STABILIZÁCIA ELEKTROIZOLAČNÝCH OLEJOV PARAMI ŽIVIČNÝCH KYSELÍN (I)

TEORETICKÁ ČASŤ

ALEXANDER TKÁČ

Vedecký ústav fyzikálnej chémie makromolekúl a uhľovodíkov pri Katedre fyzikálnej chémie SVŠT v Bratislave

Káblová impregnačná látka, ktorá tvorí izolačnú vrstvu vodiča, má sa pri vhodnom viskozitnom indexe vyznačovať dobrými elektroizolačnými vlastnosťami a tzv. vysokou plynovou pevnosťou, pričom musí dostatočne dlho odolávať stratám týchto vlastností v prevádzke. Požiadavky na kvalitu impregnačných látok stúpajú podľa toho, ako sa zvyšujú napätia, pre ktoré sa má kábel použiť, a sú mimoriadne náročné pri kábloch určených pre vysoké (do 60 kV) a veľmi vysoké napätia (nad 100 kV).

Cieľom základného výskumu a progresívnej technológie je príprava impregnačných látok s čo najnižším stratovým uhlom % tg ϑ (charakterizujúcim elektrické straty pripadajúce na striedavú zložku) a špecifickou vodivosťou (charakterizujúcou elektrické straty pripadajúce na jednosmernú zložku) pri zachovaní maximálnej odolnosti voči starnutiu. Takéto káble nielenže možno zaťažiť vyšším napätím, ale úmerne s kvalitou impregnantu predlžuje sa životnosť káblov pri znížených stratách na elektrickej energii, pričom sa súčasne znižujú aj straty spôsobené koróziou v okolí kábla blúdiacimi prúdmi. Vysoká odolnosť impregnačnej látky voči oxydácii dovoľuje uskutočniť proces impregnácie pri vyšších teplotách, čím sa skráti technológia výroby. Impregnačné látky pre tieto účely sa pripravujú buď z prírodných surovín, ako sú minerálne oleje a kolofónia, alebo zo syntetických impregnantov, ako je napríklad poly*izo*butylén.

Systematický výskum zameraný na fyzikálno-chemické štúdium káblových olejov domáceho pôvodu (strojového a autodestilátu gbelskej ropy) [1—7] poukázal na principiálnu ťažkosť pri príprave vhodného impregnantu: dve hlavné kritériá kvality, a to optimálne elektroizolačné vlastnosti a vysoká kinetická stálosť (odolnosť voči oxydácii) sa vzájomne vylučujú [5]. Príroda teda núti ku kompromisu, ktorý vyplýva z nasledujúcich pozorovaní.

So štruktúrou a s pomerným zastúpením aromatických zložiek súvisí aj ich inhibičný účinok [5, 6] na rýchlosť oxydácie alkáno-cyklanických podielov v zmesi uhľovodíkov [3]. Produkty oxydácie najúčinnejších inhibítorov (aromátov s kondenzovanými jadrami) hodne zhoršujú pôvodné elektroizolačné vlastnosti. Viacnásobná rafinácia vedie popri odstránení nežiadúcich kyslíkových podielov z minerálneho oleja súčasne aj k postupnému odstráneniu najúčinnejších aromatických inhibítorov. Takto sa dočasne zlepšia elektroizolačné

vlastnosti, avšak impregnačná látka sa stáva málo odolnou voči oxydácii a vyznačuje sa teda nízkou kinetickou stálosťou. Na rozdiel od oxydovaných aromatických zložiek, ktoré spôsobujú predovšetkým dielektrické straty a ktoré ako polárne produkty sa vylučujú z nepolárneho prostredia vo forme vločkovitých usadenín [8], produkty zoxydovaných parafinicko-naftenických zložiek zvyšujú stupeň kyslosti, čím klesá elektroizolačný odpor a vzrastá náchylnosť ku korózii vodiča.

Nové perspektívy prípravy impregnantu so zachovaním výborných elektroizolačných vlastností súčasne so zabezpečením vysokej kinetickej stability vyplynuli z myšlienky okamžitej stabilizácie minerálneho oleja po jeho účinnej rafinácii v súčasnom kontinuitnom procese za neprístupu vzdušného kyslíka. Na to sa vypracoval postup stabilizácie čerstvo rafinovaného oleja parami živičných kyselín získaných kontinuitnou filmovou vákuovou destiláciou prírodnej kolofónie.

Úprava prírodnej kolofónie a spôsoby prípravy impregnantov pre vysokonapäťové káble

Neupravená prírodná kolofónia po zamiešaní do rafinovaného oleja do veľkej miery zhorší rafináciou dosiahnuté dobré elektrické vlastnosti (napríklad 0,3—0,5 % tg ϑ). Zníženie elektroizolačných vlastností kolíše v širokom rozsahu podľa rôznej proveniencie kolofónie v hraniciach od 4 až do 20 % tg ϑ. Pre uvedenú príčinu sa táto v technicky pokročilých štátoch upravuje rozličnými, prevažne patentove viazanými postupmi.

