

УДК 678.55:678.01:53

**ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛОВ**

*В. Н. Кузнецов, Л. В. Лесневская, В. А. Петрова,  
В. Б. Коган, М. С. Вилесова*

Данная работа посвящена изучению свойств полиоксипропиленполиолов — диолов и триолов.

В качестве объекта исследования использовали полиэферы с узким фракционным составом. Были измерены плотности полиэфиров различного молекулярного веса (с помощью пикнометра емкостью 25 мл), измерены

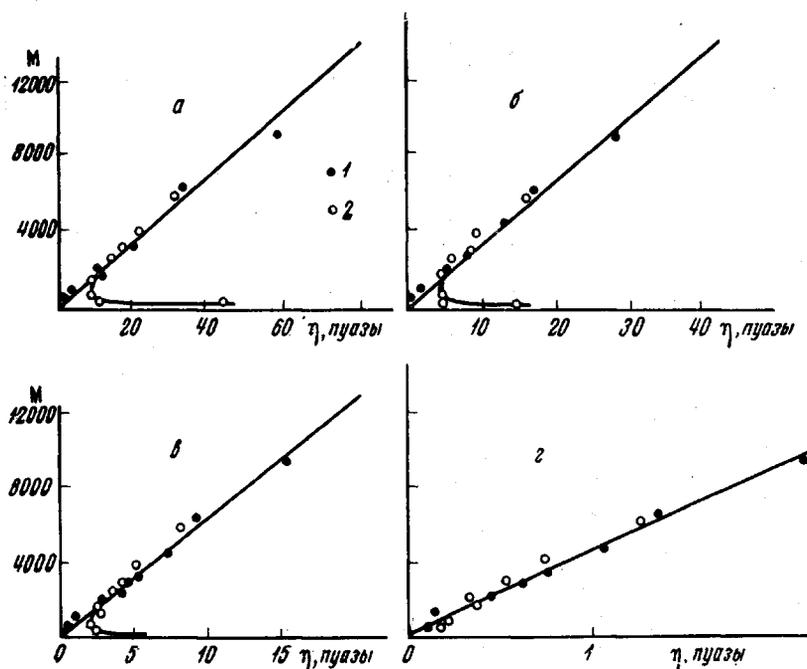


Рис. 1. Зависимость вязкости диолов (1) и триолов (2) от их молекулярного веса при 10 (а); 20 (б); 30 (в) и 80° (г)

вязкости (с помощью вискозиметра Геншлера) в широком интервале температур и сняты инфракрасные спектры поглощения (на спектрометре UR-10).

Для полиэфиров с молекулярным весом ниже 2000 характерна линейная зависимость плотности от концентрации гидроксильных групп. Как видно из табл. 1, повышение температуры до 80° приводит к уменьшению разницы плотностей полиэфиров различного молекулярного веса.

Таблица 1

Зависимость плотности полиэфиров от молекулярного веса и концентрации гидроксильных групп

Диолы				Триолы			
мол. вес	ОН, %	плотность, г/см <sup>3</sup>		мол. вес.	ОН, %	плотность, г/см <sup>3</sup>	
		25°	80°			25°	80°
500	6,80	1,0246	0,9713	750	6,80	1,0250	0,9680
1000	3,40	1,0126	0,9642	1397	3,60	1,0135	0,9670
1400	2,42	1,0083	0,9648	2081	2,46	1,0070	0,9630
2000	1,70	1,0060	0,9640	3000	1,70	1,0010	0,9665
3000	1,13	1,0040	0,9649	3750	1,35	1,0004	0,9629
4000	0,85	1,0003	0,9651	5930	0,86	1,0001	0,9605

Таблица 2

Вязкость триолов (пуазы)

Температура, °С	Глицерин мол. вес 92; т. пл. 17°; ОН — 55%	Молекулярный вес								
		260	560	720	1500	1800	2600	3000	4000	5800
		ОН, %								
		19,6	9,2	7,2	3,4	2,8	1,96	1,7	1,28	0,88
-10	--	--	--	--	77,00	--	--	147,00	--	--
0	121,00	--	--	--	21,00	--	--	54,00	--	--
10	39,50	45,40	11,00	9,60	9,30	11,08	13,94	17,00	21,60	32,86
20	14,99	14,70	4,60	4,20	4,55	5,14	6,30	8,60	9,26	15,80
30	6,25	6,09	2,25	1,82	2,52	2,67	3,44	4,30	5,28	8,36
40	2,90	2,80	1,13	1,20	1,65	1,68	1,97	2,35	3,09	5,16
50	--	1,31	0,62	0,64	0,98	0,99	1,27	1,73	1,94	3,41
60	--	0,75	0,41	0,43	0,75	0,69	0,86	1,06	1,43	2,35
70	--	0,43	0,25	0,26	0,54	0,63	0,61	0,82	0,98	1,67
80	--	0,26	0,19	0,23	0,39	0,35	0,47	0,56	0,75	1,26

