

ТЭХНІЧНАЯ ХІМІЯ І ХІМІЧНАЯ ТЭХНАЛОГІЯ

УДК 676.085.4

А. Ю. КЛЮЕВ¹, Е. Д. СКАКОВСКИЙ¹, Н. Г. КОЗЛОВ¹,
Н. Р. ПРОКОПЧУК², И. А. ЛАТЫШЕВИЧ¹

ПОЛУЧЕНИЕ И АНТИСЕПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СОСТАВА НА ОСНОВЕ ТАЛЛОВОГО ПЕКА

¹Институт физико-органической химии НАН Беларуси, Минск, Беларусь,
e-mail: sed@ifoch.bas-net.by, loc@ifoch.bas-net.by, irka-ideal@rambler.ru
²Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь,
e-mail: tnsipp@belstu.by

Приведены результаты получения и изучения свойств таллового пека, модифицированного полиэтиленполиамином. Изучены антимикробные и антикоррозионные свойства полученного продукта. Показана возможность его использования в пропиточных составах, применяемых для защиты кабельной пряжи, силовых кабелей подземной прокладки.

Ключевые слова: антисептический состав, талловый пек, полиэтиленполиамин.

A. Yu. KLIUYEU¹, E. D. SKAKOVSKIY¹, N. G. KOZLOV¹, N. R. PROKOPCHUK², I. A. LATYSHEVICH¹

PREPARATION AND ANTISEPTIC PROPERTIES OF THE COMPOSITION BASED ON TALL PITCH

¹Institute Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus,
e-mail: sed@ifoch.bas-net.by, loc@ifoch.bas-net.by, irka-ideal@rambler.ru
²Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus, e-mail: tnsipp@belstu.by

The tall pitch, modified by polyethylenepolyamine, has been prepared. Antimicrobial and anticorrosion properties of the product obtained, have been studied. The possibility of its use in impregnating compositions for protection of cable yarn and underground power cable, has been shown.

Keywords: antiseptic composition, tall pitch, polyethylenepolyamine.

Введение. В электротехнической промышленности в качестве антисептического средства (АС) для пропитки элементов защитных покрытий силовых кабелей подземной прокладки применяют нафтенат меди (НФМ) [1]. Однако он не является эффективным средством для защиты покрытий кабелей от микробного воздействия клетчатковых анаэробных бактерий. Кроме того, в процессе естественного старения и при повышенных температурах НФМ разлагается. Образующиеся водорастворимые медные соли в условиях нарушения целостности защитного покрытия кабеля и попадания в него почвенной влаги приводят к интенсивной коррозии металлических оболочек [2]. Поэтому актуальны исследования, посвященные получению антисептических средств, не содержащих связанной меди.

Известно, что экстрактивные вещества (смоляные и жирные кислоты) сосны обыкновенной *Pinus Silvestris* L. вследствие своей уникальной природы являются эффективным сырьем для создания на их основе новых вторичных продуктов [3], которые могут быть использованы в композиционных составах. Сами же смоляные кислоты (канифоль) и смеси жирных кислот ограничено применяются в композиционных составах. Поэтому с целью расширения возможности применения этих эффективных и уникальных природных продуктов целесообразно и практически

важно проведение широкого комплекса исследований по созданию на их основе методами химического модифицирования новых АС, обладающих широким диапазоном антисептических и физико-химических свойств.

Предметом настоящих исследований являются антисептические составы, защищающие пеньковую пряжу, применяемую в производстве силовых кабелей. Ввиду того что пеньковая пряжа подвержена поражению аэробными и анаэробными бактериями, для эффективной ее защиты используется целая система мероприятий по применению химических средств. Они должны сочетать высокую эффективность в борьбе с агентами биоповреждений, с низкой токсичностью по отношению к животным и человеку, быть экономичными, совместимыми с другими компонентами (нефтепродукты, полимерные материалы и т. д.).

Согласно литературным данным [3], N-(диметиламинометил)имид малеопимаровой кислоты обладает фунгицидной и бактерицидной активностью против синегнойной палочки, грибов мучнистой росы, сырой гнили и мог бы найти применение в садоводстве, цветоводстве и промышленности, если бы производство исходной малеопимаровой кислоты было налажено лесохимической промышленностью.