Kolofónia sa vákuove destiluje buď kotlovou destiláciou, alebo vo vežových zariadeniach v niekoľkých stupňoch [9]. Roztopená kolofónia vo forme filmu sa prerušovane destiluje a zbavuje nečistôt frakčnou kondenzáciou. Stredná frakcia po kondenzácii sa drví a po vyhriatí upraveného oleja na 140 °C sa za miešania na vzduchu v ňom rozpúšťa, pričom sa získa impregnačná látka o vhodnej viskozite. Takto upravený impregnant má ca 0,5—0,7 % tg ϑ a po starnutí podľa ČSN ca 2—3 % tg ϑ (50 hodín, 130 °C, Cu, Pb). Používa sa pre silnoprúdové káble do 66 kV. Uvedenou metódou nemožno dosiahnuť vyššie kvality, ani trvale stále impregnačné látky s vysokým obsahom kolofónie (nad 35 %).

Čistená živica sa získava aj tak, že sa prírodná kolofónia rozpúšťa v benzíne a potom sa rafinuje cez aktívne uhlie adsorpčnou perkoráciou [10]. Adsorbovaná živica sa desorbuje benzénom, roztok sa vákuove odparí a čistý žltý produkt sa za tepla rozpúšťa v minerálnom oleji. Sú známe aj iné postupy na prípravu impregnačnej látky bez použitia vákuovej destilácie [11]. Kolofónia sa rafinuje za studena tak, že sa rozpustí v trichlóretyléne, pričom nežiadúca zoxydovaná časť sa vylúči, resp. nečistoty sa nerozpúšťajú. Nerozpustný podiel sa odstráni filtráciou, roztok sa bieliacimi hlinkami rafinuje a takto prečistený roztok živice sa mieša s rafinovaným minerálnym olejom a rozpúšťadlo sa odstráni vákuovou destiláciou pri 100 °C.

Všetky uvedené postupy sú dosť zložité a drahé, nemôžu prebiehať kontinuitne a nedosahujú sa nimi optimálne kvality vyplývajúce z teoreticky možných predpokladov.

Hlavnou nevýhodou týchto prerušovaných spôsobov je technologická operácia miešania destilovanej kolofónie do rafinovaného oleja, a to preto, že rafinovaný (adsorpčnými hlinkami „práškovaný") olej môže mať síce výborné počiatočné elektroizolačné vlast-

nosti (nízky stratový uhol, vysoký elektroizolačný odpor), avšak tieto sa rýchle strácajú pre malú kinetickú stálosť voči oxydácii, spôsobenú práve rafinačným postupom.

Destilovaná kolofónia podlieha čiastočne autooxydácii, čím sa jej pôvodná kvalita zhoršuje. Odplynená drvená kolofónia adsorbuje na svoj povrch veľké množstvo kyslíka (vzduchu), ktorý sa vnesie do impregnačnej látky a pri miešaní za zvýšenej teploty podmieňuje oxydáciu citlivého rafinovaného oleja. Miešanie súvisí s trvalým obnovovaním povrchu, v ktorom je impregnačná látka najcitlivejšia na vzdušnú oxydáciu. Pripravená látka nie je odplynená, jej dokonalá homogenizácia si vyžaduje dlhší čas, veľké reakčné nádoby, veľké energetické investície, pričom rozpustnosť kolofónie v oleji je obmedzená.

Samotný kotlový spôsob destilácie má napríklad tieto technické ťažkosti: vyžaduje rozmerné zariadenia, veľké kotly z nehrdzavejúcej ocele a výkonné vákuové čerpadlá. Pre veľmi zlú tepelnú vodivosť kolofónie je operácia tavenia i samotná destilácia zdĺhavá. Dlhý styk kolofónie s teplými plochami zhoršuje výťažky na strednej frakcii destilovanej kolofónie, pričom čiastočnému zhoršeniu pri dne kotla sa môže zabrániť iba účinnou vákuotesnou miešačkou.

Aby sa zabránilo veľkému speneniu po presatí roztopenej kolofónie do destilačného kotla, musí sa vákuum zvyšovať len veľmi pomaly. Zvyšok po destilácii (asi 25 %) sa musí z kotlov po zrušení vákua vypustiť a kotly častejšie čistiť. Preto sa pred každou prevádzkou musí destilačný kotol čiastočne schladiť a opätovne vyhriať, ako aj rušiť a obnovovať vákuum.

Pary kolofónie sa dajú len ťažko viesť dlhšími potrubiami, pretože sú ťažké, klesajú, asociujú sa, a preto ich možno viesť iba širokými vyhriatymi potrubiami na malé vzdialenosti.

Nový spôsob stabilizácie minerálnych olejov a výroba impregnačnej látky, ktorý je predmetom tejto práce, líši sa od iných spôsobov v tom, že sa výroba nedelí na niekoľko celkov, ale prebieha kontinuitným spôsobom v neprerušenej operácii v jednom priestore, čím odpadajú všetky spomenuté nevýhody a ťažkosti.

