5.19. পলিমারের সংখ্যা এবং ওজন-গড় আণবিক ওজন (Number and weight – average molecular weight of polymers) :

(i) সংখ্যা-গড় আণবিক ওজন, $\overline{M}_n$

$$M_n = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + \ldots}{n_1 + n_2 + \ldots} = \frac{\Sigma n_i M_i}{\Sigma n_i}$$

n_1 = পলিমার অণুর সংখ্যা যাদের আণবিক ওজন M_1 ইত্যাদি।

(ii) ওজন-গড় আণবিক ওজন, $\overline{M}_w$

$$\overline{M}_w = \frac{m_1M_1 + m_2M_2 + \ldots}{m_1 + m_2 + \ldots} = \frac{\Sigma m_i M_i}{\Sigma m_i}$$

আবার, m_1 বোঝায় M_1 আণবিক ওজনের সমস্ত পলিমার অণুর মোট ভর।

এখন, $m_1 = n_1 \times M_1$

$$\therefore \overline{M}_w = \frac{n_1M_1^2 + m_2M_2^2 + \ldots}{n_1M_1 + n_2M_2 + \ldots} = \frac{\Sigma n_i M_i^2}{\Sigma n_i M_i}$$

যদি অণুগুলির আণবিক ওজন ভিন্ন হয়, তাহলে $\overline{M}_w$ সর্বদা $\overline{M}_n$ -এর তুলনায় বড় হবে। দুটোর মান সমান হবে যখন একই গ্রুপের বিভিন্ন অণুর আণবিক ওজন সমান।

একটি পলিমার দ্রবণে যথাক্রমে 80,000 ও 60,000 আণবিক ওজনের সমসংখ্যক অণু মিশ্রিত অবস্থায় আছে। $\overline{M}_n$ ও $\overline{M}_w$-এর গণনা নীচে দেখানো হল।

$$\overline{M}_n = \frac{n_1M_1 + n_2M_2}{n_1 + n_2} = \frac{1 \times 80{,}000 + 1 \times 60{,}000}{1+1} = \frac{1{,}40{,}000}{2} = 70{,}000$$

$$\overline{M}_w = \frac{n_1M_1^2 + n_2M_2^2}{n_1M_1 + n_2M_2} = \frac{1 \times (80{,}000)^2 + 1 \times (60{,}000)^2}{1 \times 80{,}000 + 1 \times 60{,}000} = \frac{64 \times 10^8 + 36 \times 10^8}{14 \times 10^4}$$

$$= \frac{100 \times 10^8}{14 \times 10^4} = \frac{100}{14} \times 10^4 = 7.14 \times 10^4 = 71{,}400.$$

S. H. Sir RBCCW-Chemistry Dept.

Scanned with CamScanner

5.21. পলিমারের আণবিক ওজন নির্ধারণ (Determination of molecular weights of polymers) :

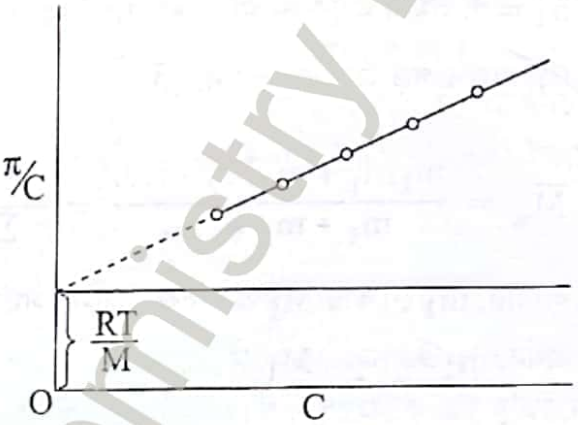
5.21.1. অভিস্রবণ চাপ পদ্ধতি (Osmotic pressure method) :

যেহেতু দ্রবণের অন্তর্গত অণুর সংখ্যার ওপর অভিস্রবণ চাপ নির্ভর করে, সেজন্য প্রাপ্ত ফল থেকে সংখ্যা-গড় আণবিক ওজন পাওয়া যায়।

একটি অ-তড়িৎবিশ্লেষ্যের (non-electrolyte) লঘু দ্রবণের অভিস্রবণ চাপ লেখা যায়,

$\pi = \frac{c}{M}RT$ অথবা, $\frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M}$

π = অভিস্রবণ চাপ অ্যাটমসফিয়ারে, c = দ্রবণের গাঢ়ত্ব, গ্রাম/লিটার, R = গ্যাস ধ্রুবক, লিটার অ্যাটমসফিয়ার/ডিগ্রি/মোল, T = তাপমাত্রা (কেলভিন) এবং M = পলিমারের আণবিক ওজন। পরীক্ষাকালে অসমোমিটার (Osmometer) নামক যন্ত্রের সাহায্যে বিভিন্ন গাঢ়ত্বের লঘু দ্রবণের অভিস্রবণ চাপ মাপা হয়। c -এর পরিপ্রেক্ষিতে π/c -এর লেখচিত্র সরলরেখায় পাওয়া যায়। সরলরেখাটিকে $c = 0$ পর্যন্ত প্রসারিত করলে π/c অক্ষে যে কাটা অংশ (intercept) পাওয়া যায় তার মান $\frac{RT}{M}$ -এর সমান। $\frac{RT}{M}$ -এর মান থেকে M -এর মান অর্থাৎ পলিমারের অণুর আণবিক ওজন নির্ণয় করা যায় কারণ R ও T ধ্রুবক।



