ГЛАВА 5

ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ

Пропиленгликоль известен в виде двух изомеров: 1,2-пропиленгликоль $CH_3CHOH – CH_2OH$ и 1,3-пропиленгликоль (триметиленгликоль) $CH_2OH – CH_2 – CH_2OH$. Некоторые физические показатели пропиленгликолей приведены в табл.1.

Таблица1 – Физические показатели пропиленгликолей

Показатели		Пропиленгликоли			
		1, 2-пропиленгликоль	дипропиленгликоль	трипропиленгликоль	1, 3-пропиленгликоль
Брутто-формула		$C_3H_8O_2$	$C_6H_{14}O_3$	$C_9H_{20}O_4$	$C_3H_8O_2$
Молекулярная масса		76,09	134,17	192,25	76,09
Относительная плотность d_{20}^{20}		1,034	1,024	1,016	1,055
Температура кипения, °С при 101,3кПа (760мм. рт. ст.)		188,2	231,8	267,2	214,2
Давление насыщенного пара при 20°С,	Па	10,7	<1,3	<1,3	-
	мм.рт.ст	0,08	<0,01	<0,01	-
Температура замерзания,°С		-60	< -50	-	-
Коэффициент преломления n_D^{20}		1,4326	1,4411	1,4420 (25°С)	1,4389
Вязкость при 20°С, МПа·с		56,0	106	55,1 (25°С)	-

Вследствие наличия ассиметричного атома углерода имеются два оптических изомера: один, вращающий плоскость поляризации света влево, (–)-форма и другой – вправо, (+)-форма. Приводятся следующие значения угла вращения плоскости для оптических изомеров: $[\alpha]_D^{24,4}$: –14,9°С; $[\alpha]_D^{24,4}$: –28°С ($CHCl_3$); $[\alpha]_D^{24,2}$: +30°С ($CHCl_3$).

Пропиленгликоль, получаемый в промышленности гидратацией окиси пропилена, представляет собой рацемическую смесь обоих оптических изомеров (рацемат). В дальнейшем этот (±)-1,2-пропиленгликоль будет именоваться просто пропиленгликолем.

Оптические изомеры пропиленгликоля могут быть получены из лево- и правовращающей окиси пропилена. Кроме того, левовращающий изомер получают при восстановлении левовращающего эфира молочной кислоты, а

правовращающий – при гидрировании над никелем левовращающего 3-иод-1,2-пропиленгликоля. Оптические изомеры пропиленгликоля можно также получить из рацемата при фракционировании циклических кеталей пропиленгликоля и 1-ментона и последующем кислотном гидролизе индивидуальных кеталей.

Предложен способ выделения (–)- и (+)-пропиленгликолей из раствора рацемата в органическом растворителе (*н*-пропаноле, *втор*-бутаноле, ацетоне и его смеси с этиловым эфиром или этилацетатом и др.) путем «затравки» кристаллическим пропиленгликолем раствора, охлаждённого до температуры ниже – 29 °С.

Физические свойства

Пропиленгликоль (1,2-пропиленгликоль, 1,2-диоксипропан) $HOCH_2CHOHCH_3$ имеет молекулярную массу 76,09 и при обычных условиях является бесцветной прозрачной, вязкой жидкостью и со сладковатым вкусом. Основные физические характеристики пропиленгликоля приведены ниже:

Плотность при 20 °С, г/см^3		1,0363
Относительная плотность d_{20}^{20}		1,0381
Температура, °С	кипения при 101,3кПа(760мм.рт.ст.)	187,4
	замерзания(застывания)	-60
Коэффициент преломления n_D^{20}		1,4326
Поверхностное натяжение при 25°С,мН\м (дин/см)		36,5
Удельная теплоёмкость при 20°С	Дж/(г·К)	2,483
	кал/(г·°С)	0,593
Теплоёмкость при 20°С	Вт/(м·К)	0,218
	кал/(см·с·°С)	0,00052
Вязкость при 20°С, МПа·с (сПз)		56,0
Диэлектрическая проницаемость при 20°С		32,0
Дипольный момент,D	(жидкого)	3,63
	при 25°С(в диоксане)	2,25
Константа Верде, мин/(Гс·см)	при 25°С и 546,1нм(5461Å)	0,01540
	при 25°С и 589,3нм(5893Å)	0,01291
Константа	диссоциации, pK_a, при 25°С	14,8
	автопротолиза,pKs, при 20°С	17,76
Скорость звука впропиленгликоле,м/с		1523

Критические параметры, являющиеся расчётными, так как пропиленгликоль подобно другим гликолям разлагается при температуре значительно ниже критической, приведены ниже:

Критическая температура, °С	351
Критическое давление, мПа (кгс/см^2)	6,1 (62,0)
Критическая плотность, г/см^3	0,321

ИК-спектр абсорбции пропиленгликоля при 26 °С (длина кюветы 0,0155 мм) показан на рис. 59.

Рис. 59. ИК-спектр абсорбции пропиленгликоля.

Значения стандартных (298,15 К) термодинамических величин пропиленгликоля по различным данным следующие:

Теплота	кДж/моль	ккал/моль
образования жидкости	-486,1±2,5	-116,1±0,6
образования газа	-421,6±3,3	-100,7±0,8
сгорания (жидкости)	1839,3±2,3	439,31±0,54
испарения	64,5±2,1	15,4±0,5

Значения этих величин при 20°С таковы:

Теплота	кДж/моль	ккал/моль
образования	-500,3	-119,5
сгорания при постоянном объёме	1825,0	435,9

Теплота испарения пропиленгликоля в зависимости от температуры иллюстрируется следующими цифрами:

Температура,°С		40	60	80	100	120	140	160	180	187
Теплота испарения	Дж/г	871	854	837	816	795	779	754	724	712
	кал/г	208	204	200	195	190	186	180	173	170

Зависимость теплоты испарения пропиленгликоля от температуры в интервале 60 – 350 °С показана на рис.1.

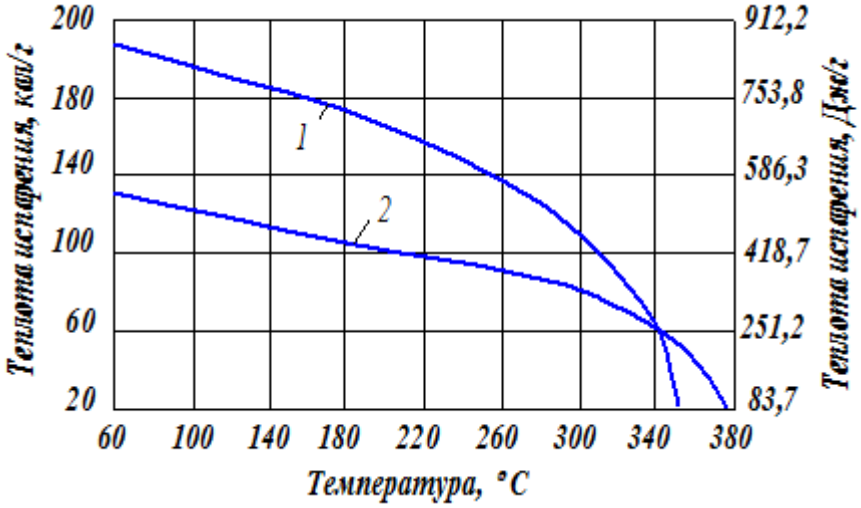

Рис. 1. Зависимость теплоты испарения пропиленгликоля (1) и дипропиленгликоля (2) от температуры.

