
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Second Semester Examination
Academic Session 2007/2008

April 2008

KIT 254 – Polimer
[Polymer]

Duration: 2 hours
[Masa : 2 jam]

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

Instructions:

Answer any **FOUR** (4) questions.

Answer each question on a new page.

You may answer either in Bahasa Malaysia or in English.

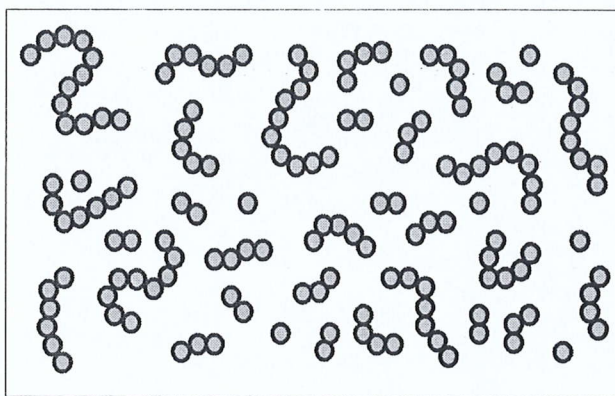
If a candidate answers more than four questions, only the answers to the first four questions in the answer sheet will be graded.

1. The diagram below illustrates the result of an incomplete step-growth polymerization of 150 monomer units. There are 38 molecules, with chain lengths, x , ranging from 1 to 12.

- (a) Plot the number distribution and the weight distribution of the chain lengths.

(17 marks)

- (b) Calculate the number-average and the weight-average chain length.



(8 marks)

2. (a) TABLE 1 gives the values of melting temperature, T_m for a series of polyamides of the type $-\text{[HN}-(\text{CH}_2)_x\text{-NH-CO}-(\text{CH}_2)_4\text{-CO}]_n-$.

TABLE 1

x	$T_m / ^\circ\text{C}$
2	258
3	221
4	240
5	196
6	215

Explain the dependence of T_m on x .

(8 marks)

...3/-

- (b) From question 2(a), what would be the effect on T_m if the $-(CH_2)_x-$ group is replaced with a *p*-phenylene (*p*-C₆H₄-) group? Give reasons for your answer.
(5 marks)
- (c) By using appropriate examples, explain how the **free volume concept** can be used to determine the glass transition temperature, T_g of polymers.
(12 marks)
3. Styrene can be polymerized anionically using butyllithium as an initiator and dioxane as a solvent.
- (a) Describe the mechanisms involved in this polymerization.
(6 marks)
- (b) Discuss the effects of solvent on the rate and degree of polymerization.
(6 marks)
- (c) Calculate \overline{M}_n , \overline{M}_w and the polydispersity index, P.I. for a hypothetical polymer sample that contains **equimolar** amounts of three polymer molecules having molecular weights of 30,000, 60,000 and 90,000 g mol⁻¹ respectively. What would be the \overline{M}_n , \overline{M}_w and P.I. values if **equal weights** of the polymer molecules are used?
(8 marks)
- (d) List the general characteristics of crosslinked (network) polymers that differ from those of linear or branched polymers. State one main problem associated with the former.
(5 marks)
4. (a) **TABLE 2** presents a hypothetical step-reaction polymerization of 10 **AB** monomer molecules. **A** and **B** represent two different functional groups and *ab* is the product of their reaction with each other ($n\mathbf{AB} \rightarrow \mathbf{A}b\dots ababab\dots a\mathbf{B}$). Based on the above definitions, complete the table with the required information:

TABLE 2

Step	Molecular species present	Remarks
1	AB AB AB AB AB AB AB AB AB AB	$p = 0$
2	AbaB AbaB AbaB AB AB AB AB	$p = ?$, $\bar{x}_n = 1.43$
3	AbabaB AbaB AbabaB AB AB	$p = 0.5$, $\bar{x}_n = ?$
4	(Draw the possible molecular species)	$p = ?$, $\bar{x}_n = 2.5$,
5	(Draw the possible molecular species)	$p = 0.9$, $\bar{x}_n = ?$

(6 marks)

- (b) In the polymerization of nylon 6,6, what would happen to the polymer if adipic acid (1,6-hexanedioic acid) contains acetic acid as an impurity? Show the relevant reaction and calculations to substantiate your point.

