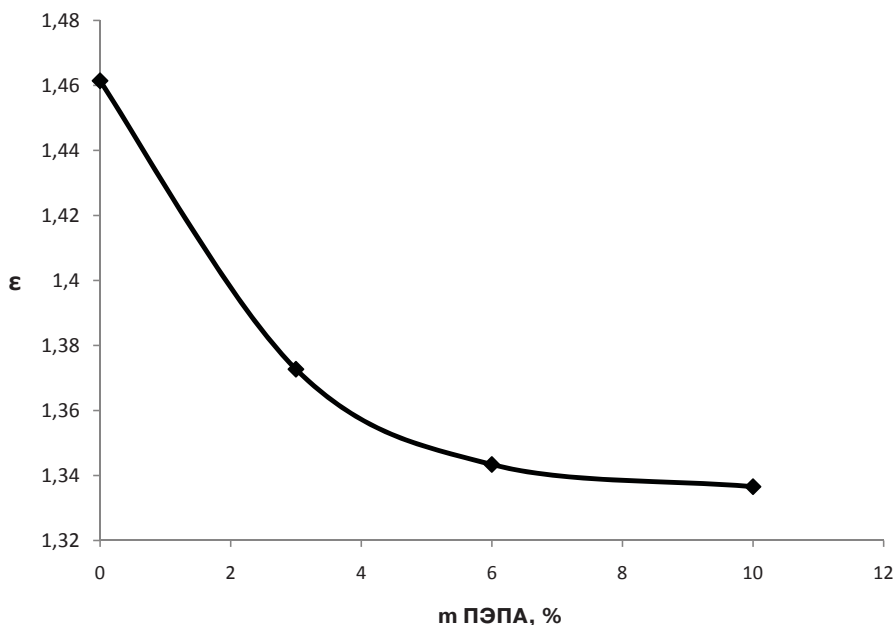


Рис. 4. Зависимость диэлектрической проницаемости загелированных гидрофобных наполнителей на основе подсолнечного масла, модифицированного перекисью водорода, от количества отвердителя

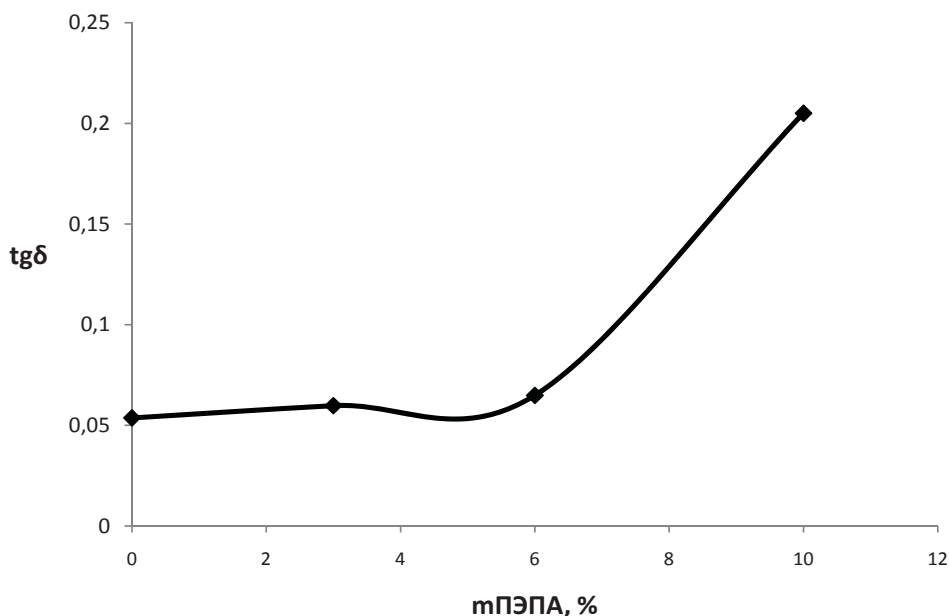


Рис. 5. Зависимость тангенса диэлектрических потерь загелированных гидрофобных заполнителей на основе подсолнечного масла, модифицированного перекисью водорода, от количества отвердителя

При применении гидрофобного заполнителя возникает проблема его совместимости с материалами конструктивных элементов кабелей. К ним относятся: провода, оболочка, фольга, целлофан, земля, красный целлофан, СМЖ+металл, СМЖ без металла, кембрик. Эти конструкционные элементы могут набухать, растворяться, растрескиваться. В таблице представлены результаты испытаний совместимости систем состава:

подсолнечное масло +  $H_2O_2$  + 10% ПЭПА с комплектующими элементами сердечника кабеля. Лабораторные испытания проводились при температуре 70 °С в течение 7 суток в режиме термоциклирования по методике ВНИИКП (Республика Беларусь). Совместимость всех комплектующих элементов кабеля ТПП соответствует нормам, разработанным ЛОЦНИИС (г. Санкт-Петербург) и требованиям ВНИИКП.