Плотность пропиленгликоля и его водных растворов в интервале температур от – 15 до 25°С приведена в табл.2.

Таблица 2 – Плотность пропиленгликоля и его водных растворов (в г/см^3) при различных температурах

Температура, °С	Концентрация пропиленгликоля, %									
	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
25	1,0037	1,0115	1,0195	1,0271	1,0322	1,0375	1,0397	1,0395	1,0373	1,0326
20	1,0058	1,0146	1,0234	1,0319	1,0382	1,0423	1,0439	1,0435	1,0410	1,0363
15	1,0078	1,0165	1,0255	1,0344	1,0416	1,0464	1,0485	1,0481	1,0453	1,0399
10	1,0082	1,0178	1,0282	1,0376	1,0445	1,0490	-	-	-	1,0435
0	1,0092	1.0196	1.0327	1,0442	1,0520	1,0559	-	-	-	1,0508
-5	-	1.0203	1,0354	1,0469	1,0547	1,0593	-	-	-	1,0544
-10	-	1,0216	1,0374	1,0498	1,0582	1,0624	-	-	-	1,0589
-15	-	-	-	1,0517	1,0606	1,0650	-	-	-	1,0616
Плотность пропиленгликоля при -20, -25 и -30°С равна 1,0652, 1,0088 и 1,0727 г/см^3 соответственно										

В более широком диапазоне температур она показана на рис. 2.

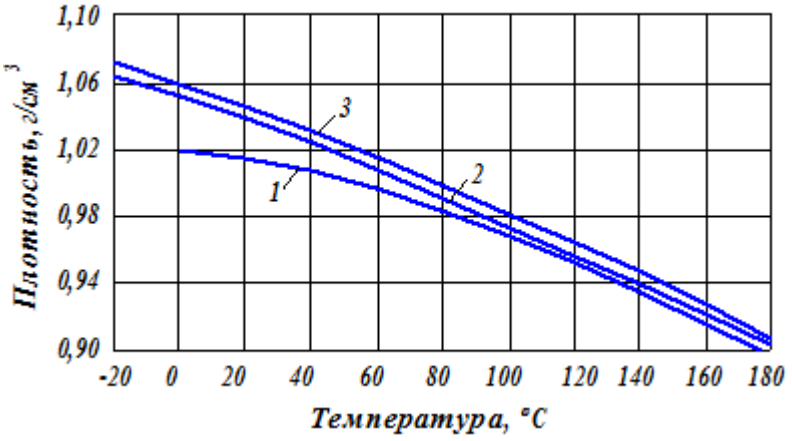

Рис. 2. Зависимость плотности пропиленгликоля и его водных растворов от температуры:

1 – 20% пропиленгликоля;

2 – 100% пропиленгликоля;

3 – 60 и 80% пропиленгликоля.

Изменение абсолютной и относительной плотности в зависимости от температуры приведено в табл.3. При указанных в таблице температурах с изменением *t* на 1°С плотность практически изменяется на постоянную величину, равную 0,00073.

Таблица 3 – Зависимость плотности пропиленгликоля от температуры

Температура, °С (t)	Плотность, г/см^3	Относительная плотность			
		d_4^t	d_{15}^t	d_{20}^t	d_{25}^t
0	1,0508	1,0509	1,0519	1,0528	1,0540
10	1,0435	1,0436	1,0445	1,0454	1,0466
20	1,0363	1,0363	1,0372	1,0381	1,-393
30	1,0290	1,0290	1,0299	1,0308	1,0320
40	1,0217	1,0217	1,0226	1,0235	1,0247

По относительной плотности водных растворов пропиленгликоля можно определить их концентрацию (табл.4).

Таблица 4 – Относительная плотность водных растворов пропиленгликоля

d_{20}^{20}	Концентрация гликоля,%	d_{20}^{20}	Концентрация гликоля,%	d_{20}^{20}	Концентрация гликоля,%	d_{20}^{20}	Концентрация гликоля,%

1,001	1,41	1,015	18,55	1,029	34,38	1,043	56,9
1,002	2,83	1,016	19,68	1,030	35,58	1,044	59,7
1,003	4,17	1,017	20,80	1,031	36,78	1,045	63,5
1,004	5,48	1,018	21,92	1,032	38,04	1,045	66,3
1,005	6,78	1,019	23,04	1,033	39,32	1,0459	72,95
1,006	8,05	1,020	24,16	1,034	40,65	1,045	79,9
1,007	9,28	1,021	25,28	1,035	42,01	1,045	82,8
1,008	10,48	1,022	26,40	1,036	43,43	1,044	86,6
1,009	11,65	1,023	27,52	1,037	44,95	1,043	89,5
1,010	12,83	1,024	28,63	1,038	46,58	1,042	92,0
1,011	14,00	1,025	29,74	1,039	48,37	1,041	94,3
1,012	15,14	1,026	30,90	1,040	50,3	1,040	96,4
1,013	16,28	1,027	32,05	1,041	52,3	1,039	98,4
1,014	17,41	1,028	33,21	1,042	54,4	1,038	100,0

Плотность водных растворов пропиленгликоля с повышением концентрации до 70% возрастает, а затем вновь уменьшается. Таким образом, ряду значений относительной плотности соответствуют два значения концентрации раствора. Максимальное значение плотности соответствует гидрату раствора $C_3H_6(OH)_2 \cdot 2H_2O$.

Уменьшение объёма (сжатие) водных растворов пропиленгликоля при 20°С составляет:

Гликоль, % (об.)	20	40	60	80
Сжатие, % (об.)	0,83	1,84	2,08	1,47

Плотность растворов пропиленгликоля и этиленгликоля является линейной функцией их состава. Относительная плотность смеси пропиленгликоля с дипропиленгликолем является также линейной функцией состава: снижение относительной плотности на 0,0005 соответствует увеличению содержания дипропиленгликоля на 0,39%. Для смесей пропиленгликоля с дипропиленгликолем относительная плотность приведена в табл.5.

Таблица 5 – Относительная плотность смесей пропиленгликоля и дипропиленгликоля

d_{20}^{20}	Концентрация дипропилен-гликоля, %	d_{20}^{20}	Концентрация дипропилен-гликоля, %	d_{20}^{20}	Концентрация дипропилен-гликоля, %
1,03805	0,31	1,03760	3,80	1,03715	7,29

1,03800	0,70	1,03755	4,19	1,03710	7,67
1,03795	1,09	1,03750	4,57	1,03705	8,06
1,03790	1,47	1,03745	4,96	1,03700	8,45
1,03785	1,86	1,03740	5,35	1,03695	8,84
1,03780	2,25	1,03735	5,74	1,03690	9,22
1,03775	2,64	1,03730	6,12	1,03685	9,61
1,03770	3,02	1,03725	6,51	1,03680	10,0
1,03765	3,41	1,03720	6,90		

Температура кипения пропиленгликоля с повышением давления меняется следующим образом:

Давление, мм.рт.ст.*	Температура, °С	Давление, мм.рт.ст.*	Температура, °С
1	45,5	60	119,2
5	70,8	100	132
10	83,2	200	149,9
20	96,4	400	168,1
40	111,2	760	188,2
* 1 мм.рт.ст. = 133,3 Па			

В интервале от 98 до 101 кПа (740 – 760 мм.рт.ст.) при изменении давления на 0,133 кПа (1 мм.рт.ст.) температура кипения пропиленгликоля повышается на 0,042°С.

