

---

UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Second Semester Examination  
Academic Session 2006/2007

April 2007

**KIT 254 – Polimer**  
**[Polymer]**

Duration: 2 hours  
[Masa : 2 jam]

---

Please check that this examination paper consists of TEN pages of printed material before you begin the examination.

**Instructions** : Answer Only **FOUR** (4) questions. If candidate answers more than four questions, only the answers to the first four questions will be graded. You may answer a question either in Bahasa Malaysia or in English.

...2/-

Answer Only **FOUR** (4) questions

1. (a) Explain the meaning of the following terms for dilute solution viscosity characterization:

- (i) Viscosity
- (ii) Intrinsic viscosity
- (iii) Viscosity-average molar mass
- (iv) Hydrodynamic radius.

(10 marks)

- (b) The flow times in a capillary viscometer for poly(isobutene) solutions in toluene at 25 °C are as follows:

Concentration/g cm <sup>-3</sup>	0.003	0.006	0.009	0.012
Time/second	190	236	288	347

The flow time for pure solvent is 150 seconds.

- (i) Evaluate the intrinsic viscosity of the polymer in toluene at 25 °C.
- (ii) Calculate the viscosity-average molecular weight for poly(isobutene), given the Mark-Houwink parameters in toluene at 25 °C as  $K = 8.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  and  $a = 0.56$ .

(15 marks)

2. (a) (i) Briefly describe the formation of non-linear polyurethanes, indicating the types of reactants used.
- (ii) Describe how the properties of the polyurethanes could be varied.
- (iii) Describe how polyurethane foams could be formed.

(9 marks)

- (b) Briefly explain THREE aspects of chemical structure that control the glass transition temperature,  $T_g$  at which the polymer changes from a rubbery state to a glassy state or vice-versa. Your answer should include an example.

(9 marks)

...3/-

-3-

- (c) The following data were obtained for a series of polyolefins of the type  $-(\text{CH}_2-\text{CHX})_n-$ :

X	$T_m / ^\circ\text{C}$
$-\text{CH}_3$	165
$-\text{CH}_2\text{CH}_3$	125
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	75
$-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	55
$-\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_3$	196
$-\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	350

Explain the dependence of melting temperature,  $T_m$  upon the side group X.

(7 marks)

3. (a) For cationic polymerization, show in detail how the rate of polymerization,  $R_p$ , can be expressed as

$$R_p = \frac{k_i k_p}{k_t} [I^{+\cdot}] [M]^2$$

where  $[M]$  is the monomer concentration,  $[I^{+\cdot}]$  is the initiator concentration and  $k_i$ ,  $k_p$ ,  $k_t$  are the rate constants for initiation, propagation and termination step respectively.

(12 marks)

- (b) Describe the properties of an elastomer. How could its strength be improved? Give one example.

Polystyrene ( $T_g = 100^\circ\text{C}$ ) is a thermoplastic at ordinary temperature ( $\sim 28^\circ\text{C}$ ). How could it be transformed into an elastomer at this temperature?

(8 marks)

- (c) State the importance of secondary bonds in a polymer. Then explain how Kevlar<sup>®</sup> (an aramid) obtain its super strength.

(5 marks)

...4/-

-4-

4. (a) Explain the influence of molecular structure on the crystallinity of a polymer. (10 marks)
- (b) A chemist wished to prepare a polyester with  $\overline{M}_n = 5000$  by reacting butane-1,4-diol with adipic acid.
- To what extent the reaction should be carried out to obtain this polymer, assuming that the mixture has a perfect stoichiometric balance?
  - Assuming that 0.5 mol % of the diol is lost by dehydration to olefin, what would be the value of  $\overline{M}_n$  if the reaction were carried out to the same extent as in (i)?
  - How could the loss in (ii) be offset so that the desired polymer is still obtained? (15 marks)

5. (a) In an experiment to produce polypropylene, the following information was obtained:

This polymerization was carried out at 25 °C using 100 g L<sup>-1</sup> propylene in methanol and 0.10 M AIBN as the initiator. Termination of the chain radicals occurs by **combination** only. For this monomer,  $k_p^2/k_d k_t = 22 \text{ M}^{-1}$  at 25 °C and the initiator efficiency is 70 %.

- Show the mechanism for the initiation step and write the rate equation for this step.
- If it is defined that  $\overline{x}_n$  is equal to  $\frac{R_p}{d[P]/dt}$ , where  $d[P]/dt$  is the rate of polymer formation, derive an expression for  $\overline{x}_n$  in terms of the rate constants, [M] and [I]. Assume that no side reaction occurs.
- Calculate the kinetic chain length of this polymer. (15 marks)

...5/-

-7-

Jawab **EMPAT** soalan sahaja

1. (a) Terangkan maksud istilah-istilah berikut bagi pencirian kelikatan larutan cair.

- (i) Kelikatan
- (ii) Kelikatan intrinsik
- (iii) Jisim molar purata-kelikatan
- (iv) Jejari hidrodinamik.

