

Август

2005

---



УМЧЕСКИЙ  
НАУЗ

---

Редактор

К.С. Сычев

Рецензенты

Э.Л. Гоголашвили

Л.В. Сапрыкин

С.Н. Сычев

А.В. Удалов

Е.К. Федоров

# Сопоставимость СП целлюлозы с результатами ВЭЖХ анализа

Сергей Ю. Костиков

ОРГРЭС, kostikov@orgres-f.ru

Предлагаемая для обсуждения тема в узком её значении звучит как "сопоставимость кажущейся степени полимеризации целлюлозы с результатами эксклюзионного хроматографического разделения продуктов её распада".

## 1. Проект

2. Э.Л. Гоголашвили. Комментарии к проекту

3. М.И. Евгеньев. Комментарии к проекту

## Уважаемые коллеги!

Вся наша передающая электроэнергетика основана на эксплуатации маслonaполненного электрооборудования (далее МНЭО). Электрическая изоляция МНЭО, грубо говоря, состоит из жидкого диэлектрика (изоляционные масла) и твердого диэлектрика на основе крафт-бумаги, коим покрываются витки медной обмотки.

Основой твердой изоляции (ТИ) маслonaполненного оборудования (силовых и измерительных трансформаторов, реакторов, высоковольтных вводов и др.) является целлюлоза. В процессе эксплуатации оборудования твердая изоляция подвержена процессам старения. Эти процессы сопровождаются химическими превращениями, в частности, уменьшением степени полимеризации целлюлозы.

В настоящее время процессы, происходящие при старении жидкого диэлектрика (далее - изоляционных масел, ИМ), а также при возникновении локальных дефектов (межвитковой пробой, частичный разряд) изучены более-менее сносно. Этому инструментарию (хроматографический анализ растворенных в масле газов, иные Ф-Х методы) много лет.

Касательно диагностики ТИ всё обстоит сложнее. Ведь реальную пробу ТИ можно получить, только выведя объект в ремонт. Это дорого, не всегда возможно, но и не это главное. Важнее то, что с аналитическими подходами в плане анализа состояния ТИ нет единства мнений. Так, показатель степени полимеризации (далее СП) ТИ различными авторами измеряется по-разному. Некоторые ссылки (спасибо Евгению Федорову):

Наработки по степени полимеризации целлюлозы.

1) ГОСТ 25438-82;

2) Я. Рабек, Экспериментальные методы в химии полимеров, М., "Мир", 1983, т. 1, стр. 133, раздел 9.1. Измерения вязкости для разбавленных растворов полимеров. Читаем последовательно пять определений:

1. Относительная вязкость:

Отношение времени истечения раствора к времени истечения растворителя.

2. Удельная вязкость:

Относительная минус единица.

3. Приведенная вязкость:

Удельная деленная на концентрацию.

4. Логарифмическая вязкость:

Логарифм относительной, деленный на концентрацию

5. Характеристическая вязкость:

Приведенная или логарифмическая, экстраполированная к нулевой концентрации.

Измеряют вискозиметром Убеллоде несколько концентраций, строят график, смотрят точку пересечения с ординатой (или считают методом наименьших квадратов, полагая, что он вряд ли чем принципиально отличается).

Там же приводится уравнение Марка-Хаувинка-Сакурады или, как его еще называют, Марка-Куна-Хаувинка, связывающее характеристическую вязкость со средней молекулярной массой, и следовательно, со степенью полимеризации. Это же уравнение приводится и в диссертации г-на Рикарда Берггрена. При этом никаких упоминаний, что для целлюлозы оно не выполняется, в литобзоре нет.

Напротив, на той же странице приводится еще одна эмпирическая формула для зависимости степени полимеризации целлюлозы от характеристической вязкости, принадлежащая Эвансу и Уоллису (в медно-этилендиаминовых растворах)\*.

При всей пестроте предлагаемых методов определения СП ТИ, на сегодня невозможно добиться воспроизводимости и повторяемости результатов измерений. Невозможно с достаточной уверенностью отнести результаты испытаний в различных лабораториях к единому полю данных.

Связанная с этим "плохая" (неконструктивная) конкуренция ведёт к ещё большему заболачиванию почвы под вопросом.

В связи с этим, считаю:

1. Необходимо именно специалистам-аналитикам (не технологам и электрикам) обсудить подходы к разработке способа диагностики;
2. В дальнейшем разработать и утвердить (пока в отрасли) единую методику, основанную на объективном методе анализа, по определению фракционного состава образцов ТИ. Представляется оптимальным обращение к методу гелепроникающей хроматографии (освоено, недорого, практично с точки зрения эксплуатации и квалификации кадров)\*\*.
3. Договориться, что же такое СП целлюлозы и как она соотносится с данными объективного разделения; утвердить единое понятие о СП ТИ;
4. Основываясь на количественной методике ВЭЖХ определения производных фурана в маслах, изучить корреляцию этих данных и данных газохроматографического анализа растворенных в масле газов (ХАРГ) с результатами определения СП ;
5. В случае подтверждения корреляции написать и издать практическое руководство для энергетиков.

Вот и вся, вроде, задача. Начать и кончить. Но... кое-что за плечами уже есть (ХАРГ, ВЭЖХ, статистика повреждений и охрупчивания ТИ). Есть оборудование для эксклюзионной хроматографии, руки, желание, возможности добычи интересных образцов, лабораторного моделирования процесса старения. Есть возможности (пока) аттестации.