Определение **температуры замерзания** пропиленгликоля и его водных растворов затруднено из-за их высокой вязкости при низких температурах и способности к переохлаждению. Указывается, что растворы, содержащие более 60% пропиленгликоля, имеют температуру замерзания ниже – 70 °С, а для чистого пропиленгликоля найдены значения от – 60 до –77°С. При охлаждении растворов с концентрацией до 60% в твёрдую фазу выпадает лёд. Температура замерзания (начала кристаллизации) водных растворов пропиленгликоля приведена ниже.

Пропиленгликоль, % (об.)		10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
Температура, °С	начала кристаллизации	-2,5	-7	-13	-23	-35	-50	-	-	-	-
	образования хлопьев	-3	-8	-13	-25	-42	-69	-66	-63	-61	-59

Давление насыщенного пара пропиленгликоля для различных температурных интервалов (табл. 6) может быть рассчитано по следующим уравнениям:

в интервале 80 – 130 °С $\lg p = 9{,}5157 - \frac{3039{,}0}{273{,}13+t}$

в интервале 130 – 187,4 °С $\lg p = 9{,}2317 - \frac{2925{,}2}{273{,}13+t}$

где t – температура, °С; p – давление, мм.рт.ст.

Таблица 6 – Зависимость давления насыщенного пара пропиленгликоля от температуры

Температура, °С	Давление, мм.рт.ст.	Температура, °С	Давление, мм.рт.ст.	Температура, °С	Давление, мм.рт.ст.	Температура, °С	Давление, мм.рт.ст.
0	0,01	80	7,40	125	76	170	420
10	0,03	85	9,95	130	93	175	505
20	0,08	90	13,4	135	114	180	590
30	0,20	95	17,8	140	140	185	695
40	0,46	100	23,1	145	170	187,4	760
50	0,99	105	30,3	150	205	190	825
60	2,03	110	39,3	155	245	195	960
70	3,98	115	49	160	299	200	1110
75	5,46	120	62	165	353		
* 1 мм.рт.ст. = 133,3 Па							

Для водных растворов пропиленгликоля зависимость давления насыщенных паров от температуры приведена в табл.7.

Таблица 7 – Давление насыщенных паров водных растворов пропиленгликоля (в мм.рт.ст.*)

Температура, °С	Концентрация пропиленгликоля, % (об.)					
	30	50	70	80	90	97
20	17	13,6	11,5	10,2	5,6	-
30	30,3	24,8	21	18,2	10,2	-
40	51,5	42,7	36,3	31,3	18,0	5,4
50	85	72	61	51	30,1	9,4
60	137	117	98	84	49	16,0

70	212	185	155	131	76	26,2
80	322	285	236	202	118	42,2
90	475	425	353	298	177	63,0
100	690	615	520	433	257	95,0
110	980	890	740	615	373	143
120	-	-	-	855	525	207
130	-	-	-	-	720	295
140	-	-	-	-	985	408
150	-	-	-	-	-	560
160	-	-	-	-	-	755
*1 мм.рт.ст. = 133,32 Па						

Коэффициент преломления пропиленгликоля в интервале от 20 до 30°С уменьшается на 0,0003 при повышении температуры на 1°С. Большая разница коэффициентов преломления пропиленгликоля (n_D^{20}=1,4326) и воды (n_D^{20}=1,3330) позволяет быстро и точно определять по коэффициенту преломления концентрацию пропиленгликоля в его смеси с водой (табл.8, а также рис.3).

Таблица 8 – Коэффициенты преломления водных растворов пропиленгликоля при 25°С

n_D^{25}	Концентрация гликоля, %	n_D^{25}	Концентрация гликоля, %	n_D^{25}	Концентрация гликоля, %	n_D^{25}	Концентрация гликоля, %
1,333	0,4	1,358	23,1	1,383	45,7	1,408	70,6
1,334	1,3	1,359	24,0	1,384	46,6	1,409	71,7
1,335	2,3	1,360	24,9	1,385	47,5	1,410	72,8
1,336	3,2	1,361	25,8	1,386	48,5	1,411	74,0
1,337	4,1	1,362	26,7	1,387	49,4	1,412	75,2
1,338	5,0	1,363	27,6	1,388	50,3	1,413	76,3
1,339	5,9	1,364	28,6	1,389	51,3	1,414	77,5
1,340	6,8	1,365	29,5	1,390	52,3	1,415	78,7
1,341	7,7	1,366	30,4	1,391	53,3	1,416	79,9
1,342	8,6	1,367	31,3	1,392	54,3	1,417	81,1
1,343	9,5	1,368	32,2	1,393	55,2	1,418	82,3
1,344	10,4	1,369	33,1	1,394	56,2	1,419	83,6
1,345	11,3	1,370	34,0	1,395	57,2	1,420	84,9
1,346	12,2	1,371	34,9	1,396	58,2	1,421	86,2
1,347	13,1	1,372	35,8	1,397	59,2	1,422	87,5
1,348	14,0	1,373	36,7	1,398	60,2	1,423	88,8

1,349	14,9	1,374	37,6	1,399	61,2	1,424	90,1
1,350	15,8	1,375	38,5	1,400	62,2	1,425	91,4
1,351	16,7	1,376	39,4	1,401	63,2	1,426	92,7
1,352	17,6	1,377	40,3	1,402	64,2	1,427	94,0
1,353	18,5	1,378	41,2	1,403	65,2	1,428	95,4
1,354	19,4	1,379	42,1	1,404	66,3	1,429	96,8
1,355	20,3	1,380	43,0	1,405	67,4	1,430	98,3
1,356	21,2	1,381	43,9	1,406	68,5	1,431	99,7
1,357	22,2	1,382	44,8	1,407	69,5	1,432	100,0

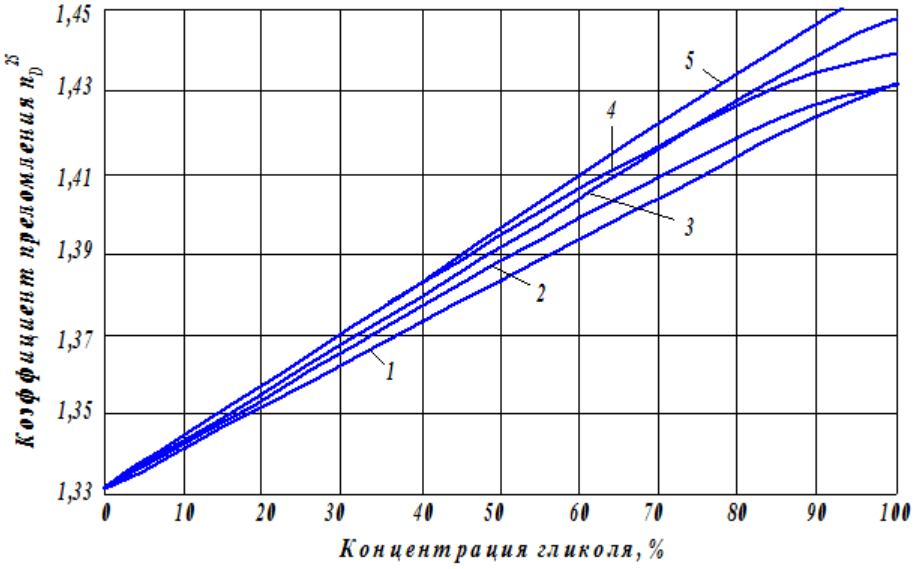

Рис.3. Зависимость коэффициента преломления водных растворов диэтиленгликоля и других гликолей от их концентрации: 1 – этиленгликоль, 2 – пропиленгликоль, 3 – диэтиленгликоль, 4 – дипропиленгликоль, 5 – триэтиленгликоль.

