

然后使剩余的乙酸酐水解变为乙酸，用标准 NaOH 溶液滴定可求得过剩的乙酸酐。从乙酸酐耗量即可计算出样品中所含羟基的数目。

在测定聚酯的分子量时，一般首先根据羧基和羟基的数目分别计算出聚合物的分子量，然后取其平均值。在某些特殊情况下，如果测得的两种基团相差甚远，则应对其原因进行分析。

由于聚酯分子链中间部位不存在羧基或羟基， $n=1$ ，因此式（）可写为：

$$M_n = \frac{m}{N_t}$$

用羧酸计算分子量时：

$$M_n = \frac{m \times 1000}{C_{NaOH} (V_0 - V_f)}$$

式中， C_{NaOH} 为 NaOH 的浓度； V_0 为滴定时的起始读数； V_f 为滴定终点时的读数。

用羟基计算分子量时：

$$M_n = \frac{m \times 1000}{N'_t - C_{NaOH} (V_0 - V_f)}$$

式中， N'_t 为所加的乙酸酐物质的量； C_{NaOH} 为滴定过剩乙酸酐所用的氢氧化钠的摩尔浓度； V_0 为滴定时的起始读数； V_f 为滴定终点时的读数。

由以上原理可知，有些基团可以采用最简单的酸碱滴定进行分析，如聚酯的羧基、聚酰胺的羧基和氨基；而有些不能直接分析的基团也可以通过转化变为可分析基团，但转化过程必须明确和完全，同时由于像缩聚类聚合物往往容易分解，因此，转化时应注意不使聚合物降解。对于大多数的烯烴类加聚物，一般分子量较大且无可供分析基团，而不能采用端基分析法测定其分子量，但在特殊需要时也可以通过在聚合过程中采用带有特殊基团的引发剂、终止剂、链转移剂等，在聚合物中引入可分析基团甚至同位素等。

采用端基分析法测定分子量时，首先必须对样品进行纯化，除去杂质、单体及不带可分析基团的环状物。由于聚合过程往往要加入各种助剂，有时会给提纯带来困难，这也是端基分析法的主要缺点。因此最好能了解杂质类型，以便选择提纯方法。对于端基数量与类型，除了根据聚合机理确定以外，还需要注意在生产过程中是否为了某种目的（如提高抗老化性能）而对端基封闭或转化处理。另外，在进行滴定时采用的溶剂应既能溶解聚合物，又能溶解滴定试剂。端基分析

的方法除了可以灵活应用各种传统化学分析方法外，也可采用电导滴定、电位滴定及红外光谱、元素分析等仪器分析方法。

由公式可知：

$$M_n = \frac{m}{N} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \overline{M_n}$$

即端基分析法测得的是数均分子量。

四、主要试剂和仪器

试剂：待测样品聚酯，三氯甲烷，0.1 mol/L NaOH 溶液，乙酸酐吡啶（体积比 1: 10），苯，去离子水，酚酞指示剂，0.5 mol/L NaOH 乙醇溶液。

仪器：分析天平，磨口锥形瓶，移液管，滴定装置，回流冷凝管，电热套。

五、实验步骤

1、羧基的测定。用分析天平准确称取 0.5g 样品，置于 250mL 磨口锥形瓶内，加入 10mL 三氯甲烷，摇动，溶解后加入酚酞指示剂，用 0.1 mol/L NaOH 乙醇溶液滴定至终点。由于大分子链端羧基的反应性低于低分子物，一次在滴定羧基时需等 5min 后，如果红色不消失才算滴定到终点。但等待时间过长时，空气中的 CO₂ 也会与 NaOH 起作用而使酚酞褪色。

2、羟基的测定。用分析天平准确称取 1g 聚酯，置于 250mL 干燥的锥形瓶内，用移液管加入 10mL 预先配制好的乙酸酐吡啶溶液（又称乙酰化试剂）。在锥形瓶上装好回流冷凝管，然后进行加热并不断搅拌。反应时间约 1 小时。然后由冷凝管上口加入 10mL 苯（为了便于观察终点）和 10mL 去离子水，待完全冷却后以酚酞做指示剂，用标准 0.5 mol/L NaOH 乙醇溶液滴定至终点。同时做空白实验。

六、实验数据处理与讨论

根据羧基与羟基的量，分别按各自公式计算平均分子量，然后计算其平均值，如两者相差较大需分析其原因。

七、思考题

1. 测定羧基时为什么采用 NaOH 的醇溶液而不用水溶液？
2. 在乙酰化试剂中，吡啶的作用是什么？