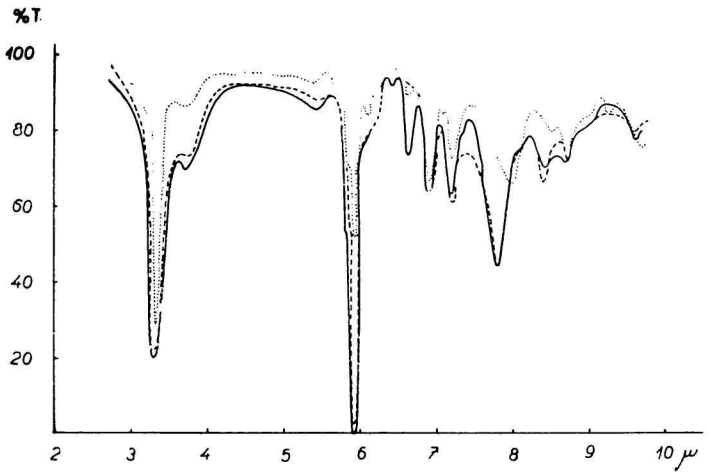
Kontinuitne získané pary živičných kyselín sa okamžite kondenzujú do chladnejšieho filmu čerstvo rafinovaného oleja, čím sa umožní plné využitie všetkých teoretických požiadaviek na dosiahnutie optimálnych vlastností impregnantu: nízky stratový uhol, vysoký elektroizolačný odpor, vhodný viskozitný index, vysoká kinetická stabilita voči oxydácii, zvýšená rozpustnosť kolofónie a stálosť voči vykryštalovaniu z oleja, pričom impregnant je po výrobe dokonale odplynený.

Praktická realizácia tejto myšlienky v technickom meradle si vyžiadala podrobné štúdium procesu kontinuitnej filmovej vákuovej destilácie kolofónie, ako aj priebehu rozpúšťania pár živičných kyselín vo vhodne rafinovanom minerálnom oleji a ďalej vyriešenie rozličných konštrukčných problémov.

Spektrálny rozbor frakcií po vákuovej destilácii kolofónie

Prírodná kolofónia je látkou zložitou. Okrem živičných kyselín sú v nej prítomné alkoholy a živičné fenoly (rezinoly), živičné estery (rezíny), ako aj iné indiferentné bezfarebné látky (rezény). Živičné kyseliny a alkoholy môžu byť čiastočne voľné alebo viazané v esteroch. Neživičnou súčasťou bývajú terpentínové silice (terpény). Tu najdôležitejšou látkou pinánového typu je pinén $C_{10}H_{16}$. Rozbor infračervených absorpčných spektier frakcií vákuovej destilácie kolofónie ukázal, že pás pri 6,62 μ nasvedčujúci na *para*-substituované benzénové jadro sa objavuje vo frakciách do 100 °C a 130 °C. Tento pás sa v spektre destilovanej kolofónie (stredná frakcia) neobjavuje a iba jeho kontúry

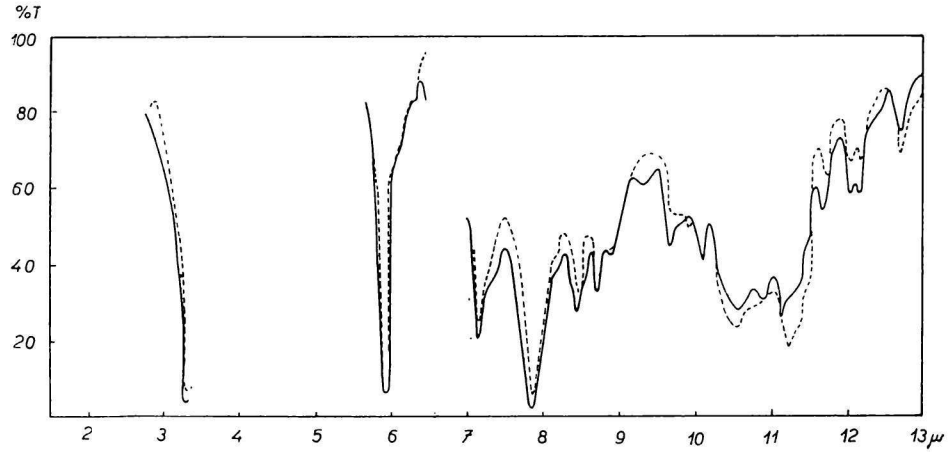
sa pozorujú v adičnom spektre nedestilovanej kolofónie. Spektrá prvých frakcií do 100 °C a medzi 100 °C a 130 °C svedčia o štruktúre terpénových živíc pinénového typu. Predné frakcie vákuovej frakcie, tzv. živičné oleje sa v prírodnej kolofónii nachádzajú maximálne do 10 %. Ich charakteristické spektrálne pásy sa však v spektre nedestilovanej kolofónie neprejavujú v pozorovateľnej miere, keďže sú prekryté absorpčnými pásmi prislúchajúcimi nadbytku živičných kyselín (kyseliny abietovej a kyseliny pimarovej). Spektrálny rozbor však ukazuje, že ani jedna z frakcií nie je chemicky individuálnou zložkou, ale štruktúra každej je daná aditívnou štruktúrou živičných olejov a živičných kyselín, pričom i tieto dva hlavné štrukturálne typy sa líšia len veľmi málo vo svojich infračervených absorpčných spektrách. Zmeny sa pozorujú iba v relatívnej intenzite absorpčných pásov (obr. 1 až 3). Napríklad spektrum destilovanej kolofónie je adičným spektrom obidvoch



