

УДК 678.01:53:678.55

ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ
ПОЛИОКСИПРОПИЛЕНПОЛИОЛОВ И ВОДЫ

В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова

Данная работа посвящена изучению свойств водных растворов полиоксипропиленполиолов применительно к задаче фракционирования этих продуктов.

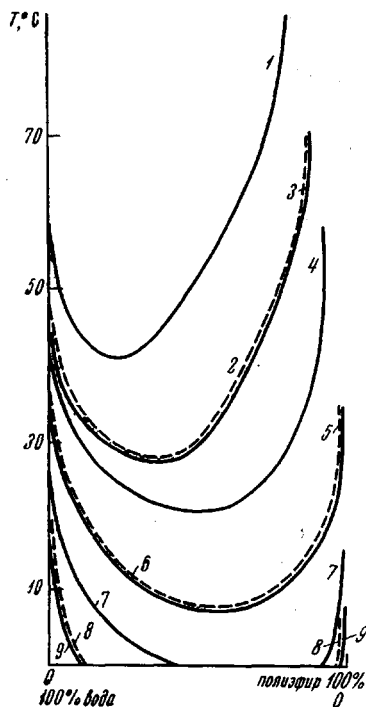


Рис. 1. Диаграмма взаимной растворимости компонентов системы полиэфир — вода с мол. весом:

диолы: 1 — 480; 2 — 700; 4 — 1000; 6 — 1500; 7 — 2000; 9 — 3000; триолы: 3 — 720; 5 — 1500; 8 — 3000

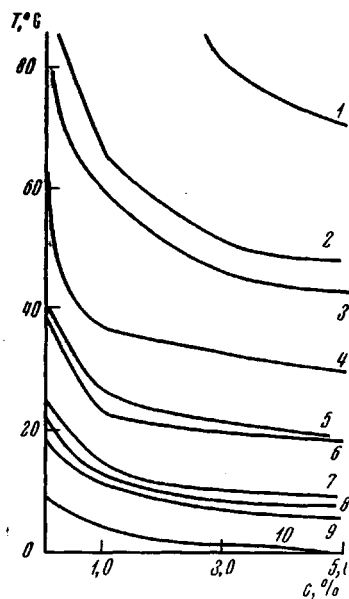


Рис. 2. Диаграмма взаимной растворимости компонентов системы полиэфир — вода в области разбавленных растворов полиэфира в воде с мол. весом:

1 — 465; 2 — 680; 3 — 750; 4 — 1000; 5 — 1500; 6 — 1660; 7 — 2000; 8 — 2500; 9 — 3000; 10 — 6000

Для исследований использовали образцы диолов и триолов с узким молекулярновесовым распределением. Политермы взаимной растворимости полиэфиров различного молекулярного веса и воды, определенные

политермическим методом Алексева [1], представлены на рис. 1 и 2. Как видно, в исследованных системах имеется нижняя критическая температура растворимости, наличие которой следует объяснить образованием водородной связи между молекулами полиэфира и воды. Это подтверждается приведенными в табл. 1 результатами измерения плотности водных растворов полиэфира с мол. весом 1000. Значительно большая, чем рассчитанная по правилу аддитивности, плотность растворов при 22° указывает на образование молекулами полиэфиров и воды ассоциатов за счет водородной связи. Поскольку вода и полиэферы в чистом виде ассоциированы [2], уменьшение объема при смешении является следствием образования молекулами полиэфира и воды более прочных ассоциатов по сравнению с ассоциатами, образуемыми однородными молекулами.

Таблица 1

Зависимость плотности водных растворов полиоксипропиленгликоля ($M = 1000$) от его концентрации при различных температурах

Концентрация раствора, вес. %	22°			80°			Отклонение от аддитивности, %
	Плотность, г/см ³		Отклонение от аддитивности, %	Плотность, г/см ³		Отклонение от аддитивности, %	
	расчетная (по аддитивности)	экспериментальная		расчетная (по аддитивности)	экспериментальная		
0	0,9978	0,9978	0	0	0,9718	0,9718	0
10	1,0000	1,0094	0,94	10	0,9716	0,9726	0;10
20	1,0022	1,0232	2,05	20	0,9714	0,9732	0,18
40	1,0067	1,0401	3,32	40	0,9711	0,9801	0,92
60	1,0111	1,0441	3,26	60	0,9709	0,9771	0,63
90	0,0180	1,0350	1,67	90	0,9703	0,9672	0
100	1,0203	1,0203	0	100	0,9701	0,9701	0

Для понимания механизма растворения полиэфиров в воде существенное значение имеет тот факт, что для диолов и триолов одинакового молекулярного веса получаются практически одинаковые полимерные взаимной растворимости с водой (см. рис. 1), хотя содержание гидроксильных групп в них различается в 1,5 раза. Этот факт можно объяснить следующим образом: молекула полиэфира образует ассоциат с некоторым числом молекул воды. Так, по литературным данным на одну гидроксильную группу в водном растворе приходится 2—3 молекулы воды [3, 4].

