

ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ
ДЛЯ КОНТРОЛЯ КАЧЕСТВА ЖИДКИХ ДИЭЛЕКТРИКОВ

М. Н. ЛЮТИКОВА*, С. М. КОРОБЕЙНИКОВ, А. В. РИДЕЛЬ

Новосибирский государственный технический университет, Новосибирск, Россия,
*m.lyutikova@mail.ru

Аннотация. Разработана и апробирована основанная на ИК-спектроскопии методика контроля качества диэлектрических жидкостей (изоляционное минеральное масло, сложноэфирная диэлектрическая жидкость Midel 7131, а также смеси масла с содержанием эфира 10, 20 и 30 % об.) в процессе их старения. ИК-спектры снимались на инфракрасном фурье-спектрометре FT-801 производства НПФ „СИМЕКС“. Анализ проб масла и смесей на основе эфира проводился без предварительной подготовки на приставке многократного нарушенного полного внутреннего отражения с элементом из селенида цинка и встроенной системой визуализации. Результаты исследований показали, что по мере добавления синтетического эфира в масло на ИК-спектре смеси фиксируется увеличение интенсивности полос поглощения, обусловленных валентными колебаниями связей CO-C, C-O, C-O-C, C(=O)-O-C. Особенно заметно изменяется интенсивность характерного для сложных эфиров пика на частоте 1161 cm^{-1} (C(=O)-O-C). Установлено, что в ходе окисления эфиромасляных смесей интенсивность характеристических полос карбонильной группы C=O (1747 cm^{-1}) и сложноэфирной группы C(=O)-O-C (1161 cm^{-1}) снижается, в то время как интенсивность поглощения в области частот CH-группы (2920 cm^{-1}) остается практически неизменной. Оценивать степень разложения смесей сложноэфирной диэлектрической жидкости, а также эфиромасляных смесей предложено с помощью „индекса деструкции“, который рассчитывается по формуле, учитывающей изменение оптической плотности на полосе групп C=O и C(=O)-O-C. Этот показатель позволит на количественном уровне контролировать качество альтернативных сложноэфирных жидкостей и эфиромасляных смесей в процессе их эксплуатации.

Ключевые слова: минеральное изоляционное масло, сложноэфирная диэлектрическая жидкость, эфиромасляные смеси, ИК-спектроскопия, индекс деструкции, индекс окисленности

Благодарности: исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-79-10198, <https://rscf.ru/project/22-79-10198/>.

Ссылка для цитирования: Лютикова М. Н., Коробейников С. М., Ридель А. В. Применение ИК-спектроскопии для контроля качества жидкых диэлектриков // Изв. вузов. Приборостроение. 2023. Т. 66, № 10. С. 876—886. DOI: 10.17586/0021-3454-2023-66-10-876-886.

APPLICATION OF IR SPECTROSCOPY
FOR QUALITY CONTROL OF LIQUID DIELECTRIC

M. N. Lyutikova*, S. M. Korobeinikov, A. V. Ridel

Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, Russia
m.lyutikova@mail.ru

Abstract. A method based on IR spectroscopy for quality control of dielectric liquids (insulating mineral oil, ester dielectric liquid Midel 7131, as well as oil mixtures with an ether content of 10, 20 and 30% vol.) during their aging, are developed and tested. IR spectra are recorded on an FT-801 IR-Fourier spectrometer manufactured by Simeks Research and Production Company. Analysis of oil samples and ester-based mixtures is carried out without prior preparation on the MFTIR (multiple frustrated total internal reflection) attachment with a zinc selenide ZnSe element and a built-in visualization system on an external monitor. Results of the research show that as synthetic ester is added to the oil, the IR spectrum of the mixture demonstrates an increase in the intensity of absorption bands caused by stretching vibrations of the bonds CO-C, C-O, C-O-C, C(=O)-O-C. The intensity of the peak characteristic of esters at a frequency of 1161 cm^{-1} (C(=O)-O-C) changes especially noticeably. It is revealed that during the essential oil mixtures oxidation, the intensity of characteristic bands of the carbonyl group C=O (1747 cm^{-1}) and the ester group C(=O)-O-C (1161 cm^{-1}) decreases, while the absorption intensity in the frequency range of the CH group (2920 cm^{-1}) remains practically unchanged. It is proposed to evaluate the degree of decomposition of mixtures of ester dielectric liquid, as well as essential oil mixtures, using the “destruction index”, which is calculated using a formula that takes into account the change in opti-

cal density in the band of the C=O and C(=O)–O–C groups. This indicator is anticipated to allow for quantitative control of the quality of alternative ester liquids and essential oil mixtures during their service.

Keywords: mineral insulating oil, ester dielectric liquid, essential oil mixtures, IR spectroscopy, degradation index, oxidation index

Acknowledgment: The research was supported by the Russian Science Foundation grant No. 22-79-10198, <https://rscf.ru/project/22-79-10198/>.

For citation: Lyutikova M. N., Korobeinikov S. M., Ridel A.V. Application of IR spectroscopy for quality control of liquid dielectric. *Journal of Instrument Engineering*. 2023. Vol. 66, N 10. P. 876–886 (in Russian). DOI: 10.17586/0021-3454-2023-66-10-876-886.

Введение. Инфракрасная спектроскопия (ИК-спектроскопия) является современным методом исследования веществ, позволяющим получить информацию о структуре молекулы и характере связей в ней. Метод широко применяется для решения самых разных задач при исследовании структурно-группового состава нефтепродуктов, в том числе трансформаторного масла.

ИК-спектры представляют собой сложные кривые с большим числом максимумов и минимумов, индивидуальные для каждого анализируемого вещества, что и определяет их ценность при идентификации и изучении строения соединений. По характеристическим полосам (интенсивные полосы поглощения, характерные для определенной структурной группы в молекуле) можно быстро и надежно идентифицировать разнообразные функциональные группы и различные непредельные фрагменты и, следовательно, предположить структуру соединений. Используя основные характеристики ИК-спектров веществ (положения максимумов полос, их полуширина, интенсивность), возможно выполнить количественный анализ с хорошими метрологическими параметрами.