(10 markah)

(b) Masa pengaliran di dalam kapilari viskometer bagi larutan poli(isobutena) di dalam toluena pada 25 °C adalah seperti berikut:

Kepekatan/g cm <sup>-3</sup>	0.003	0.006	0.009	0.012
Masa/saat	190	236	288	347

Masa pengaliran bagi pelarut tulen adalah 150 saat.

- (i) Tentukan kelikatan intrinsik bagi polimer ini dalam toluena pada 25 °C.
- (ii) Kirakan berat molekul purata-kelikatan bagi poli(isobutena), diberikan parameter-parameter Mark-Houwink bagi poli(isobutena) di dalam toluena pada 25 °C sebagai  $K = 8.7 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$  dan  $a = 0.56$ .

(15 markah)

2. (a) (i) Terangkan dengan ringkas pembentukan poliuretana tak-linear dengan menyatakan jenis zat tindak balas yang digunakan.

- (ii) Perihalkan bagaimana sifat-sifat poliuretana dapat dipelbagaikan.
- (iii) Perihalkan bagaimana busa poliuretana dapat dihasilkan.

(9 markah)

...8/-

-8-

- (b) Terangkan dengan ringkas TIGA aspek struktur kimia yang mengawal suhu peralihan kaca,  $T_g$  bilamana polimer mengalami perubahan dari keadaan bergetah ke keadaan berkaca atau sebaliknya. Jawapan anda mestilah berserta dengan contoh. (9 markah)
- (c) Data berikut diperoleh daripada suatu siri poliolefin jenis  $-(CH_2-CHX)_n-$ :

X	$T_m / ^\circ C$
-CH <sub>3</sub>	165
-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	125
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	75
-CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	55
-CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	196
-CH <sub>2</sub> C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	350

Terangkan kebergantungan suhu lebur,  $T_m$  ini terhadap kumpulan sisi X.

(7 markah)

3. (a) Bagi pempolimeran berkation, tunjukkan dengan terperinci bagaimana kadar pempolimeran,  $R_p$ , dapat dinyatakan sebagai

$$R_p = \frac{k_i k_p}{k_t} [I^{+-}] [M]^2$$

iaitu  $[M]$  adalah kepekatan monomer,  $[I^{+-}]$  adalah kepekatan pemula dan  $k_i$ ,  $k_p$ ,  $k_t$  masing-masing adalah pemalar kadar bagi langkah pemulaan, perambatan dan penamatan.

(12 markah)

- (b) Perihalkan sifat-sifat suatu elastomer. Bagaimanakah kekuatannya dapat ditambahbaikkan? Berikan satu contoh. Polistirena ( $T_g = 100^\circ C$ ) adalah sejenis termoplastik pada suhu biasa ( $\sim 28^\circ C$ ). Bagaimanakah ia dapat diubah menjadi elastomer pada suhu ini?

(8 markah)

- (b) Nyatakan kepentingan ikatan sekunder di dalam polimer. Kemudian terangkan bagaimana Kevlar<sup>®</sup> (suatu aramid) memperoleh kekuatan supernya.

(5 markah)

...9/-

-9-

4. (a) Terangkan pengaruh struktur molekul terhadap kehabluran sesuatu polimer.  
(10 markah)
- (b) Seorang ahli kimia ingin menyediakan suatu poliester dengan  $\overline{M}_n = 5000$  secara menindakbalaskan butan-1,4-diol dengan asid adipik.
- (i) Sejauh manakah tindak balas itu harus dijalankan untuk mendapatkan polimer ini, dengan mengangap campuran itu mempunyai keseimbangan stoikiometri yang sempurna?
- (ii) Andaikan bahawa 0.5 % mol diol telah hilang melalui pendehidratan kepada olefin. Apakah nilai  $\overline{M}_n$  jika tindak balas itu dijalankan pada perluasan tindak balas yang sama seperti dalam (i)?
- (iii) Bagaimanakah kehilangan dalam (ii) dapat diatasi supaya polimer yang dikehendaki masih dapat diperolehi?

(15 markah)

5. (a) Dalam satu eksperimen untuk menghasilkan polipropilena, maklumat berikut telah diperolehi:

Pempolimeran ini dijalankan pada 25 °C dengan menggunakan 100 g L<sup>-1</sup> propilena dalam metanol dan 0.10 M AIBN sebagai pemula. Penamatan rantai radikal berlaku hanya secara **cantuman**. Bagi monomer ini,  $k_p^2/k_{dt} = 22 \text{ M}^{-1}$  pada 25 °C dan kecekapan pemula ialah 70 %.

- (i) Tunjukkan mekanisme tindak balas bagi langkah permulaan dan tuliskan persamaan kadar bagi langkah tersebut.
- (ii) Jika ditakrifkan bahawa  $\bar{x}_n$  adalah sama dengan  $\frac{R_p}{d[P]/dt}$ , di mana  $d[P]/dt$  ialah kadar pembentukan polimer, terbitkan satu ungkapan bagi  $\bar{x}_n$  dalam sebutan pemalar-pemalar kadar,  $[M]$  dan  $[I]$ . Anggapkan tiada tindak balas sampingan berlaku.
- (iii) Kirakan panjang rantai kinetik bagi polimer ini.

(15 markah)

...10/-