



# 黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量

吉首大学化学实验教学中心



# 一、实验目的

- (1) 了解黏度法测定高聚物相对分子质量的基本原理和公式。
- (2) 掌握用乌氏(Ubbelohde)黏度计测定黏度的原理和方法。
- (3) 测定聚乙二醇的相对分子质量。



# 实验八十五 黏度法测定水溶性高聚物相对分子量

## 预习提问

- 1、溶液的黏度与哪些因素有关？
- 2、什么是相对黏度  $\eta_r$ 、增比黏度  $\eta_{sp}$ 、比浓黏度  $\eta_{sp}/c$ 、比浓对数黏度  $\ln \eta_r/c$ 、特性黏度  $[\eta]$ ？
- 3、特性黏度  $[\eta]$  与高聚物平均相对分子量有何关系？
- 4、实验中是如何测定特性黏度  $[\eta]$ ？
- 5、黏度法测定高聚物相对分子质量的准确度影响因素有哪些？操作上如何保证准确度？？
- 6、如果出现得到的线性回归直线不能与公式对应如何办？？

## 二、实验原理

高聚物相对分子质量不仅反映了高聚物分子的大小，而且直接关系到它的物理性能，是个重要的基本参数。与一般的无机物或低分子的有机物不同，高聚物多是相对分子质量大小不同的大分子混合物，所以通常所测高聚物相对分子质量是一个统计平均值。

高聚物相对分子质量的测定方法很多，对线性高聚物有端基分析、沸点升高、凝固点降低、等温蒸馏、渗透压、光散射和超离心沉降及扩散等分析方法。这些方法除端基分析外，一般都需要较复杂的仪器设备，并且操作复杂。粘度法测定高聚物相对分子质量，设备简单，操作方便，有相当好的实验精度，其适用的相对分子质量范围为 $10^4-10^7$ 。

## 二、实验原理

高聚物在稀溶液中的**黏度**，主要反映了液体在流动时存在的**内摩擦**。其中有溶剂分子与溶剂分子之间的内摩擦，表现出的黏度叫**纯溶剂黏度**，记为 $\eta_0$ ，还有高聚物分子间的内摩擦，以及高聚物分子与溶剂分子之间的内摩擦，三者的总和表现为**溶液的黏度**，记为 $\eta$ 。

因为液体黏度的绝对值测定很困难，所以一般都是测定溶液与溶剂的**相对黏度** $\eta_r$ ：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0}$$

相对于溶剂，溶液黏度增加的分  
数称为**增比黏度**，记为 $\eta_{sp}$ ，即：

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

相对黏度 $\eta_r$ 反映的是溶液的黏度行为，增比黏度 $\eta_{sp}$ 则反映的是扣除了溶剂分子之间的内摩擦效应，仅留下纯溶剂与高聚物分子之间，以及高聚物分子之间的内摩擦效应。

## 二、实验原理

溶液的浓度越大，黏度也越大，为了便于比较，引入**比浓黏度** $\eta_{sp}/c$ 及**比浓对数黏度** $\ln\eta_r/c$ 。当溶液无限稀释时，每个高聚物分子彼此相隔极远，其相互间的内摩擦可忽略不计，此时溶液所表现出的黏度主要反映了高聚物分子与溶剂分子间的内摩擦，定义为**特性黏度** $[\eta]$ ，其值与浓度无关，仅取决于溶剂的性质及高聚物分子的形态与大小。

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$$

在足够稀的高聚物溶液中

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + K' [\eta]^2 c$$

$$\frac{\ln \eta_r}{c} = [\eta] - \beta [\eta]^2 c$$

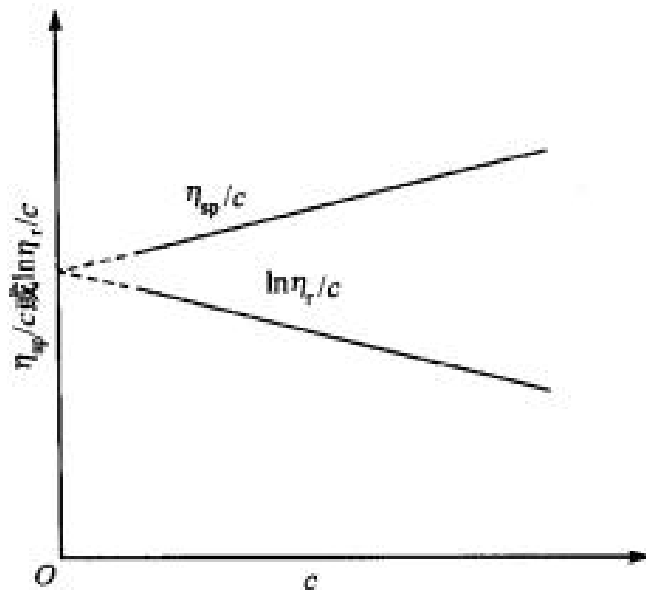


图1 外推法求 $[\eta]$

## 二、实验原理

实验证明，当聚合物、溶剂和温度确定以后，特性黏度 $[\eta]$ 的数值只与高聚物平均相对分子质量有关，它们之间的半经验关系可用马克-豪威克（Mark-Houwink）方程式表示：

$$[\eta] = K \overline{M}^\alpha$$

式中 $K$ 为比例常数， $\alpha$ 是与分子形状有关的经验常数。 $K$ 和 $\alpha$ 的数值只能通过其他方法确定，

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} \quad \eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r - 1$$