Методы ИК-спектроскопии позволяют в одной пробе одновременно отслеживать несколько параметров, включая актуальные для эксплуатационных свойств характеристики изоляционных масел на основе нефти: определять наличие присадок (в том числе ионол) и их концентрацию [1–4]*, кислотное число [3, 5, 6], ароматические соединения**, структурно-групповой состав [7].

В большей части перечисленных методик используются ближняя (400 – $13\,000\text{ см}^{-1}$) и дальняя (10 – 400 см^{-1}) области ИК-спектра. Между тем наиболее информативной является средняя, или фундаментальная, область ИК-спектра (400 – 4000 см^{-1}), в которой совершается большинство колебательных переходов в молекулах органических соединений. Интерпретация ИК-спектров в данной области позволяет однозначно идентифицировать многие функциональные группы (C=O, O–H, N–H, S–H и др.), а также различные типы связей углерод–водород ($\text{C}_{\text{sp}3}\text{–H}$, $\text{C}_{\text{sp}2}\text{–H}$, $\text{C}_{\text{sp}}\text{–H}$, (O=)C–H), углерод–углерод ($\text{C}=\text{C}$, $\text{C}\equiv\text{C}$ и др.), ароматические или гетерогенные структуры.

На основе фундаментальной ИК-спектрометрии предложено несколько методик для оценки степени окисления трансформаторного масла [8–11]. Однако эти методики базируются на качественном определении продуктов окисления масла по полосам интенсивности в диапазоне частот 1700 – 1800 см^{-1} , характерным для кислородсодержащих соединений с карбонильной группой C=O (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры). Кроме того, перечисленные методики разработаны для контроля качества трансформаторного

* ГОСТ Р МЭК 60666-2013 Масла изоляционные нефтяные. Обнаружение и определение установленных присадок. М.: Стандартинформ, 2014. 28 с.; ASTM D2668-07(2013) Standard Test Method for 2,6-di-tert-Butyl-p-Cresol and 2,6-di-tert-Butyl Phenol in Electrical Insulating Oil by Infrared Absorption. 2013. 6 р.

** IEC 60590 Determination of the aromatic hydrocarbon content of new mineral insulating oils. IEC, 1986. 8 р.; ГОСТ 28640-90 (МЭК 590-77) Масла минеральные электроизоляционные. Метод определения ароматических углеводородов. М.: Стандартинформ, 2005. 7 с.

масла, как свежего, так и в процессе эксплуатации. Между тем, мировая электроэнергетика все больше обращает внимание на альтернативные диэлектрики — синтетические и натуральные сложноэфирные жидкости. В отличие от минерального масла, сложноэфирные жидкости поддаются биологическому разложению, нетоксичны, безопасны для окружающей среды и здоровья человека, производятся из возобновляемого сырья, обладают высокой огнестойкостью. В настоящее время на рынке имеется достаточное количество разных сложноэфирных жидкостей, обладающих превосходными изоляционными свойствами. Однако по ряду причин изготовители трансформаторного оборудования, а также эксплуатирующие организации пока не готовы к массовому переходу на биоразлагаемые сложноэфирные диэлектрические жидкости. Одной из таких причин является отсутствие методики оценки состояния жидкостей и, следовательно, контроля изменения их электроизоляционных свойств во время эксплуатации в высоковольтном оборудовании.

Поэтому целью настоящего исследования явилась апробация разработанной нами методики, основанной на ИК-спектроскопии, для количественной оценки степени деструкции диэлектрических жидкостей (трансформаторное масло, сложноэфирная синтетическая жидкость, а также смеси масла с содержанием эфира 10—30 % об.) в процессе их старения.

Экспериментальная часть. *Объект анализа.* На ИК-спектральный анализ были взяты пробы изоляционных жидкостей (масло ТКп, синтетический сложный эфир Midel 7131, а также их смеси) до и после окисления.

В отличие от других марок масел, широко применяемых в электрооборудовании — ГК (парафиновое), ВГ (парафиновое), Nytr 11GX (нафтеновое) и др., масло ТКп характеризуется повышенным содержанием ароматических углеводородов (более 15 %). В силу этого оно обладает повышенной способностью образовывать осадки при длительном окислении, что препятствует надежной работе электрооборудования. Синтетический эфир Midel 7131 представляет собой сложный эфир четырехатомного спирта — пентаэритрита и карбоновых кислот числом атомов углерода от C_5 до C_{22} . Структура карбоксильных радикалов может быть как линейной, так и изомерной. Кроме того, все четыре сложноэфирные связи пентаэритрита могут содержать одни и те же жирные кислоты ($R_1 = R_2 = R_3 = R_4$) или четыре разных радикала ($R_1 \neq R_2 \neq R_3 \neq R_4$) [12, 13]. Как показали исследования [13—15], добавление синтетического эфира к маслу ТКп значительно улучшает его характеристики.

В работах [13—16] показано, что смеси трансформаторного масла с долей синтетического эфира 10, 20 и 30 % об. наиболее подходят в качестве изолирующей и теплоотводящей среды для высоковольтного оборудования. Измеренные показатели этих смесей соответствуют требованиям, предъявляемым к изоляционному маслу на нефтяной основе.

Подготовка проб и моделирование условий старения жидкостей. Трансформаторное масло перед приготовлением смесей очищалось от воды, механических примесей, растворенных газов; затем в определенных пропорциях смешивалось с синтетической сложноэфирной жидкостью Midel 7131, которая поставляется в канистрах под вакуумом, т.е. с минимальным содержанием воды (до 10 г/т) и воздуха (до 1 %). Перед проведением лабораторного старения диэлектрические жидкости (ММ — доля минерального масла в смеси 100 % об., СЭ — синтетического эфира 100 % об.; ММ(90):СЭ(10), ММ(80):СЭ(20), ММ(70):СЭ(30) — в скобках указана доля соответствующего вещества) заливались в стеклянные бутылки из боросиликатного стекла. Жидкости были разделены на две партии. В партии I доля кислорода, растворенного в образцах жидких диэлектриков, составила не более 3—4 % об. На протяжении всего периода старения бутылки оставались открытыми для свободного доступа воздуха к поверхности масла. Партия II масла, эфира и их смесей была дегазирована повторно. Доля кислорода, растворенного в жидкостях, не более 1 % об. После заливки дегазированных жидкостей бутылки закрывались герметично пробками. Старение обеих партий происходило при темпе-

ратуре 100 °C на протяжении 2000 ч. Через заданные промежутки времени по описанной ниже методике определялись характеристики проб.