#### Примечания редактора

\*) Rickard Berggren. Cellulose degradation in pulp fibers studied as changes in molar mass distributions. Doctoral Thesis: "Normally, viscosity measurements of a pulp sample dissolved in cupriethylenediamine (CED) are used to estimate the carbohydrate degradation occurring during pulping and bleaching. The relationship between the intrinsic viscosity (характеристическая вязкость) and the degree of polymerization (степень полимеризации, СП) of cellulose samples has been formulated as (Evans and Wallis 1989):

$$СП^{0.9} = 1.65 * \text{характеристическую вязкость}^2$$

\*\*) Гель-проникающая хроматография предоставляет наиболее надежные, прямые данные о состоянии целлюлозы и, следовательно, бумажной изоляции.

В данный момент стандартной методикой является анализ раствора целлюлозы в N,N-диметилацетамиде-LiCl при помощи жидкостного хроматографа с рефрактометрическим детектором, укомплектованным серией полистирольных гель-проникающих фаз для разделения полимеров с MW от 100 до 1000,000 (обычно 100, 10,000 и 1000,000); элюентом также является раствор LiCl в N,N-диметилацетамиде.

Наиболее подробно методика описана в работе F.Sundholm, M.Tahvanainen. Preparation of cellulose samples for size-exclusion chromatography analyses in studies of paper degradation. // J. Chromat. A, 1008 (2003) 129-134.

К сожалению, если реально смотреть на вещи, приведенная там методика очень надежна, но и очень сложна, требует значительного профессионализма исполнителей, массу времени и реактивов. У нас на объектах энергетики такую методику не внедрить. С другой стороны, есть ряд идей, как приведенную методику упростить, причем так, чтобы она не потеряла своей "информационной ценности". К примеру, пожертвовав несколькими процентами (может, десятком) точности в определении MMP, можно убрать из нее шаги со всяческими замораживаниями, а экзотический в наших краях N,N-диметилацетамид заменить на смесь, к примеру, медь-этилендиаминового водного раствора с ДМФА к какому-то соотношению.

#### Э.Л. Гоголашвили. Комментарии к проекту С.Ю. Костикова "Сопоставимость кажущейся степени полимеризации целлюлозы с результатами эксклюзионного хроматографического разделения продуктов её распада"

Проблема, поставленная Сергеем Костиковым, несомненно, актуальна для практической электроэнергетики. Важность ее решения доказывают события начала лета в Москве и Подмоскowie.

В настоящее время диагностика состояния твердой изоляции в трансформаторах проводится опосредовано - анализируется содержание фурановых соединений в трансформаторном масле. Фурановые соединения образуются в результате термоллиза и гидролиза целлюлозы. Для определения концентрации фурановых соединений официально утверждены две методики. Это:

- РД 34.51.304-94 "Методические указания по применению в энергосистемах тонкослойной хроматографии для оценки остаточного ресурса твердой изоляции по наличию фурановых соединений в трансформаторном масле" и

- РД 34.43.206-94 "Методика количественного химического анализа. Определение содержания производных фурана в электроизоляционных маслах методом высокоэффективной жидкостной хроматографии".

Вариант с ТСХ аппаратно дешевле, однако, о большой точности определения концентрации фурановых по измерению длины и ширины проявленных пятен на пластинке говорить не приходится. Методика ВЭЖХ конечно намного более точная, но она хорошо работает при анализе свежих масел, а когда масла старые - определение усложняется из-за наложения пиков полярных продуктов разложения масел. Предложение применить гель-проникающую хроматографию для оценки степени полимеризации целлюлозы довольно интересно. Мне кажется, что здесь надо первым делом решить вопросы пробоподготовки. Дело в том, что образец изоляции - это не чистая свеженькая целлюлоза, а насквозь промасленная бумага. Сомневаюсь, что она так просто в чем-то растворится. Наверно предварительно ее надо будет отмыть от масла, причем отмыть в очень мягких условиях, чтобы не нарушить ее структуру.

Со своей стороны могу предложить еще один метод. Исследованием целлюлозы методом ЯМР (ЯМР низкого разрешения или ЯМР релаксацией) очень давно занимается группа Ю.Б. Грунина в Марийском государственном техническом университете (Йошкар-Ола). У них накоплен довольно большой материал по определению структурных характеристик целлюлозы. Если бы удалось как то привязать ЯМР к оценке состояния твердой изоляции - это было бы здорово, поскольку ЯМР - метод неразрушающий, простой и в последние годы выпускается относительно недорогой отечественный ЯМР анализатор "Хроматэк-Протон 20М".

Но, в любом случае, списывать ТСХ-методику нельзя. Ее хорошо бы тоже несколько упростить (пусть даже за счет еще большего снижения точности определения), чтобы ей можно было пользоваться на предприятиях или в химслужбах энергосистем для предварительного полуконтрольного контроля. Если на предварительном ТСХ контроле полученыстораживающие данные, то дальше масла (или твердая изоляция) отсылаются на более серьезный контроль в хроматографическую лабораторию, которые есть далеко не в каждой энергосистеме.

#### М.И. Евгеньев. Комментарии к проекту Сергея Ю. Костикова "Сопоставимость кажущейся степени полимеризации целлюлозы с результатами эксклюзионного хроматографического разделения продуктов ее распада"

Рецензируемая работа посвящена разработке методов оценки старения электрической изоляции по результатам анализа продуктов химических превращений целлюлозы (ее степени полимеризации), проведению дискуссии по этой тематике.

Для выбора единого метода определения фракционного состава ТИ автор предлагает:

Использовать единый метод определения фракционного состава;

Определить единое понятие о СП целлюлозы и других ТИ;

Установить корреляцию между количественными результатами ВЭЖХ определения производных фурана в маслах и СП целлюлозы;

В случае установления корреляции (тенденции) между этими показателями можно подготовить отраслевые стандарты.

К статье не имеется замечаний существенного характера и ее можно рекомендовать для публикации в журнале "ХА".

Д.х.н., профессор Казанского государственного технологического университета М.И. Евгеньев