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{c}$$

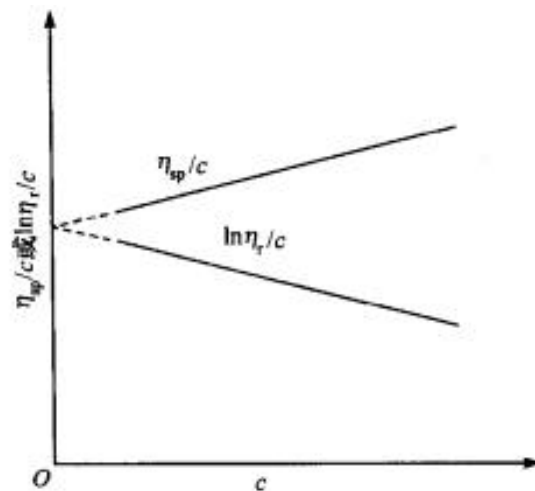


图1 外推法求 $[\eta]$

## 二、实验原理

测定液体黏度的方法，主要有毛细管法（测定液体通过毛细管的流出时间）；落球法（测定圆球在液体里的下落速度）及转筒法或旋转法（测定液体在同心轴圆柱体间相对转动的影响）。在测定高分子溶液的特性黏度 $[\eta]$ 时，以毛细管法最为方便。当液体在毛细管黏度计内因重力作用而流出时，遵守泊肃叶（Poiseuille）定律：

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi h g r^4 t}{8 l V} - m \frac{V}{8 \pi l t}$$

式中 $\rho$ 为液体的密度； $l$ 是毛细管长度； $r$ 是毛细管半径； $t$ 是流出时间； $h$ 是流经毛细管液体的平均液柱高度； $g$ 为重力加速度； $V$ 是流经毛细管液体的体积； $m$ 是与仪器的几何形状有关的常数，在 $r/l \ll 1$ 时，可取 $m=1$ 。



## 二、实验原理

对某一支指定的黏度计而言，令  $\alpha = \frac{\pi h g r^4}{8 l V}$ ,  $\beta = \frac{m V}{8 \pi l}$

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi h g r^4 t}{8 l V} - m \frac{V}{8 \pi l t} \longrightarrow \frac{\eta}{\rho} = \alpha t - \frac{\beta}{t}$$

式中  $\beta < 1$ ，当  $t > 100\text{s}$  时，等式右边第二项可以忽略。又因通常测定是在稀溶液中进行，所以溶液的密度  $\rho$  与溶剂密度  $\rho_0$  近似相等。这样，通过分别测定溶液和溶剂的流出时间  $t$  和  $t_0$ ，就可求算  $\eta_r$ ：

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0}$$

由前述可知，黏度法测定高聚物相对分子质量，最基础的是测定  $t_0$ 、 $t$ 、 $c$ ，实验的关键和准确度在于测量液体流经毛细管的时间、溶液浓度的准确度和恒温程度等因素。

### 三、仪器与试剂

#### 1、仪器

恒温水浴	1套
乌氏黏度计	1只
10mL移液管	2只
5mL移液管	1只
停表	1只
洗耳球	1只
弹簧夹	1只
约5cm长乳胶管	2根
3号砂芯漏斗	2个

#### 2、试剂

聚乙二醇  
(分析纯)  
蒸馏水

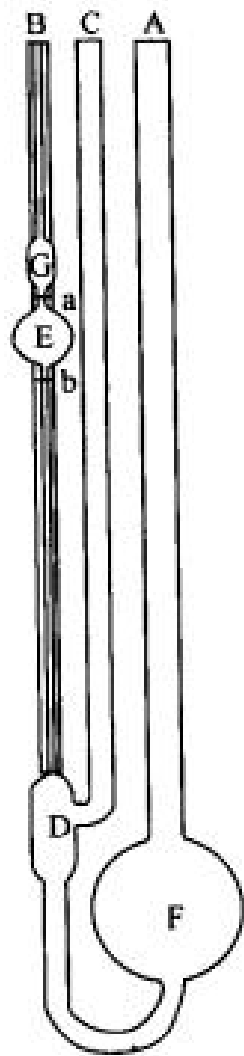


图 2 乌氏黏度计结构示意图

## 四、实验步骤(可参看微信公众号视频)

(1) 将恒温水浴调至 $30^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 配制溶液

准确称量聚乙二醇样品约2.5g，用100mL容量瓶配成水溶液。如溶液中有不溶物，则须用预先洗净并烘干的3号砂芯漏斗过滤，过滤时不能用滤纸，以免纤维混入，装入锥形瓶中备用。