Оборудование и методика измерения. ИК-спектры снимали на инфракрасном фурье-спектрометре ФТ-801 производства НПФ „СИМЕКС“ (Россия, Новосибирск). Анализ проб масла и смесей на основе эфира проводился без предварительной подготовки на приставке МНПВО (многократного нарушенного полного внутреннего отражения) с элементом из селенида цинка и встроенной системой визуализации на внешнем мониторе. Проба жидкости объемом $\approx 1 \text{ mm}^3$ наносилась на поверхность кристаллической подложки на верхней панели так, чтобы размер пленки составлял не менее $0,5 \text{ cm}^2$ (диаметр пятна фокусировки 3 мм). Спектральный диапазон от 400 до 4000 cm^{-1} , спектральное разрешение 4 cm^{-1} , число сканов в секунду — 25. Съемка спектров анализируемых проб жидкостей выполнялась в автоматическом режиме. Для управления прибором и обработки спектров использовалась специализированная программа ZalR 3.5. Для проведения количественного анализа использовалась приставка РЖК с регулировкой толщины слоя по спектру поглощения в режиме онлайн. Количественный экспресс-анализ жидкостей проводился без пробоподготовки. Пробу жидкости наносили на одну из закрепленных в держателе подложек, оба держателя вставляли в приставку и плавно сдвигали с помощью винтов на верхней панели до появления спектра нужного качества (в процессе регулировки программа демонстрирует спектр в режиме реального времени). По окончании анализа образец удалялся с кристалла и подложек ватным тампоном, смоченным в спирте.

Результаты исследований и их обсуждение. На рис. 1—6 показаны ИК-спектры масла ТКп, синтетического эфира Midel 7131, а также их смесей до и после термического окисления при температуре 100 °C в течение 2000 ч (τ — пропускание, ν — волновое число).

