

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

**Peperiksaan Semester Pertama
Sidang Akademik 1994/95**

Oktober/November 1994

IPK 301/3 - KIMIA POLIMER II

Masa : [3 jam]

Sila pastikan bahawa kertas soalan ini mengandungi TIGABELAS (13) mukasurat (termasuk Lampiran) yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

Jawab LIMA (5) soalan. Jawab satu (1) soalan daripada Bahagian A dan empat (4) soalan daripada Bahagian B. Sekurang-kurangnya satu (1) soalan mesti dijawab di dalam Bahasa Malaysia. Soalan-soalan lain boleh dijawab sama ada di dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

BAHAGIAN A

1. Berikut adalah data-data yang diperoleh untuk taburan berat molekul yang kecil poli metil metakrilat (PMMA) dalam aseton pada suhu 30°C (ketumpatan = 0.780 g/cm³).

Kepekatan (c) g/100 ml	Tekanan osmotik π cm. pelarut	Viskositi Relatif η_r
0.275	0.457	1.170
0.338	0.592	-
0.344	0.609	1.215
0.486	0.867	-
0.896	1.756	1.629
1.006	2.098	-
1.199	2.710	1.892
1.536	3.725	-
1.604	3.978	2.330
2.108	5.919	2.995
2.878	9.713	-

Plot dan anggarkan $[\eta]$, K' (Huggin's), \bar{M}_n dan koefisien Virial kedua. (Masukkan dimensi-dimensi untuk setiap satu). Diketahui $[\eta]_{\theta} = 4.8 \times 10^{-4} M^{0.5}$ untuk polimer ini dalam θ pelarut pada suhu 30°C. Daripada data-data yang diberikan, kira $(\bar{r}_0^2)^{\frac{1}{2}}$, $(\bar{r}^2)^{\frac{1}{2}}$ dan faktor pengembangan α .

The following data are available for a narrow molecular weight fraction of polymethylmethacrylate in acetone at 30°C (density = 0.780 g/cm³).

C Concentration g/100 ml	π Osmotic pressure cm. solvent	η_r Relative Viscosity
0.275	0.457	1.170
0.338	0.592	-
0.344	0.609	1.215
0.486	0.867	-
0.896	1.756	1.629
1.006	2.098	-
1.199	2.710	1.892
1.536	3.725	-
1.604	3.978	2.330
2.108	5.919	2.995
2.878	9.713	-

Plot appropriately and estimate $[\eta]$, K' (Huggin's), \bar{M}_n and the second Virial Coefficient include dimensions for each. Knowing $[\eta]_{\theta} = 4.8 \times 10^{-4} M^{0.5}$ for this polymer in θ solvent at 30°C , calculate from these data $(\bar{r}_0^2)^{\frac{1}{2}}$, $(\bar{r}^2)^{\frac{1}{2}}$ and α -expansion factor.

(100 markah)

2. Data berikut diperoleh untuk polimer A dan polimer B dalam pelarut yang sama pada suhu 27°C .

Kepekatan C_A g/dl	Tekanan Osmotik π_A cm pelarut	Kepekatan C_B g/dl	Tekanan Osmotik π_B
0.320	0.70	-	-
0.660	1.82	0.400	1.6
1.000	3.10	0.900	4.44
1.400	5.44	1.400	8.95
1.900	9.33	1.800	13.01

Ketumpatan pelarut = 0.85 g/cm^3 .

Ketumpatan polimer = 1.15 g/cm^3 .

Andaikan:

$$\left[\frac{\pi}{C} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{RT}{M} \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{A_2Mc}{2} \right]$$

(a) Plotkan $\left[\frac{\pi}{C} \right]^{\frac{1}{2}}$ melawan C

(b) Tentukan secara kasar \bar{M}_n dan koefisien Virial kedua untuk setiap polimer.

The following data are available for the polymers A and B in the same solvent at 27°C.

Conc ⁿ C _A g/dl	Osmotic pressure π _A cm. of solvent	Conc ⁿ C _B g/dl	Osmotic press π _B
0.320	0.70	-	-
0.660	1.82	0.400	1.6
1.000	3.10	0.900	4.44
1.400	5.44	1.400	8.95
1.900	9.33	1.800	13.01

Solvent density = 0.85 g/cm³, Polymer density = 1.15 g/cm³.