Коэффициент преломления смесей этилен- и пропиленгликоля является линейной функцией их состава.

Поверхностное натяжение пропиленгликоля и его водных растворов в зависимости от температуры и концентрации показано на рис. 4 и рис.5.

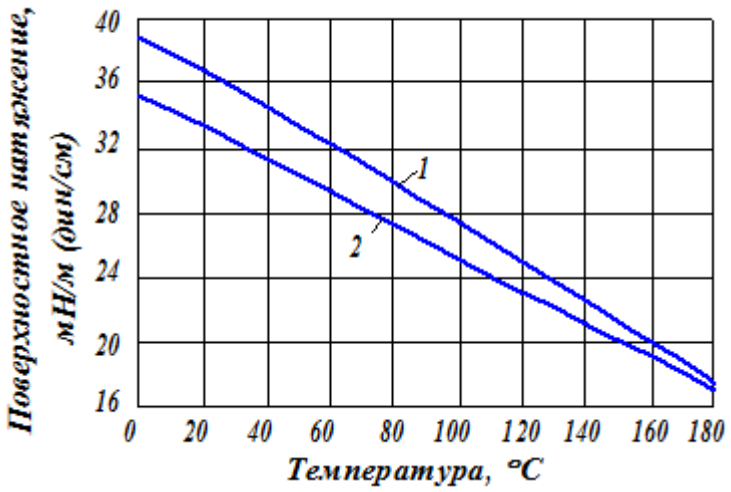

Рис. 4. Зависимость повверхностного натяжения пропиленгликоля (1) и дипропиленгликоля (2) от температуры.

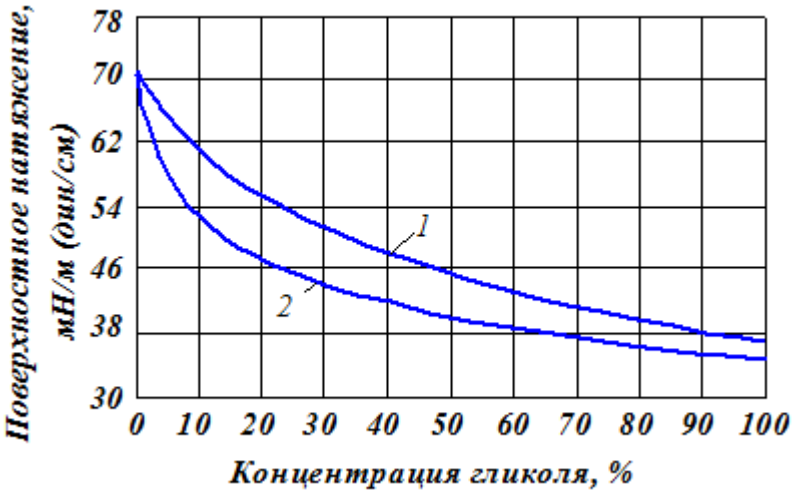

Рис.5. Зависимость поверхностного натяжения водных растворов пропиленгликоля (1) и дипропиленгликоля (2) от концентрации при 25°С.

Теплоёмкость пропиленгликоля при низких температурах характеризуется следующими цифрами *:

Температура, °С	Теплоёмкость, кал/(г·°С)	Температура, °С	Теплоёмкость, кал/(г·°С)
-70	0,47	-130	0,23
-80	0,46	-140	0,21
-90**	0,46	-150	0,20
-100**	0,46	-160	0,19
-110**	0,48	-170	0,18
-120**	0,29	-180	0,16
* 1 кал/(г·°С) = 4,19 Дж/(г·К) ** Область перехода из жидкого в стеклообразное состояние			

При более высоких температурах теплоёмкость составляет:

Температура, °С	130	140	150	160	170	180	187,4
Теплоёмкость, кал/(г·°С)*	0,747	0,761	0,775	0,788	0,803	0,817	0,827
*1 кал/(г·°С) = 4,19 Дж/(г·К)							

Зависимость теплоёмкости пропиленгликоля и его водных растворов от температуры приведена в таблице 9.

Таблица 9 – Зависимость теплоёмкости пропиленгликоля и его водных растворов от температуры

Температура, °С	Теплоёмкость при различной концентрации пропиленгликоля, кал/(г·°С)*									
	10%	20%	30%	40%	50%	60%	70%	80%	90%	100%
-60	-	-	-	-	-	0,760	0,695	0,615	0,545	0,482
-50	-	-	-	-	-	0,762	0,698	0,626	0,557	0,496
-40	-	-	-	-	-	0,766	0,705	0,636	0,570	0,509
-30	-	-	-	-	0,823	0,772	0,711	0,647	0,583	0,523
-20	-	-	-	0,887	0,828	0,778	0,718	0,657	0,597	0,537
-10	-	-	0,934	0,887	0,833	0,785	0,727	0,668	0,610	0,552
0	0,994	0,968	0,934	0,890	0,838	0,792	0,735	0,680	0,623	0,565
10	0,990	0,965	0,934	0,893	0,845	0,799	0,745	0,692	0,636	0,579
20	0,989	0,963	0,935	0,897	0,852	0,807	0,754	0,703	0,648	0,593
30	0,989	0,963	0,937	0,902	0,860	0,817	0,765	0,716	0,662	0,607
40	0,989	0,965	0,940	0,907	0,868	0,827	0,777	0,728	0,675	0,622
50	0,990	0,968	0,944	0,918	0,877	0,837	0,788	0,741	0,688	0,635
60	0,992	0,973	0,949	0,918	0,885	0,847	0,801	0,753	0,702	0,649
70	0,994	0,977	0,955	0,926	0,894	0,857	0,813	0,766	0,715	0,663
80	0,997	0,981	0,961	0,934	0,903	0,867	0,825	0,779	0,728	0,578
90	0,998	0,985	0,968	0,942	0,913	0,878	0,837	0,793	0,748	0,692
100	1,002	0,990	0,975	0,951	0,923	0,888	0,851	0,806	0,754	0,705
110	-	-	-	-	-	-	0,863	0,818	0,767	0,719
120	-	-	-	-	-	-	-	-	0,781	0,733
*1 кал/(г·°С) = 4,19 Дж/(г·К)										

Зависимость теплоёмкости паров пропиленгликоля от температуры показана на рис. 6.

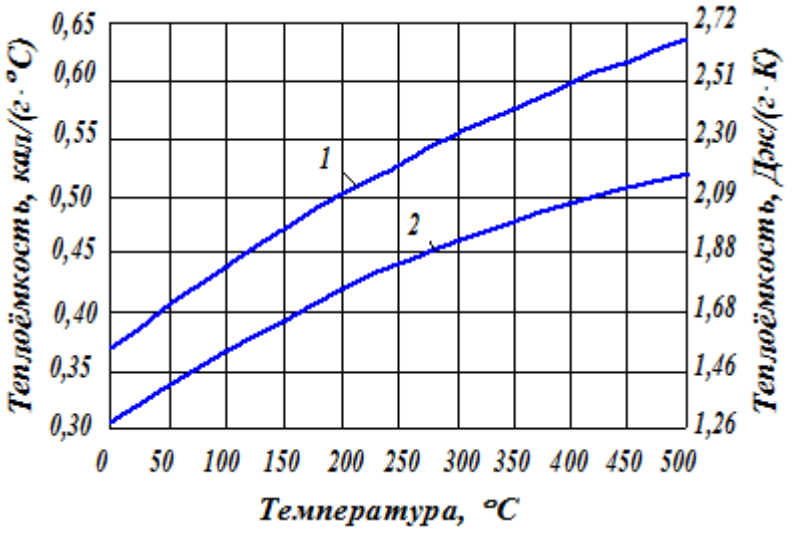

Рис.6. Зависимость теплоёмкости паров пропиленгликоля (1) и дипропиленгликоля (2) от температуры

Теплопроводность пропиленгликоля λ [Вт/(м·К)] в интервале температур 18 – 98 °С и при давлении 0,7 МПа (7,5 кгс/см^2) может быть рассчитана по уравнению:

$$\lambda = 0{,}2028 - 0{,}084 \cdot 10^{-3} t$$

Изменение теплопроводности пропиленгликоля, его паров и водных растворов в более широком диапазоне температур показано в табл.10, а также на рис.7 и рис.8.