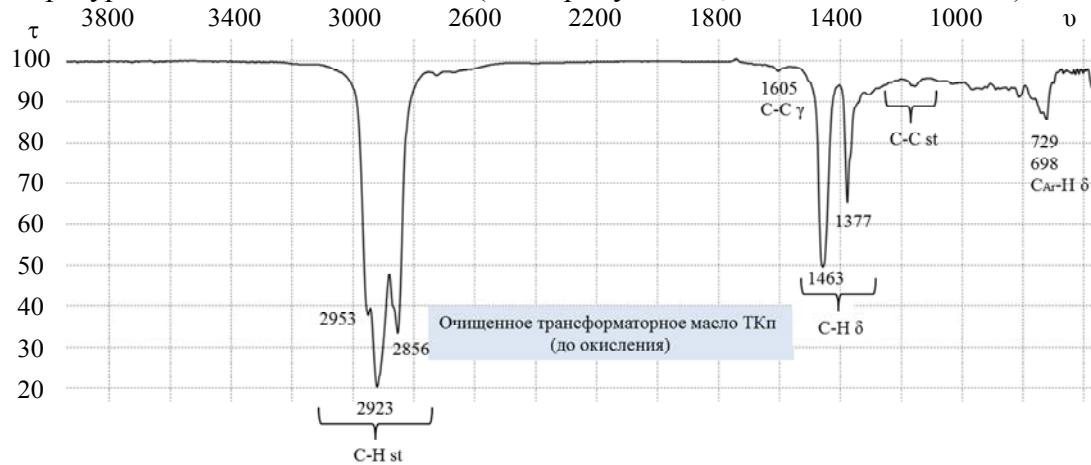


Рис. 1

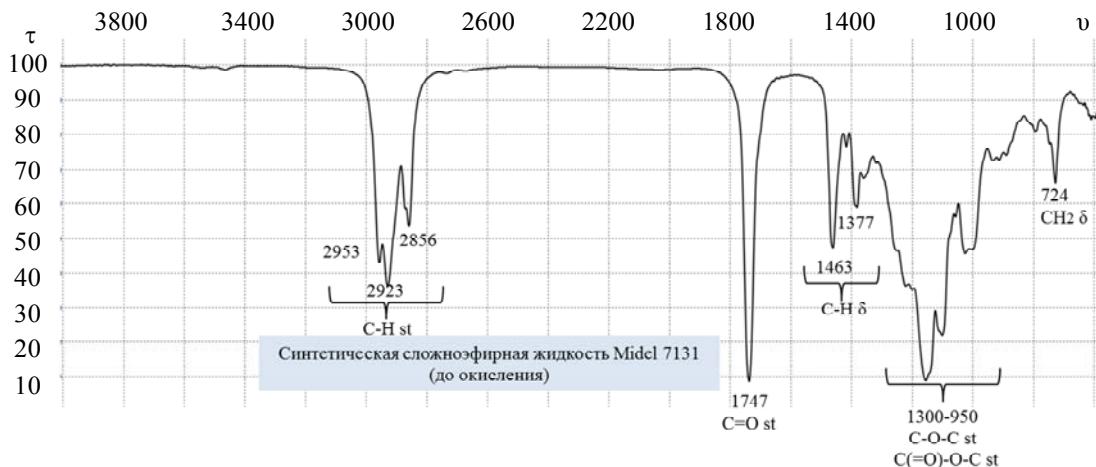


Рис. 2

Спектры исследованных образцов чистого трансформаторного масла ТКп (рис. 1) и неиспользованной синтетической сложноэфирной жидкости Midel 7131 (рис. 2) состоят из ряда изолированных линий и полос, которые можно отнести к двум группам. Первая группа — линии, общие для всех минеральных масел на нефтяной основе ($724, 1377, 1463, 2800—3000 \text{ см}^{-1}$), т.е. характерный спектр предельного углеводорода. Похожая группа линий и полос в этих же областях ИК-спектра наблюдается для синтетического эфира Midel 7131. Ко второй группе относятся индивидуальные совокупности линий, характерные для каждой жидкости (минеральное масло, синтетический эфир), по которым можно ее идентифицировать. Эти сгруппированные в спектре преимущественно в области $800—1800 \text{ см}^{-1}$ линии возникают из-за различия химического состава и наличия дополнительных компонентов (например, присадки). В частности, ИК-спектр минерального масла (рис. 1) демонстрирует полосу поглощения на частоте 1605 см^{-1} — скелетные колебания С—С-цикла ароматических углеводородов. Полосы поглощения переменной интенсивности в области „отпечатков пальцев“ $900—1300 \text{ см}^{-1}$ на ИК-спектре диэлектрической жидкости Midel 7131 (рис. 2) могут указывать на наличие соединений, имеющих в составе молекулы связи СО—С (пирролы), С—О (спирты и фенолы), С—О—О (перекиси и гидроперекиси), С—О—С (простые эфиры, ацетали, кетали), С—О—С (ангиидриды кислот), С(=О)—О—С (сложные эфиры). По мере добавления синтетического эфира в масло на ИК-спектре смеси также фиксируются данные полосы поглощения (рис. 3), и чем больше доля эфира в смеси, тем выше интенсивность полос, обусловленных валентными колебаниями связей СО—С, С—О, С—О—С, С(=О)—О—С. Особенно заметно изменяется интенсивность пика 1161 см^{-1} (С(=О)—О—С), характерного для сложных эфиров. Интенсивность полосы поглощения карбонильной группы С=О на частоте 1747 см^{-1} также изменяется при добавлении эфира в минеральное масло — уменьшается.

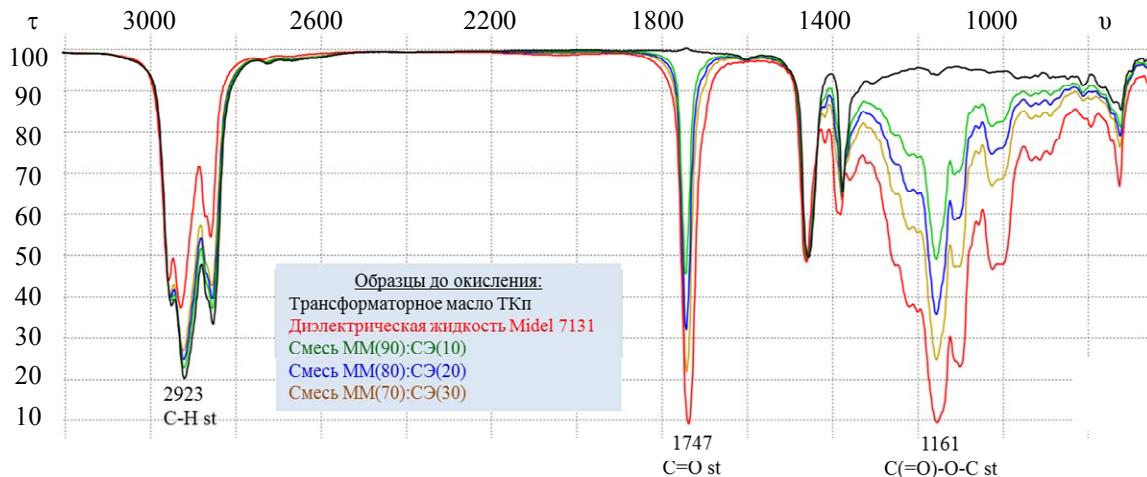


Рис. 3

На ИК-спектре (рис. 4) видно, что по мере старения трансформаторного масла ТКп увеличиваются интенсивности пиков 1747 и 1161 см^{-1} . Возрастание первого пика связано с появлением в масле продуктов окисления (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры). Увеличение второго пика свидетельствует об образовании сложных эфиров по мере термоокислительного старения масла. Оба пика служат признаком деградации масла. При старении масла в герметичных условиях интенсивность пиков изменяется незначительно.

Стоит заметить: интенсивность поглощения в области частот СН-группы (2923 см^{-1}) остается практически неизменной по мере старения масла ТКп. Обнаруженные закономерности можно использовать для определения степени окисленности минерального масла в процессе его эксплуатации в высоковольтном маслонаполненном электрооборудовании. В качестве количественной характеристики для оценки степени окисления масла введем такую величину,

как индекс окисленности (ИО). Расчет индекса окисленности минерального масла ($ИО_{MM}$) будем проводить по формуле:

$$ИО_{MM} = \frac{D_{C=O} + D_{C(=O)-O-C}}{D_{C-H}} = \frac{D_{1747} + D_{1161}}{D_{2923}}, \quad (1)$$

где $D_{C=O}$ — оптическая плотность полосы поглощения 1747 см^{-1} , характерная для продуктов окисления масла, содержащих карбонильную группу (альдегиды, кетоны, карбоновые кислоты, сложные эфиры); $D_{C(=O)-O-C}$ — оптическая плотность полосы поглощения 1161 см^{-1} , характерная для алифатических эфиров; D_{C-H} — оптическая плотность на полосе поглощения 2923 см^{-1} , характерной для предельных углеводородов (алканов).