Известен способ получения антисептического состава АС-1 [4], заключающийся в обработке терпеномалеиновой смолы этаноламином при массовом соотношении соответственно 10:(0,8–1,0) и температуре 150–170 °С в течение 2–3 ч. Образующийся при этом N-(оксиэтил)имид терпеномалеинового аддукта (ТМА) обладает антисептическими свойствами (эффективен против аэробных и анаэробных бактерий) и может быть использован в качестве добавки при пропитке пеньковой пряжи, применяемой при изготовлении силовых кабелей. Однако его получение многостадийно, связано с большим количеством сложных технологических операций: процесс получения экзотермичен, пожаро- и взрывоопасен, связан с большим количеством сточных вод (при получении смолы ТМА). Поэтому актуальны исследования, посвященные получению антисептических средств аналогичного класса, не содержащих связанной меди и не требующие специального технологического оборудования.

С целью снижения стоимости антисептического состава АС-1, упрощения технологии получения (1–2 технологические стадии), улучшения совмещения с полугудроном и повышения антимикробной активности пропиточного состава для пропитки элементов защитных покровов силовых кабелей подземной прокладки нами были проведены исследования по созданию антисептических составов из отходов целлюлозно-бумажных производств.

Цель работы – разработка способов получения антисептических составов, проявляющих антимикробную активность по отношению к аэробным и анаэробным бактериям на основе таллового пека путем его химического модифицирования полиэтиленполиамином и сравнение его активности с активностью известных антисептиков.

Экспериментальная часть. Для проведения исследований использовали талловый пек (ТУ 13–4000177–184–84 ПО «Соломбальский ЦБК», г. Архангельск, РФ), состоящий из смоляных и жирных кислот, окисленных и нейтральных веществ. В качестве модификатора был использован полиэтиленполиамин (ПЭПА), который представляет собой смесь соединений общей формулы $H_2N(CH_2CH_2NH)_nH$, где $n = 1–5$, содержание N – 30–36%.

Взаимодействие таллового пека с ПЭПА проводили в реакторе, снабженном механической мешалкой, термометром и холодильником. Пек загружали в реактор и включали электрообогрев. При достижении температуры 100 °С включали мешалку и перемешивали до получения однородной массы. При температуре 100–105 °С загружали ПЭПА. В течение 30–40 мин температуру смеси повышали до 190 ± 5 °С и поддерживали ее на этом уровне до конца процесса. В процессе реакции контролировали температуру и интенсивность перемешивания. Контроль за ходом реакции осуществляли путем отбора проб и определения их кислотного числа (КЧ). При достижении реакционной смесью постоянного КЧ мешалку отключали и отгоняли реакционную воду и непрореагировавший ПЭПА под вакуумом при остаточном давлении 0,0026 МПа и температуре 190 ± 5 °С. После завершения отгонки конечный продукт выливали в отдельные формы, где он окончательно остывал. Определение температуры размягчения (T_p) и КЧ проводили по методике [5].

Ранее нами было предложено использовать метод ЯМР для анализа состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной [6], а также самой живицы [7]. Метод ЯМР, приведенный в работах [6, 7], показал эффективность его использования для анализа смоляных кислот канифоли. Спектры записывали на ЯМР спектрометре AVANCE-500 в CDCl_3 (500 МГц для ядер ^1H и 126 МГц – для ^{13}C). Химические сдвиги сигналов протонов соединений определяли по сигналу хлороформа ($\delta = 7,27$ м. д., примесь), а химические сдвиги ^{13}C измеряли относительно сигнала растворителя ($\delta = 77,7$ м. д.). Записаны спектры индивидуальных смоляных и жирных кислот, сложных эфиров и жирных спиртов. Кроме того, записаны спектры 10%-ного раствора в CDCl_3 таллового пека, полиэтиленполиамина и продукта их взаимодействия. Все экспериментальные данные получены и обработаны с помощью пакета программ XWIN-NMR 3.5.

Испытание антимикробных и антикоррозионных свойств осуществляли в сравнении с известными добавками для пропитки кабелей – нафтенатом меди [8] и составом АС-1 [4].

Испытания антимикробных свойств добавки осуществляли по методике [4]. Воздействию бактериальной среды подвергали образцы кабельной пряжи, пропитанные составом, приготовленным из полугудрона с добавлением экспериментальной добавки. Добавку растворяли в толуоле, смешивали с полугудроном в соотношении 2:1. Полученным составом пропитывали пряжу, а затем сушили в течение 2 ч при $T = 90\text{ }^\circ\text{C}$ и 24 ч при комнатной температуре.