Таблица 10 – Зависимость теплопроводности пропиленгликоля и его водных растворов от температуры

Температура, °С	Теплопроводность при различной концентрации пропиленгликоля, кал/(см·с·°С)*				
	20%	40%	60%	80%	100%
0	0,00117	0,00100	0,00083	0,00068	0,00054
20	0,00121	0,00100	0,00082	0,00066	0,00052
40	0,00125	0,00101	0,00080	0,00064	0,00050
60	0,00129	0,00102	0,00079	0,00062	0,00048
80	0,00133	0,00102	0,00078	0,00060	0,00045
100	0.00137	0,00103	0,00077	0,00058	0,00043
120	0.00141	0,00104	0,00075	0,00056	0,00041
* 1 кал/(см·с·°С) = 4,19·10^2 Вт/(м·К)					

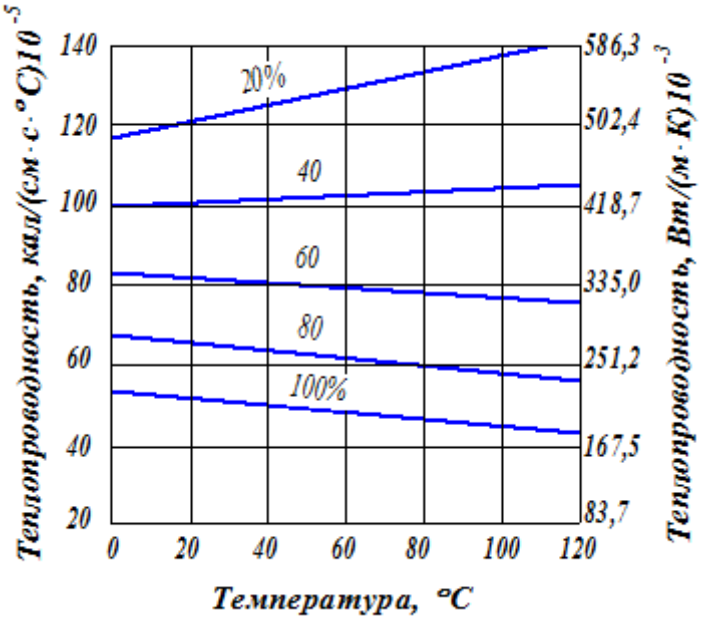

Рис.7. Зависимость теплопроводности пропиленгликоля и его водных растворов от температуры.

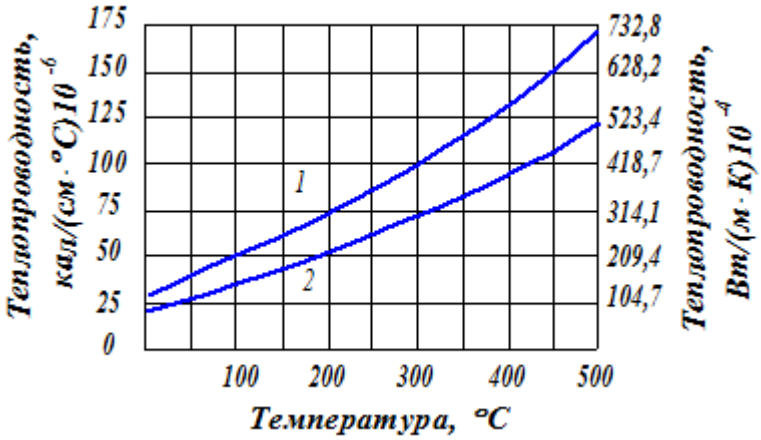

Рис.8. Зависимость теплопроводности паров пропиленгликоля (1) и дипропиленгликоля (2) от температуры

Зависимость вязкости пропиленгликоля и его водных растворов от температуры приведена в табл.11, а вязкости паров пропиленгликоля – на рис.9.

Таблица 11 – Зависимость вязкости пропиленгликоля и его водных растворов от температуры

Температура,	Вязкость при различной концентрации пропиленгликоля, мПа·с

°C	20%	40%	60%	80%	100%
-40	-	-	1100	4100	22900
-30	-	-	340	1100	6600
-20	-	46	140	400	1750
-10	-	20	59	160	585
0	4,2	12,5	19	72	243
10	2,9	7,2	16	34	111
20	2,1	4,4	9,3	20	56
30	1,6	2,9	5,6	12,5	30,3
40	1,2	2,2	3,9	7,4	18,0
50	0,98	1,7	2,9	5,3	11,3
60	0,79	1,3	2,2	3,9	7,7
70	0,68	1,2	1,7	2,9	5,5
80	0,58	0,88	1,3	2,0	4,2
90	0,49	0,73	1,1	1,8	3,3
100	0,43	0,58	0,83	1,4	2,7

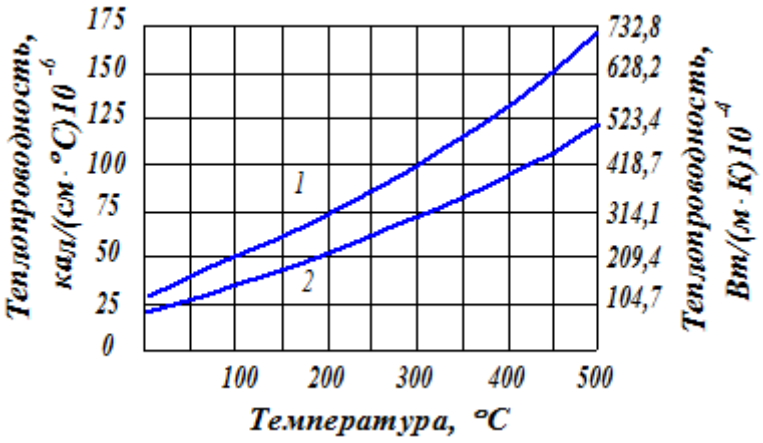

Рис.9. Зависимость вязкости паров пропиленгликоля (1) и дипропиленгликоля (2) от температуры.

Вязкость смесей пропиленгликоля с этиленгликолем, взятых в соотношении 1:1, при температурах от – 50 до +20 °C приведена на рис.10, а смесей пропиленгликоля с этиловым и пропиловым спиртами, содержащих 40 и 60% воды, - на рис.11 и рис.12.