Assume:

$$\left[\frac{\pi}{C} \right]^{\frac{1}{2}} = \left[\frac{RT}{M} \right]^{\frac{1}{2}} \left[1 + \frac{A_2Mc}{2} \right]$$

(a) Plot $\left[\frac{\pi}{C} \right]^{\frac{1}{2}}$ vs. C

- (b) *Estimate \bar{M}_n and the second Virial Coefficient for each of the polymer.*

(100 markah)

BAHAGIAN B

3. (a) *Perikan Hukum Peresapan (Difusi) Fick untuk sesuatu polimer.*

State Fick's law of diffusion in case of polymers.

(40 markah)

- (b) *Terbitkan perhubungan di antara pelarut resapan, keterlarutan dan peresapan (difusi).*

Derive an expression for the relation among permeability, solubility and diffusion.

(40 markah)

- (c) *Nyatakan pelbagai kegunaan fenomena peresapan. Apakah permselektiviti?*

Write the different uses of diffusion phenomenon.

What is permselectivity?

(20 markah)

4. (a) 3 sampel tiub bolehlentur A, B dan C dilakukan ujian-ujian berikut:

- i) pembakaran - Tiub A dan C terbakar.
- ii) direndam semalaman dalam klorofom, tiub A membengkak, B menjadi kaku dan semakin mengecut apabila dikeringkan, C tidak terjejas.
- iii) direndam dalam larutan plumbam nitrat A bertukar ke warna hitam, B dan C tidak terjejas.

Manakah di antara ketiga-tiga tiub ini adalah getah tervulkan, polietilena dan PVC diplastikkan (fleksibel)? Berikan sebab-sebabnya.

Three samples A, B and C of flexible tubing are subjected to the following tests:

- i) *Held in burner - Tube A and C Burn.*
- ii) *Soaked overnight in chloroform:
Tube A swells, B becomes very stiff and somewhat smaller on drying, 'C' is unaffected.*

iii) *Immersed in lead nitrate solution: A turns black, B and C unaffected.*

Which of the three is vulcanised rubber, polyethylene or plasticized PVC. Give reasons.

(50 markah)

(b) i) Tentukan 4 jalur-jalur penyerapan yang jelas dengan menggunakan spectra polivinilasetat yang diberikan.

Specify 4 prominent absorption bands using the spectra of polyvinylacetate.

ii) Bagaimana anda membezakan Nilon 6 dan Rayon daripada carta penyerapan yang diberikan.

How do you differentiate Nylon 6 and Rayon from the characteristic absorption chart given.

(50 markah)

5. (a) Namakan kaedah-kaedah yang digunakan untuk menentukan purata berat molekul sesuatu polimer.

Name the different methods used to determine the average molecular weight.

(10 markah)

- (b) Terangkan kaedah viskositi larutan cair dengan memberikan kebaikan dan keburukannya.

Explain the dilute solution viscosity method giving merits and demerits.

(50 markah)

- (c) Perikan signifikansi $[\eta]$ dengan dimensi gelung rawak (random coil dimension).

Detail the significance of $[\eta]$ with respect to random coil dimension.

(40 markah)

6. (a) Apakah prinsip-prinsip yang terlibat dalam menganalisa kestabilan termal dengan menggunakan DTA, TGA dan DSC.

What are the principles involved in the analysis of thermal stability using DTA, TGA, and DSC.

(40 markah)

- (b) Daripada carta termogram yang diberikan:

- i) Tentukan suhu permulaan penguraian untuk PVC, PMMA dan PI.
- ii) Hitung suhu Tatacara Integrasi Penguraian (Integral Procedural Decomposition Temperature) untuk PVC dan PTFE di antara 200 - 500°C.

From the thermogram provided:

- i) Find Initial Decomposition Temperature of PVC, PMMA and PI.*
- ii) Calculate Integral Procedural Decomposition Temperature of PVC and PTFE between 200 - 500°C.*

(40 markah)

- (c) Tentukan T_g dan T_m daripada graf DTA.

Indicate T_g and T_m in a DTA graph.

