

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua
Sidang Akademik 1999/2000

Februari 2000

KIT 254 – Polimer

Masa : [3 jam]

Jawab LIMA soalan sahaja.

Hanya LIMA jawapan yang pertama sahaja akan diperiksa.

Jawab tiap-tiap soalan pada muka surat yang baru.

Kertas ini mengandungi TUJUH soalan (6 muka surat).

1. Pengukuran osmotik telah dilakukan untuk menentukan jisim molekul suatu sampel polimer. Sembilan pecahan daripada sampel tersebut telah dikaji. Keputusan bagi pecahan mol, X , dan jisim molekul yang diperolehi bagi setiap pecahan diberikan dalam jadual berikut:

X	0.07	0.12	0.36	0.15	0.13	0.07	0.06	0.03	0.01
Jisim molekul/ 10^4 g mol^{-1}	1.6	2.4	7	8	9	10	12	14	19

- (a) Kiralah jisim molekul purata-bilangan, \bar{M}_n , dan jisim molekul purata-berat, \bar{M}_w .
(15 markah)
- (b) Berikan nilai poliserakan dan darjah pempolimeran sampel tersebut, dengan merujuk masing-masing kepada \bar{M}_w dan \bar{M}_n , jika jisim molekul monomer ialah 90 g mol^{-1} .
(5 markah)

2. Makromolekul polistirena (PS) yang berjisim molekul 10^5 g mol^{-1} , dilarutkan dalam 1 L benzena. Benzena adalah pelarut yang baik bagi PS. Jisim molekul bagi satu unit stirena ialah 100 g mol^{-1} dan panjangnya $a = 5 \text{ \AA}$. Anggapkan isipadu satu unit ulangan sebagai a^3 .

(a) Adakah rantai-rantai bertindihan apabila 10^{19} rantai PS dilarutkan di dalam jumlah benzena yang tersebut di atas? (6 markah)

(b) Anggarkan bilangan rantai di mana pertindihan boleh bermula. (6 markah)

(c) Kira pecahan jisim, pecahan mol dan pecahan isipadu PS bagi kepekatan pertindihan yang anda anggarkan di dalam (b). Anggarkan ketumpatan benzena sebagai $\rho = 0.9 \text{ g cm}^{-3}$. (8 markah)

3. Satu hujung molekul rantai yang sempurna telah ditetapkan dan hujung yang satu lagi dikenakan daya

$$f = kx$$

di mana x adalah penyesaran hujung rantai yang disebabkan oleh daya tersebut dan k adalah pemalar spring molekul rantai itu. Pemalar spring ini diberi oleh persamaan

$$k = \frac{3 k_B T}{2 R_0^2} \quad (1)$$

di mana R_0 adalah jarak dari hujung-ke-hujung molekul rantai yang sempurna. Molekul rantai ini terdiri daripada $N = 1000$ segmen yang setiap satu panjangnya 7 \AA . Suhu ialah $T = 300 \text{ K}$

(a) Kiralah jarak dari hujung-ke-hujung bagi makromolekul itu apabila satu daya sebesar $f = 10^{-12} \text{ N}$ bertindak. (7 markah)

(b) Berapakah daya yang diperlukan untuk meregang makromolekul itu sepenuhnya? (7 markah)

(c) Ulangi pengiraan di bawah (a) bagi suatu rantai yang mengembang. (Panduan: Di sini kuantiti R_0 dalam persamaan (1) adalah jarak dari hujung-ke-hujung bagi rantai yang mengembang) (6 markah)

4. Sebuah beg plastik yang diperbuat daripada poli(vinil klorida) (PVC) berada di dalam keadaan berkaca pada suhu bilik. Suhu peralihan kaca bagi PVC telah ditentukan sebagai 70 °C. Masa ciri pengenduran, τ , ke arah keseimbangan bergantung kepada suhu menurut persamaan jenis-Arrhenius

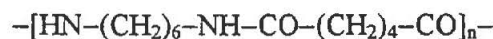
$$\tau = \tau_0 \exp \left[\frac{U}{RT} \right]$$

dimana $\tau_0 = 10^{-12} \text{ s}$ adalah suatu pemalar dan U adalah tenaga pengaktifan molar. Ia boleh dianggarkan daripada tenaga pengaktifan per molekul rantai, u , oleh persamaan

$$u = \frac{(T - T_g)}{50K + (T - T_g)} \cdot 4.45 \times 10^{-19} \text{ J}$$

di mana suhu peralihan kaca, T_g , dan suhu, T , adalah dalam K.

