

• 研究论文 •

二氧化碳基聚碳酸酯二元醇末端羟基含量的测定

尹静瑶, 肖敏, 王拴紧*, 孟跃中

(广东省低碳化学与过程节能重点实验室 中山大学材料科学与工程学院, 广州 510006)

摘要:羟值滴定是一种基于羟基的化学特性, 通过定量二元醇中的末端羟值从而表征二元醇分子量的化学分析方法。聚氨酯通常是以多元醇和多异氰酸酯为原料通过羟基(—OH)和异氰酸酯基团(—NCO)之间的聚加成反应得到, 且 —OH 与 —NCO 的比例尤为重要, 因此需要准确计算所用二元醇中羟基含量。以环氧类化合物和 CO_2 为原料直接合成的聚碳酸酯型二元醇(PCDL)粘度大且与水互溶性差, 因此本文用改进的乙酸酐-甲基咪唑-二甲基甲酰胺滴定方法对市售和自制 PCDL 进行羟值滴定测试, 详细探讨了滴定过程中的各种因素对滴定结果的影响。优化后的羟值滴定方法相比于行业标准方法, 减少了样品和试剂用量且酰化反应仅需在 $45\text{ }^\circ\text{C}$ 水浴 20 min 完成, 节约了测试时间, 提高了羟值滴定效率。

关键词:二氧化碳基聚合物; 聚碳酸酯二元醇; 羟值滴定; 乙酸酐-甲基咪唑-二甲基甲酰胺法

Terminal Hydroxyl Content Determination of Carbon Dioxide Based Polycarbonate Diols

YIN Jing-yao, XIAO Min, WANG Shuan-jin*, MENG Yue-zhong

(Key Laboratory of Low-carbon Chemistry & Energy Conservation of Guangdong Province, School of Materials Science and Engineering, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Hydroxyl value titration is a chemical analysis method that calculates the molecular weight by quantifying the terminal hydroxyl value in the diol based on the chemical nature of the hydroxyl groups. Polyurethanes are usually obtained from polyols and polyisocyanates through a polyaddition reaction between hydroxyl groups (—OH) and isocyanate groups (—NCO), and the ratio between them is particularly important in the process of producing polyurethanes. Therefore, it is necessary to accurately calculate the hydroxyl value of used polyols. Due to the high viscosity and poor water solubility of polycarbonate diol (PCDL) synthesized from epoxides and CO_2 directly, we used an improved hydroxyl value titration strategy (acetic anhydride-methylimidazole-dimethylformamide method) to measure the hydroxyl value of commercial and synthesized PCDL. The effects of various factors in the process of titration on hydroxyl value were discussed in detail. Compared with the industrial standard method, this optimized method can reduce the amount of samples and chemical reagents, moreover, the acylation reaction can be completed in a $45\text{ }^\circ\text{C}$ water bath for only 20 min, which saved the test time and thus improved the efficiency.

Keywords: CO_2 based polymer; Polycarbonate polyols; Hydroxyl titration; Acetic anhydride-methylimidazole-dimethyl formamide method

收稿: 2022-08-12; 修回: 2022-09-16

基金项目: 国家自然科学基金(22179149)资助项目

* 通讯联系人: 王拴紧, 男, 博士生导师, 主要从事材料科学与工程、材料物理与化学等方面的研究工作。

E-mail: wangshj@mail.sysu.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2023.06.005

聚氨酯常通过二(多)元醇和二(多)异氰酸酯的聚加成反应制备。二(多)元醇可分为聚醚型、聚酯型和聚碳酸酯型,其中聚碳酸酯型二(多)元醇具有强度高、耐热性好、耐候性好等优点而受到广泛关注。如旭化成、日本宇部等公司已通过酯交换方法合成不同分子量的脂肪族 PCDL,并有不同牌号的产品出售。

面对日益严重的全球温室效应,为了应对气候变化这一全球性问题,我国在 2020 年联合国大会上向世界郑重宣布了“2030 年前实现碳达峰、2060 年前实现碳中和”的目标。采用二氧化碳(CO₂)为原料合成高附加值的化工产品对实现减少 CO₂ 排放具有重要意义。其中以 CO₂ 和环氧类化合物为原料制备多种结构和功能的聚合物成为研究的热点。PCDL 除了可通过酯交换的方法制备以外,还可以在链转移剂的存在下由 CO₂ 与环氧类化合物共聚得到。例如,Wang 和 Lee 等利用双金属催化剂,在链转移剂存在的条件下催化 CO₂ 和环氧丙烷(PO)共聚制备低分子量的 PCDL^[1~3],但金属催化体系难以避免产物的金属残留问题,限制了 PCDL 的后续应用。有机非金属催化剂可以有效克服上述金属催化剂的缺点,以有机非金属催化剂诱导 CO₂ 和 PO 的共聚,通过控制引发剂与单体的比例,可以得到一系列不同分子量的 PCDL,但是该方法使用引发剂的量比较大,成本比较高^[4,5]。