(20 markah)

7. Tulis nota ringkas untuk sebarang dua dari yang berikut:

- (a) polimer stereo-regular
- (b) getah silikon
- (c) teori Flory-Huggin's untuk larutan
- (d) perhubungan di antara peralihan kaca dan mikrostruktur
- (e) Nmr sebagai alat untuk menganalisa polimer

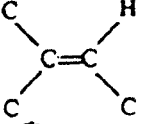
Write short notes on any two of the following:

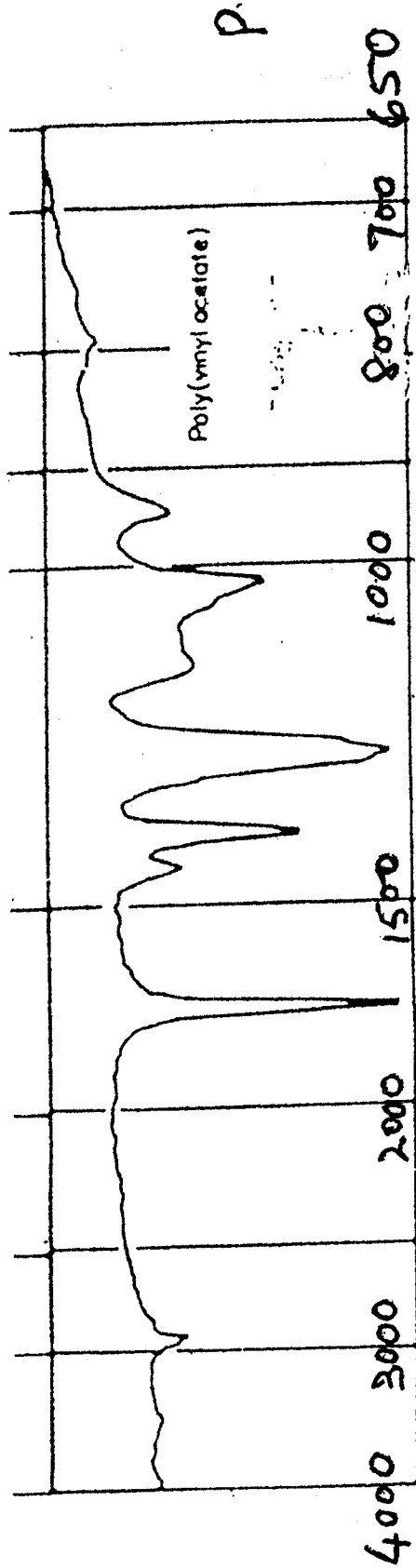
- (a) *Streo-regular polymers*
- (b) *Silicone rubbers*
- (c) *Flory-Huggin's theory of solution*

- (d) Relationship between glass-transition and fine structure (microstructure)
- (e) Nmr as a tool in the analysis of polymers

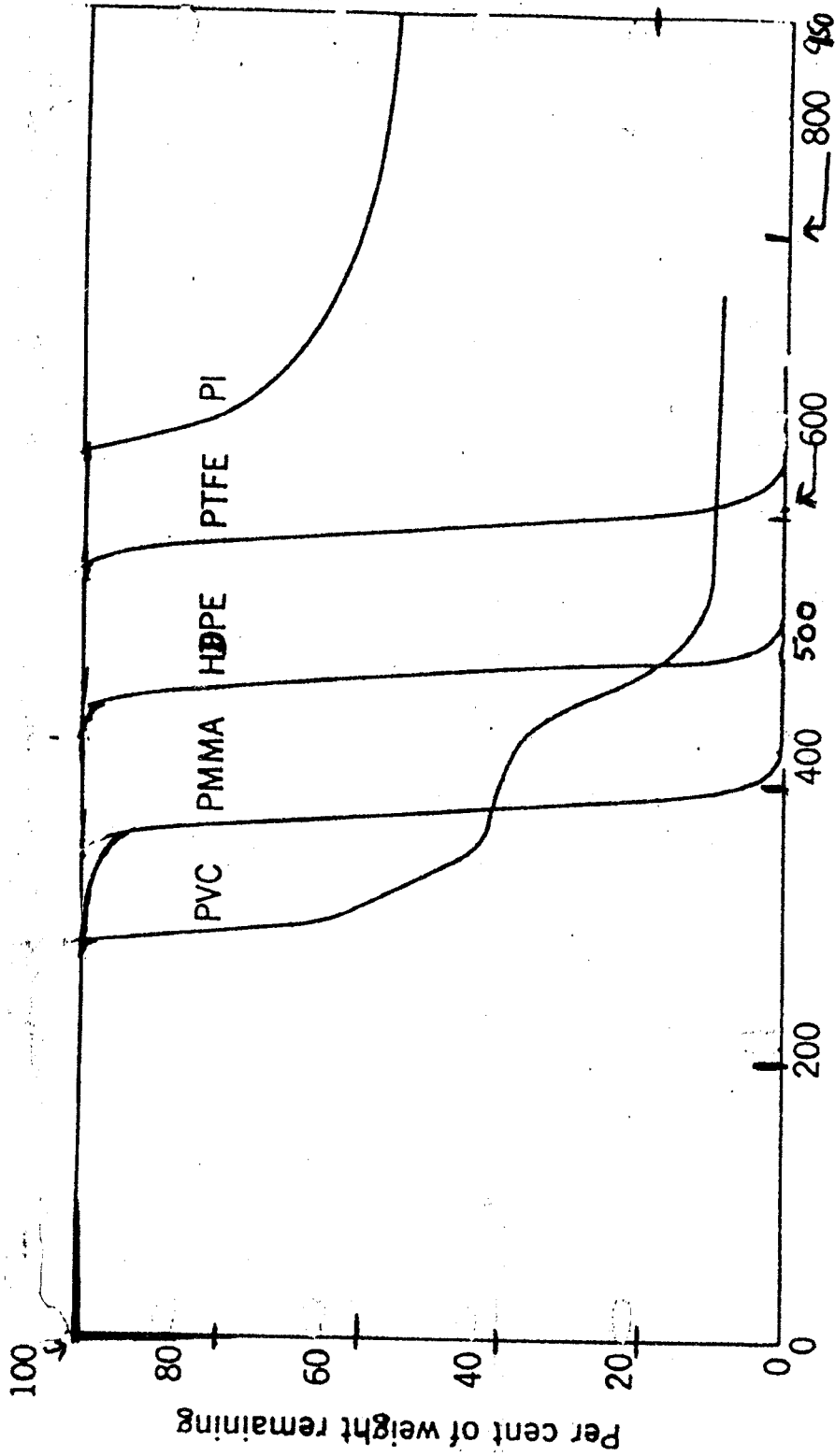
(100 markah)