В водном растворе ассоциаты ведут себя как химические индивидуумы. Их растворимость зависит от размера «гидратированной молекулы». Поскольку относительная доля воды в такой молекуле относительно невелика, ее масса и размер определяются молекулярным весом полиэфира и почти не зависят от его функциональности (диол или триол).

Изложенные положения подтверждаются приведенными в табл. 2 результатами измерения динамической вязкости полиоксипропиленполиолов (диолов и триолов) и их 50%-ных водных растворов.

Для олигомеров с молекулярным весом ниже 1500 характерно большое различие в вязкости диолов и триолов одинакового молекулярного веса, что объясняется наличием у триолов преимущественно пространственной ассоциации, а у диолов — линейной [5].

Однако 50%-ные водные растворы ряда диолов и триолов одинакового молекулярного веса практически не отличаются по вязкости. Это доказывает, что в водном растворе гидратированные молекулы полиоксипропиленполиолов ведут себя как химические индивидуумы, и свойства их растворов зависят только от размеров гидратированной молекулы и не зависят от его функциональности (диол или триол). При повышении температуры прочность ассоциатов, образованных молекулами полиэфира и

Таблица 2

Зависимость вязкости полимеров и их 50 %-ных водных растворов от молекулярного веса и функциональности полиэфиров

Температура, °С	Двухконтный (ДП)	Трицепин	50 %-ный раствор ДП в воде	50 %-ный раствор глицирина в воде	Молекулярный вес														
					480		570		700		950								
					Вязкость, пуазы		Вязкость, пуазы		Вязкость, пуазы		Вязкость, пуазы								
Двухконтный (ДП)	Трицепин	50 %-ного водного раствора		50 %-ного водного раствора		50 %-ного водного раствора		50 %-ного водного раствора											
		диол	триол	диол	триол	диол	триол	диол	триол										
	полимеры		50 %-ного водного раствора		50 %-ного водного раствора		50 %-ного водного раствора		50 %-ного водного раствора										
	диол	триол	диол	триол	диол	триол	диол	триол	диол	триол									
10	0,530	39,50	0,070	0,067	1,80	22,1	0,288	0,303	2,20	11,00	0,335	0,343	2,90	8,80	0,380	0,375	3,70	0,515	0,508
20	0,315	14,99	0,048	0,048	1,00	9,8	0,159	0,163	1,25	4,60	0,190	0,192	1,71	3,87	0,215	0,207	1,76	0,320	0,313
30	0,198	6,24	0,036	0,032	0,55	4,2	0,107	0,106	0,72	2,25	0,119	0,122	0,81	1,76	0,135	0,128	1,06	н.р.	н.р.
40	0,134	2,90	0,025	0,024	0,42	1,9	0,069	0,071	0,58	1,13	0,081	0,083	0,54	0,93	1,010	0,090	0,63	н.р.	н.р.
50	0,093	1,40	0,019	0,018	0,25	1,0	0,051	0,053	0,38	0,62	0,061	0,062	0,35	0,55	—	—	0,42	н.р.	н.р.

Примечание. н.р. — нерастворим.

воды, уменьшается, при этом наблюдается частичное отщепление связанной воды, показателем чего является уменьшение отклонения плотностей водных растворов полиоксипропиленгликоля по сравнению с рассчитанным по правилу аддитивности. Это положение иллюстрируется данными о плотности водных растворов полиэфира с $M = 1000$ при 22 и 80°, приведенными в табл. 1.

Разрушение гидратированных молекул отщеплением воды при нагревании приводит к гидрофобизации полиэфира и уменьшению растворимости его в воде.

На рис. 2 представлена диаграмма растворимости системы полиэфир — вода в области низких концентраций растворов полиоксипропиленполиолов в воде. В этой области концентраций (ниже 5%) имеется линейная зависимость между концентрацией гидроксильных групп полиэфира и температурой дегидратации (рис. 3, а, б). Зависимость между концентрацией полиэфиров в растворах и угловым коэффициентом прямых, изображенных на рис. 3, в полулогарифмических координатах линейна (рис. 4).