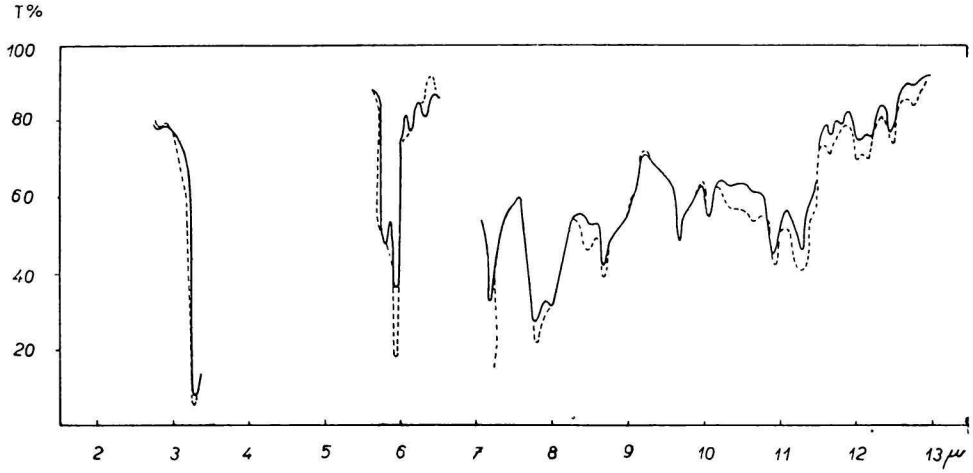
Obr. 1. Infračervené absorpčné spektrá zhotovené na jednolúčovom spektrografe Perkin-Elmer 12 B.
——————— nedestilovaná kolofónia (ruská)
— — — — vákuove destilovaná kolofónia (stredná frakcia)
..... živičný olej — destilát do 130 °C, 6 % roztoky v CCl_4, kyveta 0,1 mm

typov živičných kyselín s malým podielom terpénových silíc, kým spektrum zvyšku po vákuovej destilácii sa líši od spektra len v intenzite absorpčných pásov, ktoré sú charakteristické pre terpénové silice. Silice v malom množstve zostávajú i vo zvyšku po destilácii.

Pás pri 5,89 μ prislúchajúci karboxylovým skupinám v živičných kyselinách je v oblasti skupín silne asociovaných cez vodíkové mostíky. V súvislosti s tým je k nižším kmitočtom posunutý i pás hydroxylových skupín, ktorý v dôsledku asociácie absorbuje pri 3,05 μ. Hlavný rozdiel medzi jednotlivými frakciami je v počte aldehydických, ketonických a karboxylových skupín. Karboxylové skupiny — nezapojené do vodíkových mostíkov (5,84 μ) — postupne od prvých frakcií ubúdajú a ich množstvo je relatívne najnižšie v destilačnom zvyšku (obr. 4). Naproti tomu množstvo karbonylových skupín v karboxylových skupinách (asociované) postupne od prvej frakcie až po zvyšok po destilácii sa zvyšuje (obr. 5). Takmer rovnakú tendenciu majú i skupiny OH, tvoriace protón-donorovú zložku v asociovaných karboxylových skupinách. Ich množstvo však



Obr. 2. Infračervené absorpčné spektrá zhotovené na jednolúčovom spektrografe Perkin-Elmer 12 B.
———— terpény do 100 °C získané vákuovou destiláciou
— — — — živičný olej — frakcia 100—130 °C, 10 % roztok v CS_2 (3—7μ), 6 % roztok v CCl_4 (oblasť 7—13 μ)

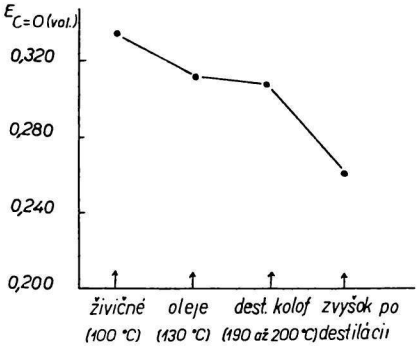


Obr. 3. Infračervené absorpčné spektrá zhotovené na jednolúčovom spektrografe Perkin-Elmer 12 B.
———— destilovaná kolofónia (stredná frakcia)
— — — — zvyšok po vákuovej destilácii (frakcia nad 230 °C pri 0,5 mm Hg)

