ГЛАВА 1. ГЛИКОЛИ

Физические свойства гликолей

Низшие гликоли – это прозрачные, бесцветные, довольно вязкие гигроскопические жидкости, не имеющие запаха и обладающие сладким вкусом. Температуры кипения и плавления, вязкость и плотность гликолей значительно выше, а давление паров значительно ниже, чем одноатомных спиртов с тем же числом атомов углерода. В табл.1 приводятся некоторые физические свойства низших гликолей. Зависимость давления паров ряда гликолей от температуры приведена на рис.1, а их относительная гигроскопичность на рис.2.

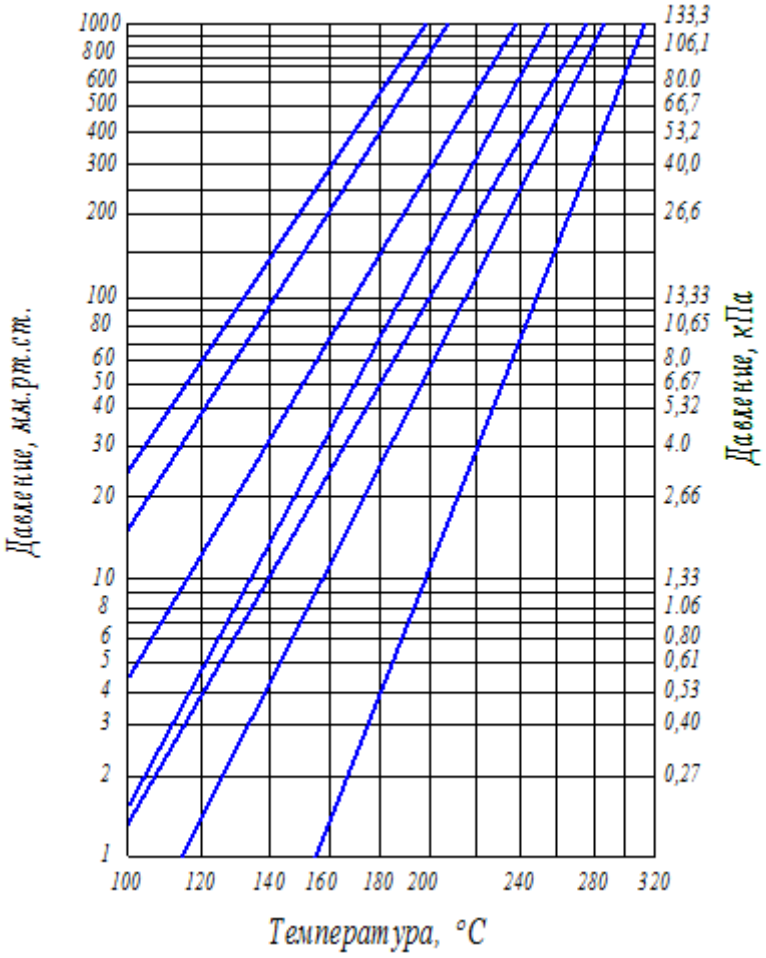


Рис.1. Зависимость паров гликолей от температуры
1 - пропиленгликоль; 2 – этиленгликоль; 3 – дипропиленгликоль;
4 – диэтиленгликоль; 5 – трипропиленгликоль; 6 – триэтиленгликоль;
7 – тетраэтиленгликоль.

Техническая литература.
Гликоли и другие производные окисей этилена и пропилена. Москва. 1976
О.Н. Дымент, К.С. Казанский, А.М. Мирошников