চিত্র 5.2

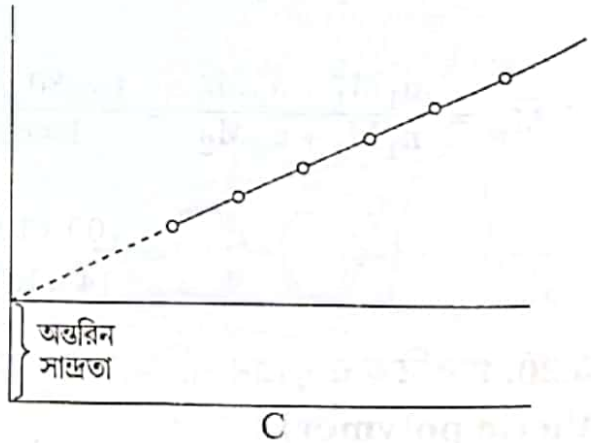
5.21.2. সান্দ্রতা পদ্ধতি (Viscosity method) :

সান্দ্রতা পদ্ধতিতে পলিমারের ওজন-গড় আণবিক ওজন পাওয়া যায়। যদি c গাঢ়ত্বের পলিমারের দ্রবণের সান্দ্রতা η এবং বিশুদ্ধ দ্রাবকের সান্দ্রতা η_0 হয়, তাহলে আপেক্ষিক সান্দ্রতা (specific viscosity), η_{sp} হবে,

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

η_{rel} হচ্ছে তুলনামূলক (relative) সান্দ্রতা। দেখা যায় যে, η_{rel}/c -এর মান c -এর সঙ্গে খুব বেশি মাত্রায় পরিবর্তিত হয় না। c -এর বিপরীতে η_{sp}/c-এর লেখচিত্র সরলরেখা হয়। সরলরেখাটিকে $c = 0$ পর্যন্ত প্রসারিত করলে η_{sp}/c অক্ষে যে কাটা অংশ পাওয়া যায় তার মানই হচ্ছে অন্তরিন সান্দ্রতা (intrinsic viscosity), $[\eta]$

অথবা, $[\eta] = \lim_{c \to 0} (\eta_{sp}/c)$



চিত্র 5.3

প্রশম দ্রাবকে পলিমার অণুর দ্রবণে প্রকৃত সান্দ্রতার সঙ্গে গড় আণবিক ওজনের, $\overline{M}$, এর সম্বন্ধ হল,

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

নির্দিষ্ট দ্রাবকে নির্দিষ্ট পলিমারের দ্রবণে K এবং a ধ্রুবক। একই প্রকারের সম্মিলিত জোটে পূর্ববর্তী পরীক্ষা থেকে K ও a -এর মান জানা থাকলে পলিমারের ওজন-গড় আণবিক ওজন, $\overline{M}$ নির্ণয় করা যায়।

S. H. Sr. RBCCW Chemistry Dept.

Scanned with CamScanner

2.19. NUMBER AND WEIGHT–AVERAGE MOLECULAR WEIGHT OF POLYMERS

(i) Number average molecular weight, $\overline{M}_n$

$$\overline{M}_n = \frac{n_1M_1 + n_2M_2 + \ldots.}{n_1 + n_2 + \ldots..} = \frac{\sum n_iM_i}{\sum n_i}$$

Where n_1 stands for number of polymer molecules having molecular weight M_1 and so on.

(ii) Weight average molecular weight, $\overline{M}_w$

$$\overline{M}_w = \frac{m_1M_1 + m_2M_2 + \ldots.}{m_1 + m_2 + \ldots..} = \frac{\sum m_iM_i}{\sum m_i}$$

where m_1 represents mass of polymer molecules having molecular weight M_1 and so on.

$$\text{Now, } m_1 = n_1 \times M_1$$

$$\therefore \overline{M}_w = \frac{n_1M_1^2 + m_2M_2^2 + \ldots.}{nM_1 + n_2M_2 + \ldots..} = \frac{\sum n_iM_i^2}{\sum n_iM_i}$$

If the molecules possess different molecular weights, $\overline{M}_w$ is always greater than $\overline{M}_n$. The two will be equal when the molecular weights of different species are same.