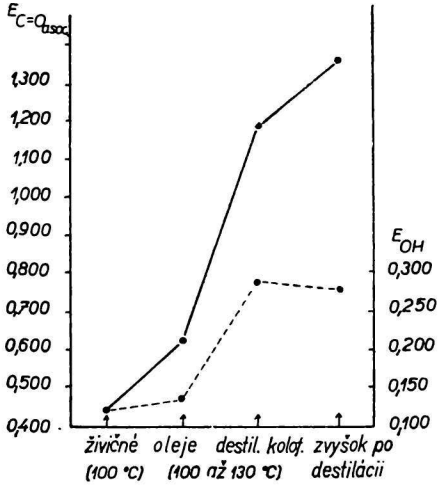
v destilačnom zvyšku je už nižšie než v destiláte, a preto môžeme predpokladať, že relatívne väčšie množstvo skupín C=O v destilačnom zvyšku vzhľadom na destilát už neprislúcha čistým kyselinám, ale pravdepodobne esterom alebo silne zoxydovaným terpénovým siliciam.

Z uvedeného rozboru môžeme si načrtnúť približný obraz o priebehu vákuovej destilácie z hľadiska zloženia jednotlivých frakcií, ako aj ich odolnosti voči oxydácii a zhodnotiť jednotlivé frakcie z hľadiska ich najpravdepodobnejších elektrických vlastností:

a) Terpénové silice, ktoré destilujú do 100 °C, sú hodne zoxydované s relatívne najväčším obsahom neasociovaných polárnych skupín CO a majú teda zo všetkých frakcií najhoršie elektrické vlastnosti.



Obr. 4. Množstvo voľných karbonylových skupín pri 5,84 μ v jednotlivých destilačných frakciách kolofónie.



Obr. 5. Množstvo asociovaných karbonylových skupín pri 5,89 μ (—) a hydroxylových skupín (----------) pri 3,05 μ v jednotlivých destilačných frakciách kolofónie.

b) Menší podiel živičných olejov od 100 °C až do 130 °C je síce menej zoxydovaný, má však väčší počet dvojitých väzieb než prvá frakcia, v dôsledku čoho je podstatne citlivejšia voči oxydácii.

c) Stredná frakcia (220—230 °C pri 0,5 mm Hg) má pomerne najväčší obsah živičných kyselín, pri ktorých karboxylové skupiny sú vzájomne asociované cez vodíkové mostíky s podstatne zníženou polaritou. Má dobré elektrické vlastnosti (od 0,3 % do 0,5 % tg ϑ), pokiaľ za zvýšenej teploty nad 120 °C sa postupne nezačnú narušovať asociované karboxylové skupiny. Najúčinnejšie porušenie týchto asociátov môžeme predpokladať v priebehu ich vákuovej destilácie pri teplotách nad 180 °C.

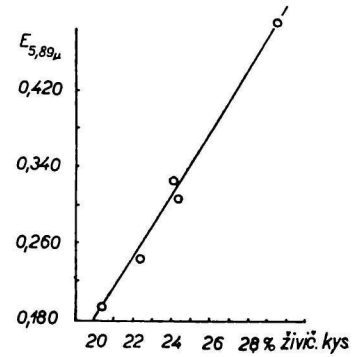
d) Zvyšok po destilácii sa tvorí zo zoxydovaných terpénových živíc a esterov, ktoré sa pri destilácii prakticky už nerozasociujú pri teplotách do 230 °C. V destilačnom zvyšku sú prítomné aj organické nečistoty podstatne zvyšujúce elektrickú vodivosť.

Stredná frakcia vákuove destilovanej kolofónie v prostredí minerálneho oleja pre vysoký obsah karboxylových skupín nielenže posúva termodynamickú rovnováhu oxydácie, ale zvýšenou viskozitou prostredia sa skracujú aj reakčné reťazce reťazových reakcií oxydácie pri súčasnom znížení difúzie kyslíka v impregnante. Takto sa zvýši kinetická stabilita zmesi bez toho, že by sa zhoršili elektrické vlastnosti čerstvo rafinovaného minerálneho oleja. Ako ďalej ukážeme, štúdium oxydačnej stability impregnačných

látok potvrdzuje predstavu o výhodnom spôsobe stabilizácie minerálnych olejov „aktívnymi" rozasociovanými parami živičných kyselín.

