

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) XXII

1980

№ 10

УДК 541.64:536.7:546.212

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ РАВНОВЕСИЙ В СМЕСЯХ ПОЛИПРОПИЛЕНОКСИДА С ВОДОЙ

Билимова Е.С., Гладковский Г.А., Голубев В.М.,
Медведь З.Н.

Смеси полиоксипропиленполиолов с водой являются типичными системами с нижней критической температурой смешения, положение которой независимо от разветвленности полизифиров пропорционально концентрации концевых гидроксильных групп. Замена их на другие функциональные группы резко ухудшает совместимость низкомолекулярных продуктов с водой. Полидисперсность образцов полиоксипропиленполиолов оказывает существенное влияние на фазовые диаграммы, вид которых определяется в основном присутствием высокомолекулярных фракций.

В последние годы значительно возрос интерес к исследованию растворов полиоксипропиленполиолов (ПОПП) и, в частности, к изучению их совместимости с водой. Эта информация необходима для формирования научных представлений о процессах, происходящих при получении пенополиуретанов. Имеющиеся в литературе сведения по полимерам растворимости ПОПП и воды довольно противоречивы, большинство из них получено при исследовании единичных образцов ПОПП. Практически во всех исследованиях [1—5] установлено существование нижней критической температуры смешения в этих системах. В то же время в одной из недавних работ [6] приведена диаграмма состояния полиоксипропиленгликоль — вода, которая имеет три области: гомогенные растворы, макрорасщепление и термодинамически стабильные дисперсные системы.

В задачи данной работы входило детальное исследование фазовых равновесий в системах вода — ПОПП с привлечением широкого набора образцов, различающихся по молекулярной массе, функциональности, природе концевых групп и полидисперсности.

Образцы ПОПП получали полиприсоединением оксида пропилена к 1,2-пропиленгликолю, глицерину или ксилиту под влиянием щелочных катализаторов. Катализатор удаляли из щелочного полимеризата сорбцией активированным бентонитом, либо обработкой катионитом КУ-2 в водном или водно-метанольном растворе. Остаточное содержание калия в образцах не превышало 2 мг/кг, влаги не более 0,03%. Среднеизменная ММ исследованных образцов ПОПП варьировалась в пределах 280—3000, средняя функциональность — 2—5 (табл. 1). Полидисперсность некоторых образцов контролировали методами гель-проникающей и газожидкостной хроматографии [7, 8]. Образцы ПОПП с концевыми ацетильными группами получали обработкой исходных ПОПП двукратным избытком уксусного ангидрида в течение 8 час при 120° с последующей отгонкой в вакууме уксусной кислоты и избытка уксусного ангидрида.

ПОПП с повышенным коэффициентом полидисперсности готовили смешением исходных образцов ПОПП, руководствуясь формулой

$$\frac{1}{M_n} = \sum \frac{w_i}{M_{ni}}, \quad (1)$$

где M_{ni} и M_n — среднечисленная ММ исходных образцов ПОПП и их смеси соответственно, w_i — их весовая доля.

Коэффициент полидисперсности смеси определяли по формуле

$$\frac{M_w}{M_n} = \sum \frac{w_i M_{wi}}{M_n}, \quad (2)$$

где M_{wi} исходных образцов можно рассчитать, если известен их коэффициент полидисперсности.

Фазовые равновесия в бинарных смесях ПОПП — вода изучали по методу Алексеева [9]: титрованием при заданной температуре до помутнения раствора или изменением температуры ампулы, в которую запаивали под вакуумом смесь компонентов.

Таблица 1

Некоторые характеристики исследованных образцов полипропиленоксидов

Образец, №	ММ по концевым группам	Вид концевых групп	ОН, %	Иодное число, г иода/100 г	Средняя функциональность		M_w/M_n
					заданная	фактическая	
1	370	ОН	9,30	0,4	2	>1,99	—
2	1030	ОН	4,95	0,62	3	—	—
3	280	ОН	12,20	0,3	2	>1,99	—
4	320	ОН	10,70	0,3	2	>1,99	—
5	400	ОН	8,50	0,3	2	>1,99	1,12
6	515	ОН	6,60	0,4	2	>1,99	—
7	610	ОН	5,55	0,35	2	>1,99	—
8	650	ОН	5,20	0,45	2	>1,99	—
9	770	ОН	4,40	0,38	2	>1,99	—
10	1050	ОН	3,24	0,5	2	1,98	1,08
11	2170	ОН	1,57	0,98	2	1,92	—
12	770	ОН	11,0	0,3	5	4,60	—
13	510	ОН	10,0	0,3	3	2,93	—
14	920	ОН	5,52	0,5	3	—	—
15	1000	ОН	5,10	0,6	3	—	1,16
16	1030	ОН	4,95	0,45	3	—	—
17	3190	ОН	1,6	1,2	3	2,85	—
18	350	AcO	—	—	2	—	—
19	410	AcO	—	—	3	—	—
20	510	ОН	6,64	0,3	2	>1,99	1,10
21	510	ОН	—	—	2	—	1,22
22	510	ОН	—	—	2	—	1,70

Примечание. Средняя функциональность линейных полипропиленоксидов рассчитана из соотношения концевых гидроксильных и аллильных групп, в остальных случаях — из данных фракционирования по типу функциональности.