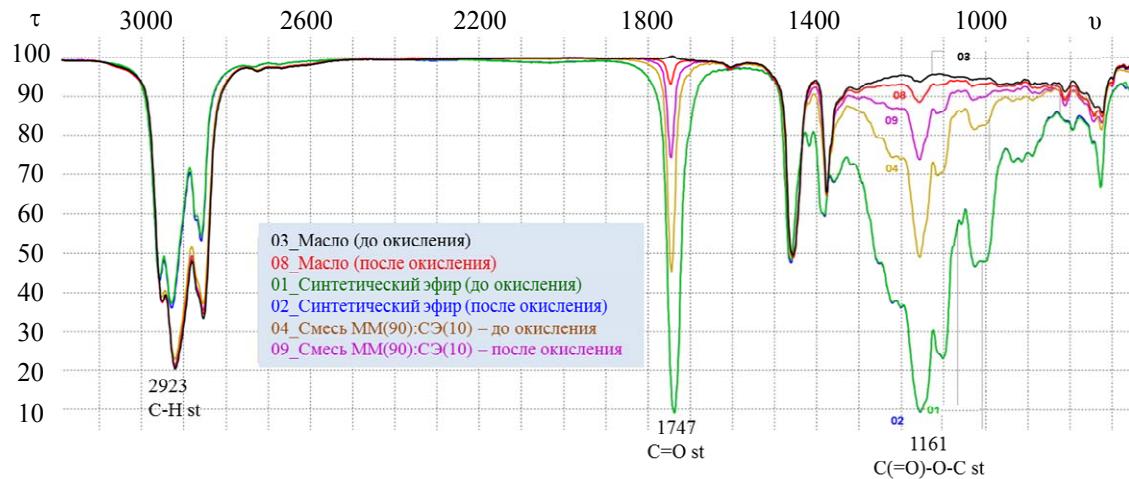


Рис. 4

Важно отметить, что результаты, полученные методом ИК-спектроскопии, согласуются с результатами, полученными с помощью кислотно-основного титрования — кислотное и эфирное числа масла ТКп по мере его старения повышаются [15].

Если интенсивность характеристических полос карбонильной $C=O$ (1747 см^{-1}) и сложноэфирной $C(=O)-O-C$ (1161 см^{-1}) групп трансформаторного масла по мере его старения увеличивается, то для MM(95):СЭ(5), MM(90):СЭ(10), MM(80):СЭ(20) и MM(70):СЭ(30) наблюдается обратная тенденция — доля сложных эфиров уменьшается (рис. 4—6). Последнее указывает на разрушение сложноэфирных связей в основных молекулах жидкости Midel 7131, что согласуется с результатами [15] — эфирное число масла эфиромасляных смесей в процессе их старения снижается, а кислотное число — увеличивается.

В ИК-спектрах смесей масла ТКп и диэлектрического эфира Midel 7131 имеются характеристические полосы поглощения, связанные с деформационными колебаниями групп CH ($1470—1390, 2920 \text{ см}^{-1}$) и $C=O$ ($1700—1800 \text{ см}^{-1}$). Положение полос во времени не изменяется. При этом степень окисленности смесей существенно отражается на интенсивности поглощения полосы карбонильной $C=O$ (1747 см^{-1}) и сложноэфирной $C(=O)-O-C$ (1161 см^{-1}) групп, тогда как интенсивность поглощения в области частот CH -группы (2920 см^{-1}) остается практически неизменной. Поскольку в процессе термоокисления изоляционных смесей MM(95):СЭ(5), MM(90):СЭ(10), MM(80):СЭ(20), MM(70):СЭ(30) интенсивность полосы поглощения группы $C=O$ и сложноэфирной группы $C(=O)-O-C$ (1161 см^{-1}) снижается, что связано с гидролизом сложных эфиров синтетической жидкости Midel 7131, правильнее говорить о *степени деструкции*. Поэтому для оценки степени разложения смесей масла и эфира введем понятие индекса деструкции ($ИД_{СМ}$), который будем рассчитывать по формуле, учитывающей изменение значений оптической плотности на полосе группы $C=O$ и $C(=O)-O-C$:

$$\text{ИД}_{\text{СМ}} = \frac{\Delta D_{\text{C=O}} + \Delta D_{\text{C(=O)-O-C}}}{D_{\text{C-H}} + D_{\text{C=O}} + D_{\text{C(=O)-O-C}}} = \frac{\Delta D_{1747} + \Delta D_{1161}}{D_{2923} + D_{1747} + D_{1161}}, \quad (2)$$

где $\Delta D_{1747} = D_{1747}^1 - D_{1747}^2$ ($D_{\text{C-H}}$ — оптическая плотность полосы поглощения 1747 см^{-1} , характерная для сложноэфирных соединений изоляционных смесей минерального масла и синтетического эфира Midel 7131; D_{1747}^1 — значение оптической плотности до окисления, D_{1747}^2 — значение оптической плотности после окисления); $\Delta D_{1161} = D_{1161}^1 - D_{1161}^2$ ($D_{\text{C(=O)-O-C}}$ — оптическая плотность полосы поглощения 1161 см^{-1} , характерная для алифатических эфиров; D_{1161}^1 — значение оптической плотности до окисления, D_{1161}^2 — значение оптической плотности после окисления); $D_{\text{C-H}}$ — оптическая плотность полосы поглощения 2923 см^{-1} , характерная для предельных углеводородов (алканов)).