Совместимость гидрофобного заполнителя состава: ПМ +  $H_2O_2$  + 10% ПЭПА с комплектующими элементами кабеля

Комплектующие материалы кабеля	Масса, г		Набухаемость, %
	Исходная	Конечная	
Провода:			
белые	0,0568	0,0578	2
голубые	0,0601	0,0603	0,03
коричневые	0,0616	0,0628	2
зелёные	0,0624	0,0638	2
оранжевые	0,0540	0,0567	5
черные	0,0586	0,0586	0
красные	0,0640	0,0640	0
Оболочка	0,3541	0,3548	0,1
Целлофан	0,0298	0,0330	11
Земля	0,056	0,056	0
Кембрик	0,2265	0,2365	4

Таким образом, разработана новая композиция жидкого гидрофобного заполнителя на ос-

нове подсолнечного масла, модифицированного перекисью водорода с отвердителем аминного



типа – ПЭПА. Оптимальным составом обладает система: ПМ+Н<sub>2</sub>О<sub>2</sub>+3%ПЭПА, продолжительность структурообразования которого составляет приблизительно 7 суток, что соответствует техническим требованиям. Для разработанных композиций были определены диэлектрические параметры: диэлектрическая проницаемость, удельное объемное сопротивление и тангенс диэлектрических потерь. Наибольшие значения удельного объемного электрического сопротивления ( $1,5 \cdot 10^{10}$  до  $2,0 \cdot 10^{10}$  Ом·см), диэлектрической проводимости (1,36–1,46), и минимальное значение тангенса диэлектрических потерь (0,05–0,07) характерны для модифицированной системы с 3% отвердителя ПЭПА. Проведенные испытания на совместимость гидрофобного заполнителя с комплектующими кабеля показали, что набухание комплектующих элементов кабеля находится в пределах технических требований.

#### Список литературы

1. Рекомендации по восстановлению и герметизации повреждённых (замокших) линий из пластмассовых многопарных кабелей местной телефонной сети : отчет о НИР / ЛОНИИС ; рук. Кучерявый А. Е. ; исполн. : Парфёнов Ю. А. М., –2005. –10 с. –№ 954НПО 3/747
2. Парфёнов Ю. А., Вознюк В. Н. Новая технология восстановления повреждённых (замокших) кабельных линий ГТС // Электросвязь. 2004. № 11. С. 10–12.
3. Козина А. М., Селиверов Д. И. Современные методы восстановления кабельных линий железнодорожной автоматики и телемеханики // Технические науки : теория и практика : материалы. междунар. заоч. науч. конф. Чита : Молодой ученый, 2012. С. 67–70.
4. Рогачева И. Л., Варламова А. А., Леонтьев А. В. Станционные системы автоматики. М.: ГОУ УМЦ ЖДТ, 2007. 411 с.
5. Панкратов А. Н., Остроумов И. Г. Установление строения молекул физическими методами : учеб. пособие для вузов /под общ. ред. Э. П. Казикина. Саратов : Изд-во Сарат. ун-та, 1995. 40 с.
6. Казыцина Л. Н., Куплетская Л. Н. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- спектроскопии в органической химии : учеб. пособие для вузов. М.: Высш. шк., 1971. 264 с.
7. Каверинский В. С., Смехов Ф. М. Электрические свойства лакокрасочных материалов и покрытий. М.: Химия, 1990. 160 с.

УДК 541.135:[544.478.013+622.276]

## ПОЛУЧЕНИЕ НОВЫХ ВИДОВ АСФАЛЬТОСМОЛИСТЫХ ОЛИГОМЕРОВ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ ИЗОЛЯЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ МАГИСТРАЛЬНЫХ ГАЗОНЕФТЕПРОВОДОВ

О. И. Навотный<sup>1</sup>, В. А. Решетов<sup>1</sup>, Д. А. Тиховский<sup>2</sup>, С. Б. Ромаденкина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Саратовский государственный университет

<sup>2</sup>ООО «Волга-Девелопмент», Саратов

E-mail: Volga-dv@yandex.ru

Проведен сравнительный анализ существующих изоляционных материалов для магистральных газонефтепроводов. Осуществлен лабораторный синтез применяемых в настоящее время изоляционных мастик на основе асфальтосмолистых олигомеров. На их базе получены новые виды мастик, превосходящие существующие аналоги по выходу продукта и основным характеристикам, а также имеющие более низкую себестоимость.

**Ключевые слова:** изоляция, газонефтепровод, асфальтосмолистый олигомер, битум, абсорбент, серная кислота.

#### Production of New Sorts of Asphalt-resinous Oligomers for Application as Insulants in a System of Gas & Oil Mains

O. I. Navotnyi, V. A. Reshetov,  
D. A. Tikhovsky, S. B. Romadenkina

Comparative analysis of the existing insulants for gas & oil mains was carried out. Laboratory synthesis of the insulation mastics currently

in use on the basis of asphalt-resinous oligomers was done. On their basis novel sorts of mastics surpassing their existing analogues by product yield and basic characteristics, and having a lower cost price were obtained.

**Key words:** isolation, gas & oil pipeline, asphalt-resinous oligomer, bitumen, absorbent, sulfuric acid.

В экономике нашей страны важное место занимает система магистральных газонефтепроводов, которая имеет свои особенности и проблемы. В силу того что климат России чрезвычайно разнообразен, при строительстве и эксплуатации трубопроводов требуется применение различных подходов и технических решений на всех этапах. Материалы, используемые в процессе этих работ, также должны