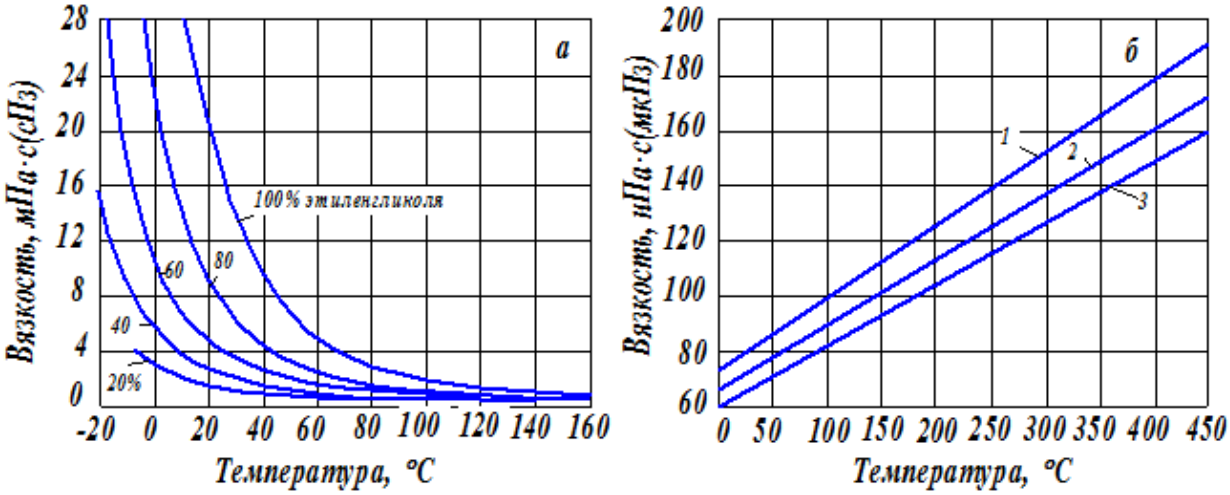

Рис. 10. Зависимость вязкости водных растворов этиленгликоля (а) и паров этиленгликоля (б) от температуры:

1 – этиленгликоль; 2 – диэтиленгликоль; 3 – триэтиленгликоль

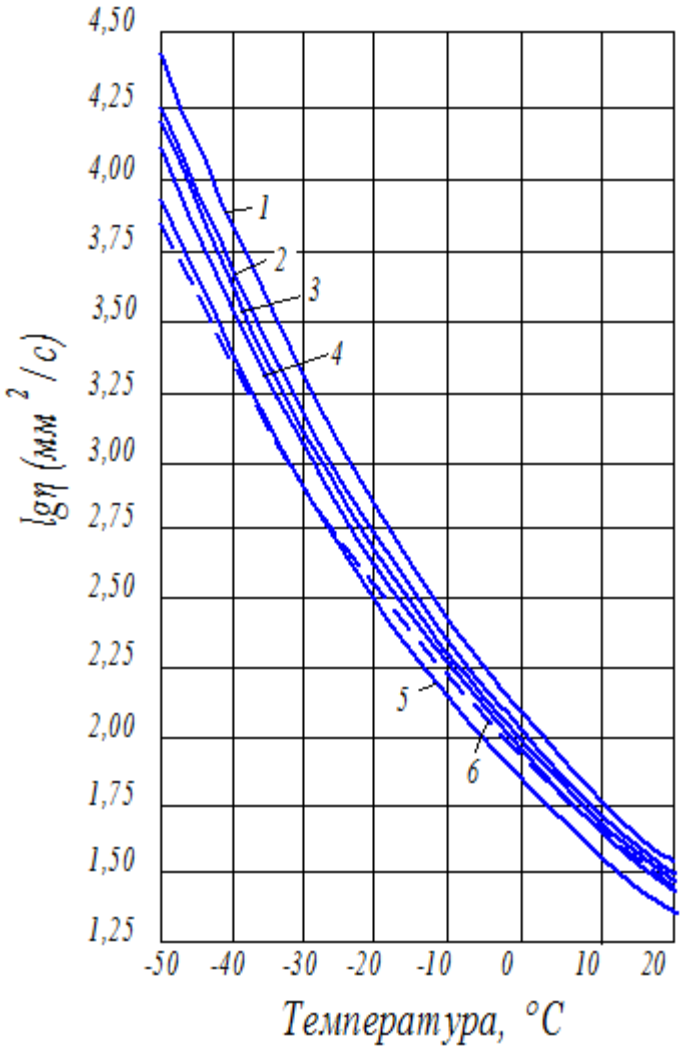

Рис. 11. Зависимость кинематической вязкости (lg η, мм^2/с) смесей этиленгликоля с другими гликолями от температуры:
1 – с дипропиленгликолем; 2 – с пропиленгликолем; 3 – с тетраэтиленгликолем; 4 – с триэтиленгликолем; 5 – с диэтиленгликолем; 6 – с триметиленгликолем

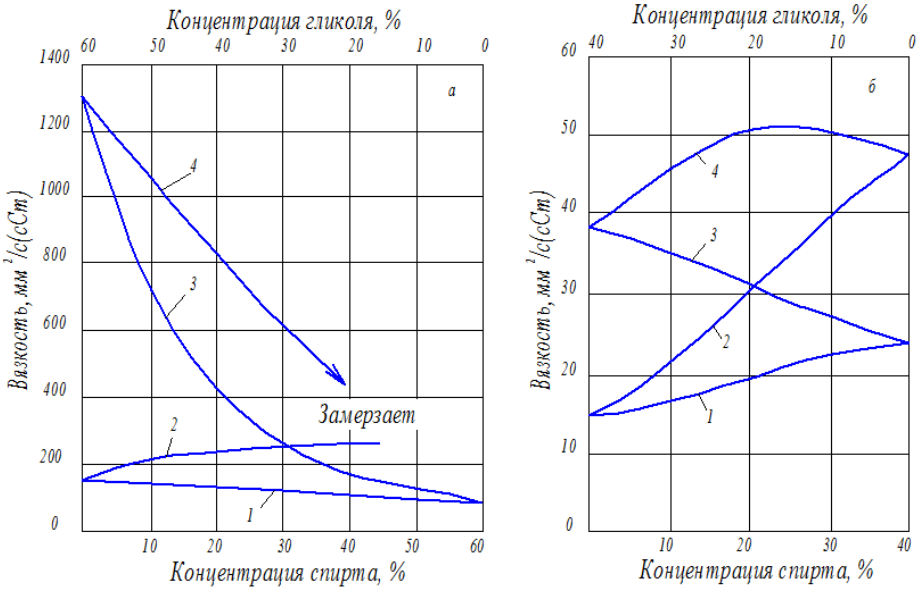

Рис. 12. Зависимость вязкости водных растворов гликоль – спирт, содержащих 40% H_2O (а) и 60% H_2O (б), от концентрации компонентов:

1 – этиленгликоль – этиловый спирт (95% - ный);
2 – этиленгликоль – изопропиловый спирт (безводный);
3 – пропиленгликоль – этиловый спирт (95% - ный);
4 – пропиленгликоль - изопропиловый спирт (безводный)

Диэлектрическая проницаемость пропиленгликоля в интервале температур от – 40 до – 90°С и частот от 1 до 100 кГц показана на рис.13.