нейтов заданного состава. Ошибка определения температуры фазового перехода в последнем случае не превышала 2°, расхождение в температурах помутнения между указанными способами обычно составляло не более 3°.

В области малых концентраций ПОПП в воде и наоборот ход ветвей некоторых фазовых диаграмм контролировали сравнением рассчитанных по формуле (3) [10] и определенных экспериментально теплот смешения ΔH

$$\Delta H = nRT^2(d \ln c_0/dT)_p, \quad (3)$$

где n — число молей растворенного вещества, c_0 — весовая концентрация насыщенного раствора, R — газовая постоянная, T — температура, К. Экспериментальные величины теплот смешения определяли в калориметре с изотермической оболочкой, конструкция которого не отличалась от описанной в работе [11]. Работу калориметра проверяли по теплотам смешения бензола с циклогексаном и *n*-пропилового спирта с водой [12]. Абсолютная ошибка измерений составляла 0,3 кал/моль смеси, относительная ошибка — ±1,5%.

Исследовано более 20 образцов ПОПП, для многих из которых получены результаты, аналогичные описанным в работе [6]. На рис. 1, например, приведены фазовые диаграммы образцов диола и триола, которые образуют устойчивую дисперсию внутри области, ограниченной штриховыми линиями и сплошной линией сверху. В то же время имеется целый ряд образцов примерно с той же ММ, диаграммы состояния которых с водой являются типичными для систем с нижней критической температурой.

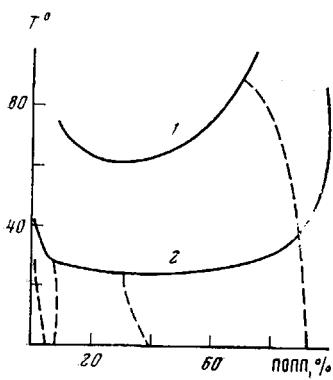


Рис. 1

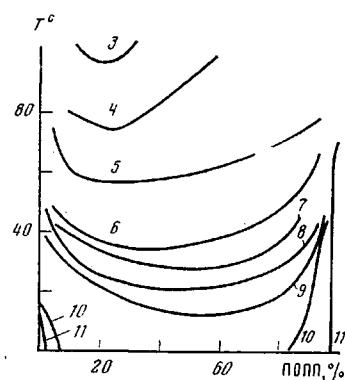


Рис. 2

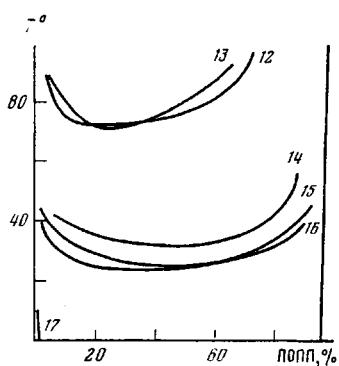


Рис. 3

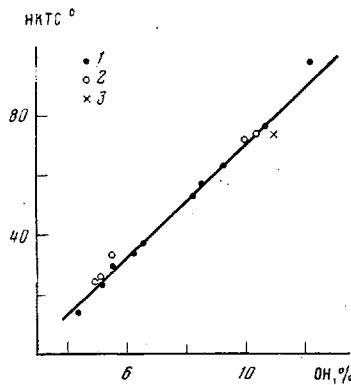


Рис. 4

Рис. 1. Диаграммы состояния систем вода – ПОПП, имеющих область устойчивых дисперсий (здесь и на рис. 2, 3, 5, 6 номера кривых соответствуют номеру образцов в табл. 1 и 2)

Рис. 2. Фазовые диаграммы систем вода – диолы полипропиленоксида с различной ММ

Рис. 3. Фазовые диаграммы систем вода – ПОПП с различной ММ

Рис. 4. Зависимость нижней критической температуры смешения от содержания гидроксильных групп в ПОПП: 1 – диолы, 2 – триолы, 3 – пентол

смешения (НКТС). Для сравнения можно указать образец диола 4 на рис. 2 и триола 16 на рис. 3.