Показатели		Этиленгликоли				Пропиленгликоли				Бутиленгликоли							
		этиленгликоль	Диэтиленгликоль	триэтиленгликоль	Тетраэтиленгликоль	1, 2-пропиленгликоль	дипропиленгликоль	трипропиленгликоль	1, 3-пропиленгликоль	1,2-рацемат	1,3-рацемат	1,4-рацемат	2.3-(85% мезоформа, 15% рацемат)	2,3-левовращающий	2,3-правовращающий	2,3- мезоформа	2,3- рацемат
Брутто-формула		$C_2H_6O_2$	$C_4H_{10}O_3$	$C_6H_{14}O_4$	$C_8H_{18}O_5$	$C_3H_8O_2$	$C_6H_{14}O_3$	$C_9H_{20}O_4$	$C_3H_8O_2$	$C_4H_{10}O_2$							
Молекулярная масса		62,07	106,12	150,18	194,20	76,09	134,17	192,25	76,09	90,12							
Относительная плотность d_{20}^{20}		1,116	1,118	1,126	1,125	1,034	1,024	1,016	1,055	1,006	1,006	1,020	1,009	0,991	0,987 (25°C)	1,004	1,003
Температура кипения, °C при 101,3кПа (760мм. рт .ст.)		197,3	244,8	278,3	307,8	188,2	231,8	267,2	214,2	192	207,5	230	182	178	-	182	177
Давление насыщенного пара при 20°C,	Па	8,0	<1,3	<1,3	<1,3	10,7	<1,3	<1,3	-	-	8,0	-	22,6	-	-	-	-
	мм.рт.ст.	0,06	<0,01	<0,01	<0,01	0,08	<0,01	<0,01	-	-	0,06	-	0,17	-	-	-	-
Температура замерзания,°C		-13	-8	-7,2	-5,6	-60	< -50	-	-	-	< -50; -77	20,9; 16	19	18	-	34,4	7,6
Коэффициент преломления n_D^{20}		1.4316	1,4472	1,4559	1,4598	1,4326	1,4411	1,4420 (25°C)	1,4389	1,4391 (18°C)	1,4401	1,4460	1,4377	1,4318 (26°C)	1,4306 (25°C)	1,4325 (35°C)	1,4363 (25°C)
Вязкость при 20°C, МПа·с		20,9	35,7	47.8	39,9 (25°C)	56,0	106	55,1 (25°C)	-	-	89 (35°C)	71,5 (25°C)	121 (25°C)	41,1 (25°C)	-	65.6 (35°C)	-

Таблица 1– Физические свойства гликолей

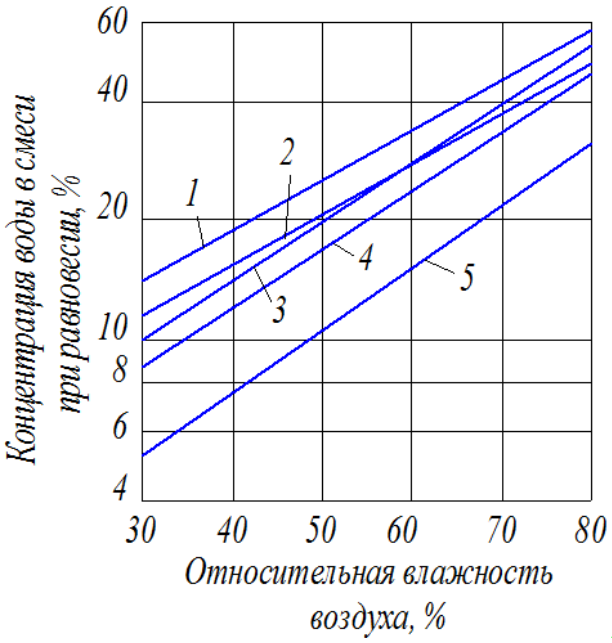


Рис.2. Относительная гигроскопичность гликолей при 20 – 25 °С:
1 – этиленгликоль; 2 – диэтиленгликоль; 3 – пропиленгликоль;
4 – триэтиленгликоль; 5 – дипропиленгликоль

Из изомерных гликолей двупервичные имеют более высокую температуру кипения, чем первично – вторичные: самая низкая температура кипения у дитретичного изомера. Двупервичные гликоли обладают также наиболее высокой плотностью и коэффициентом преломления. Гликоли с нормальной цепью кипят при более высокой температуре, чем с разветвленной цепью атомов углерода.