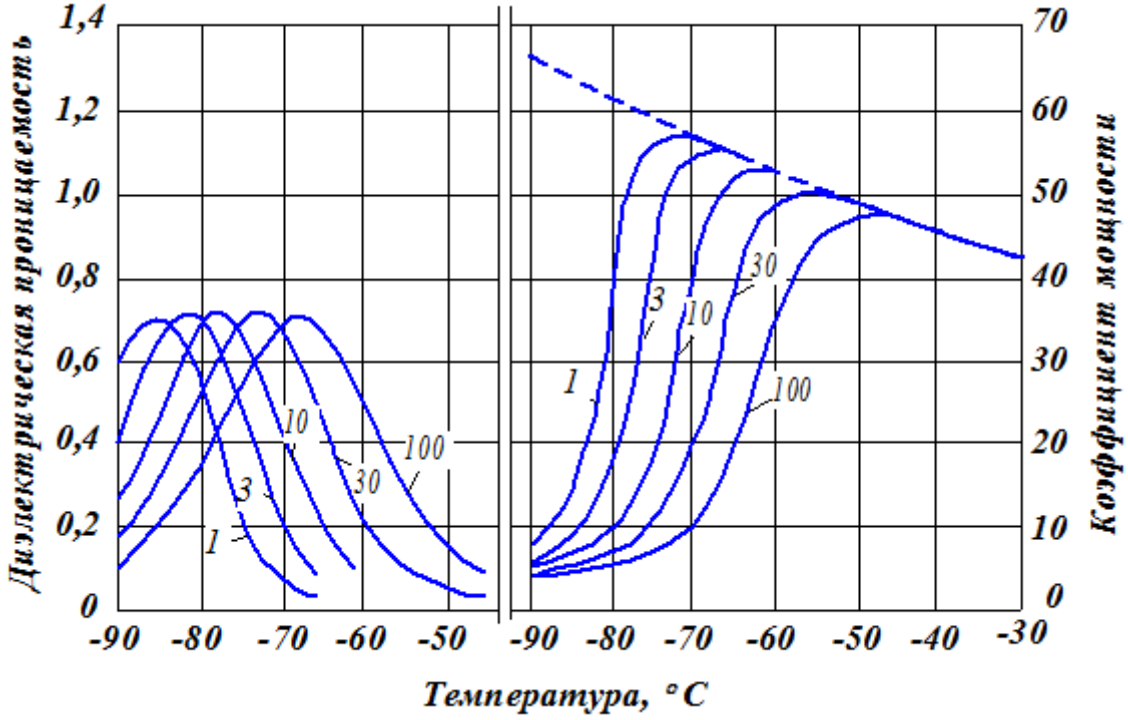

Рис.13. Диэлектрическая проницаемость пропиленгликоля (цифры на линиях – килогерцы).

Изучена также диэлектрическая проницаемость растворов пропиленгликоля в воде и диоксане. Для растворов пропиленгликоля с концентрацией 0,1 мол/л в воде, диметилформамиде и пиридине **электропроводность** при 20°С равна 73,33 и $6{,}8 \cdot 10^{-8}$ $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$ соответственно.

Дипольный момент смесей пропиленгликоля с водой составляет при концентрации пропиленгликоля от 0 до 50% – 4,04, от 50 до 85% – 3,85 и от 85 до 100% – 3,81 *D*.

Сжимаемость пропиленгликоля в зависимости от температуры и давления характеризуется цифрами, приведёнными в табл.12.

Таблица 12 – Сжимаемость пропиленгликоля

Давление		Относительный объём		
МПа	кгс/см^2	при 0°С	при 50°С	при 95°С
0	0	1,0000	-	-
49,0	500	0,9819	0,0129	-
98,1	1000	0,9664	0,9947	1,0201
196,1	2000	0,9432	0,9659	0,9877
392,3	4000	0,9070	0,9266	0,9430
588,4	6000	0,8809	0,8989	0,9110
784,5	8000	0,8569	0,8750	0,8867

980,7	10000	0,8380	0,8563	0,8672
1176,8	12000	0,8219	0,8400	0,8514

Гигроскопичность пропиленгликоля почти такая же, как глицерина, но меньшая, чем этиленгликоля. Состав водных растворов пропиленгликоля, находящихся в равновесии с влагой воздуха при определённой его относительной влажности и температуре приведен в табл.13.

Таблица 13 – Равновесная концентрация пропиленгликоля с влагой воздуха

Температура воздуха, °С	Равновесная концентрация при относительной влажности, %					
	10%	20%	30%	40%	50%	60%
-5	96,8	91,4	90,0	84,6	77	73
5	97,0	92,3	90,2	85,2	78	74
15	97,1	92,9	90,4	85,8	80	74
25	97,1	93,5	90,5	86,3	81	75
35	97,2	93,9	90,6	86,6	82	75
50	97,2	94,3	90,7	86,7	83	76

При относительной влажности воздуха выше 70% концентрация пропиленгликоля не зависит от температуры контакта и составляет:

Относительная влажность,%	70	80	90
Концентрация пропиленгликоля,%	68	55	40

Точка росы воздуха в зависимости от концентрации пропиленгликоля и температуры приведена на рис.14.

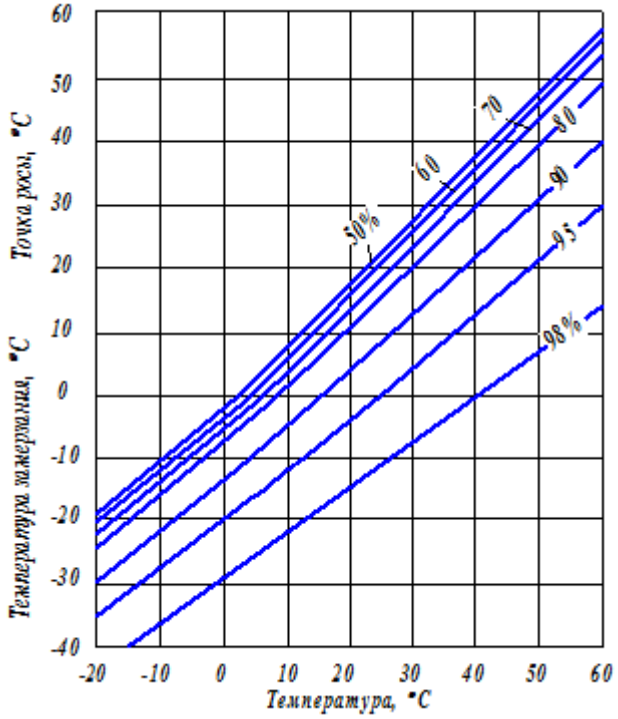

Рис.14. Зависимость точки росы газа от температуры контакта при осушке с водными растворами пропиленгликоля.

Растворимость. Пропиленгликоль полностью смешивается с водой и при смешении выделяется теплота, количество которой зависит от соотношения взятых компонентов и температуры. Теплота смешения пропиленгликоля с водой при 25°С равна:

Концентрация пропиленгликоля, % (мол.)		10	20	30	40	50	60
Теплота смешения на 1 г/моль раствора	Дж	-624	-821	-804	-725	-632	-532
	кал	-149	-196	-192	-173	-151	-127

Пропиленгликоль является хорошим растворителем для различного класса соединений. С ним полностью смешивается большинство низкомолекулярных органических соединений, содержащих кислород и азот:

одноатомные спирты (метиловый, этиловый, изопропиловый, *н*-бутиловый, *н*-амиловый, фенилэтиловый);

этилен- и пропиленгликоли и их эфиры;

кислоты (уксусная, диэтилуксусная, 4-метил-*н*-валериановая и олеиновая);

альдегиды (анисовый, бензойный, горчичный и салициловый, фурфурол, цитраль) и кетоны (ацетон, α-ионон, метилизопропил- и метилизобутилкетоны);

сложные эфиры (этил-, этилхлор-, *н*-бутил-, амил- и изоамилацетаты, три-*н*-бутилфосфат, *н*-бутиллактон);

амины и другие азотсодержащие соединения (α-метилбензилэтанол- и диэтаноламины, диизопропил-, ди-*н*-бутил, ди-*н*-амл, α-метилбензил-, α-метилбензилдиметил-, 2-фенилэтиламины, диэтилентриамин, триэтилентетрамин, пиридин, 2-метил-5-этилпиридин, диэтилформамид, *о*-фенетидин, *н*-амилцианид).