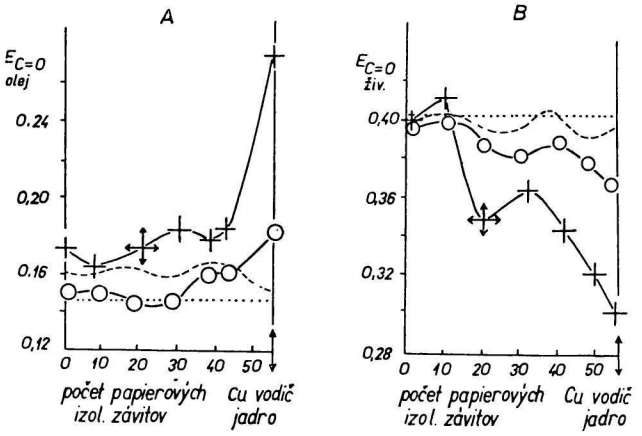
Oxydačná stabilita a rozpustnosť živičných kyselín v impregnačných látkach

Pri štúdiu štrukturálnych zmien počas umelého starnutia impregnačných látok, ako aj impregnačných látok spätne získaných z káblov vystavených rôzne dlhý čas prevádzkovým podmienkam (za zvýšenej teploty pri niekoľkomesačnom zaťažení elektrickým prúdom) najmarkantnejšie zmeny v infračervených absorpčných spektrách sa pozorujú v oblasti asociovaných karbonylových skupín (5,89 μ), ktoré prislúchajú živičným kyselinám (obr. 6). Ďalej sa s časom pozoruje vzrast voľných karbonylových skupín (5,84 μ), ktorý charakterizuje stupeň oxydácie káblového oleja ako druhej zložky impregnačnej látky.



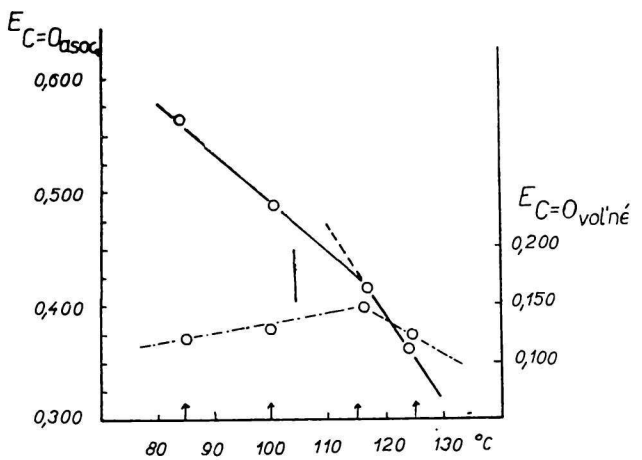
Obr. 6. Závislosť extinkcie absorpčného pása karboxylových skupín od koncentrácie živičných kyselín v laboratórne pripravených impregnačných látkach; 6 % roztok v CCl_4, 0,1 mm kyveta.

Kvantitatívne sledovanie pása 5,89 μ poukazuje na to, že kolofónie počas starnutia v impregnačnej látke postupne ubúda. Toto pozorovanie sa jednoznačne potvrdilo i pri hodnotení impregnačných látok získaných odstredením naimpregnovanej papierovej vrstvy z pokusných prevádzkových káblov (obr. 7). Takto sa hodnotila impregnačná látka v rôznych vzdialenostiach od jadra, resp. od plášťa kábla. Vylučovanie kolofónie najpravdepodobnejšie súvisí s jej stabilizačným účinkom počas starnutia. Súčasne s poklesom obsahu živičných kyselín sa z impregnačnej látky vylučujú tmavé usadeniny, ktorých spektrá zodpovedajú zoxydovaným aromatickým podielom [3, 5, 8]. Pokles živičných kyselín je tým vyšší, čím pri vyššej teplote sa robil test starnutia (obr. 8). S týmito zmenami do 120 °C paralelne nasleduje i zhoršenie elektroizolačných vlastností (obr. 9). Pri testoch starnutia robených nad 120 °C sa však pozoruje zhoršenie elektrických vlastností neúmerne vyššie, než by zodpovedalo spektrálnym zmenám, ktoré charakterizujú stabilizačnú funkciu živičných kyselín. Nad 120 °C sa zrejme znižuje stabilizačný účinok kolofónie, ktorý môže pri týchto teplotách súvisieť s porušením vzájomnej asociácie s polárnymi aromatickými komponentmi minerálneho oleja cez vodíkové mostíky. Trhanie takýchto molekulových asociátov nemá za následok len