У низших полиэтиленгликолей по мере увеличения числа оксиэтиленовых групп значительно повышается температура кипения, вязкость и температура замерзания. В меньшей степени повышается плотность и коэффициент преломления, причём по мере увеличения числа оксиэтиленовых групп разница в этих показателях уменьшается.

Низшие гликоли полностью смешиваются с водой, а также с органическими соединениями, растворимыми в воде: алифатическими спиртами, альдегидами, кетонами, кислотами, аминами, с некоторыми ароматическими гидроксилсодержащими соединениями, например, фенолом, резорцином, многоатомными спиртами (глицерином). При числе атомов углерода в молекуле гликоля выше 7 растворимость его в воде ухудшается.

Предельные углеводороды практически нерастворимы в гликолях; растворимость ароматических углеводородов в гликолях увеличивается по мере

возрастания молекулярной массы гликоля. Например, в этиленгликоле растворяется 5,7% бензола, в диэтиленгликоле – 31,3%, а в три- и тетраэтиленгликоль полностью с ним смешиваются. В пропиленгликоле растворяется 19,2% бензола, т.е. в 3 раза больше, чем в этиленгликоле, а дипропиленгликоль уже полностью смешивается с бензолом.

Одним из важных свойств гликолей является то, что в некоторых из них, например, пропиленгликоле, могут растворяться вещества как гидрофильного, так и гидрофобного характера, сто позволяет гомогенизировать несмешивающиеся компоненты.

Гликоли являются хорошими растворителями для многих смол, масел, красителей, лекарственных препаратов и пищевых веществ (в двух последних случаях применяется пропиленгликоль, практически не обладающий токсическими свойствами). Полигликоли (ди-, три- и тетраалкиленгликоли) являются более эффективными растворителями, чем моногликоли.

Исключительно важным свойством гликолей является их способность понижать температуру замерзания водных растворов, в которых они ассоциируют с водой, образуя гидраты. Температура замерзания этих гидратов ниже той, которая теоретически рассчитана для смеси гликоля с водой при концентрации, соответствующей составу гидрата. Чем ниже дипольный момент гликоля, тем больше его способность к переохлаждению. На рис.3 приводится зависимость температуры замерзания водных растворов гликолей от их концентрации.