(10 marks)

- (c) In a normal free radical mechanism with added initiator, the polymerization rate and degree of polymerization, \overline{DP} , are proportional to the first power of monomer concentration. What would be the effect of monomer concentration on \overline{DP} in a thermal polymerization system? Derive kinetic expressions to show the difference between these two systems.

(9 marks)

5. (a) Briefly outline the mechanistic steps for the chain-reaction polymerization of methyl methacrylate (MMA) using a free radical initiator. Draw the possible isomeric structures of a section of an MMA chain. Which one is more favourable? Explain.

(10 marks)

- (b) In the solution polymerization of 5.00 mol dm^{-3} MMA ($M_0=100$), addition of an alkyl mercaptan, R-SH (a chain transfer agent) at a concentration of 0.05 mol dm^{-3} reduces the number-average molecular weight from 100,000 to 10,000. What is the chain transfer constant for the mercaptan? Describe how such compounds act to reduce polymer molecular weight.

(10 marks)

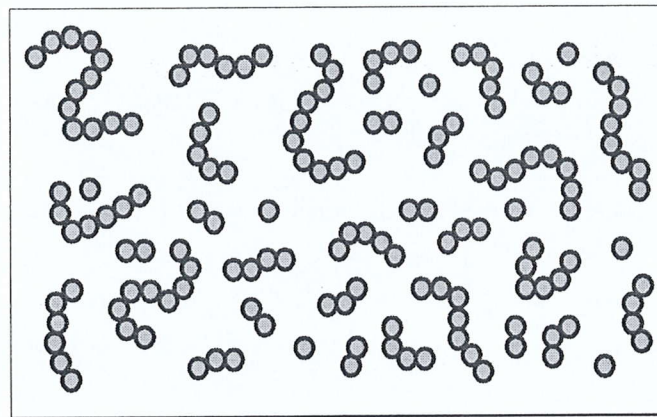
...5/-

1. Gambarajah di bawah menunjukkan keputusan pemolimeran langkah-pertumbuhan bagi 150 unit monomer yang tidak lengkap. Terdapat 38 molekul dengan panjang rantai, x , pada julat 1 hingga 12.

- (a) Plotkan taburan nombor dan taburan berat bagi panjang rantai tersebut.

(17 markah)

- (b) Kirakan purata-nombor dan purata-berat bagi panjang rantai tersebut.



(8 markah)

2. (a) **JADUAL 1** memberikan nilai-nilai suhu lebur, T_m bagi satu siri poliamida berjenis $-(\text{HN}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_4-\text{CO})_n-$.

JADUAL 1

x	$T_m / ^\circ\text{C}$
2	258
3	221
4	240
5	196
6	215

Terangkan kebergantungan T_m terhadap x .

(8 markah)