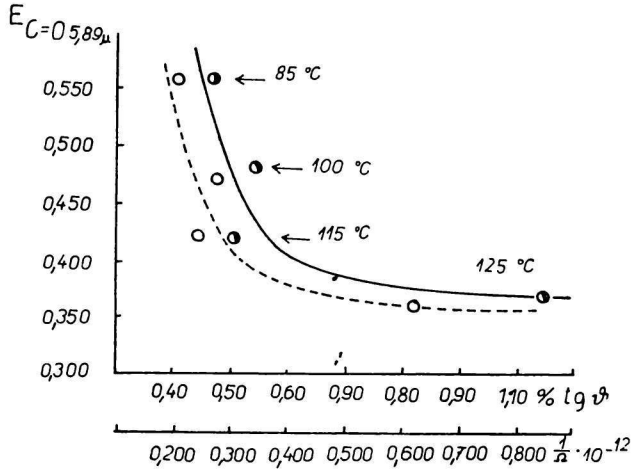


Obr. 7*A*. Zmeny v množstve karbonylových skupín neasociovaných pri 5,84 μ, charakterizujúcich stupeň oxydácie minerálneho oleja v rozličných vrstvách vysokonapäťového kábla, počnúc od oloveného plášťa po medené jadro (vodič). Impregnačná látka získaná z jednotlivých vrstiev naimpregnovaného izolačného papiera po 30 minútovom odstredení pri 2500 ot./min., 10 % roztok v CCl_4, 0,1 mm kyveta. Nestarnutý kábel (----------) analyzovaný po zhotovení. Káble udržiavané jeden mesiac pri 100 °C pod prúdom pri 22 kV vo VÚKI, Bratislava. (○) Impregnačná látka pripravená z destilovanej kolofónie kotlovou destiláciou. (+) Impregnačná látka pripravená z nedestilovanej prírodnej kolofónie.

Obr. 7*B*. Za rovnakých podmienok sledovaná zmena karbonylových skupín (asociovaných) v karboxylových skupinách (5,89 μ), charakterizujúcich množstvo živičných kyselín v impregnante. Pôvodné hodnoty impregnačných látok pred prípravou kábla (.....).



Obr. 8. Zmeny v množstve asociovaných 5,89 μ (————) a voľných 5,84 μ (–.–.–.–) karbonylových skupín pri umele 130 hodín starnúcich testoch impregnačných látok pri rôznych teplotách. Laboratórne prerušovanou destiláciou pripravená kolofónia s pôvodným obsahom 29 % váh. v impregnačnej látke.

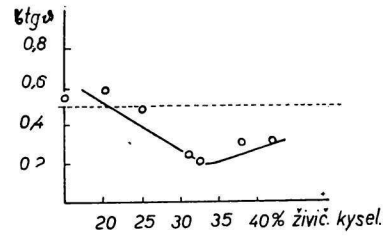


Obr. 9. Zmeny % tg ϑ (————) a elektroizolačnej vodivosti $\frac{1}{\Omega}$ (– – – – –) pri starnúcich testoch za rovnaký čas (130 hodín) pri rôznych teplotách v porovnaní s hodnotou extinkcie $E_{C=O}$ (5,89 μ), charakterizujúcej množstvo živičných kyselín v impregnačnej látke (29 % váh. v pôvodnej vzorke).

zníženie stabilizačného účinku, ale i pokles vo viskozite, čo podmieňuje zvýšenú difúziu kyslíka vo vzorke a ďalej postupné zvyšovanie počtu neasociovaných karbonylových skupín zodpovedajúcich za zvýšenú vodivosť a dielektrické straty v impregnante.

Na úzku súvislosť vzájomnej interakcie medzi aromatickými štrukturálnymi typmi a živičnými kyselinami okrem ich paralelného vylučovania počas oxydácie za tvorby usadenín usudzujeme i z toho, že optimálne koncentrácie živičných kyselín z hľadiska ich elektrických i kinetických vlastností súvisia s množstvom aromátov prítomných v impregnačnom oleji. Obr. 10 vyjadruje vzťah medzi hodnotami stratového uhla a koncentráciou živičných kyselín

Obr. 10. Závislosť stratového uhla určeného pri 100 °C pri impregnačných látkach s rôznym obsahom živičných kyselín. Impregnačné látky pripravené priamou destiláciou pár živičných kyselín do rafinovaného oleja s pôvodným stratovým uhlom 0,5 % tg ϑ (– – – – – – – – – –).



v impregnačných látkach pripravených na poloprevádzkovej aparatúre na princípe priamej kondenzácie pár strednej frakcie kolofónie do minerálneho oleja (hodnoty 0,5 % tg ϑ) bezprostredne po rafinácii. Optimálna koncentrácia

živičných kyselín, zdá sa, je podmienená množstvom aromatických štrukturálnych typov v minerálnom oleji, pričom najvýhodnejším sa javí váhový pomer 3 : 1 živičných kyselín k celkovému množstvu aromátov. Teda aromatickým podielom v impregnačnej látke môžeme pripísať úlohu podobnú emulgátorom, čím sa živičné kyseliny udržiavajú v nadbytku nepolárneho parafinicko-naftenického prostredia. Najúčinnejšia stabilizácia minerálnych olejov sa dosahuje kondenzáciou živičných kyselín, ktoré sú v parách rozasociované, čím podmienky pre harmonické umiestenie molekúl destilovanej kolofónie do alkáno-cyklanického prostredia sa zľahčia, pričom sa zvýši pravdepodobnosť vytvorenia prechodných asociátov s aromátmi. Polarita aromatických frakcií leží medzi polaritou živičných kyselín a polaritou alkáno-cyklanického prostredia, v dôsledku čoho styčné priestorové diskontinuity majú plytký plynulý charakter a jednotlivé časti celého zložitého systému uhľovodíkov rozdielnej polarity sa vzájomne zlaďujú do stabilnej sústavy.