Различие растворимости полиоксипропиленполиолов в воде в зависимости от их молекулярного веса и температуры представляет возможность путем избирательного растворения в воде разделить смесь полимергомологов на ряд фракций, имеющих узкое молекулярное распределение. Фракционирование проводили в системе полиэфир — вода, причем концентрация полиэфира в некоторых случаях достигала 60 вес. %

Исходный полиэфир представляет собой раствор низкомолекулярной фракции в более высокомолекулярных. Применяя многократную экстракцию водой при температуре растворения самой низкомолекулярной фракции, можно извлечь ее

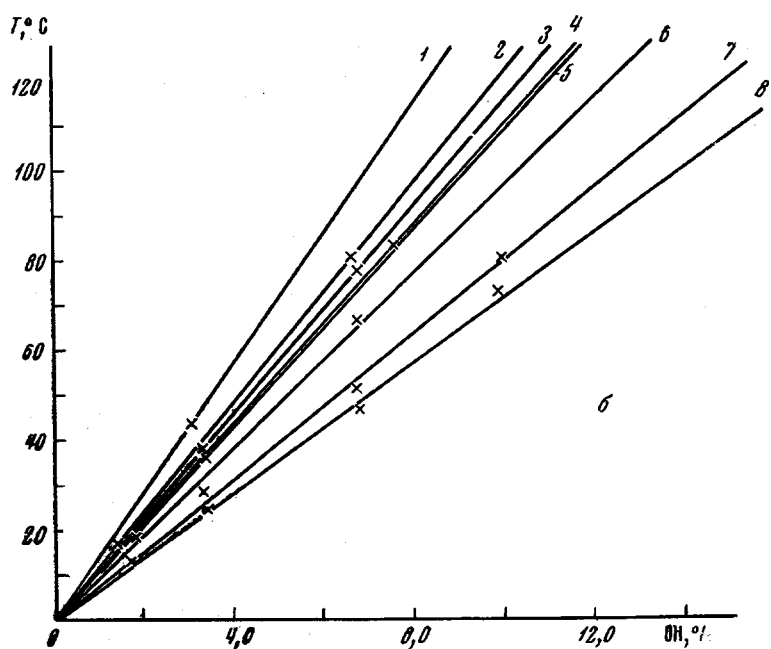
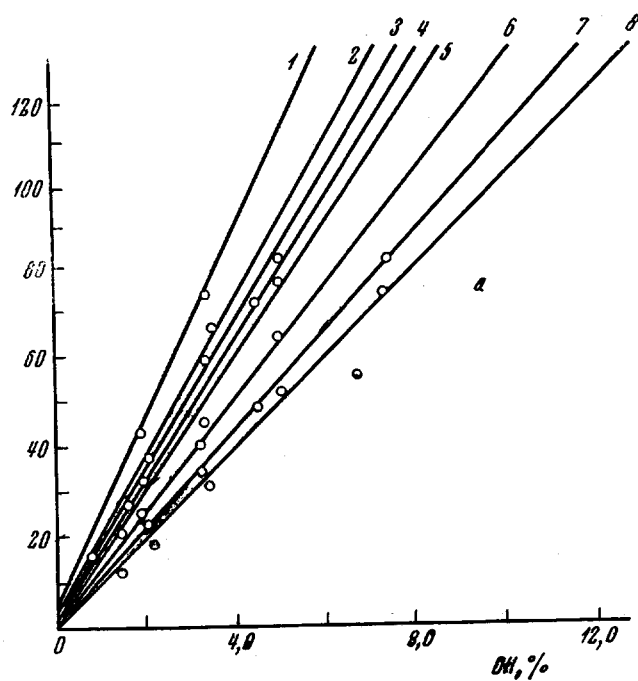


Рис. 3. Зависимость между концентрацией гидроксильных групп и температурой дегидратации полиэфиров: диолы (а) и триолы (б)

Весовые концентрации растворов полиэфиров в воде (%): 1 — 0,01; 2 — 0,05; 3 — 0,1; 4 — 0,3; 5 — 0,5; 6 — 1; 7 — 3; 8 — 5

Состав искусственной смеси, приготовленной из олигомеров, полученных при фракционировании промышленных продуктов

$$(\bar{M}_n = 1060; \bar{M}_w = 1850; \bar{M}_w/\bar{M}_n = 1,73)$$

Фракция, №	Вес каждой фракции, г	Количество ОН-групп во фракции, %	Молекулярный вес каждой фракции	Количество ОН-групп во фракции, г	Количество фракции в вес. % ко всему олигомеру	Суммарное количество олигомера вес. % (W)
1	120,0	7,29	465	8,80	21,0	21,0
2	154,0	3,59	950	5,50	26,9	47,9
3	182,0	1,75	1950	3,17	31,9	79,8
4	75,0	1,04	3200	0,76	13,1	92,9
5	40,0	0,57	6000	0,23	7,2	100,0
Итого: 572,г				Итого: 18,46		

из массы полиэфира почти полностью. Затем, понижая температуру (см. рис. 1 и 2), можно удалить следующую фракцию и т. д.