Таблица 3

Вязкость диолов (пуазы)

Температура, °С	Молекулярный вес								
	540	1000	2000	2700	3000	3200	4400	6200	9000
	ОН, %								
	6,3	3,4	1,7	1,26	1,14	1,06	0,78	0,55	0,38
-10	28,00	38,00	--	--	160,00	--	--	--	--
0	7,00	10,00	--	--	54,00	--	--	--	--
10	2,10	3,70	11,50	15,40	17,00	20,29	27,50	34,20	60,00
20	1,10	1,93	5,50	7,90	8,60	9,88	13,10	16,70	28,60
30	0,64	1,06	2,80	4,05	4,30	5,35	7,45	9,42	15,60
40	0,48	0,63	1,87	2,59	2,35	3,30	4,34	5,92	9,20
50	0,30	0,42	1,20	1,64	1,75	2,17	2,77	3,23	5,90
60	0,23	0,29	0,87	1,11	1,06	1,50	1,93	2,51	4,06
70	0,19	0,23	0,58	0,82	0,84	1,12	1,40	1,77	2,97
80	0,14	0,17	0,46	0,62	0,55	0,77	1,06	1,36	2,15

В табл. 2 и 3 и на рис. 1 приводятся данные о вязкости диолов и триолов различного молекулярного веса.

Характерно, что если вязкость диолов линейно увеличивается с увеличением молекулярного веса, то для триолов в области молекулярных весов до 1500 наблюдается резкое отклонение от этой зависимости.

При 80° различие в вязкости диолов и триолов одинакового молекулярного веса практически не наблюдается. На рис. 2 представлена зависимость обратной температуры  $1/T$  от  $\lg \operatorname{tg} \alpha$  ( $\alpha$  — угол наклона прямой, характеризующей зависимость вязкости полиэфиров от молекулярного веса). Эта зависимость близка к линейной.

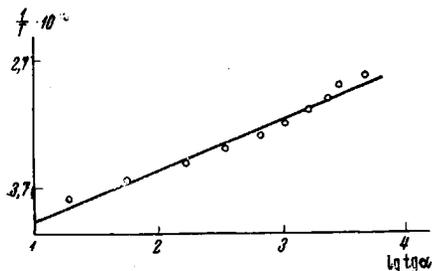


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость  $1/T$  от  $\lg \operatorname{tg} \alpha$

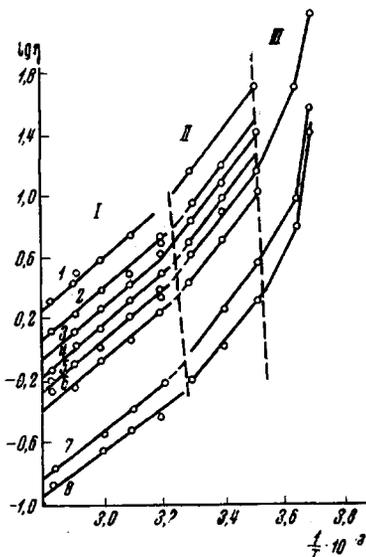


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $\lg \eta$  от  $1/T$

Молекулярный вес: 1 — 9000; 2 — 6200; 3 — 4400; 4 — 3200; 5 — 3000; 6 — 2000; 7 — 1000; 8 — 540

Зависимость вязкости от температуры обычно выражается уравнением  $\eta = Ae^{E/RT}$ , где  $E$  — энергия активации вязкого течения.

На рис. 3 представлена зависимость  $\lg \eta$  от  $1/T$ . Как видно из рис. 3, имеются три области, разграниченные пунктирными линиями, в каждой из которых зависимости  $\lg \eta = f(1/T)$  различны. В областях I и II, соответствующих более высоким температурам, эти зависимости линейны.

Таблица 4

Зависимость энергии активации вязкого течения от молекулярного веса и функциональности полиэфиров

Участок, №	$E$ , ккал/моль	Глицерин, мол. вес 92; ОН 55%	Мол. вес 540		Мол. вес 3000	
			ОН, %			
			диол	триол	диол	триол
			6,3	9,2	1,14	1,7
I	$E_1$	—	8,3	10,4	8,5	8,5
II	$E_2$	17,2	13,0	14,9	12,05	12,05

Угловым коэффициентом прямых в области II больше, чем в области I. В области III зависимость  $\lg \eta = f(1/T)$  нелинейна.