Пропиленгликоль также смешивается с диэтиловым эфиром, этиленхлоргидрином, хлороформом, кассиевым и гвоздичным маслами, скипидаром, метилантранилатом.

Применение пропиленгликоля

Пропиленгликоль применяется в тех же областях, где и этиленгликоль, так как их свойства близки. Он используется в качестве растворителя, пластификатора, как компонент для изготовления низкозамерзающих, антиобледенительных, гидравлических и гидротормозных жидкостей. Как исходное сырьё для получения новых материалов, применяемых в промышленности пластических масс, лаков и красок, пестицидов и т.д.

Основное количество пропиленгликоля расходуется на производство полиэфирных смол. В отличие от других гликолей пропиленгликоль практически не токсичен, поэтому он употребляется в пищевой, фармацевтической, парфюмерной и других отраслях промышленности, в которых этиленгликоль применять нельзя. Водные растворы пропиленгликоля используются как хладоноситель в холодильных установках и как теплоноситель на предприятиях, связанных с производством и хранением пищевых продуктов. В пищевой промышленности пропиленгликоль применяется для приготовления приправ, экстракции специй из природных продуктов (ванильных бобов, кофе, какао), как растворитель душистых веществ, эфирных масел. В некоторых случаях растворы этих веществ в пропиленгликоле могут разбавляться водой без нарушения их однородности.

Благодаря сладковатому вкусу пропиленгликоль может использоваться вместо глицерина и сахара. Гигроскопичность пропиленгликоля позволяет

пищевым продуктам и табаку сохранять необходимую влажность при длительном хранении. Применению пропиленгликоля в пищевой промышленности также способствуют его консервирующие, стерилизующие и бактерицидные свойства.

Аэрозоли водных растворов пропиленгликоля обладают бактерицидными свойствами, поэтому пропиленгликоль применяется для очистки воздуха, особенно на предприятиях пищевой промышленности.

Пропиленгликоль применяется как пластификатор смол, пластических масс и плёнок, изделия из которых имеют контакт с пищевыми продуктами, для смазки и консервации упаковочных машин в пищевой, фармацевтической и косметической промышленности. Как хороший растворитель природных и синтетических материалов, он нашёл широкое применение в фармацевтической промышленности для приготовления различных тинктур, растворов для инъекций, мазей и притираний. Для указанных целей немаловажное значение имеют также бактерицидные и фунгицидные свойства пропиленгликоля. В косметике пропиленгликоль используется для приготовления эликсиров, лосьонов, шампуней, эмульсий, паст, кремов, помад и других препаратов.

Пропиленгликоль является исходным материалом для получения ряда соединений. При дегидрировании пропиленгликоля в паровой фазе над медьцинкхромовым катализатором образуется ацетол (оксиацетон) с выходом 76%. При окислительном дегидрировании пропиленгликоля в присутствии паров воды над катализатором (серебро на γ-окиси алюминия, промотированное окисью бериллия) образуется метилглиоксаль. При окислении пропиленгликоля над платиновой чернью образуется молочная кислота.

Из пропиленгликоля и аммиака под давлением водорода 17,2 МПа (175 кгс/см^2) и температуре около 300°С в присутствии никеля или кобальта получается диметилпиперазин с выходом 52%. При взаимодействии пропиленгликоля с трифенилфосфитом образуются фосфорсодержащие соединения, которые употребляются в качестве стабилизаторов полимеров и являются исходным сырьём для получения негорючих полиуретанов.

Большое промышленное значение имеют линейные полиэфиры, полученные из пропиленгликоля и дикарбоновых кислот, содержащих несколько метиленовых групп или ароматическую группу в цепи. В зависимости от того, берётся ли в избытке гликоль или кислота, полученный полиэфир имеет по концам гидроксильные и карбоксильные группы.

Особое значение имеют полиэфиры ненасыщенных кислот или смесей насыщенных и ненасыщенных кислот, которые затем сшиваются различными винильными соединениями. Ненасыщенные полиэфиры широко применяются для различных покрытий и получения армированных пластических масс, в частности стеклопластиков. Например, при взаимодействии пропиленгликоля с изофталевой или малеиновой кислотой получаются ненасыщенные полиэфиры, которые после отверждения сшивающими агентами, состоящими из смеси стирола или α-метилстирола с акрилонитрилом или метакрилонитрилом, образуют термореактивные полиэфирные смолы с высокой теплоёмкостью и адгезией к металлу и стеклу.

Полиэфирные смолы с хорошими механическими свойствами при повышенной температуре и на холоде, а также высокой химической стойкостью получаются при взаимодействии пропиленгликоля с полигалогенидными полифенилами и образовавшегося соединения с органическими кислотами. Линейные 4-карбоксиполиэфирные смолы образуются при гидролизе полиэфиров, являющихся продуктами реакции пропиленгликоля с безводной солью 4-винилгемимеллитовой кислоты и эпоксидными соединениями.

Пропиленгликоль служит одним из исходных веществ для получения лекарственных препаратов. Так, эфир пропиленгликоля и сульфаметилфенилкарбаминовой кислоты обладает бактерицидной активностью. Сложные эфиры пропиленгликоля и салициловой кислоты или её производных обладают противолихорадочным, противовоспалительным и анальгетическим действием.

Пропиленгликоль входит в противовоспалительные и бактерицидные составы для лечения заболеваний носовой полости, свищей, сенной лихорадки и др., а также в составы для заживления ран после глубоких ожогов или действия химических продуктов. Бактерицидным и спермицидным действием обладают стероидные *трет*-эфиры пропиленгликоля. Пропиленгликоль входит в состав препаратов успокоительного действия, применяемых в ветеринарии. Поверхностно-активные вещества, которые являются продуктами конденсации пропиленгликоля с окисью этилена, предлагаются для рассасывания отёков.

Пропиленгликоль предложено применять в количествах 0,1 – 10% для стабилизации акарицидных дустов: нестабилизированные 17%-ные дусты разлагались за 25 дней на 67 – 88%, а с добавлением 2 – 5% гликоля только на 0,5 – 6,4%. Он входит в состав битумных противокорневых препаратов,

содержащих гербициды и служащих для дорожных покрытий, изоляции труб и уплотнения трубных соединений.

При реакции пропиленгликоля с ароматическими трихлорметильными соединениями получаются продукты, которые могут быть использованы в качестве промежуточных веществ, растворителей, а также как ядохимикаты.

Стабилизаторы синтетических смол, ускорители полимеризации и вулканизации, антиоксиданты получаются при взаимодействии пропиленгликоля с оловоорганическими дигалогенидами.

Пропиленгликоль используется и как реакционная среда в различных синтезах. Например, Ni-феноляты диоксиалкилдифенилсульфонов, используемые как стабилизаторы полиолефенов, получаются из исходных материалов в среде пропиленгликоля. Пропиленгликоль рекомендован в качестве азеотропообразователя для разделения азеотропной смеси *н*-бутанол – *н*-бутилацетат, а также для азеотропного разделения нормальных алифатических спиртов C_8 – C_{18} и углеводородов C_{12} – C_{14}.