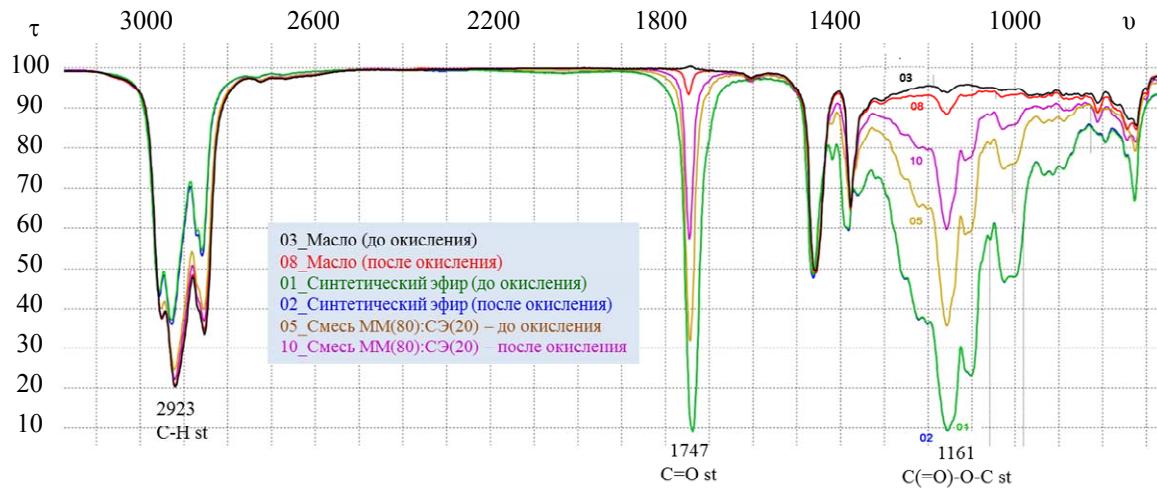


Рис. 5

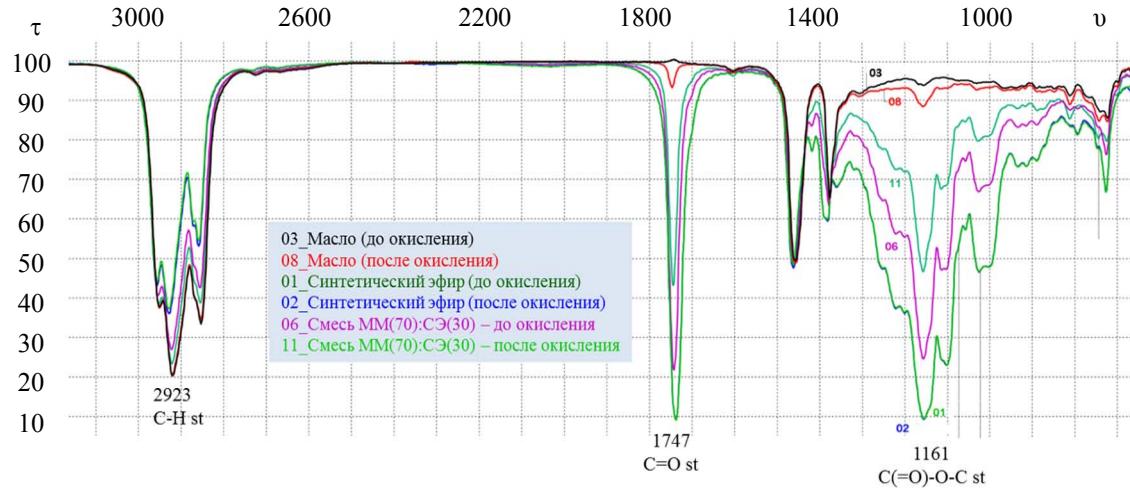


Рис. 6

Интенсивность полос поглощения сложноэфирной жидкости Midel 7131 (рис. 4—6) до и после продолжительного нагревания с доступом воздуха при температуре $100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ во всем диапазоне ИК-спектра не изменяется, что указывает на высокую термоокислительную стабильность диэлектрической жидкости Midel 7131. Тем не менее, для расчета индекса деструкции синтетического эфира (ИД_{СЭ}) правильнее использовать формулу (2).

Таблица 1

**Индексы окисленности и деструкции изоляционных жидкостей
в процессе продолжительного термоокислительного старения при температуре 100 °C**

Продолжительность старения, ч	ИО _{ММ}	ИД _{СМ(10)}	ИД _{СМ(20)}	ИД _{СМ(30)}	ИД _{СЭ}
	ММ	ММ(90):СЭ(10)	ММ(80):СЭ(20)	ММ(70):СЭ(30)	СЭ
0	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000
120	0,041	0,020	0,017	0,009	0,000
424	0,107	0,061	0,051	0,028	0,001
630	0,167	0,091	0,079	0,037	0,002
960	0,274	0,131	0,119	0,062	0,003
1340	0,354	0,208	0,168	0,092	0,005
2000	0,417	0,284	0,238	0,135	0,007
R^2 (линейная регрессия)	0,954	0,996	0,996	0,999	0,999
Повышение стабильности к окислению масла, %	—	32	43	68	—

Таблица 2

**Индексы окисленности и деструкции изоляционных жидкостей
в процессе продолжительного термического старения при температуре 100 °C**

Продолжительность старения, ч	ИО _{ММ}	ИД _{СМ(10)}	ИД _{СМ(20)}	ИД _{СМ(30)}	ИД _{СЭ}
	ММ	ММ(90):СЭ(10)	ММ(80):СЭ(20)	ММ(70):СЭ(30)	СЭ
0	0,021	0,000	0,000	0,000	0,000
64	0,031	0,015	0,013	0,007	0,000
348	0,053	0,027	0,023	0,013	0,001
546	0,063	0,032	0,028	0,016	0,001
816	0,078	0,047	0,040	0,022	0,001
1238	0,103	0,060	0,052	0,027	0,001
2000	0,123	0,084	0,070	0,040	0,002
R^2 (линейная регрессия)	0,972	0,978	0,977	0,976	0,979
Повышение стабильности к окислению масла, %	—	35	46	69	—

В табл. 1 и 2 приведены результаты расчета ИО_{ММ}, ИД_{СМ} и ИД_{СЭ} с использованием уравнений (1) и (2) для термически состаренных диэлектрических жидкостей в открытых и закрытых сосудах соответственно.

Увеличение значений индексов по мере старения изоляционных жидкостей свидетельствует о разрушении одних соединений и образовании других, по-разному влияющих на изоляционные свойства диэлектриков. Согласно полученным значениям индекса окисленности масла и индекса деструкции смесей, добавление синтетического эфира к трансформаторному маслу усиливает химическую стабильность последнего как в герметичных условиях старения (табл. 1), так и в открытых сосудах с доступом воздуха (табл. 2). Противоокислительные свойства масла ТКп возрастают в смеси с долей синтетического эфира 20 и 30 %. В этом случае срок службы жидкой изоляции, по сравнению с маслом, увеличится на 43 и 68 %, а в герметичных условиях на 46 и 69 %.