Отмеченное увеличение влияния на вязкость температуры при ее понижении (соответственно увеличению значений  $1/T$ ) может быть объяс-

нено увеличением межмолекулярных взаимодействий. На значениях энергии активации вязкого течения полиэфиров могут оказывать влияние следующие основные факторы, определяющие энергию молекулярного взаимодействия: размер молекулы; концентрация гидроксильных групп и функциональность (диолы или триолы).

С увеличением молекулярного веса полиэфира энергия активации вязкого течения должна возрастать до определенного предела за счет увеличения размера молекул [1]. Однако связанное с этим уменьшение концентрации гидроксильных групп неизбежно должно повлечь снижение энергии активации вязкого течения за счет уменьшения интенсивности межмолекулярного взаимодействия.

Из приведенных на рис. 4 данных можно заключить, что последний фактор оказывает преобладающее влияние на величину энергии активации вязкого течения. Это подтверждается зависимостью  $\lg \eta$  от  $1/T$  для двух типов полиоксипропиленполиолов: диолов и триолов практически одинакового молекулярного веса (рис. 5).

На рис. 5 приведена также зависимость  $\lg \eta$  от  $1/T$  для самого низкомолекулярного триола — глицерина. Рассчитанные с помощью рис. 5 величины энергии активации вязкого течения представлены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что с уменьшением молекулярного веса трио-

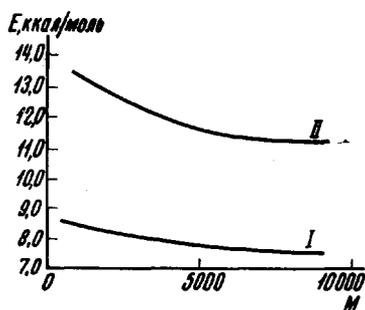


Рис. 4

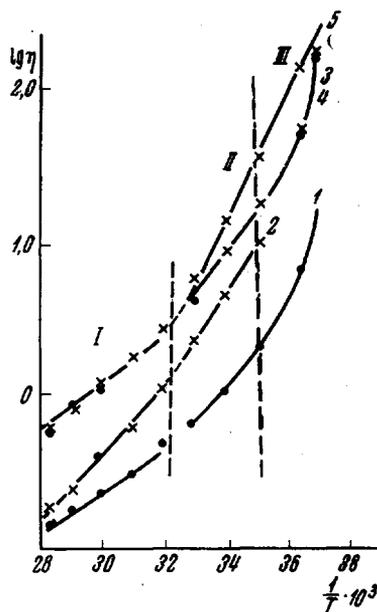


Рис. 5

Рис. 4. Зависимость энергии активации вязкого течения от молекулярного веса полиэфира. Цифры на кривых — номера участков

Рис. 5. Зависимость  $\lg \eta$  от  $1/T$  для диолов (•) и триолов (×) одинакового молекулярного веса:

1 и 3 — диол, соответственно, мол. вес 540 и 3000; 2 и 4 — триол, соответственно, мол. вес 560 и 3000; 5 — глицерин, мол. вес 92

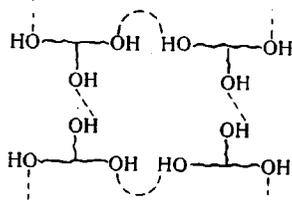
ла (увеличением концентрации гидроксильных групп) энергия активации вязкого течения увеличивается.

Для высокомолекулярных диолов и триолов одинакового молекулярного веса величина энергии активации вязкого течения одинакова.

В то же время на низкомолекулярных продуктах величины энергий активации вязкого течения весьма различны.

Из данных табл. 2—4 следует, что в области молекулярных весов ниже 1500, несмотря на уменьшение молекулярного веса, вязкость триолов возрастает, что может быть объяснено образованием межмолекулярных ассоциатов за счет водородных связей, в результате чего возможно образова-

ние «псевдоструктурной сетки»



Процесс возникновения и распада водородных связей является равновесным и при нагревании полиэфира равновесие сдвигается в сторону распада водородных связей, в результате чего вязкость низкомолекулярных триолов практически не отличается от вязкости диолов равного молекулярного веса.