In a polymer solution equimolecular amounts of two species of molecular weights 80,000 and 60,000 repectively are mixed together. The calculation of $\overline{M}_n$ and $\overline{M}_w$ is given below.

$$\overline{M}_n = \frac{n_1M_1 + n_2M_2}{n_1 + n_2} = \frac{1 \times 80{,}000 + 1 \times 60{,}000}{1 + 1} = \frac{1{,}40{,}000}{2} = 70{,}000$$

$$\overline{M}_w = \frac{n_1M_1^2 + n_2M_2^2}{n_1M_1 + n_2M_2} = \frac{1 \times (80{,}000)^2 + 1 \times (60{,}000)^2}{1 \times 80{,}000 + 1 \times 60{,}000} = \frac{64 \times 10^8 + 36 \times 10^8}{14 \times 10^4} = \frac{100 \times 10^8}{14 \times 10^4}$$

$$= \frac{100}{14} \times 10^4 = 7{\cdot}14 \times 10^4 = 71{,}400$$

S.H. Sir RBCOW Chemistry Dept.

Scanned with CamScanner

2.21. DETERMINATION OF MOLECULAR WEIGHTS OF POLYMERS

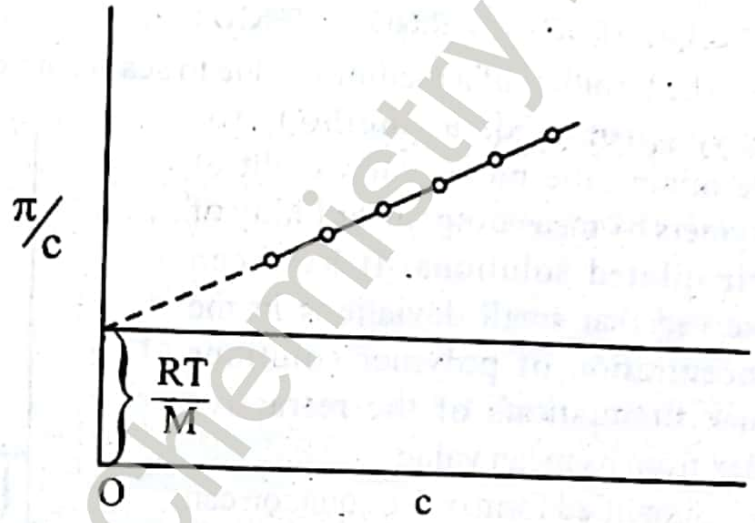
2.21.1. OSMOTIC PRESSURE METHOD

As osmotic pressure depends upon the number of molecules present in the solution, the result gives number average molecular weight.

The osmotic pressure (π) of a dilute non-electrolyte solution is represented as,

$$\pi = \frac{c}{M}RT \quad \text{or,} \quad \frac{\pi}{c} = \frac{RT}{M}$$

Where π is the osmotic pressure in atm., c is concentration of solution in g per litre, R is gas constant in lit. atm. deg $^{-1}$. mol $^{-1}$, T temperature (kelvin) and M represents the molecular weight of the polymer.



In actual determination, the osmotic pressure π is measured at different polymer concentrations in dilute solutions with the help of osmometer. A straight line is obtained when π/c is plotted against c. By extrapolating the line to $c \rightarrow O$, gives the intercept $\frac{RT}{M}$ from which the molecular weight M can be calculated.

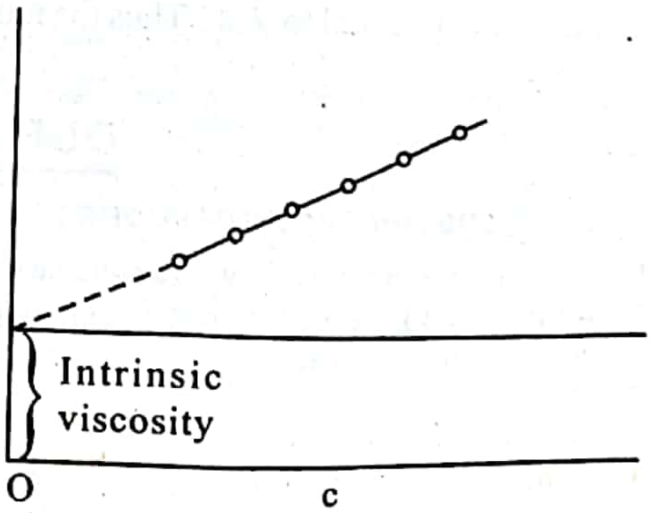
2.21.2. VISCOSITY METHOD

The viscosity method gives the weight average molecular weight of a polymer. If η is the viscosity of a solution of concentration c and η_o is that of the pure solvent, the specific viscosity, η_{sp} is ,

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

η_{rel} is relative viscosity.

However, the value of η_{sp}/c does not vary greatly with concentration.



S. H. Sir RBCCW-Chemistry Dept.

Scanned with CamScanner

The plot of η_{sp}/c against c follows a straight line relationship. The extrapolation of the line to zero concentration gives the intercept known as intrinsic viscosity, [η]

or, $[\eta] = \lim_{c \to 0} \left(\eta_{sp/c}\right)$

For solution of polymeric molecules, in neutral solvents, the intrinsic viscosity is related to the average molecular weight, $\overline{M}$ by an expression.

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

Where K and *a* are constants for a specific polymer in a specific solvent. Once the value of K and *a* are known for a particular combination from previous experiments, the weight average molecular weight $\overline{M}$ of a polymer can be determined.

S. H. Sir RBCCW Chemistry Dept.

Scanned with CamScanner