Содержание исследуемого вещества определяли по изменению массы пряжи до и после пропитки с учетом содержания его в полугудроне. Для определения противогнилостных свойств образцы пряжи закладывали в черноземную почву на климатическом стенде. Перед закладкой почву обогащали конским навозом и питательной средой для культивирования клетчатковых анаэробных бактерий. Методика позволяет имитировать комплексное воздействие бактерий и микроскопических грибов, действующих на защитный покров кабелей в реальных условиях эксплуатации.

Оценку антимикробной активности добавки осуществляли по величине стойкости пряжи к разрывному усилию после проведения испытаний. В качестве эталона испытывали пряжу с добавкой НФМ и пряжу без пропитки антисептиком. Разрывное усилие определяли на машине «Instron» при скорости движения захватов 100 мм/мин.

Исследование бактерицидных и коррозионных свойств модифицированных образцов таллового пека осуществляли во ВНИИКП (г. Москва, РФ). Результаты испытаний антимикробных и антикоррозионных свойств добавок, полученных химическим модифицированием таллового пека различным количеством ПЭПА, представлены в табл. 1 и 2.

Т а б л и ц а 1. Механическая прочность пряжи, пропитанной антисептическим составом, после испытания в грунте (содержание антимикробной добавки в пряже – 10%)

Номер образца	Соотношение исходных компонентов, мас.%		$T, ^\circ\text{C}$	$\tau, \text{ч}$	$T_p, ^\circ\text{C}$	КЧ, мг КОН/г	Сила разрыва, кгс		
	талловый пек	полиэтиленполиамин					10 сут	20 сут	30 сут
1	100	–	–	–	30,0	39,0	16,9	13,7	Разрыв
2	100	20	190±5	2	38,0	30,0	17,2	13,9	7,6
3	100	25	–//–	3	40,0	20,0	19,9	15,7	9,8
4	100	27	–//–	3,5	42,0	14,0	21,5	20,0	11,7
5	100	30	–//–	4	46,0	10,0	20,6	17,4	10,1
6	100	35	–//–	4,5	45,0	6,0	18,6	13,2	7,1
7	Нафтенат меди		–	–	30,0	–	19,9	15,4	7,8
8	Антисептический состав АС-1		–	–	81,5	105,0	14,0	12,1	8,9

П р и м е ч а н и е: прочность исходной пряжи 12,8–14,5 кгс.

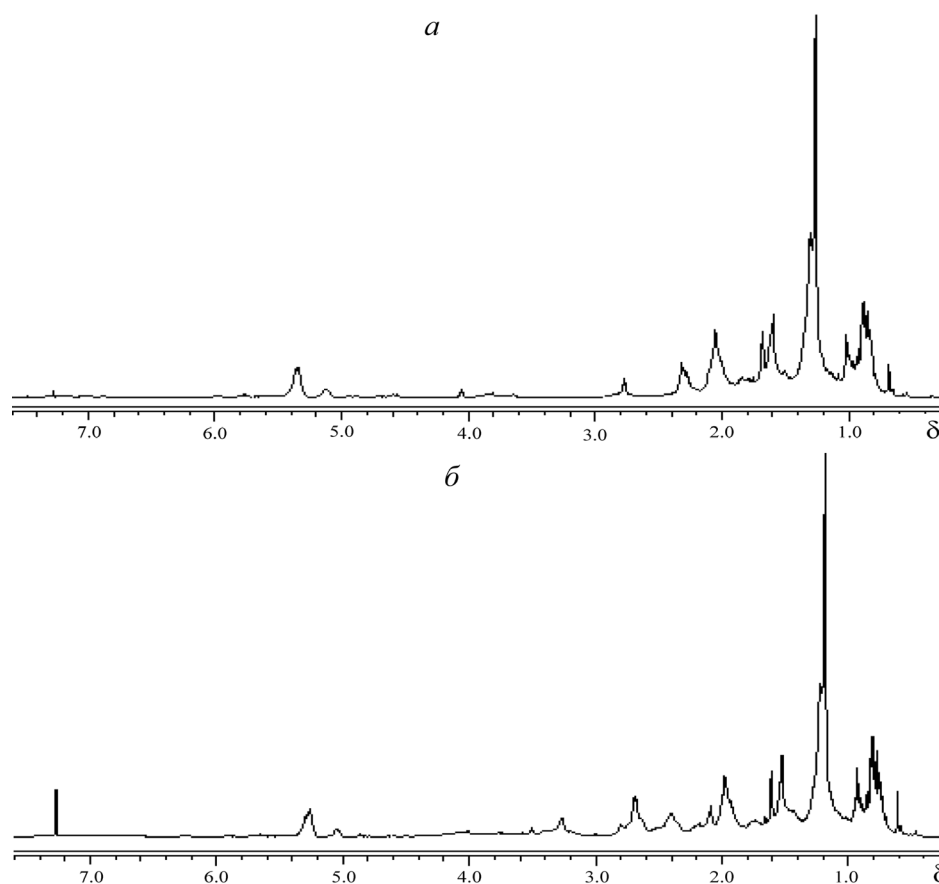
Содержание НФМ и состава АС-1 в пряже составляло 5 мас.%. Больше их введение в составы нецелесообразно из-за их высокой стоимости и плохого совмещения с полугудроном. Как видно из данных табл. 1, полученный продукт при введении в реакционную массу полиэтиленполиамина в количестве 25–30 мас.% имеет наиболее высокую $T_p = 40,0\text{--}46,0\text{ }^\circ\text{C}$ и низкое КЧ = 20,0–10,0 мг КОН/г. Введение в талловый пек 35 мас.% полиэтиленполиамина изменяет физико-химические свойства последнего незначительно. Так, $T_p = 45,0\text{ }^\circ\text{C}$ и КЧ = 6,0 мг КОН/г.