Таблица 5

Изменения ИК-спектра в области поглощения ОН-групп для триолов различного молекулярного веса

Мол. вес	ОН, %	Значение частоты валентных колебаний, см <sup>-1</sup>	Полуширина полосы поглощения ОН-групп, см <sup>-1</sup>	Отношение оптической плотности полос поглощения свободных ОН-групп к связаным Н-связью ОН-групп
260	19,6	3425	350	0,783
470	10,8	3455	250	0,500
560	9,2	3470	245	0,470
940	5,4	3485	245	0,543
1500	3,4	3500	175	0,590
1800	2,8	3495	175	0,601
2300	1,96	3505	195	0,588
4000	1,28	3505	145	0,608
5800	0,86	3505	135	0,610

Таблица 6

Изменения ИК-спектра в области поглощения ОН-групп для диолов различного молекулярного веса

Мол. вес	ОН, %	Значение частоты валентных колебаний, см <sup>-1</sup>	Полуширина полосы поглощения ОН-групп, см <sup>-1</sup>	Отношение оптической плотности полос поглощения свободных ОН-групп к связаным Н-связью
465	7,30	3480	220	0,675
800	4,25	3496	200	0,631
1000	3,40	3495	195	0,600
1500	2,25	3500	195	0,613
2000	1,70	3500	185	0,625
4300	0,79	3505	145	0,667
6000	0,56	3510	185	0,612
9000	0,37	3515	190	0,597

Ассоциацией молекул за счет образования водородных связей [2] можно объяснить также отмеченное выше (табл. 1) увеличение плотности полиэфира с уменьшением их молекулярного веса. Наиболее сильно влияние ассоциации проявляется в области молекулярных весов ниже 1500, что хорошо согласуется с зависимостью концентрации гидроксильных групп от молекулярного веса полиэфира (рис. 6). Для проверки предположения об ассоциации молекул полиэфира за счет водородной связи были изучены ИК-спектры полиэфира различного молекулярного веса.

На рис. 7 приведены ИК-спектры в области валентного колебания ОН-групп полиоксипропиленполиолов различного молекулярного веса (а, в, д),

а также их растворов в  $\text{CCl}_4$  (б, г, е) (концентрация раствора 0,005 моль/л, температура  $25^\circ$ ). В растворе  $\text{CCl}_4$ , по мере его разбавления относительная интенсивность полосы  $3600 \text{ см}^{-1}$  (соответствующей свободной OH-группе) растет, а полосы  $3500 \text{ см}^{-1}$  (соответствующей OH-группе, связанной H-связью) падает, одновременно изменяется контур полосы  $3500 \text{ см}^{-1}$ .

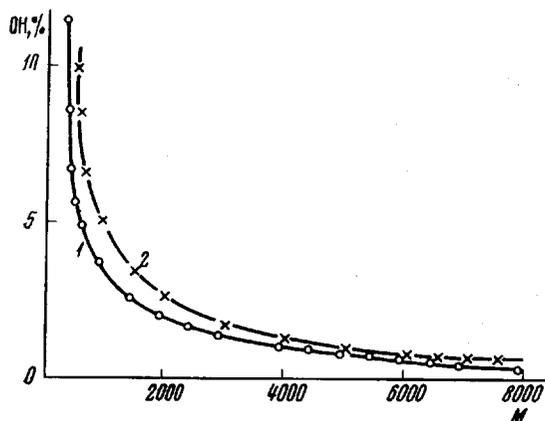


Рис. 6. Зависимость концентрации гидроксильных групп от молекулярного веса полиэфира:

1 — диолы; 2 — триолы

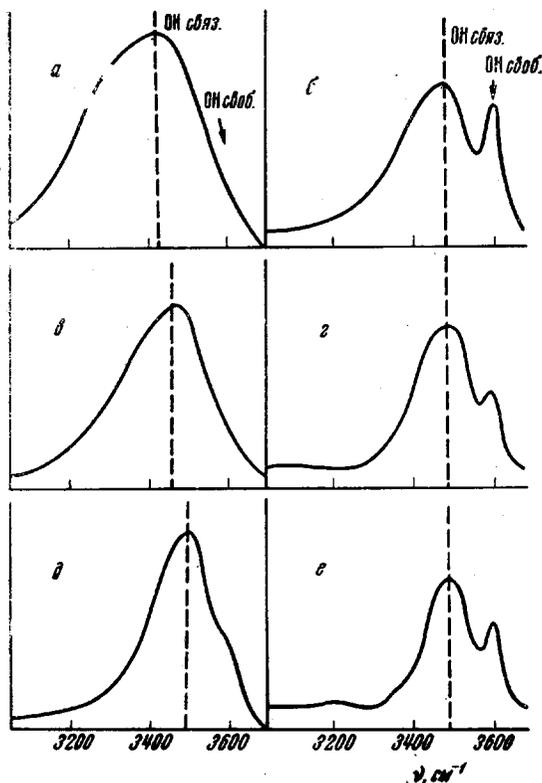


Рис. 7. ИК-спектры полиоксипропилтриолов в области OH-валентного колебания  
Молекулярный вес: а, б — 260; в, г — 560; д, е — 1800

При концентрациях полиэфира менее 0,03 моль/л, изменения в спектре не наблюдаются.