本文通过使用 1,4-丁二醇(BDO)作为链转移剂,采用有机非金属催化体系,利用 CO₂ 和 PO 共聚合成 PCDL,其具有生物降解性,且由其合成的聚氨酯具有良好的力学性能、耐热性、柔软性、耐磨性等特点^[6~9]。

聚氨酯通常由硬段和软段组成,软段主要为二(多)元醇,硬段为异氰酸酯和扩链剂链段,软硬段比例直接影响聚氨酯的性能。聚氨酯的合成反应属于聚加成反应,反应过程中,异氰酸酯指数 R (即—NCO 与—OH 的物质的量之比)非常重要,只有准确测定二(元)醇中的羟基含量,才能通过配方来调整聚氨酯软硬段比例,从而调整聚氨酯性能。低分子量二(元)醇中的羟基含量一般用羟值来表示,羟值表示单位质量样品中所含羟基相当于同物质的量的 KOH 的质量,单位为 mg KOH/g,通常通过滴定测试获得。

国家标准测试羟值采用酸酐-吡啶法^[10~12],但

吡啶是一种易挥发、有难闻气味的液体,长期使用对身体伤害较大,对环境也不友好,并且采用乙酸酐-吡啶法测试,测试操作繁琐,酰化时间长,温度高,测试耗时较长。乙酸酐-甲基咪唑-DMF 法所用试剂易得,操作简单,并且因为催化剂甲基咪唑的加入,酰化反应时间大大减少,测试效率提高。关于乙酸酐-甲基咪唑-DMF 法测定羟值早有研究^[13~15],本文首先采用有机非金属催化剂,BDO 为链转移剂,通过控制引发剂的数量合成了特定分子量的 PCDL,并针对 PCDL 的特点,对羟值滴定方法进行了改进,同时对测试的重复性和可靠性进行了分析。优化后的羟值测试方法减少了样品用量,提高了羟值滴定的可重复性和测试效率。

1 实验部分

1.1 主要原料

环氧丙烷(PO)购于 Energy Chemical 公司,纯度 99%,通过氢化钙(CaH₂)蒸馏除水后使用;二氧化碳(CO₂)购于广气气体公司,纯度大于 99.999%;三乙基硼(TEB,1 mol/L in THF),购于 Energy 公司。甲苯,广州牌,使用前加入 4 Å 分子筛除水;双(三苯基正膦基)氯化铵(PPNCl),购于 Alfa Aesar 公司,纯度 97%;乙酸酐,分析纯;1-甲基咪唑购于 Macklin 公司,纯度 99%;N,N-二甲基甲酰胺(DMF)购于 Macklin 公司,纯度 AR,99.5%;0.5 mol/L 氢氧化钠乙醇溶液(自制,已标定);酚酞指示剂(5 g/L 乙醇溶液,自制);聚碳酸酯二元醇(型号:GE501、AS302、S6002,均购自旭化成)。

1.2 仪器设备

电位滴定仪,T960,海能仪器;分析天平,ME10,瑞士梅特勒-托利多;pH 复合电极等。

1.3 低分子量 PCDL 的合成

利用非金属催化体系,以三乙基硼(TEB)和双(三苯基正膦基)氯化铵(PPNCl)为催化剂,BDP 为链转移剂合成 PCDL 的原理如图 1 所示。

合成 PCDL 具体步骤为:以表 1 中 Entry 2 为例,将 50 mL 不锈钢高压釜及配套的聚四氟乙烯内衬在 110 °C 鼓风干燥箱中过夜干燥,后转移至手套箱中冷却。将 PPNCl(119 mg,0.2 mmol),PO(30.0 g,516 mmol),BDO(1099 μL,12 mmol),TEB(1860 μL,1.9 mmol)依次投入反应釜中,并加入 0.2 g 甲苯做内标。将高压反应釜密封好后