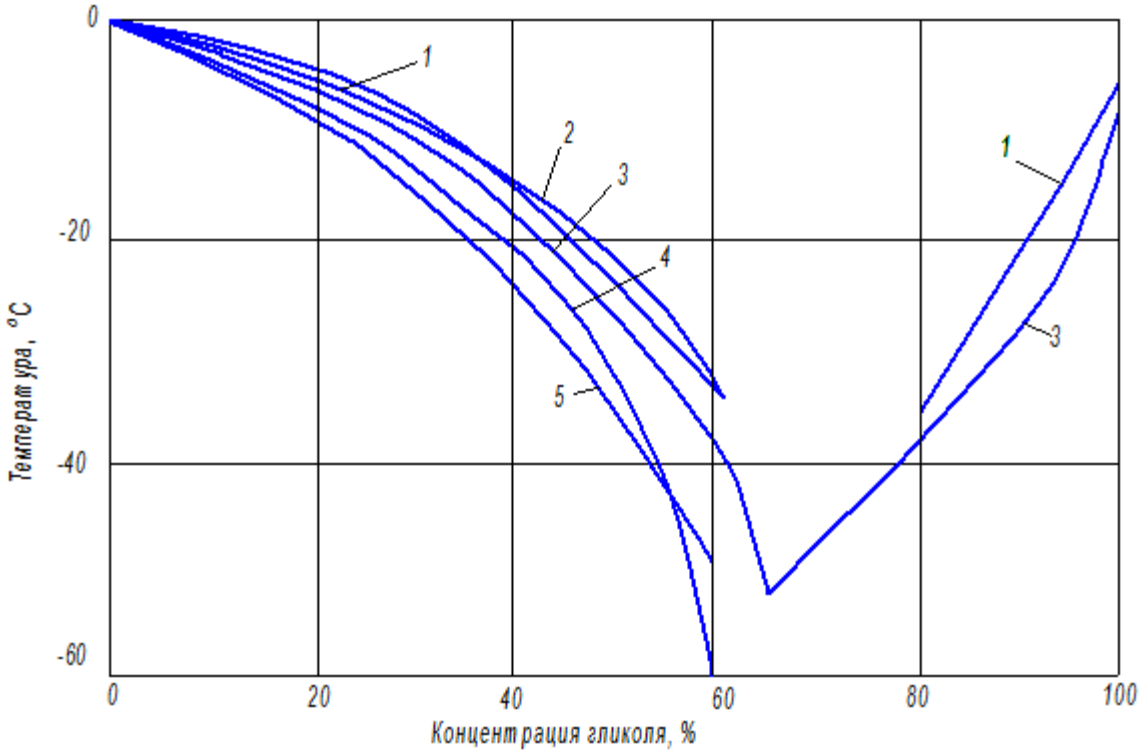


Рис. 3. Зависимость температуры замерзания водных растворов гликолей от концентрации гликолей:
1 – триэтиленгликоль; 2 – дипропиленгликоль; 3 – диэтиленгликоль; 4 – пропиленгликоль; 5 – этиленгликоль.

Токсические свойства гликолей

Гликоли являются веществами с относительно низкой токсичностью. Вследствие весьма малой летучести гликолей при комнатной температуре опасности острого отравления при вдыхании их паров нет, хотя хроническое отравление, по-видимому, возможно. Токсические свойства гликолей приведены в табл. 2.

Таблица 2 - Токсические свойства гликолей

Гликоль	$ЛД_{50}^{*}$ при введении через рот (крысы), мл/кг	Допустимая доза** при введении через рот (крысы), г/кг	$ЛД_{50}^{***}$ при кожной аппликации (кролики), мл/кг
Этиленгликоль	7,4 (5,5)	0,18 (30 дней)	>20
Диэтиленгликоль	28,3 (14,8)	0,18 (30 дней)	11,9
Триэтиленгликоль	28,2 (21,0)	0,83 (30 дней)	>20
Тетраэтиленгликоль	28,9 (34,0)	1,88 (2 года)	>20
Пропиленгликоль	34,6 (32,5)	-	>20
Дипропиленгликоль	14,8 (14,8)	-	>20

* $ЛД_{50}$ – количество гликоля в мл на 1 кг живой массы, принятое через рот, которое приводит к гибели 50% животных в пределах по 14 дней; в скобках приведены данные в г/кг.

** Допустимое содержание гликоля в пище при указанной в скобках продолжительности испытаний.

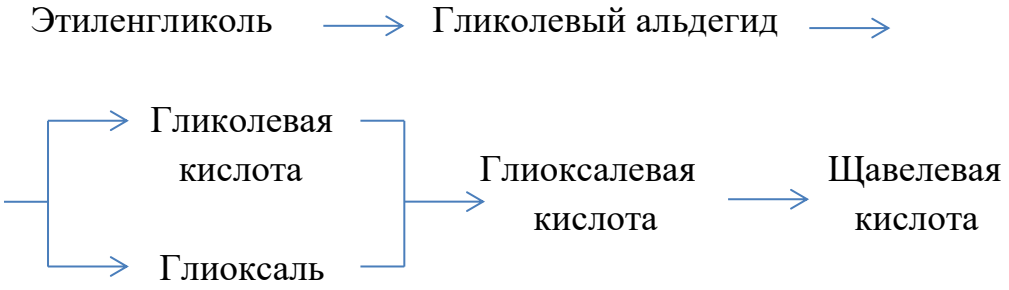
*** Кожно-резорбтивная доза гликоля при контакте с жидкостью в течение 24 ч.

