

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

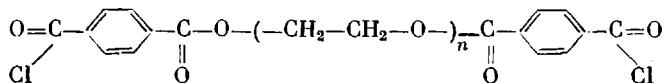
УДК 541.64:547.421

ОСУШКА ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТИгнатов В. Н., Бузланова М. М., Васиев В. А.,
Виноградова С. В., Чепик С. Д.

На примере полиэтиленгликолей разработан эффективный метод осушки гидрофильных полимеров с помощью молекулярных сит. Преимуществом метода является его простота и малая трудоемкость. Ведение процесса при 25–30° исключает деструкцию полимера в процессе осушки.

Интерес к ПЭГ стимулируется успешным применением его в самых различных областях: фармацевтике, парфюмерии, производстве каучука, лакокрасочной, полиграфической и текстильной промышленности [1]. Для столь широкого применения ПЭГ большое значение имеет его очистка от примесей. Особое внимание требует удаление следов влаги. Например, наличие влаги в ПЭГ, используемом для синтеза полиуретанов, может приводить к изменению структуры получаемых полимеров [2]. Из-за большой гигроскопичности ПЭГ и трудности удаления следов воды его использование в синтезе полиуретанов ограничено по сравнению с масштабами применения полипропиленгликолей. Разработка эффективного способа осушки ПЭГ позволит расширить объем производства полиуретанов. В последнее время ПЭГ используется в различного рода биохимических исследованиях, работах по созданию лекарственных полимерных соединений модификаций концевых гидроксильных групп [3].

Нами экспериментально показана необходимость осушки ПЭГ. Изучена возможность получения соединений



($n=1; 3; 6,4; 13; 22,3; 45; 68$) в условиях акцепторно-катализитической этерификации в бензоле действием десятикратного мольного избытка диchlорангидрида терефталевой кислоты как на неосушенные, так и на осушенные образцы ПЭГ узких фракций.

По данным ИК-спектроскопии и элементного анализа, количество хлорангидридных групп в полученных соединениях составляло 50–55% от теоретического. При использовании осущенных образцов ПЭГ содержание групп COCl соответствовало теоретическому значению. Это связано с тем, что относительно небольшое содержание воды в образцах соответствует огромному ее избытку относительно числа молей ПЭГ. Например, для ПЭГ с $M=6 \cdot 10^3$ 1 вес.% H_2O соответствует более, чем трехкратному мольному избытку относительно концевых групп OH ПЭГ.

Широко известный способ удаления влаги многократной отгонкой ее азеотропа с бензолом на роторном испарителе является очень трудоемким и малоэффективным. Последнее видно из следующих данных, где для образцов ПЭГ разной ММ показано изменение содержания φ воды в образцах после отгонки в роторном испарителе (в знаменателе) по сравнению с исходным содержанием воды (в числителе).

$M \cdot 10^{-3}$	0,3	0,6	1	2	3	6	15
φ, вес. %	0,255	1,491	0,535	0,248	0,374	0,177	0,101
	0,166	0,466	0,232	0,167	0,122	0,102	0,100

При способе осушки, изложенном в работе [4] ($p=1,3$ гПа, 100–120°, 6 ч), в образцах ПЭГ содержание воды составляло 0,004 вес.%. Однако следует отметить, что даже в вакууме за столь длительное время осушки при указанной температуре может происходить частичная деструкция полимера [5]. Поэтому и такой способ удаления влаги не является оптимальным.

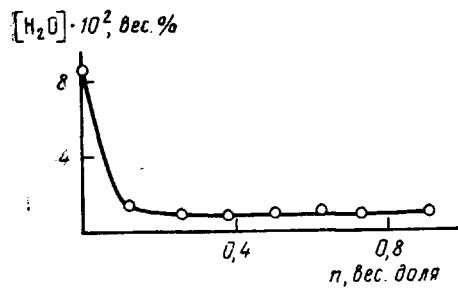


Рис. 1. Зависимость содержания воды в растворе ПЭГ от весового соотношения сита : ПЭГ. ДХ, 22°

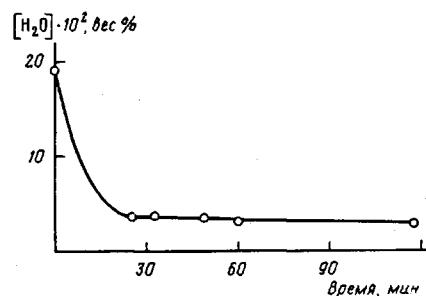


Рис. 2. Зависимость содержания воды в растворе ПЭГ от времени осушки. ДХ, 22°; весовое соотношение сита : ПЭГ = 0,25

В настоящее время все большее применение в промышленности для осушки природного газа, сорбции низкомолекулярных веществ (H_2O , NH_3 , CO_2 и т. д.) из газов и жидкостей, очистке различных растворителей от пероксидов, аминов, спиртов находят молекулярные сита [6, 7]. В настоящей работе использованы гранулированные молекулярные сита марки 3А и 4А (производства ПНР) для осушки ПЭГ с $M=300, 600, 1000, 2000, 3000$ в растворе органических растворителей (таблица). Молекулярные сита перед использованием выдерживают в вакууме ($p=1,3$ гПа) в течение 3–3,5 ч при 200° (3А) и 360° (4А), после чего их вес уменьшился на 15–17% от первоначального вследствие удаления сорбированной воды. Из растворителей, хорошо растворяющих ПЭГ, выбраны ДХ ($\epsilon=10,4$) и бензол ($\epsilon=2,3$). Растворители сушили, помимо обычных методов [8], добавлением молекулярных сит 3А и 4А соответственно для полярного и неполярного растворителей. Содержание воды в осущенных растворителях составляло $(2-4)\cdot 10^{-3}$ вес.%. Содержание воды в растворителях и растворах ПЭГ определяли методом кулонометрического титрования в среде отработанного реагента Фишера [9].