...8/-

- (b) Daripada soalan 2(a), apakah kesan pada T_m jika kumpulan $-(CH_2)_x-$ digantikan dengan kumpulan *p*-fenilen (*p*-C₆H₄-)? Berikan sebab untuk jawapan anda.
(5 markah)
- (c) Dengan menggunakan contoh-contoh yang sesuai, terangkan bagaimana **konsep isipadu bebas** dapat digunakan bagi menentukan suhu peralihan kaca, T_g polimer.
(12 markah)
3. Stirena dapat dipolimerkan secara anionik dengan menggunakan butyllitium sebagai pemula dan dioksana sebagai pelarut.
- (a) Perihalkan mekanisme yang terlibat dalam pempolimeran ini.
(6 markah)
- (b) Bincangkan kesan pelarut terhadap kadar dan darjah pempolimeran ini.
(6 markah)
- (c) Hitung \overline{M}_n , \overline{M}_w dan indeks poliserakan, I.P. bagi suatu sampel polimer hipotetikal yang mengandungi kuantiti ekuimolar tiga molekul polimer dengan berat molekul masing-masing 30,000, 60,000 dan 90,000 g mol⁻¹. Apakah nilai-nilai \overline{M}_n , \overline{M}_w dan I.P. sekiranya molekul polimer itu digunakan pada berat yang sama?
(8 markah)
- (d) Senaraikan ciri-ciri umum bagi polimer berangkaisilang (rangkai) yang berbeza daripada polimer linear atau bercabang. Nyatakan satu masalah utama yang berkaitan dengan polimer berangkaisilang ini.
(5 markah)

4. (a) **JADUAL 2** mewakili suatu pempolimeran tindak balas-berperingkat yang hipotetikal bagi 10 molekul monomer **AB**. **A** dan **B** mewakili dua kumpulan berfungsi berbeza dan *ab* adalah hasil tindak balas antara satu sama lain ($n\mathbf{AB} \rightarrow \mathbf{Ab\dots ababab\dots aB}$). Berdasarkan takrifan di atas, lengkapkan jadual tersebut dengan maklumat yang dikehendaki.

JADUAL 2

Langkah	Spesies molekul yang hadir	Catatan
1	AB AB AB AB AB AB AB AB AB AB	$p = 0$
2	AbaB AbaB AbaB AB AB AB AB	$p = ?$, $\bar{x}_n = 1.43$
3	AbabaB AbaB AbabaB AB AB	$p = 0.5$, $\bar{x}_n = ?$
4	(Lukiskan spesies molekul yang mungkin)	$p = ?$, $\bar{x}_n = 2.5$,
5	(Lukiskan spesies molekul yang mungkin)	$p = 0.9$, $\bar{x}_n = ?$

(6 markah)

- (b) Dalam pempolimeran nilon 6,6, apakah yang akan terjadi kepada polimer tersebut jika asid adipik (asid 1,6-heksandioik) mengandungi asid asetik sebagai bendasing? Tunjukkan tindak balas dan pengiraan yang relevan bagi menguatkan hujah anda.

(10 markah)

- (c) Dalam mekanisme radikal bebas normal yang ditambahkan bahan pemula, kadar pempolimeran dan darjah pempolimeran, \overline{DP} , adalah berkadar terus dengan kuasa pertama kepekatan monomer. Apakah kesan kepekatan monomer ke atas \overline{DP} dalam sistem pempolimeran terma? Terbitkan ungkapan kinetik bagi menunjukkan perbezaan antara kedua-dua sistem ini.

(9 markah)

5. (a) Dengan ringkas berikan garis kasar langkah-langkah mekanisme bagi pempolimeran tindak balas-rantai metil metakrilat (MMA) yang menggunakan pemula radikal bebas. Lukiskan struktur-struktur isomer yang mungkin bagi sebahagian rantai MMA. Isomer manakah yang lebih digemari? Jelaskan.

(10 markah)

...10/-

- 10 -

- (b) Dalam pemolimeran larutan bagi 5.00 mol dm^{-3} MMA ($M_0=100$), penambahan alkil merkaptan, R-SH (agen pemindahan rantai) pada kepekatan 0.05 mol dm^{-3} akan mengurangkan berat molekul purata-bilangannya daripada 100,000 ke 10,000. Apakah pemalar pemindahan rantai bagi merkaptan? Perihalkan bagaimana sebatian seperti ini bertindak mengurangkan berat molekul polimer.

(10 markah)

- (c) Berikan garis kasar perbezaan struktur antara polimer ataktik, isotaktik dan sindiotaktik. Terangkan pengaruh ketaktikan terhadap kehabluran polimer.

(5 markah)

-oooOooo-