Таким образом, приведенные данные говорят о высокой информативности ИК-спектроскопии для изучения продуктов окисления и термического превращения в масле, смесях масла с синтетическим эфиром, а также самом эфире Midel 7131. Этот метод позволяет делать выводы о характере деструкции и дальнейшем изменении свойств изоляционных жидкостей. Стоит понимать, что ИК-спектрометрия относится к экспресс-методам, позволяющим получать результат в считанные минуты. В отличие от традиционных методов, в частности кислотно-основного титрования, для ИК-анализа требуется минимальный объем пробы изоляционной жидкости, безопасных реагентов, а значит, вопросы утилизации решаются довольно просто без ущерба для окружающей среды. Кроме того, ИК-спектроскопия имеет огромные перспективы внедрения в систему непрерывной диагностики состояния внутренней

изоляции высоковольтного оборудования посредством подключения оптоволоконных кабелей к оптическим спектрометрам (оптоволоконные спектрометры). В целом, применение ИК-спектроскопии среднего диапазона при анализе диэлектрических жидкостей (минеральные масла на основе нефти, сложноэфирные жидкости, а также смеси масла и эфира в различном соотношении) открывает широкие возможности для осуществления контроля их качества, определения степени окисленности и деструкции в процессе эксплуатации этих жидкостей в высоковольтном электрооборудовании. В свою очередь, контроль качества изоляционных материалов необходим для своевременного планирования и проведения нужных мероприятий по продлению ресурса изоляции силовых трансформаторов, измерительных трансформаторов, высоковольтных вводов и другого электрооборудования, где в качестве изоляции используются диэлектрические жидкости.

Заключение. С помощью ИК-спектроскопии впервые исследован структурно-групповой состав эфиромасляных смесей до и после их продолжительного старения в разных условиях. Выявлено, что по мере добавления синтетического эфира в масло на ИК-спектре смеси фиксируется увеличение интенсивности полос поглощения, обусловленное валентными колебаниями связей CO-C , C-O , C-O-C , C(=O)-O-C . Особенно заметно изменяется интенсивность пика 1161 см^{-1} (C(=O)-O-C), характерного для сложных эфиров. Установлено, что в ходе окисления эфиромасляных смесей интенсивность характеристических полос карбонильной группы C=O (1747 см^{-1}) и сложноэфирной группы C(=O)-O-C (1161 см^{-1}) уменьшается, в то время как интенсивность поглощения в области частот CH -группы (2920 см^{-1}) остается практически неизменной.

Для оценки степени разложения смесей масла и сложноэфирной диэлектрической жидкости предложено понятие индекса деструкции, который рассчитывается по формуле, учитывающей изменение значений оптической плотности на полосе групп C=O и C(=O)-O-C . Данный показатель позволяет количественно оценить состояние альтернативных сложноэфирных диэлектрических жидкостей, а также эфиромасляных смесей в процессе их эксплуатации в высоковольтном оборудовании, где они будут подвергаться постепенному окислению и разложению, соприкасаясь с кислородом воздуха, с металлическими деталями, нагретыми частями оборудования, обмоток.

Согласно полученным значениям индекса деструкции смесей, добавление синтетического эфира к трансформаторному маслу усиливает химическую стабильность последнего как в герметичных, так и в негерметичных условиях старения. Наибольшее улучшение противокислительных свойств масла ТКп происходит в смеси с долей синтетического эфира 20 и 30 %. В этом случае срок службы жидкой изоляции, по сравнению с самим маслом, увеличивается на 43 и 68 %, а в герметичных условиях — на 46 и 69 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бордин А. В., Климов А. А., Никодимов С. И., Шакмаев А. А. Ингибиторы окисления в изоляционных маслах. Определение методом инфракрасной Фурье-спектрометрии // Лаборатория и производство. 2019. № 4(8). С. 102—110.
2. Гарифуллин М. Ш. Использование методов оптической спектроскопии для диагностики минеральных изоляционных масел // Фундаментальные исследования. 2013. № 10—15. С. 3299—3304.
3. Гарифуллин М. Ш. Метод и аппаратура спектрального экспресс-анализа концентрации ионола и кислотного числа в изоляционных маслах: Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2001. 148 с.
4. Гарифуллин М. Ш. Контроль технического состояния маслонаполненного трансформаторного электрооборудования методами оптической спектроскопии: Дис. ... докт. техн. наук. Казань, 2014. 290 с.
5. Валиуллина Д. М., Гарифуллин М. Ш., Козлов В. К. Зависимость спектров пропускания изоляционных масел от их кислотного числа // Изв. вузов. Проблемы энергетики. 2003. № 3-4. С. 175—178.

6. Валиуллина Д. М. Спектроскопические методы измерения и контроля кислотного числа изоляционных масел в видимом и ультрафиолетовом диапазоне спектра: Дис. ... канд. техн. наук. Казань, 2003. 146 с.
7. Туранов А. Н. Новые методы диагностики и изучения механизмов деградации трансформаторных масел: Дис. ... докт. техн. наук. Казань, 2021. 220 с.
8. Wang K., Wang F., Lia J., Huang Z., Loua Z., Hana O., Zhaoa Q., Hua K. Synthesis of trimethylolpropane fatty acid triester as a high performance electrical insulating oil // Industrial Crops & Products. 2019. N 142. Art. no. 111834.
9. Hosier I. L., Vaughan A. S., Swingler S. G. Studies on the ageing behavior of various synthetic and natural insulation oils // ICDL 2008. IEEE Intern. Conf. on Dielectric Liquids, 2008. DOI:10.1109/ICDL.2008.4622471.
10. Bondioli P., Sabarino G. P. The identification and evaluation of natural and synthetic esters in mineral oil // Tribolust journal. 1999. Vol. 125, N 6. P. 125—137.
11. Mohan Rao U., Sood Y. R., Jarial R. K. Physiometric and FTIR analysis of cellulose insulation in blend of mineral and synthetic ester oils for transformers // IET Science, Measurement & Technology. 2017. Vol. 11, N 3. P. 297—304.
12. Lyutikova M., Korobeinikov S., Mohan Rao U., Fofana I. Mixed Insulating Liquids with Mineral Oil for High Voltage Transformer Applications: A Review // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2022. Vol. 29, N 2. P. 454—461.
13. Lyutikova M., Korobeinikov S., Konovalov A. Evaluation of the Properties of Mixture of Aromatic Mineral Oil and Synthetic Ester for High-Voltage Equipment // IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul. 2021. Vol. 28, N 4. P. 1282—1290.
14. Лютикова М. Н., Коробейников С. М., Коновалов А. А. Электрофизические свойства смесей минерального масла и синтетической сложноэфирной диэлектрической жидкости // Надежность и безопасность энергетики. 2021. Т. 14, № 2. С. 132—141.
15. Лютикова М. Н., Коробейников С. М., Сотников С. И., Коновалов А. А. Изучение химических свойств изоляционных смесей в целях применения их в высоковольтном оборудовании // Надежность и безопасность энергетики. 2022. Т. 15, № 2. С. 81—89.
16. Lyutikova M., Konovalov A., Korobeinikov S. Changing of the insulating characteristics of mixtures (mineral oil and synthetic ester) during prolonged exposure of elevated temperature // 49th session CIGRE. 2022. Art. no. D1-10607.