Методика осушки: образцы ПЭГ растворяют в ДХ или бензole (6 вес.% ПЭГ), засыпают заранее приготовленными молекулярными ситами 3А или 4А, выдерживают раствор в течение 0,5 ч, затем декантируют, при необходимости центрифугируют от мелких частиц сит, растворитель упаривают на роторном испарителе при $25-30^\circ$.

Как видно из результатов осушки раствора ПЭГ с $M=3\cdot 10^3$ в ДХ (40 вес.%) представленных на рис. 1, уже при весовом соотношении сита : ПЭГ = 0,25, поглощение воды практически не происходит. Это соотношение является оптимальным, а содержание непоглощенной воды является равновесным для данной системы.

Также была определена зависимость содержания равновесной воды в растворе ПЭГ с $M=1\cdot 10^3$ в ДХ (40 вес.%) от времени осушки (рис. 2). Оптимальное время осушки раствора молекулярными ситами составляет 0,5 ч.

Сравнительная оценка эффективности сит 3А и 4А показала, что с увеличением ММ образцов и, следовательно, с повышением вязкости растворов, подвергаемых осушке, эффективность действия молекулярных сит уменьшается (таблица). Этот факт подтверждают данные по осушке жидких образцов ПЭГ с $M=300$ и 600 без растворителя. Некоторое уменьшение эффективности сит с ростом длины цепи ПЭГ можно объяснить также увеличением сольватации воды этиленоксидными фрагментами. Однаковая эффективность сит 3А и 4А обусловлена изменением полярности раствора по сравнению с чистым ДХ, который лучше осушается ситами 3А. Как следует из результатов, представленных в таблице, природа растворителя практически не влияет на эффективность осушки ПЭГ. При использовании менее концентрированных растворов ПЭГ и ДХ (6 вес.%) содержание воды в осущенных образцах

Содержание воды в образцах ПЭГ, осущенных молекулярными ситами

Растворитель	Тип сит	[ПЭГ], вес. %	Содержание H_2O (вес. %) в образцах ПЭГ с $M\cdot 10^{-3}$				
			0,3	0,6	1,0	4,0	3,0
ДХ	4А	40,0	0,034	0,032	0,046	0,063	0,077
	3А	40,0	0,036	0,020	0,056	0,071	0,077
Бензол	4А	40,0	0,037	0,049	0,063	0,037	0,069
	3А	6,00	0,005	0,005	0,006	0,006	0,007
Без растворителя	4А	—	0,032	0,101	—	—	—
	—	—	2,590	2,350	0,539	0,116	—
Образцы после хранения на воздухе в течение 14 сут	—	—	—	—	—	—	—

ПЭГ составляло $(5-7) \cdot 10^{-3}$ вес.%, что свидетельствует о целесообразности осушки растворов ПЭГ концентрации 6–10 вес.%.

Как известно из литературы, ПЭГ очень гигроскопичен. Результаты, представленные в таблице, указывают на то, что с ростом ММ гигроскопичность ПЭГ ослабляется. Так при хранении на воздухе в течение 14 сут осущенных образцов ПЭГ содержание воды увеличилось в $\sim 10^3$ раз для ПЭГ с $M=300$, в то время как для ПЭГ с $M=2 \cdot 10^3$ эта величина возросла только в ~ 17 раз.

Отличием нового метода осушки гигроскопичных полимеров с применением молекулярных сит от известных ранее является его простота, малая трудоемкость при большой эффективности. Одним из его преимуществ является также то, что он не содержит стадию многочасового нагревания, что полностью исключает возможность деструкции полимера. В промышленных процессах, происходящих в растворах органических растворителей, исходные реагенты можно сузить непосредственно добавлением молекулярных сит в реакционную зону. Предложенный метод может быть рекомендован как эффективный способ удаления влаги из других полимеров и олигомеров, имеющих склонность к ее сольватации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. М., 1974. Т. 2. С. 427.
2. Саундерс Д., Фриш К. // Химия полиуретанов. М., 1968. 423 с.
3. Топчева И. Н. // Успехи химии. 1980. Т. 49. № 3. С. 493.
4. Graham N. B., Nwachukwu N. E., Walsh D. S. // Polymer. 1982. V. 23. № 9. P. 1345.
5. Татевосян Е. Л., Бабич В. А., Карапетян Н. Н., Тарнорутский М. М. // Высокомолек. соед. Б. 1974. Т. 16. № 4. С. 284.
6. Burfield D. R. // J. Organ. Chem. 1982. V. 47. № 20. P. 3821.
7. Burfield D. R., Guat-Hang Gan, Smithera R. H. // J. Appl. Chem. Biotechnol. 1978. V. 28. № 1. P. 23.
8. Вайсбергер А., Прокшайэр Э., Риддик Дж., Тунс Э. Органические растворители. М., 1958. С. 271.
9. Ничуговский Г. Ф. Определение влажности химических веществ. М., 1971. С. 90.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейнова
АН СССР

Поступила в редакцию
6.III.1987

DRYING OF POLYETHYLENE GLYCOLS WITH THE AID OF MOLECULAR SIEVES

Ignatov V. N., Buzlanova M. M., Vasnev V. A.,
Vinogradova S. V., Chepik S. D.

Summary

The effective method of drying of hydrophilic polymers with the aid of molecular sieves has been worked out for polyethylene glycols. The advantage of this method is its simplicity and small labour requirements. Drying of a polymer at 25-30° permits to avoid its degradation.