Figure 1 Schematic reaction of PCDL synthesis and chemical structure of TEB/PPNCl

表 1 合成的 PCDL 的组成

Table 1 Composition of synthesized PCDL

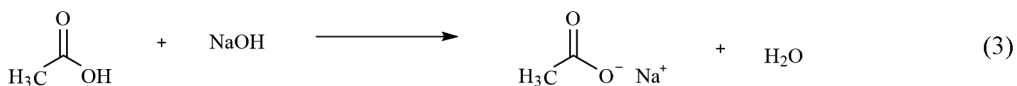
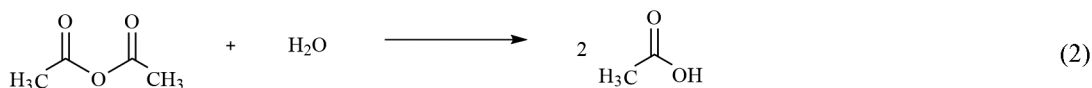
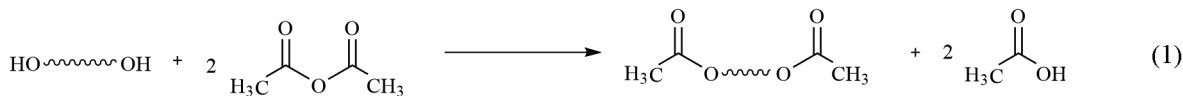
Entry ^a	<i>T</i> (°C)	PPC content ^b (mol%)	PPO content ^b (mol%)	PC content ^b (mol%)	<i>M</i> _n (g/mol)/ PDI ^c
1	50	99	1	1	2500/1.17
2	50	95	5	1	3000/1.16
3	50	93	7	1	2700/1.16

^a Reaction ratio PO : PPNCI : TEB : BDO=2500 : 1 : 9 : 60 (molar ratio); ^b Determined by ¹H-NMR spectra of the crude product, PPC, polycarbonate, PPO, polyether, PC, cyclic carbonate; $\text{PPC}\% = (A_{4.8-5.0} - A_{4.55}) / (A_{4.8-5.0} - A_{4.55} + A_{3.5-3.8} / 3)$, $\text{PPO}\% = (A_{3.5-3.8} / 3) / (A_{4.8-5.0} - A_{4.55} + A_{3.5-3.8} / 3)$, $\text{PC}\% = A_{4.55} / (A_{4.8-5.0} + A_{3.5-3.8} / 3)$; ^c Determined by GPC.

移出手套箱。然后连接 CO₂ 气路,调整气压为 1.0 MPa,加热套加热至 50 °C,反应 20 h。反应结束后关闭气路,将反应釜通过冷水浴冷却至室温,泄压后开釜取样进行 ¹H-NMR 测试。反应溶液用盐酸淬灭反应后转移至烧杯中,按照 $V_{(\text{产物})} : V_{(\text{去离子水})} = 1 : 2$ 加入去离子水,在 70~75 °C 温度下搅拌 10~15 min,冷却至室温,重复水洗处理三次以上,将纯化后的产物放置在 80 °C 真空烘箱中干燥,得到粘稠液体,即为产物 PCDL。

1.4 乙酸酐-甲基咪唑-DMF 法羟值测试

1.4.1 测试原理 二元醇末端羟基与乙酸酐在催化剂甲基咪唑的作用下快速发生酰化反应,同时生成乙酸,反应完全后向其中加入去离子水将过量的乙酸酐水解成乙酸,随着滴定的进行,碱液与水解生成的乙酸和酰化过程产生的乙酸反应。同时进行空白实验,利用样品溶液和空白滴定消耗的碱液体积之差可以计算出试样的羟值含量。羟值测试的原理如反应方程式(1)~(3)所示。



1.4.2 酰化剂的配制 按照乙酸酐与 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)体积比 6 : 44 配制混合溶液作为酰化剂。用量筒称取乙酸酐 12 mL 加入试剂瓶中,用量筒称量 88 mL DMF 加入试剂瓶,反复摇晃使混合均匀备用。