TABLE 15-1
Positions of Characteristic Infrared Bands (1)

Group	Frequency range, cm^{-1}
OH stretching vibrations	
Free OH	3610-3645 (sharp)
Intramolecular hydrogen bonds	3450-3600 (sharp)
Intermolecular hydrogen bonds	3200-3550 (broad)
Chelate compounds	2500-3200 (very broad)
NH stretching vibrations	
Free NH	3300-3500
Hydrogen-bonded NH	3070-3350
CH stretching vibrations	
$\equiv\text{C}-\text{H}$	3280-3340
$=\text{C}-\text{H}$	3000-3100
$\text{C}-\text{CH}_3$	$2872 \pm 10, 2962 \pm 10$
$\text{O}-\text{CH}_3$	2815-2832
$\text{N}-\text{CH}_3$ (aromatic)	2810-2820
$\text{N}-\text{CH}_3$ (aliphatic)	2780-2805
CH_2	$2853 \pm 10, 2926 \pm 10$
CH	2880-2900
SH stretching vibrations	
Free SH	2550-2600
$\text{C}\equiv\text{N}$ stretching vibrations	
Nonconjugated	2240-2260
Conjugated	2215-2240
$\text{C}\equiv\text{C}$ stretching vibrations	
$\text{C}\equiv\text{CH}$ (terminal)	2100-2140
$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}$	2190-2260
$\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{CH}$	2040; 2200
$\text{C}=\text{O}$ stretching vibrations	
Nonconjugated	1700-1900
Conjugated	1590-1750
Amides	~ 1650
$\text{C}=\text{C}$ stretching vibrations	
Nonconjugated	1620-1680
Conjugated	1585-1625
CH bending vibrations	
CH_2	1405-1465
CH_3	1355-1395, 1430-1470
$\text{C}-\text{O}-\text{C}$ vibrations in esters	
Formates	~ 1175
Acetates	$\sim 1240, 1010-1040$
Benzoates	~ 1275
$\text{C}-\text{OH}$ stretching vibrations	
Secondary cyclic alcohols	990-1060
CH out-of-plane bending vibrations in substituted ethylenic systems	
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	905-915, 985-995
$-\text{CH}=\text{CH}-$ (cis)	650-750
$-\text{CH}=\text{CH}-$ (trans)	960-970
$\text{C}=\text{CH}_2$	885-895
	790-840



SPEKTRA IR BAGI POLIVINIL ASETAT (PVAC)
(IR SPECTRA OF POLY(VINYLACETATE))



PRIMARY THERMOGRAM OF POLYMERS.

oooooooooooo