Это свидетельствует о наличии примесей в ПОПП, которые ответственны за образование устойчивой дисперсии с водой. Дополнительное подтверждение тому, что линия перехода гомогенный раствор – дисперсия не является бинодалью, характеризующей истинное расслаивание системы ПОПП – вода, получено из сравнения найденных экспериментально и расчетанных из фазовых диаграмм по формуле (3) значений теплот смешения (табл. 2).

Как видно из табл. 2, для первых четырех образцов, которые не образуют устойчивой дисперсной фазы, наблюдается удовлетворительное соответствие между экспериментальными и расчетными величинами. Тепловые эффекты смешения двух последних образцов рассчитаны для линий перехода гомогенная система – дисперсия. Расчет дает значения ΔH , заниженные по сравнению с экспериментальными примерно в 3 раза. Различное поведение образцов ПОПП с одинаковой ММ и функциональностью, как выяснилось, связано с присутствием в некоторых образцах ионола, который вводится в полизефир в количестве 0,1 – 0,2% в качестве антиок-

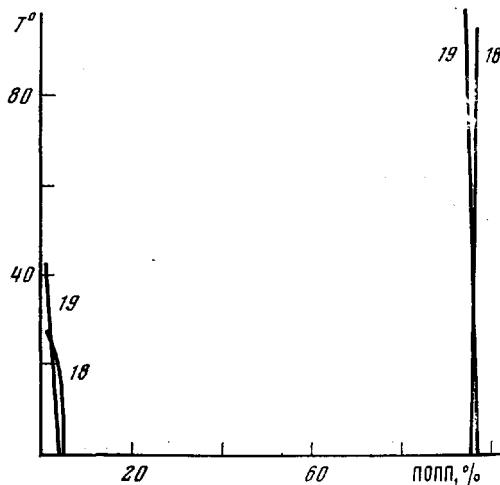


Рис. 5

Рис. 5. Диаграммы состояния систем вода — ацетилированные диол и триол полипропиленоксида

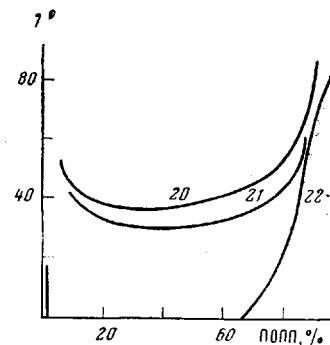


Рис. 6

Рис. 6. Фазовые диаграммы состояния систем вода — диолы полипропиленоксида с различным ММ

сиданта. Этого количества ионола оказалось достаточно для того, чтобы создать стабильную дисперсию. Очевидно, именно эту дисперсию и наблюдали в работе [6], когда исследовали растворимость в воде полипропиленгликоля фирмы «Джи Лоусон».

В работе [1] на основе изучения фазовых диаграмм системы ПОПП — диолы и ПОПП — триолы сделан вывод, что их растворимость определяет-

Таблица 2

Тепловые эффекты смешения в системе вода — ПОПП в ккал/моль растворенного вещества

Образец, №	Функциональность	Концевые группы	Растворение воды в ПОПП		Растворение ПОПП в воде	
			эксперимент	расчет	эксперимент	расчет
19	3	AcO	+1,74	+1,8	-5,7	-5,7
18	2	AcO	+0,99	+1,4	-9,6	-11,0
8	2	OH			-20,6	-21,0
11	2	OH	-0,27	-0,4		
13	3	OH			-18,9	-6,5
9	2	OH			-28,2	-8,1

ся только ММ и не зависит от функциональности. Предпринятые нами исследования более широкого круга ПОПП, в том числе с функциональностью пять, показали, что в действительности наблюдается несколько иная картина. Согласно нашим данным, ПОПП практически одинаковой ММ, но различной функциональности имеют разные политермы взаимной растворимости с водой (образцы 6, 10 (рис. 2) и 13, 16 (рис. 3)).

Сравнение данных для образцов с различной ММ и функциональностью, но приблизительно одинаковым содержанием гидроксильных групп, показало, что они имеют практически одинаковые диаграммы состояния (рис. 1—3, образцы 4 и 13; 8 и 16; 11 и 17). Отсюда следует, что именно концентрация концевых гидроксильных групп оказывает решающее влияние на совместимость ПОПП и воды.

Анализ большого числа образцов показал, что положение нижней критической температуры смешения линейно зависит от содержания гидроксильных групп в ПОПП (рис. 4). Этот вывод подтверждается влиянием природы концевой группы на совместимость полиэфира с водой. Замена гидроксильных групп на ацетильные приводит к резкому ухудшению совместимости с водой (рис. 5). Полиэфир с ММ-280 после замены гидроксильных групп на ацетильные имеет диаграмму состояния такую же, как ПОПП с ММ-2000 (рис. 5, образец 18), т. е. при содержании гидроксильных групп 1,7%.