1.4.3 羟值测试 将二元醇样品放置在 110 °C 真空干燥箱中过夜干燥,测试前取出,用电子天平准确称量样品(精确至 0.0001 g),将称量的样品放置在具塞三角瓶中。向三角瓶中加入 10 mL DMF 作为溶剂,充分摇动三角瓶使试样溶解完全。用移液管量取 2 mL 1-甲基咪唑加入至三角瓶中,随后用移液管准确称取 5 mL 配制的酰化试剂加入三角瓶,放置在 45 °C 水浴中反应 20 min,然后将三角瓶从水浴锅中取出并快速向其中加入 5 mL 蒸馏水促使剩余乙酸酐水解,水解约 5 min。冷却 10 min 后,补加约 50 mL DMF,并取少量 DMF 冲洗具塞瓶壁,向测试溶液中加入 4~6 滴酚酞试剂做指示剂,用已经标定的 NaOH 乙醇溶液进行滴定,滴定至电位出现明显变化,溶液变红并保持 30 s 不褪色即为滴定终点,记录滴定液用量,同一样品重复至少三次以上,同时按照同样的条件进行空白试验。羟值由式(4)计算得到,校正羟值由式(5)计算得到。

$$\text{OHV} = \frac{(V_1 - V_2)c_1 \times 56.1}{m} \quad (4)$$

$$\text{OHVc} = \frac{(V_1 - V_2)c_1 \times 56.1}{m} + H(-L) \quad (5)$$

式中 OHV 为羟值(mg KOH/g),OHVc 为校正羟值(mg KOH/g),*m* 为试样质量(g),*V*₁ 为空白滴定消耗 NaOH 体积(mL),*V*₂ 为试样滴定消耗 NaOH 体积(mL),*c*₁ 为 NaOH 浓度(mol/L),56.1 为 KOH 的摩尔质量(g/mol),*H* 为试样的酸值,*L* 为试样的碱值。

1.4.4 酸值测试 称取样品(精确至 0.0001 g)放置在具塞三角烧瓶中,向其中加入 10 mL DMF,加入 4~6 滴酚酞试剂,摇晃至样品完全溶解,用 0.1 mol/L NaOH 溶液将其滴定至终点(电位出现明显变化,溶液变红并保持 15 s 不褪色即为滴定终点),同一个试样测试 3 次以上,同时做空白试验。酸值的计算公式如式(6)所示。

$$H = \frac{(V_3 - V_4)c_1 \times 56.1}{m} \quad (6)$$

式中,*m* 为试样质量(g),*V*₃ 为试样滴定消耗 NaOH 体积(mL),*V*₄ 为空白滴定消耗 NaOH 体

积(mL),*c*₁ 为 NaOH 浓度(mol/L),56.1 为 KOH 的摩尔质量(g/mol),*H* 为试样的酸值(mg KOH/g)。

1.4.5 碱值测试 若测试酸值的溶液加入酚酞后呈粉红色,则进行碱值测试。用 0.1 mol/L 盐酸标准液滴定溶液,电位滴定仪滴定至终点,再过量 1.0 mL,记录总量,用 0.1 mol/L 的 NaOH 溶液回滴至终点(电位出现明显变化,溶液变红并保持 15 s 不褪色即为滴定终点),同一个试样测试 3 次以上。同样加入与试样中相同量的盐酸做空白试验。碱值的计算公式如式(7)所示。

$$L = \frac{(V_5 - V_6)c_1 \times 56.1}{m} \quad (7)$$

式中,*m* 为试样质量(g),*V*₅ 为空白滴定消耗 NaOH 体积(mL),*V*₆ 为试样滴定消耗 NaOH 体积(mL),*c*₁ 为 NaOH 浓度(mol/L),56.1 为 KOH 的摩尔质量(g/mol),*L* 为试样的碱值(mg KOH/g)。

2 结果与讨论

2.1 低分子量 PCDL 的合成

低分子量 PCDL 是在链转移剂 BDO 的存在下,以 TEB/PPNCl 催化 CO₂ 和 PO 共聚制备得到。原料投料摩尔比 *n*(PO) : *n*(PPNCl) : *n*(TEB) : *n*(BDO) = 2500 : 1 : 9 : 60,在 50 °C 下反应得到低分子量的 PCDL,通过¹H-NMR 谱图结合加入的甲苯内标,计算产率为 30%~50%。选取三组反应得到的 PCDL 进行 GPC 羟值测试。PCDL 含有 CO₂ 和 PO 交替共聚产生的聚碳酸酯(PPC)链段,同时含有少量 PO 自聚产生的聚醚(PPO)链段,在反应中还会有少量的副产物小分子环状碳酸酯(PC)生成。终止反应后直接从反应釜中取样进行¹H-NMR 测试,谱图如图 2 所示,产物中各组分的含量通过¹H-NMR 计算获得具体结果见表 2。