Некоторые гликоли вызывают отравление при попадании в организм через рот, т.е. они обладают оральной токсичностью. Этиленгликоль при попадании в организм через рот проявляет себя как сосудистый и протоплазматический яд, действуя главным образом на центральную нервную систему и почки. У обезьян при концентрации этиленгликоля в воздухе 0,5 мг/л отмечено раздражение верхних дыхательных путей и проявление наркотического действия, которое быстро проходило. Раздражающее действие жидкого этиленгликоля на слизистые оболочки ничтожно.

У людей длительное воздействие больших концентраций паров этиленгликоля вызывает легко обратимые явления: раздражение глаз, верхних

дыхательных путей, повышенную сонливость, кратковременный наркоз. Приём этиленгликоля внутрь является весьма опасным. При употреблении антифриза (содержащего около 60% этиленгликоля) отмечено много случаев тяжелых (и даже смертельных) отравлений. При тяжелом отравлении поражается преимущественно нервная система (смерть через 12-48 часов у 35-40% отравленных) либо почки (смерть через5-23 дня у 35-40% отравленных). Признаки отравления (сильная головная боль, головокружение, дрожь в конечностях, двоение в глазах, тошнота, повышенная сонливость и др.) появляются через 2-3 часа после приёма этиленгликоля. Считается, что смертельная доза этиленгликоля при приёме его внутрь составляет около 1,4 г/кг, или 100 г.

Предполагается, что в организме этиленгликоль подвергается по схеме:



Токсическое действие диэтиленгликоля слабее, чем этиленгликоля. Однако при приёме внутрь он тоже представляет большую опасность. Смертельная доза для человека составляет 15-100 мл.

Три- и тетраэтиленгликоль являются менее токсичными, чем диэтиленгликоль, что объясняется весьма низкой летучестью этих веществ. Они даже рекомендуются для очистки кондиционированного воздуха и его стерилизации. Эти гликоли обладают также низкой хронической оральной токсичностью. Малая токсичность триэтиленгликоля показана при испытаниях его на животных. На основании проведенных исследований три - и тетраэтиленгликоль в США признаны безопасными для применения в веществах, которые употребляются в ограниченных количествах, например в косметических и фармацевтических препаратах. Однако эти данные неудовлетворительно согласуются с результатами исследования токсикологического действия смеси ди - и триэтиленгликоля.

Пропиленгликоль, в отличие от этиленгликоля, практически не токсичен, не опасен при вдыхании паров в случайном приёме внутрь. Токсичность пропиленгликоля и глицерина одного и того же порядка. В США с 1942 г. пропиленгликоль признан безопасным для применения в пищевых продуктах, фармацевтических и косметических препаратах. Что касается ди- и

трипропиленгликоля, токсичность их малоизучена. Вдыхание их паров из-за малой летучести продуктов, по - видимому, опасности не представляет. Ди- и трипропиленгликоли не оказывают раздражающего действия на кожу и глаза кроликов даже при длительном и повторном контакте.

Максимальная концентрация гликолей в промышленной сточной воде, поступающей на биохимическую очистку, приводится в табл. 3, а предельно допустимые концентрации (ПДК) гликолей в воде водоёмов – в табл. 4.

Таблица 3 – Максимальные концентрации гликолей в сточных водах

Гликоль	Потребность в кислороде, мг O_2 на 1 мг гликоля				Максимальная концентрация гликоля, мг/л		Возможность биологического разрушения
	ХПК	$БПК_5$	$БПК_П$	$БПК_П$; ХПК, %	$МК_б$	$МК_{б.\ о.\ с.}$	
Этиленгликоль	1,50	0,54	1,26	84,0	1	1000	Поддается распаду
Диэтиленгликоль	1,27	0,06	0,176	13,8	200	200	Практически не разрушается
Триэтиленгликоль	1,6	0,5	–	31,2	10	–	Практически не разрушается
Тетраэтиленгликоль	1,65	0,5	–	30,3	–	–	–
Пропиленгликоль	–	–	–	–	–	1000	Поддается распаду

$БПК_5$ – биохимическая потребность в O_2 за 5 сут.; $БПК_П$ – полная потребность O_2 (примерно за 20 сут.); ХПК – химическая потребность в O_2, определённая бихроматным методом;

$МК_б$ – максимальная концентрация вещества, которая не нарушает биохимических процессов за любое время; $МК_{б.\ о.\ с.}$ - максимальная концентрация вещества, не влияющая на работу биологических очистных сооружений.