Очевидно, что уменьшение концентрации концевых гидроксильных групп как за счет увеличения молекулярной массы, так и при замене их на ацетильные группы заметно снижает совместимость ПОПП с водой. Причину выявленных противоречий между данными работы [1] и представленными здесь результатами можно объяснить следующим образом. На рис. 6 показаны политермы растворимости для диолов полипропиленоксида, различающихся по ММР. Образцы 21 и 22 получены смешением образцов 1 и 7, образцов 3 и 10 соответственно так, чтобы величина ММ смесей была равна M_n образца 20 (формула 1)). Рассчитанные по формуле (2) коэффициенты полидисперсности указанных смесей даны в табл. 1.

Как следует из рис. 6 и табл. 1, незначительное увеличение полидисперсности приводит к заметному снижению нижней критической температуры смешения образца 21 по сравнению с образцом 20. Дальнейшее расширение ММР приводит к тому, что нижнюю критическую температуру смешения образца 22 вплоть до 0° обнаружить уже не удается. Причем, вид политермы растворимости последнего образца определяется компонентой с наибольшей ММ, в чем нетрудно убедиться, если сравнить эту кривую с данными для образца 10 (рис. 2). С другой стороны, известно, что ПОПП различного происхождения могут иметь разную полидисперсность. Так, продукты анионной полимеризации окиси пропилена, которые использованы в данной работе, имеют узкое ММР. Другие процессы получения ПОПП, например катионный, дают полиэфиры с гораздо более широким ММР. К сожалению, в работе [1] не описан способ получения образцов и отсутствует характеристика их полидисперсности. Не исключено поэтому, что именно с различиями в ММР и связано несоответствие между экспериментальными данными работы [1] и нашими результатами. Во всяком случае, полидисперсность может оказывать очень сильное влияние на положение нижней критической температуры смешения и ее необходимо учитывать при подобного рода исследованиях.

Всесоюзный научно-исследовательский
институт синтетических смол

Поступила в редакцию
12 VII 1979

ЛИТЕРАТУРА

1. В. Н. Кузнецов, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 1330, 1969.
2. А. А. Тагер, Л. В. Адамова, Ю. С. Бессонов, В. Н. Кузнецов, Г. А. Плюснина, В. В. Солдатов, М. В. Цилиноткина, Высокомолек. соед., А14, 1991, 1972.
3. Ю. С. Бессонов, А. А. Тагер, Труды по химии и химич. технологии, вып. 1, Изд-во Горьковского гос. ун-та, 1974, стр. 150.
4. А. А. Тагер, Б. И. Лирова, А. Л. Смолянский, Высокомолек. соед., Б17, 61, 1975.
5. В. Н. Кузнецов, Л. В. Лесневская, В. А. Петрова, В. Б. Коган, М. С. Вилесова, Высокомолек. соед., А11, 213, 1969.
6. В. Ф. Абросенкова, И. Н. Владавец, Коллоидн. ж., 37, 926, 1975.
7. И. А. Вахтина, В. С. Лебедев, Р. И. Хренова, Е. И. Юдичева, Н. А. Романова, В сб. Синтез и физикохимия полимеров, «Наукова думка», 1976, вып. 19, стр. 58.
8. R. Gnauck, R. Figoika, Plaste und Kautsch., 19, 28, 1972.
9. Н. К. Воробьев, В. А. Гольцишидт, М. Н. Карапетьянц, В. Л. Киселева, К. С. Краснов, Практикум по физической химии, «Химия», 1964.
10. Л. Д. Ландау, Е. М. Лишин, Статистическая физика, «Наука», 1974.
11. Н. К. Воробьев, Л. В. Курицын, О. К. Варенкова, Изв. вузов, серия Химия и химич. технология, 8, 592, 1965.
12. В. П. Белоусов, А. Г. Морачевский, Теплоты смешения жидкостей, «Химия», 1970, стр. 69.

**THE STUDY OF PHASE EQUILIBRIA IN MIXTURES
OF POLYPROPYLENE OXIDE WITH WATER**

Bilimova Ye. S., Gladkovskii G. A., Golubev V. M., Medved' Z. N.

S u m m a r y

The mixtures of polyoxypropylene polyoles with water are typical systems having a lower crytical mixing temperature, the location of which is proportional to the concentration of terminal hydroxyl groups independently on the polyesters concentration. The change of theirs with the other functional groups gets sharply worse the compatibility of low molecular products with water. The polydispersity of polyoxypropylene polyole specimens sufficiently effects on the phase diagrams, the shape of which is defined, in the main, by the presence of high molecular fractions.