Экстракты, полученные при одинаковых температурах, объединяются. Вода удаляется отгонкой в вакууме, и фракции идентифицируются. Для

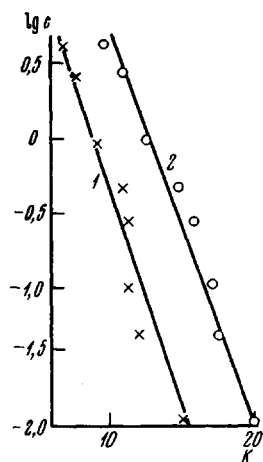


Рис. 4. Зависимость между $\lg c$ и K (K — угловой коэффициент прямых, изображенных на рис. 3, c — концентрация раствора олигомера в воде, вес. %): 1 — триолы; 2 — диолы

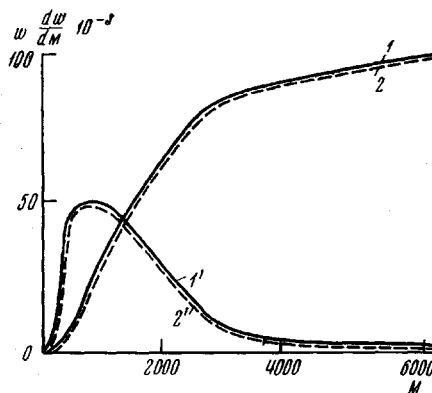


Рис. 5. Интегральные (1, 2) и дифференциальные (1', 2') кривые молекулярновесового распределения искусственной смеси с $\bar{M}_n = 1060$:

1, 1' — теоретические; 2, 2' — экспериментальные

проверки возможности фракционирования полиоксипропиленполиолов в системах полиэфир — вода была приготовлена искусственная смесь, составленная из фракций полиэфиров, полученных при фракционировании промышленных продуктов (табл. 3).

В табл. 4 представлены результаты фракционирования искусственной смеси полиоксипропилендиолов в концентрированной системе полиэфир — вода. Теоретическая и экспериментальная кривые молекулярновесового

Результаты фракционирования искусственной смеси ($\bar{M}_n = 1060$)

Фракция, №	Количество олигомера во фракции, г	Количество ОН-групп в каждой фракции, вес. %	Молекулярный вес фракции	Количество ОН-групп в каждой фракции, г	Температура экстракции, °С	Количество фракции, вес. %	Суммарное количество олигомера, вес. % (W)
1	56,4	7,8	440	4,40	55	9,8	9,8
2	66,7	6,2	550	4,12	45	11,6	21,4
3	51,1	4,4	780	2,25	35	8,9	30,3
4	59,7	3,4	1000	2,01	25	10,3	40,6
5	100,5	2,2	1500	2,20	15	17,6	58,2
6	38,0	1,94	1800	0,73	13	6,7	64,9
7	50,0	1,62	2100	0,81	10	8,7	73,6
8	110,0	1,30	2700	1,63	8	19,1	92,7
9	40,1	0,56	6000	0,22	—	7,3	100,0

Итого: 572,5

Итого: 18,37

распределения совпадают (рис. 5), что подтверждает практическую пригодность предложенного метода фракционирования полиоксипропиленполиолов.

Выводы

1. Изученные системы полиоксипропиленполиол — вода являются системами с нижней критической температурой растворения.
2. Растворимость полиоксипропиленполиолов в воде зависит от их молекулярного веса и температуры и не зависит от функциональности (диолы или триолы).
3. Различие растворимости в воде олигомеров данного гомологического ряда может быть использовано для разделения смеси этих олигомеров на ряд фракций, имеющих узкое молекулярновесовое распределение.

Институт прикладной химии

Поступила в редакцию
23 V 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Практические работы по физической химии, под ред. К. П. Мищенко и А. А. Равделя, Госхимиздат, 1961.
2. Дж. Пиментел, О. Мак-Клеллан, Водородная связь, изд-во «Мир», 1964.
3. А. А. Тагер, Растворы высокомолекулярных соединений, Госхимиздат, 1951.
4. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
5. В. Н. Кузнецов, Л. В. Лесневская, В. А. Петрова, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 213, 1969.

MUTUAL SOLUBILITY OF POLYOXYPROPYLENEPOLYOLES AND WATER

V. N. Kuznetsov, V. B. Kogan, M. S. Vilesova

Summary

System polyoxypropylenepolyol-water has lower critical solubility temperature, the value is characteristic to every molecular weight. Method of fractionation of the polymer in concentrated system has been proposed which consists in successive extraction with water at gradually decreased temperatures. The data on fractionation of artificial mixture of fractions are given.