通过实验测试结果可知,反应后得到的环状碳酸酯的占比仅为 1%,即反应选择性高达 99%,链段中 PPC 占比约 95%,说明该催化体系和反应条件有利于聚碳酸酯的生成。对纯化并干燥后的产物再次进行¹H-NMR 测试,无 PC 特征峰,说明实验成功制备了 PCDL 并完成了纯化后处理。

2.2 脂肪族聚碳酸酯二元醇的羟值测定

参照文献[13]报道的方法首先对市售的脂肪族聚碳酸酯二元醇的羟值进行滴定测试,此处选择旭化成的三种牌号的样品进行测试。

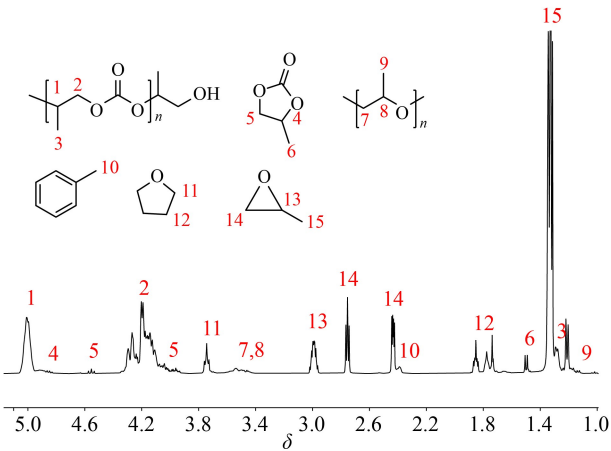


图 2 开釜后反应液的¹H-NMR 图

Figure 2 ¹H-NMR spectrum of crude products

表 2 旭化成聚碳酸酯二元醇的羟值测试结果

Table 2 Results of hydroxyl value test of PCDL purchased from Asahi Kasei

Entry	OHV ^a / (mg KOH·g ⁻¹)	Average OHV ^b / (mg KOH·g ⁻¹)	Deviation/ (mg KOH·g ⁻¹)	Relative deviation/%
GE501	97.23	98.53	1.30	1.32
	98.80		0.27	0.27
	99.56		1.03	1.05
AS302	48.19	48.12	0.07	0.14
	48.07		0.05	0.11
	48.11		0.01	0.03
S6002	52.23	51.76	0.47	0.91
	52.14		0.38	0.74
	50.90		0.86	1.66

^a OHV 即羟基值(OH value); ^b Average OHV 为三次羟基测试结果的平均值。

将乙酸酐与 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)按照体积比 15 : 35 配制混合溶液作为酰化剂,按照 140/估计羟值称取已知羟值的样品,使用已标定好浓度的碱液进行测试,测试中发现每次实验消耗碱液大于 100 mL,由于碱液消耗量大,因此进行一次滴定测试耗时较长。测试中还发现,测试样在水解后体系中有物质析出,加入大量溶剂可以溶解但在滴定过程中随着碱液的加入仍会观察到物质析出。考虑到析出的物质可能对测试结果产生影响,因此对酰化剂中乙酸酐和溶剂的比例进行调整,将乙酸酐与 DMF 体积比调整为 6 : 44,重新进行测试,测试结果如表 2 所示,此次测试全程保证物质完全溶解且无物质析出。

两次滴定后对比发现,改进后的羟值测定方法测得的羟值数据较大,这说明物质的析出会影

响实验结果的准确性,结合实验现象和计算公式分析,出现这种结果是因为物质析出不利于滴定过程中溶液的均匀混合以及滴定终点的判定,使得羟值测试结果偏小。改进的乙酸酐与 DMF 体积比为 6 : 44,配制得到的酰化剂使用羟值测试,重复实验得到的数据相对误差小,不超过 2%,具体数据见表 1,这说明选用改进后的方法滴定有较好的实验可重复性。并且由于酰化剂配比中乙酸酐的用量减少,在测试中有机溶剂的使用量大大减少,极大地减少了有机溶剂的消耗,对环境友好,而且由于完成一次滴定消耗的碱液变少,电位滴定达到终点的时间缩短,因此完成一次羟值滴定的时间也随之缩短,大大提高了测试效率。

