
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Peperiksaan Semester Kedua

Sidang Akademik 2002/2003
Februari/Mac 2003

KIT 254 – POLIMER

Masa: 2 jam

Sila pastikan bahawa kertas peperiksaan ini mengandungi LIMA muka surat yang bercetak sebelum anda memulakan peperiksaan ini.

Jawab EMPAT soalan sahaja. Jawab SEMUA soalan di Bahagian A dan mana-mana SATU soalan di Bahagian B. Jika calon menjawab lebih daripada empat soalan, hanya empat soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

BAHAGIAN A Jawab SEMUA soalan.

1. (a) Andaian bahawa sistem berada dalam keadaan mantap biasanya digunakan apabila membincangkan kinetik pempolimeran rantai radikal.

(i) Apakah yang dimaksudkan *keadaan mantap*?

(ii) Dengan menggunakan penghampiran keadaan mantap, terbitkan ungkapan bagi kepekatan rantai radikal, $[M\bullet]$, dalam sebutan pemalar-pemalar kadar bagi sistem dengan pemula dan tanpa pemula.

(7 markah)

(b) Suatu sampel polimer terdiri daripada dua pecahan yang ekasebar. Berat molekul masing-masing pecahan ialah 50,000 dan 80,000 g mol⁻¹. Kirakan berat molekul purata bilangan, \overline{M}_n , dan purata berat \overline{M}_w bagi polimer tersebut jika:

(i) Kedua-dua pecahan mengandungi bilangan molekul yang sama banyak.

(ii) Kedua-dua pecahan sama berat.

(8 markah)

...2/-

-2-

- (c) Pemindahan rantai kadangkala berlaku dalam sistem pemolimeran rantai radikal.
- (i) Terangkan kesan fenomena ini terhadap hasil dan kadar pemolimeran.
 - (ii) Huraikan bagaimana pemindahan rantai boleh digunakan untuk mengawal berat molekul. Sertakan persamaan kinetik yang berkaitan.
- (10 markah)

2. (a) Takrifkan pemolimeran beranion.
- (2 markah)

- (b) Ungkapan kadar tindak balas pemolimeran bagi stirena yang dijanakan dengan menggunakan *n*-butillitium di dalam dioksan diberikan sebagai

$$\text{Kadar tindak balas} = k[I][M]$$

dengan $[I]$ adalah kepekatan pemula dan $[M]$ kepekatan monomer.

- (i) Dengan melakarkan skema kinetik, tunjukkan bagaimana kadar tindak balas ini boleh diungkapkan.
- (ii) Apakah jenis taburan berat molekul yang terhasil daripada pemolimeran ini dan bagaimana berat molekul purata-bilangan untuk produk ini boleh dikawal?
- (iii) Terangkan bagaimana kadar pemolimeran berubah jika *n*-butilsesium digunakan menggantikan *n*-butillitium.

(15 markah)

- (c) Apabila *tetrahidrofuran* digunakan sebagai pelarut menggantikan *dioksan*, nilai k (rujuk persamaan di (b)) didapati bergantung kepada kepekatan pemula. Bincangkan fenomena ini.

(8 markah)

.../3-

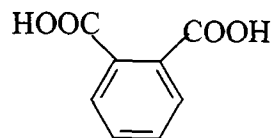
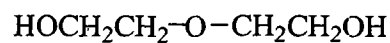
3. Pelarut *n*-heptana adalah suatu pelarut baik bagi *cis*-polibutadiena pada suhu di atas $\Theta = 272$ K. Ia menjadi pelarut lemah pada suhu di bawah 272 K. Peralihan ini merupakan suatu peralihan fasa yang berlaku kepada rantai molekul *cis*-polibutadiena. Jisim molekul polibutadiena ialah 53×10^5 g mol⁻¹ dan unit ulangnya ialah 53 g mol⁻¹.
- (a) Nyatakan perubahan saiz rantai molekul berikutan peralihan ini. (3 markah)
- (b) Anggarkan perubahan entropi peralihan apabila larutan disejukkan dari suhu sedikit di atas kepada suhu sedikit di bawah 272 K. (7 markah)
- (c) Kirakan perubahan tenaga bebas bagi peralihan dalam (b). Apakah asal-usul tenaga ini? (7 markah)
- (d) Kirakan tenaga yang diperlukan untuk meregangkan satu mol rantai unggul kepada rantai berjejari Flory, R_F , pada suhu seperti dalam (b). Bandingkan dengan nilai tenaga yang diperolehi pada (c) dan berikan komen.

Diberikan $R = 8.3145 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

(8 markah)

BAHAGIAN B Jawab SATU soalan sahaja.

4. (a) Lakarkan graf berat molekul purata, \bar{M} melawan masa bagi pempolimeran berperingkat dan pempolimeran rantai. Beri dua sebab mengapa terdapat perbezaan di antara kedua-dua graf ini. (5 markah)
- (b) Jurutera pelatih Paul Limmer hendak menyediakan satu poliester dengan berat molekul $40,000 \text{ g mol}^{-1}$. Beliau menggunakan sebanyak 355 g asid ftalik (I) dan 230 g dietilena glikol (II). Tindak balas ini dijalankan dalam toluena dengan asid mineral sebagai mangkin di mana jumlah isipadu larutan ialah 1.0 L. Selepas 1 jam Paul mengukur keasidan larutan tersebut dan mendapati yang 21.0% kumpulan $-\text{COOH}$ belum bertindak balas.

**I****II**

- (i) Tulis persamaan tindak balas yang berlaku dan hitung berat formula unit ulangan polimer yang terhasil.
- (ii) Berapakah darjah pempolimeran purata-bilangan bagi poliester pada ketika Paul mengukur keasidan larutan itu?
- (iii) Berjayakah Paul mencapai matlamatnya setelah pempolimeran selesai? Jika ya, berikan alasannya. Jika tidak, beri sebab mengapa dan cadangkan satu langkah pembetulan yang boleh beliau lakukan untuk mencapai matlamat itu.

Nota: Jawapan anda mestilah disokong dengan pengiraan-pengiraan yang relevan.

(20 markah)

-5-

5. (a) Terangkan bagaimana caranya memperoleh plastik termoset. Berikan dua contoh plastik jenis ini.

(5 markah)

- (b) Tuliskan persamaan bagi setiap yang berikut:

- (i) Satu tindak balas kondensasi.
- (ii) Satu tindak balas kopempolimeran.
- (iii) Langkah permulaan bagi pempolimeran termal akrilonitril.
- (iv) Kadar kehilangan $[\text{COOH}]$ bagi sistem polipengesteran bermangkin sendiri.
- (v) Hubungan panjang rantai kinetik dengan kepekatan monomer dan pemula.
- (vi) Hubungan berat molekul purata-bilangan dengan nisbah stoikiometri dan perluasan tindak balas bagi sistem pempolimeran berperingkat yang bukan stoikiometrik.

(10 markah)

- (c) Terangkan maksud ungkapan berikut bagi keterlenturan suatu rantai polimer:

(i) $l_p = l_o \exp\left(\frac{\Delta\varepsilon}{K_B T}\right)$, merujuk kepada l_p dan hubungan dengan suhu.

(ii) $\tau_p = \tau_o \exp\left(\frac{\Delta E}{K_B T}\right)$, merujuk kepada τ_p dan hubungan dengan suhu.

(10 markah)

-oooOooo-