- (a) Kira masa pengenduran τ bagi beg plastik itu pada suhu bilik (300 K)
(8 markah)
- (b) Berikan perubahan masa pengenduran dengan suhu, $\left(\frac{d\tau}{dT} \right)_{T_g}$, pada suhu peralihan kaca.
(12 markah)
5. Nilon-6,6 adalah polimer sintetik yang mempunyai struktur berikut:

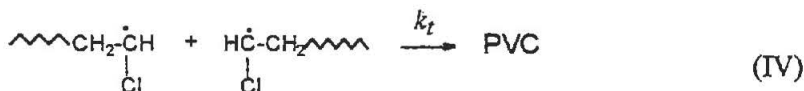
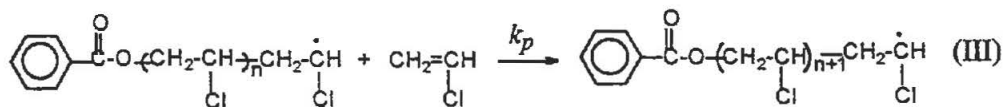
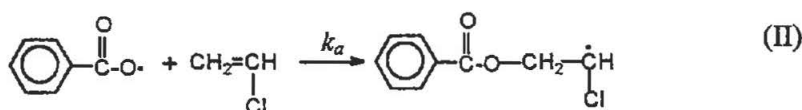
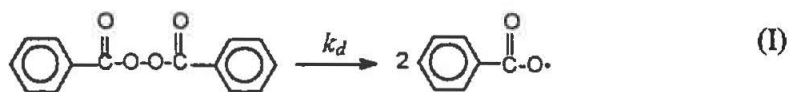


- (a) Tuliskan tindak balas pembentukannya daripada monomer-monomer dan nyatakan jenis mekanisme yang terlibat.
(3 markah)
- (b) Dalam satu proses pembuatan nilon-6,6, didapati bahawa, apabila nisbah kepekatan kedua-dua monomer ialah 1:1, berat molekul purata-bilangannya, \overline{M}_n , ialah 11,300. Kirakan darjah pempolimeran dan perluasan tindak balasnya.
(C=12.0, H=1.0, O=16.0, N=14.0)
(5 markah)
- (c) Apakah yang terjadi kepada sistem itu jika sebanyak 0.15% mol asid benzoik ditambahkan ke dalam campuran dalam (b)? Kiralah berat molekul yang terhasil setelah tindak balas tamat.
(6 markah)

- (d) Sekiranya anda hendak mensintesis nilon-6,6 dengan berat molekul 4,000, berapakah nisbah kepekatan monomer-monomer yang harus digunakan pada perluasan tindak balas yang sama seperti (b).

(6 markah)

6. Berikut dicadangkan mekanisme pembentukan polivinil klorida (PVC) dalam pelarut CCl_4 :



Jawab soalan-soalan di bawah:

- (a) Tunjukkan **tiga** cara bagaimana rantai polimer ini boleh ditamatkan. (3 markah)
- (b) Dengan menganggap kecekapan pemula adalah 100% dan dengan menggunakan simbol-simbol yang sesuai bagi mewakili spesies-spesies, tuliskan ungkapan bagi:

- Kadar kehilangan molekul pemula
- Kadar permulaan rantai radikal, R_i .
- Kadar perambatan, R_p .
- Kadar penamatan rantai, R_t .