Сведения об авторах

Марина Николаевна Лютикова

— канд. хим. наук, доцент; Новосибирский государственный технический университет, кафедра безопасности труда; E-mail: m.lyutikova@mail.ru

Сергей Миронович Коробейников

— д-р физ.-мат. наук, профессор; Новосибирский государственный технический университет, кафедра безопасности труда; заведующий кафедрой; E-mail: korobeinikov@corp.nstu.ru

Александр Викторович Ридель

— канд. техн. наук, старший научный сотрудник; Новосибирский государственный технический университет, кафедра безопасности труда; E-mail: ridel@corp.nstu.ru

Поступила в редакцию 21.04.23; одобрена после рецензирования 21.05.23; принята к публикации 28.08.23.

REFERENCES

1. Bordin A.V., Klimov A.A., Nikodimov S.I., Shakmaev A.A. *Laboratory and production*, 2019, no. 4(8), pp. 102–110. (in Russ.)
2. Garifullin M.Sh. *Basic Research*, 2013, no. 10-15, pp. 3299–3304. (in Russ.)
3. Garifullin M.Sh. *Metod i apparatura spektral'nogo ekspress-analiza kontsentratsii ionola i kislotnogo chisla v izolyatsionnykh maslakh* (Method and Equipment for Spectral Express Analysis of Ionol Concentration and Acid Number in Insulating Oils), Candidate's thesis, 2001, Kazan, 148 p. (in Russ.)
4. Garifullin M.Sh. *Kontrol' tekhnicheskogo sostoyaniya maslonapolnennogo transformatornogo elektrooborudovaniya metodami opticheskoy spektroskopii* (Monitoring the Technical Condition of Oil-Filled Transformer Electrical Equipment Using Optical Spectroscopy), Doctor's thesis, Kazan, 2014, 290 p. (in Russ.)
5. Valiullina D.M., Garifullin M.Sh., Kozlov V.K. *News of higher educational institutions. Energy problems*, 2003, no. 3-4, pp. 175–178. (in Russ.)
6. Valiullina D.M. *Spektroskopicheskiye metody izmereniya i kontrolya kislotnogo chisla izolyatsionnykh masel v*

- vidimom i ul'trafioletovom diapazone spektra (Spectroscopic Methods for Measuring and Monitoring the Acid Number of Insulating Oils in the Visible and Ultraviolet Range of the Spectrum), Candidate's thesis Kazan, 2003, 146 p. (in Russ.)
7. Turanov A.N. Novyye metody diagnostiki i izucheniya mekhanizmov degradatsii transformatornykh masel (New Methods for Diagnosing and Studying the Mechanisms of Degradation of Transformer Oils), Doctor's thesis Kazan, 2021, 220 p. (in Russ.)
 8. Wanga K., Wanga F., Lia J., Huang Z., Loua Z., Hana O., Zhaoa Q., Hua K. *Industrial Crops & Products*, 2019, no. 142, art. no. 111834.
 9. Hosier I.L., Vaughan A.S., Swingler S.G. *ICDL 2008. IEEE International Conference on Dielectric Liquids*, 2008, DOI:10.1109/ICDL.2008.4622471.
 10. Bondioli P., Sabarino G.P. *Tribolest journal*, 1999, no. 6(125), pp. 125–137.
 11. Mohan Rao U., Sood Y.R., Jarial R.K. *IET Science, Measurement & Technology*, 2017, no. 3(11), pp. 297–304.
 12. Lyutikova M., Korobeinikov S., Mohan Rao U., Fofana I. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2022, no. 2(29), pp. 454–461.
 13. Lyutikova M., Korobeinikov S., Konovalov A. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, 2021, no. 4(28), pp. 1282–1290.
 14. Lyutikova M.N., Korobeynikov S.M., Konovalov A.A. *Safety and Reliability of Power Industry*, 2021, no. 2(14), pp. 132–141. (in Russ.)
 15. Lyutikova M.N., Korobeynikov S.M., Sotnikov S.I., Konovalov A.A. *Safety and Reliability of Power Industry*, 2022, no. 2(15), pp. 81–89. (in Russ.)
 16. Lyutikova M., Konovalov A., Korobeynikov S. 49th session CIGRE, 2022, art. no. D1-10607.

Data on authors

- Marina N. Lyutikova** — PhD, Associate Professor; Novosibirsk State Technical University, Department of Labor Safety; E-mail: m.lyutikova@mail.ru
- Sergey M. Korobeynikov** — Dr. Sci., Professor; Novosibirsk State Technical University, Department of Labor Safety; Head of the Department; E-mail: korobeynikov@corp.nstu.ru
- Alexander V. Ridel** — PhD, Senior Researcher; Novosibirsk State Technical University, Department of Labor Safety; E-mail: ridel@corp.nstu.ru

Received 21.04.23; approved after reviewing 21.05.23; accepted for publication 28.08.23.