Полученные данные дают основание считать, что в растворе  $\text{CCl}_4$  часть OH-групп включена во внутримолекулярную H-связь, а часть свободна. Наряду с внутримолекулярными H-связями, в чистых полиэфирах существуют и межмолекулярные H-связи, что следует из уменьшения интенсивности полосы  $3500 \text{ см}^{-1}$ , соответствующей связанным OH-группам.

Асимметрию контура полосы OH-валентного колебания ИК-спектра полиэфиров можно объяснить наличием различных структур межмолекулярных комплексов, а также тем, что внутримолекулярной и межмолекулярной ассоциации соответствуют полосы, различающиеся частотой. Характерно также, что максимум полосы OH-валентного колебания с увеличением молекулярного веса полиэфира смещается в сторону больших частот. Для полиэфиров с мол. весом 260 и 560, эта полоса обладает асимметричным контуром и большей полушириной по сравнению с полиоксипропилтриолом мол. веса 1800. В растворах  $\text{CCl}_4$  относительное содержание свободных гидроксильных групп для различных полиэфиров уменьшается с увеличением молекулярного веса.

Полоса OH-групп, связанных внутримолекулярной связью  $3500 \text{ см}^{-1}$ , для растворов полиэфиров с мол. весом 260 и 560 асимметрична, в то время как для более высокомолекулярного триола контур полосы  $3500 \text{ см}^{-1}$

симметричен, что свидетельствует, по-видимому, о том, что в первом случае осуществляется не один тип внутримолекулярной Н-связи.

В принципе в полиоксипропиленполиолах как внутримолекулярные, так и межмолекулярные Н-связи могут существовать двух типов:  $\text{OH} \cdots \text{OH}$  и  $\text{OH} \cdots \text{O}$ . Для полиэфиров с мол. весом 260 и 560, очевидно, существуют оба типа внутри- и межмолекулярных Н-связей. С увеличением молекулярного веса, концентрация ОН-групп уменьшается, в то время как концентрация кислорода простой эфирной связи практически не изменяется, вследствие чего увеличивается вероятность образования водородной связи  $\text{OH} \cdots \text{O}$  и уменьшается вероятность образования Н-связей  $\text{OH} \cdots \text{OH}$ .

В табл. 5 и 6 приведены данные по изменению ИК-спектров в области поглощения ОН-групп для триолов и диолов различного молекулярного веса.

Из данных табл. 5 и 6 видно, что изменение спектра в области поглощения ОН-групп наблюдается до молекулярного веса полиоксипропиленполиолов порядка 1500. В дальнейшем в системе, очевидно, стабилизируется определенный набор взаимодействий с участием ОН-групп, так что дальнейшее увеличение молекулярного веса уже не нарушает равновесие.

Таким образом, на основании как косвенных (плотность и вязкость полиэфиров различного молекулярного веса), так и прямых (ИК-спектры) опытных данных можно сделать вывод, что на физико-химические свойства полиоксипропиленполиолов оказывает определяющее влияние наличие межмолекулярных водородных связей.

### Выводы

1. Установлено, что плотность и вязкость полиэфиров (диолы и триолы) существенно зависят в области мол. весов до 1500 от их функциональности и концентрации полярных групп.

2. С повышением температуры до 60—80° различие вязкости диолов и триолов одинакового молекулярного веса, а также зависимость плотности полиэфиров от молекулярного веса нивелируются, что приводит к предположению об определяющем влиянии образования межмолекулярных ассоциатов на свойства полиэфиров. Это предположение подтверждено данными ИК-спектроскопии.

Государственный институт  
прикладной химии

Поступила в редакцию  
15 I 1967

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
2. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.

### STUDYING OF PHYSICO-CHEMICAL BEHAVIOR OF POLYOXIPROPYLENEPOLYOLES

*V. N. Kuznetsov, L. V. Lesnevskaya, V. A. Petrova,  
V. B. Kogan, M. S. Vilesova*

### Summary

Physico-chemical behavior of polyoxipropylene polyoles strongly depends on hydrogen bonds as can be inferred from analysis of density, viscosity and activation energy of viscous flow of narrow fraction of polyoxipropylene polyoles. Below molecular weights of 1500 intermolecular H-bonds are predominant, above molecular weight of 1500 intramolecular H-bonds dominate.