(8 markah)

- (c) Sekiranya sistem ini telah mencapai keadaan mantap, dapatkan ungkapan bagi kepekatan rantai radikal dan seterusnya tuliskan persamaan kadar pempolimeran dalam sebutan pemalar-pemalar kadar.

(5 markah)

- (d) Tuliskan ungkapan bagi panjang rantai kinetiknya dalam sebutan kepekatan-kepekatan monomer dan pemula.

(4 markah)

7. (a) Data berikut diperolehi daripada pemolimeran radikal bebas suatu monomer vinil pada 60 °C:

$$\text{Kepekatan pemula} = 6.2 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Kepekatan monomer} = 10.5 \text{ mol L}^{-1}$$

$$\text{Pemalar kadar bagi penguraian pemula, } k_d = 2.3 \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

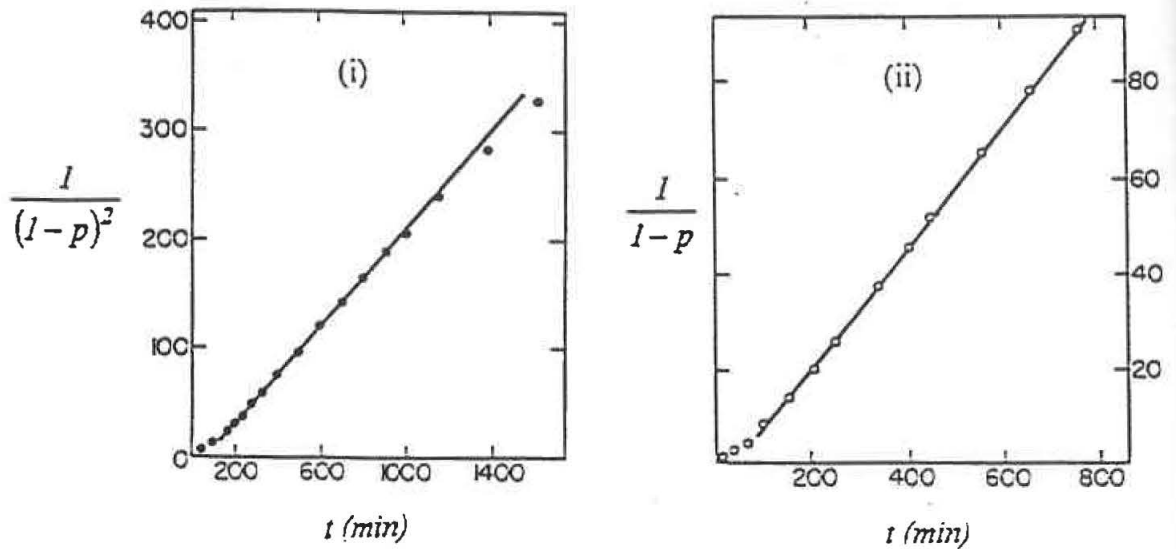
$$\text{Kadar pemolimeran, } R_p = 1.3 \times 10^{-4} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\text{Nilai } \left\{ \frac{k_p}{(2k_t)^{1/2}} \right\} = 0.237 \text{ L}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ s}^{-1/2} \text{ pada } 60 \text{ }^\circ\text{C}.$$

- (i) Kiralah kecekapan pemula, f , dengan menganggap setiap molekul pemula memberikan 2 pecahan radikal.
 (ii) Kiralah juga nilai kadar permulaan, R_i .

(8 markah)

- (b) Gambarajah di bawah menunjukkan perubahan darjah pempolimeran terhadap masa bagi suatu sistem polipengesteran asid adipik dengan etilena glikol yang (i) bermangkin sendiri dan (ii) bermangkinkan asid sulfonik:



Huraikan perbezaan yang terdapat di antara kedua-dua plot di atas dengan merujuk kepada persamaan kinetik kedua-dua sistem pemangkinan. Apakah implikasinya terhadap pencapaian berat molekul?

(12 markah)

$$N_{\text{avogadro}} = 6 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}, k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}, R = 8.314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

ooo000ooo