(3) 黏度计的洗涤

所用黏度计必须洗净，因为微量的灰尘油污等会导致局部的堵塞现象，影响溶液在毛细管中流动，引起较大的误差，所以在实验前应彻底洗净烘干。先用热洗液（经砂芯漏斗过滤）浸泡，再用自来水、蒸馏水分别冲洗几次。每次都要注意反复流洗毛细管部分，洗好后烘干备用。其他容量瓶移液管等都要彻底洗净，做到无尘。

## 四、实验步骤

### (4) 溶液流出时间的测定

安装好黏度计，用移液管吸取已知浓度的聚乙二醇溶液10.00mL，由A管注入黏度计中，在C管处用洗耳球打气，使溶液混合均匀，浓度记为 $c_1$ ，恒温10min，进行测定。测得刻度a、b之间的液体流经毛细管所需时间。重复三次，偏差应小于0.3s，取其平均值，即为 $t_1$ 值。

然后依次由A管用移液管准确加入5.00mL、5.00mL、10.00mL、10.00mL蒸馏水，将溶液稀释，使溶液浓度分别为 $c_2$ 、 $c_3$ 、 $c_4$ 、 $c_5$ ，按上述方法分别测定溶液流经毛细管的时间 $t_2$ 、 $t_3$ 、 $t_4$ 、 $t_5$ 应注意每次稀释后都要将溶液在F球中充分搅匀(可用洗耳球打气的方法，但不要将溶液溅到管壁上)，然后将稀释液抽洗黏度计的毛细管、E球和G球，使黏度计内各处溶液的浓度相等，而且须恒温。

### (5) 溶剂流出时间的测定

用蒸馏水洗净黏度计，尤其要反复流洗黏度计的毛细管部分。由A管加入约15mL蒸馏水。用同法测定溶剂流出的时间 $t_0$ 。

## 五、注意事项

(1) 高聚物在溶剂中溶解缓慢，配制溶液时必须保证其完全溶解，否则，会影响溶液起始浓度，而导致结果偏低。

(2) 对于黏度计，有时微量的灰尘、油污等会产生局部的堵塞现象，影响溶液在毛细管中的流速，从而导致较大的误差。因此，**黏度计必须洁净**，如毛细管壁上挂有水珠，需用洗液浸泡(洗液经砂芯漏斗过滤除去微粒杂质)，高聚物溶液中若有絮状物不能将它直接移入黏度计中，也应用干净干燥的砂芯漏斗过滤后方可使用。检查**洗耳球**里面是否有污染物，不要让污染物堵塞毛细管。

## 五、注意事项

(3) 本实验溶液的稀释是直接在黏度计中进行的，因此，每加入一次溶剂进行稀释时必须**混合均匀**，并抽洗**E球**和**G球**，要注意多次(不少于三次)用稀释液抽洗毛细管，保持黏度计内**各处浓度相等**。

(4) 液体黏度的温度系数较大，实验中应**严格控制温度恒定**，溶液每次稀释恒温后才能测量，否则难以获得重现性结果。

(5) 测定时黏度计要**垂直放置**，实验过程中不要振动黏度计，否则，影响实验结果的准确性。

(6) 用洗耳球抽提液体时，要**避免气泡进入毛细管以及G、E球内进入**，若有气泡则要让液体流回F球后，重新抽提。

## 六、实验记录与处理



(1) 将所有记录与处理结果填入表1。

恒温水浴温度\_\_\_°C。

准确称量的聚乙二醇质量\_\_\_g，起始浓度 $c_1 =$  g·mL<sup>-1</sup>。

溶剂流出时间 $t_0 =$ \_\_\_\_，\_\_\_\_，\_\_\_\_，平均值\_\_\_\_\_。

(2) 以 $\eta_{sp}/c$ 及 $\ln\eta_r/c$ 对 $c$ 作图，得两条直线，外推至 $c=0$ 处，由截距求出 $[\eta]$ 。

(3) 聚乙二醇的水溶液在25°C时， $K=15.6 \times 10^{-2}$  mL·g<sup>-1</sup>， $\alpha=0.5$ ，在30°C时， $K=1.25 \times 10^{-2}$  mL·g<sup>-1</sup>， $\alpha=0.78$ 。由求出聚乙二醇的平均相对分子质量。



表1 数据记录与处理结果

溶液/ mL		10	10	10	10	10
溶剂（累计毫升数）		0	5	10	20	30
溶液浓度/ g·mL <sup>-1</sup>						
溶液 流出 时间 t/s	1					
	2					
	3					
	平均值					
$\eta_r$						
$\eta_{sp}$						
$\eta_{sp}/c$						
$\ln\eta_r/c$						



## 七、思考题

- (1) 乌氏黏度计中支管C有何作用？除去支管C是否仍可测定黏度？
- (2) 乌氏黏度计的毛细管太粗或太细，对实验有何影响？如何选择合适的毛细管？
- (3) 评价黏度法测定水溶性高聚物相对分子质量的优缺点，适用的相对分子质量范围是多少？