Таблица 4- ПДК гликолей в воде водоёмов

Гликоль	Концентрация, мг/л			
	$ППК_{орл}$	$ППК_{с.р.в.}$	$ППК_т$	$ПДК_в$
Этиленгликоль	450	1	1	1
Диэтиленгликоль	2050	1	1	1
Триэтиленгликоль	1000	10	200	По БПК
Пропиленгликоль	1000	10	200	По БПК

$ППК_{орл}$ – подпороговая концентрация (1 балл) вещества в водоёме, определяемая органолептически; $ППК_{с.р.д.}$ – то же, но определяемая по влиянию на санитарный режим водоёма; $ППК_{т}$ – то же, но определяемая по токсикологическим характеристикам; $ПДК_{в}$ – предельно допустимая концентрация вещества в воде водоёма.

Экспериментальными данными определены следующие предельно допустимые концентрации гликолей в воздухе рабочей зоны: для этиленгликоля – 0,1 мг/м^3, для диэтиленгликоля - 0,2 мг/м^3. Однако длительное изучение состояния здоровья лиц, работающих с этиленгликолем, показало возможным увеличить предельно допустимую концентрацию этиленгликоля в рабочей зоне до 5 мг/м^3.

Для три- и тетраэтиленгликолей, а также для пропиленгликолей ПДК не определены, так как считается, что установление норм для них не обязательно в связи с их малой летучестью и низкой токсичностью.

Техника безопасности при работе с гликолями

При работе с этиленгликолем, ди-, три - и тетраэтиленгликолями, а также ди - и трипропиленгликолями должны соблюдаться определенные правила, обеспечивающие безопасность обращения с продуктами. К этим правилам в первую очередь относятся: герметизация аппаратуры, ёмкостей для хранения, тары, недопущение проливов (особенно горячих продуктов), защита органов дыхания индивидуальными средствами при попадании значительных количеств паров и аэрозолей в атмосферу, защита рук и других участков кожи при работе с гликолями (особенно с горячими). Пролитые гликоли должны смываться обильным количеством воды.

При отравлении этиленгликолем или диэтиленгликолем рекомендуются следующие меры первой помощи: вызвать рвоту, промыть желудок водой или насыщенным раствором соды.

Гликоли являются пожаро- и взрывоопасными веществами. Показатели их пожарной опасности приведены в табл. 5.

Таблица 5– Показатели пожарной опасности гликолей

Гликоль	Температура, °С	Область воспламенения, %(об)	Температурные пределы воспламенения, °С

	вспышки	воспламенения	самовоспламенения		Нижний	Верхний
Этиленгликоль	120(115,6)	(118,3)	380	3,8-6,4	112	124
Диэтиленгликоль	135(137,8)	(143,3)	345	0,62-6,8	118	170
Триэтиленгликоль	154(160)	170(165,6)	371	0.9-9.2	-	-
Тетраэтиленгликоль	174(185)	(190,6)	348	-	-	-
Пропиленгликоль	107(101,7)	(104,4)	421	2.6-12.6	--	-
Дипропиленгликоль	118(126,7)	(126,7)	-	-	-	-
Трипропиленгликоль	(140,6)	(154,4)	-	-	-	-

Пожароопасность гликолей снижается с разбавлением водой. Растворы этиленгликоля, содержащие более 15% воды, не вспыхивают, а антифриз, в котором имеется ≈40% воды, не загорается в пламени горящих дров или бензина.