Je teda pochopiteľné, že stabilizačný účinok kolofónie vo veľkej miere závisí od jemnosti rozptýlenia v impregnačnom oleji, čím sa podstatne zvýši odolnosť voči vylučovaniu (kryštalizácii) kolofónie. Keďže rozpustnosť je funkciou polomeru krivosti častíc (Kelvinov—Tompsonov zákon), najúčinnejšie rozpúšťanie sa dosiahne, ak sa živičné kyseliny rozpúšťajú v oleji vo forme pár. Tento predpoklad sa plne potvrdil a bolo možné pripraviť stabilné látky s obsahom 50—70 % kolofónie, čo sa iným spôsobom nedosiahne. Vysokú stálosť takto pripravených látok voči kryštalizácii potvrdzujú vzorky s obsahom až 40 % destilovanej kolofónie, pri ktorých vylučovanie živičných kyselín sa nepozorovalo ani po troch rokoch pri udržovaní za laboratórnej teploty.

Kvalita impregnačných látok pripravených na princípe stabilizácie živičnými kyselinami je teda citlivou funkciou zloženia a spôsobu rafinácie minerálneho oleja, ako aj režimu vákuovej destilácie kolofónie, ako sa na to poukáže v časti zameranej na technickú realizáciu.

Súhrn

Teoreticky sa odôvodnil nový spôsob výroby impregnačných látok pre vysokonapäťové káble na báze minerálneho oleja a prírodnej kolofónie. Bezprostredná absorpcia pár živičných kyselín do čerstvého rafinovaného minerálneho oleja zaručuje vysokú kinetickú stálosť pri optimálnych elektroizolačných vlastnostiach impregnantu. Hodnotí sa mechanizmus stabilizácie v korelácii so spektrálnym rozborom frakcií získaných vákuovou destiláciou prírodnej kolofónie.

СТАБИЛИЗАЦИЯ ЭЛЕКТРОИЗОЛЯЦИОННЫХ МАСЕЛ ПАРАМИ СМОЛЯНЫХ КИСЛОТ (I)

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

АЛЕКСАНДЕР ТКАЧ

Научно-исследовательский институт физической химии макромолекул и углеводородов при Кафедре физической химии Словацкой высшей технической школы в Братиславе

Теоретически обоснован новый метод для производства импрегнирующих веществ для кабелей высокого напряжения на основе минерального масла и натуральной канифоли. Непосредственная абсорбция паров смоляных кислот в свеже перегнанное минеральное масло обеспечивает высокую кинетическую устойчивость при оптимальных электроизоляционных свойствах импрегната. Оценивается механизм стабилизации при корреляции со спектральным анализом фракций, полученных вакуумной дестилляцией природной канифоли.

Поступило в редакцию 22. 4. 1962 г.

STABILISIERUNG VON ELEKTROISOLATIONSÖLEN DURCH HARZSÄUREDÄMPFE (I)

THEORETISCHER TEIL

ALEXANDER TKÁČ

Wissenschaftliches Institut für physikalische Chemie von Makromolekülen und Kohlenwasserstoffen beim Lehrstuhl für physikalische Chemie an der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava

Es wurde ein neues Verfahren der Herstellung von Imprägnationsmassen für Hochspannungskabel auf der Basis von Mineralöl und Naturkolophonium theoretisch begründet. Die unmittelbare Absorption der Harzsäuredämpfe in frischem raffinierten Mineralöl gewährleistet eine hohe kinetische Stabilität der Imprägnationsmasse bei optimalen Elektroisolationseigenschaften. Es wird der Stabilisationsmechanismus in Korrelation mit der Spektralanalyse der durch eine Vakuumdestillation von Naturkolophonium erhaltenen Fraktionen bewertet.

In die Redaktion eingelangt den 22. 4. 1962

LITERATÚRA

1. Kellö V., Pallo V., Tkáč A., Chem. zvesti *13*, 265 (1959). — 2. Pallo V., Prokeš J., Chem. zvesti *13*, 388 (1959). — 3. Tkáč A., Chem. zvesti *13*, 396 (1959). — 4. Tkáč A., Kellö V., Chem. zvesti *13*, 498 (1959). — 5. Tkáč A., Kellö V., Pallo V., Chem. zvesti *13*, 515 (1959). — 6. Očadlík J., Tkáč A., Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT, Bratislava 1960, 365. — 7. Tkáč A., Kellö V., Chem. zvesti *8*, 512 (1954). — 8. Tkáč A., Kellö V., Sborník prác Chemickej fakulty SVŠT, Bratislava 1962, I. časť (v tlači). — 9. Brit. patent 542 246. — 10. Brit. patent 721 229. — 11. Brit. patent 441 882.

Do redakcie došlo 22. 4. 1962

Adresa autora:
Doc. dr. inž. Alexander Tkáč, Bratislava, Kollárovo nám. 2, Chemický pavilón SVŠT.