2.3 羟值测试

样品在羟值滴定测试前,使用凝胶渗透色谱

仪测试获得样品的相对分子量,然后由分子量数值估算试样的羟值,再在此基础上估算滴定所需的试样质量。

将测试样品在 110 ℃ 真空干燥箱中过夜干燥,取出后用分析天平准确称量样品,按照前文所述乙酸酐-甲基咪唑-DMF 法羟值测试改进方法,按步骤进行溶解—加热酰化—水解—冷却—电位滴定操作。以 GPC 测试数据为初步参考,在实验中分别按照 140/估计羟值和 70/估计羟值对同一种样品称取不同质量进行羟值测试,每种至少重复 3 次。在实验中称取不同质量的样品以研究取样量对羟值测试结果的影响,具体实验结果如表 3 所示。

首先对二元醇的酸值和碱值分别进行测试,测试中将样品溶解后加入酚酞试剂,试剂不变色,说明二元醇不具有碱值。紧接着按照酸值测试的方法进行测试,测试发现试样和空白样消耗的 NaOH 体积相近,计算后几乎可忽略不计,可以看出所采用的合成方法,基本不会引入游离酸和游离碱。

从表 3 中还可以看出,对于同一个样品,采用

不同取样量,滴定获得羟值相差不大,但称取试样质量比较大时(以 140/估计羟值来确定试样质量),滴定得到的羟值略大于称取试样质量较小时(以 70/估计羟值来确定试样质量)。

与 GPC 测试得到的分子量相比,羟值测试得到的数据普遍偏低,因为两者得到分子量的原理不同,羟值测试通过单位质量二元醇中羟基含量表征分子量,在聚氨酯合成中更具有使用价值。GPC 测试得到的分子量普遍比羟值滴定结果高,在测试中可以用 GPC 测试结果作为参考,但二元醇使用前还需要羟值测试确定羟基含量。

2.4 PCDL 合成及羟值滴定注意事项

(1)利用 CO₂ 和环氧类化合物在链转移剂的存在下合成低分子量 PCDL 时,由于非金属催化剂对质子耐受性较低,所以当链转移剂 BDO 的加入量增大时,TEB 的加入量相应增大。当 TEB 加入量不足时会导致 PPC 回咬,形成小分子环状碳酸酯 PC;当 TEB 加入过量时会导致严重的 PO 自聚,生成大量聚醚。因此在反应中必须严格控制 TEB 的加料量以保证获得理想组成的 PCDL;

表 3 PCDL 的羟值测试结果
Table 3 Results of hydroxyl value test of PCDL

Entry	m^a/g	OHV ^b / (mg KOH·g ⁻¹)	Average OHV ^c / (mg KOH·g ⁻¹)	Deviation/ (mg KOH·g ⁻¹)	Relative deviation/%
1	140/估计羟值	52.16	52.43	0.27	0.51
		52.65		0.22	0.43
		52.47		0.04	0.08
	70/估计羟值	51.56	51.70	0.14	0.26
		52.39		0.69	1.34
		51.14		0.56	1.08
2	140/估计羟值	41.48	40.50	0.98	2.41
		39.12		1.38	3.42
		40.91		0.41	1.00
	70/估计羟值	38.90	39.01	0.11	0.28
		39.10		0.09	0.23
		39.03		0.02	0.05
3	140/估计羟值	48.51	49.03	0.52	1.05
		49.32		0.29	0.60
		49.25		0.22	0.46

^a m 为测试时试样的质量,单位为 g,该数值在实验中分别按 140/估计羟值或 70/估计羟值计算得到;^b OHV 为羟值(OH value);
^c Average OHV,即三次羟值测试结果的平均值。

(2)在羟值测试中,NaOH 乙醇溶液因为乙醇在室温下易挥发,因此滴定液的浓度需要在每次测试前重新进行标定;

(3)由乙酸酐和 DMF 配制的酰化试剂需要现用现配,防止久置变质;

(4)实验中一定要控制样品和空白样中酰化剂的加入量一致,这样才可以保证数据准确;

(5)对于分子量较大的样品,一般粘度较大,在称量前可先适当加热后再进行称量;

(6)加入酰化剂和催化剂前必须要保证二元醇完全溶解,由于样品都是无色透明状,所以需要特别关注。酰化后加水水解可能会有固体析出,此时可加入适量 DMF 溶解,电位滴定过程中要时刻观察溶液状态,若有固体析出也可以及时补加 DMF 促进溶解。