Из данных табл. 1 видно, что антимикробная активность добавки наиболее высока при химическом модифицировании таллового пека от 25 до 30 мас.% ПЭПА. Так, сила разрыва пряжи, обработанной добавкой, содержащей 30 мас.% ПЭПА, через 10 сут на 1,1%, через 30 сут на 1,5% выше, чем сила разрыва пряжи, пропитанной НФМ в этих же условиях.

Коррозионную активность оценивали по убыли массы металлических образцов после выдержки их в вытяжках из добавок в течение 30 сут. Водные вытяжки готовили по методике, изложенной в ГОСТ 6997–77, кипячением 3 г вещества в 300 мл дистиллированной воды в течение 30 мин. Металлические образцы размером 50×25 мм вырезали из стальной брони кабелей ГОСТ 3559–75, свинца марки ССу ГОСТ 1292–74, алюминия А1 ГОСТ 11069–74. Результаты испытаний приведены в табл. 2.

Т а б л и ц а 2. Коррозионная активность водных вытяжек из экспериментальных добавок

Исследуемые образцы	Скорость коррозии, г/м ² сутки		
	свинец	алюминий	сталь
1	0,15	0,050	1,65
2	0,03	0,040	1,35
3	0,02	0,020	0,38
4	0,015	0,012	0,72
5	0,015	0,015	0,9
6	0,025	0,025	1,2
7	0,13	0,050	1,4
8	0,02	0,020	0,9



¹Н ЯМР спектры таллового пека: *a* – чистый талловый пек, *б* – талловый пек, модифицированный 30 мас.% полиэтиленполиамином

Как видно из данных табл. 2, скорость коррозии свинца в вытяжках из экспериментальных добавок в 5–8 раз ниже скорости коррозии в вытяжке из нафтената меди. Максимальный тормозящий эффект наблюдается в вытяжке из препарата, содержащего 27 мас.% полиэтиленполиамина в талловом пеке: скорость коррозии алюминия максимально снижается в 4 раза, свинца – в 8 раз, а стали – в 2 раза.

Таким образом, как видно из данных табл. 1 и 2, разработанная добавка по антимикробным и антикоррозионным свойствам превышает известные антимикробные добавки НФМ и АС-1.

Далее для определения состава таллового пека, модифицированного 30 мас.% ПЭПА, использовали метод ЯМР.

На рисунке, *a* показан ^1H ЯМР спектр таллового пека, который иллюстрирует, что главным компонентом в смеси соединений является олеиновая кислота (δ , м. д.: 0,89; 1,28; 1,34; 1,64; 2,03; 2,35 и 5,35). В незначительном количестве присутствуют смоляные кислоты. Наблюдаются ароматические протоны дегидроабиетиновой кислоты (δ , м. д.: 6,92; 7,04 и 7,20), олефиновые протоны неоабиетиновой (δ , м. д.: 6,21), палюстровой (δ , м. д.: 5,40) и абиетиновой (δ , м. д.: 5,78) кислот. Кроме указанных кислот, присутствует ряд других соединений, имеющих олефиновые протоны, сложноэфирные и спиртовые группы.