Этиленгликоль и другие гликоли, являющиеся горючими гидрофильными жидкостями, рекомендуется тушить тонкораспыленной водой, химической или воздушно – механической пеной, газовыми огнегасительными составами. В качестве первичных средств тушения рекомендуются огнетушители ОЖ -7 с зарядом 4 – 6% водного раствора пенообразователя ПО – 11, порошковые и газовые огнетушители.

Хранение и транспортирование гликолей

Специфические физические свойства гликолей (гигроскопичность, относительно высокая вязкость) и способность их к аутоокислению требуют соблюдения ряда условий при хранении и транспортировании. Длительно хранить гликоли следует при возможно более низкой температуре во избежание окисления. Этиленгликоль, ди- и триэтиленгликоль рекомендуется хранить при температуре не ниже -4°С, а три- и тетраэтиленгликоль, пропиленгликоль и дипропиленгликоль – не ниже 2°С. Сроки хранения, согласно действующим стандартам и техническим условиям, для гликолей, не имеющих добавок антиокислителей, установлены в зависимости от сорта или марки приведены в табл. 6.

Таблица 6 – Сроки хранения гликолей

Гликоль	Сроки хранения
Этиленгликоль	От 5 месяцев до 1 года
Диэтиленгликоль	От 3 до 6 месяцев
Триэтиленгликоль	От 2 до 6 месяцев
Тетраэтиленгликоль	3 месяца

Ёмкости для хранения гликолей должны иметь теплоизоляцию и устройство для их обогрева в связи с большой вязкостью гликолей при низких температурах и возникающих из-за этого затруднений при их перекачивании. Обогревать можно с помощью змеевиков (наружных) или рубашки. Возможна также циркуляционная система непосредственного обогрева подогретым гликолем.

Для хранения гликолей применяются вертикальные или горизонтальные сосуды любой ёмкости. Для длительного хранения рекомендуются ёмкости из нержавеющей стали или алюминия. Возможно хранение и в стальных ёмкостях, покрытых изнутри 5 – 6 слоями лака на основе фенольных или винильных смол. Гликоли, содержащие ингибиторы коррозии или не содержащие их, но предназначенные для процессов, где незначительные примеси железа и некоторое изменение цвета не имеет существенного значения, можно хранить в сосудах из углеродистой стали.

Ёмкости должны иметь дыхательный клапан, чтобы исключить образование вакуума при опорожнении ёмкости и повышение давления при её заполнении. В качестве «подушки» применяется сухой инертный газ, а при кратковременном хранении можно использовать воздух, осушенный чешуйчатым хлористым кальцием или другим эффективным осушителем.

Трубопроводы, арматуру и насосы для перекачивания гликолей выполняют из легированной стали или алюминия и его сплавов; для ингибированных продуктов или в случае, когда окрашивание гликолей не имеет существенного значения, они могут быть изготовлены из обычной стали.

Открытые склады гликолей должны соответствовать противопожарным нормам устройства складов горючих веществ (обваловка вокруг склада с удалением растительности внутри её) и обеспечены всеми необходимыми средствами пожаротушения.

Транспортирование этиленгликоля производится в бочках и цистернах, изготовленных из алюминия или легированной стали, а также в стеклянных бутылях, окрашенных снаружи в черный цвет. Этиленгликоль 1-го и 2-го сортов по согласованию с потребителем можно перевозить в стальных бочках и

цистернах. Этиленгликоль концентрированный (95% - ный), в который введена противокоррозионная присадка, перевозят в стальных бочках.

Диэтиленгликоль транспортируется в алюминиевых бочках или цистернах; допускается перевозка диэтиленгликоля марки ДГ в стальных цистернах или оцинкованных бочках. Три- и тетраэтиленгликоль транспортируются в бочках или цистернах из алюминия или легированной стали, либо в окрашенных в черный цвет стеклянных бутылях. Триэтиленгликоль может перевозиться в стальных цистернах и бочках или оцинкованных бочках. Любой вид тары, применяемой для перевозки гликолей, должен быть герметичным.