3 结论

本文利用 TEB/PPNCl 催化体系,在链转移剂 BDO 的存在下以“一锅法”合成了低分子量 PCDL 并对其分别进行 GPC 测试和羟值测试以分析产物的分子量。通过测试发现,羟值测试得到的分子量均低于 GPC 测试得到的分子量。从测试原理分析,羟值测试通过羟基含量得到的分子量更接近实际值,GPC 测试的结果仅可作为参考。

在羟值测试时,取样量越少,测试得到的试样羟值越小,分子量越大,这可能是取样量小,难以精准控制取样量造成的。但当取样量由 140/估计羟值变为 70/估计羟值时,测得的羟值略有差异,但差别不大,因此可以根据试样的不同情况适当减少测试取样量。

本文使用改进的乙酸酐-甲基咪唑-DMF 法羟值测试方法,仅需要在 45 °C 水浴下反应 20 min 就可以完成酰化反应,且滴定时消耗的碱液量变小,节约了测试时间。使用的样品量与国家标准测试方法取样量(561/估计羟值)相比较少,节约了成本。酰化试剂的配制使用乙酸酐的量减少,节约了实验药品,减少了一次实验化学试剂的排放量,对环境友好。

这种羟值测试方法不仅可以应用于聚碳酸酯多元醇的羟值滴定测试,还可以推广至聚酯多元醇和聚醚多元醇的羟值滴定测试。

参考文献:

[1] Gao, Y. G.; Gu, L.; Qin, Y. S.; Wang, X.

H.; Wang, F. S. Dicarboxylic acid promoted immortal copolymerization for controllable synthesis of low-molecular weight oligo(carbonate-ether) diols with tunable carbonate unit content. *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.*, **2012**, 50(24), 5177-5184.

[2] Varghese, J. K.; Cyriac, A.; Lee, B. Y. Incorporation of ether linkage in CO₂/propylene oxide copolymerization by dual catalysis. *Polyhedron*, **2012**, 32(1), 90-95.

[3] Gao, Y. G.; Qin, Y. S.; Zhao, X. J.; Wang, F. S.; Wang, X. H. Selective synthesis of oligo(carbonate-ether) diols from copolymerization of CO₂ and propylene oxide under zinc-cobalt double metal cyanide complex. *J. Polym. Res.*, **2012**, 19(5), 9878.

[4] Zhang, D. Y.; Boopathi, S. K.; Hadjichristidis, N.; Gnanou, Y.; Feng, X. S. Metal-free alternating copolymerization of CO₂ with epoxides: fulfilling green synthesis and activity. *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, 138(35), 11117-11120.

[5] 陈焯,刘珊,赵俊鹏. 环氧单体的有机/无金属催化开环聚合与共聚. *高分子学报*, **2020**, 51(10), 1067-1082.

[6] 谢兴益,李洁华,钟银屏,何成生,樊翠蓉. 聚碳酸酯聚氨酯弹性体的合成与性能研究. *高分子材料科学与工程*, **2002**, 18(6), 37-40.

[7] 宋孟璐,杨先贵,蔡晓东,王公应. 聚碳酸酯二元醇的合成及应用研究进展. *化工进展*, **2018**, 37(6), 2295-2301.

[8] 冼文琪,刘晓暄,刘保华,袁洁,谢正斌,区炜. 聚碳酸亚丙酯二醇在聚氨酯中的应用研究进展. *聚氨酯工业*, **2021**, 36(4), 1-4.

[9] Luo, W. K.; Qin, J. X.; Xiao, M.; Han, D. M.; Wang, S. J.; Meng, Y. Z. Synthesis of aliphatic carbonate macrodiols and their application as sustainable feedstock for polyurethane. *ACS Omega*, **2017**, 2(7), 3205-3213.

[10] GB/T 12008.3-2009, 聚醚多元醇羟值的测试.

[11] HG/T 2709-1995, 聚酯多元醇中羟值的测定.

[12] GB/T 12008.5-1989, 聚醚多元醇中酸值测定方法.

[13] 张立,吕建平. 咪唑-醋酸酐-DMF 法测定聚酯多元醇的羟值. *安徽化工*, **2017**, 43(4), 108-110.

[14] 周丽华,陈建梅,吴颖. 聚四亚甲基醚二醇羟值含量的测定. *合成技术及应用*, **2021**, 36(4), 55-58.

[15] 刘杰,唐丽,冷雪梅. 聚酯多元醇羟值测定方法的比较及优选. *染整技术*, **2012**, 34(3), 46-48.