После проведения реакции с полиэтиленполиамином спектр ^1H ЯМР реакционной смеси (рисунк, *b*) изменяется. К описанным линиям добавляются дополнительные в области 2,1–3,4 м. д., это указывает на то, что реакция полностью прошла с образованием амидов жирных и смоляных кислот, так как в спектре отсутствуют сигналы полиэтиленполиамина. Углеродные спектры хорошо согласуются с протонными.

При испытании токсикологических свойств препарата, содержащего 100 мас.% таллового пека и 30 мас.% полиэтиленполиамина установлено, что $\text{LD}_{50} = 245$ мг/кг, $\text{LD}_{16} = 161$ мг/кг и $\text{LD}_{84} = 395$ мг/кг, т. е. препарат по параметрам острой внутрибрюшной токсичности относится к 3-му классу токсичности – умеренно токсичным веществам (по классификации К. К. Сидорова), что делает его перспективным для внедрения в народное хозяйство.

Разработанный антисептический состав получил условное название АС-2. На состав АС-2 разработана техническая документация: технологический регламент, ТУ 13–4203011–37–91 и токсикологический паспорт. На Соломбальском ЦБК (г. Архангельск, РФ) выпущена опытная партия состава АС-2 в количестве 2 т, которая прошла успешные испытания на кабельных заводах России и рекомендована к внедрению. Ввиду того что технология получения состава АС-2 проста и не требует сложного технологического оборудования, она с успехом могла бы использоваться на химических предприятиях стран СНГ.

Выводы

Разработан способ химического модифицирования таллового пека полиэтиленполиамином, который позволяет получить добавку для пропитки пряжи силовых кабелей с высокими антимикробными и антикоррозионными свойствами. Установлено, что разработанная добавка по антимикробным и антикоррозионным свойствам превосходит известные антимикробные добавки НФМ и АС-1.

Список использованной литературы

1. Пурши, А. М. Микробная коррозия элементов кабелей связи / А. М. Пурши // Докл. 3-й Всесоюз. конф. по биоповреждениям: тез. докл. всесоюз. конф., Москва, 19–21 октября 1987 г.: в 4 т. – М., 1987. – Ч. 1. – С. 177–178.
2. Зандерман, В. Природные смолы, скипидары, талловое масло / В. Зандерман. – М: Лес. пром-сть, 1964. – 576 с.
3. Способ получения N-(оксиэтил)имида малеопимаровой кислоты: а. с. 481597 СССР, МКИ С 07 С 103/30 / А. Я. Кулькевиц, А. Я. Прикуле, Р. А. Расиня, Д. Ф. Швинска, Д. Я. Свикле, А. Я. Калниньш; Ин-т химии древесины АН Латвийской ССР – № 1964037/23–4; заявл. 05.10.73; опубл. 25.08.75 // Открытия. Изобрет. – 1975. – № 31. – С. 45.
4. Способ получения антимикробной и антикоррозионной добавки для пропитки кабелей: а. с. 1807051 СССР, МКИ С 07 D 209/48, С 23 F 11/14 / Р. Г. Шляшинский, А. Е. Израилев, И. Б. Пешков, Д. И. Белый, А. С. Дегтяренко, А. Д. Чередниченко, С. С. Пуят, А. Ю. Клюев, А. И. Ламоткин, А. К. Страх, О. А. Новиков, А. К. Рудакова, Л. В. Сара-

нин, А. Н. Проневич; Ин-т физико-орг. химии АН БССР, Науч.-производ. объединение Всесоюз. науч.-исследоват., проектно-конструктор. и технологич. ин-та кабельной пром-сти, Белорус. технологич. ин-т им. С. М. Кирова. – № 4685332/04; заявл. 25.04.89; опубл.07.04.93 // Открытия. Изобрет. – 1993. – № 13. – С. 84.

5. *Вершук, В. И.* Методы анализа сырья и продуктов канифольно-скипидарного производства / В. И. Вершук, А. Н. Гурич. – М.: Гослесбумиздат, 1960. – 194 с.

6. Определение методом ЯМР состава бальзамов из живицы сосны обыкновенной / Е. Д. Скаковский [и др.] // Журн. прикл. спектроскопии. – 2008. – Т. 75, № 3. – С. 411–415.

7. Анализ состава живицы сосны обыкновенной методом ЯМР / Е. Д. Скаковский [и др.] // Вестник международной общественной академии экологической безопасности и природопользования. – 2008. – Вып. 4(11). – С. 40–43.

8. Нафтенат меди для противогнилостных составов. Технические условия: ГОСТ 9549–80. Введ. 25.02.1980. – М.: Изд-во стандартов, 1980. – 6 с.

Поступила в редакцию 17.11.2015