
UNIVERSITI SAINS MALAYSIA

Second Semester Examination
2010/2011 Academic Session

April/May 2011

KIT 254 – POLIMER
[POLIMER]

Duration : 2 hours
[Masa : 2 jam]

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

Instructions:

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

You may answer the questions 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.

In the event of any discrepancies, the English version shall be used.

Answer **FOUR (4)** questions.

1. (a) Draw the structure of:
- (i) Urea-formaldehyde resin.
 - (ii) Syndiotactic PVC (in 3-dimensional form).
 - (iii) Kevlar with intermolecular hydrogen bondings.
 - (iv) A polystyrene chain with the preferred linkage between monomers.
- (12 marks)
- (b) Briefly outline a problem in achieving high molecular weight by step-growth polymerisation method and explain how this problem is overcome in practice.
- (7 marks)
- (c) Show by reaction how a branch is introduced into a polyethylene chain during free radical polymerisation. Name the reaction.
- (6 marks)
2. (a) A description of the physical properties of three polymeric substances are given below. Compare and explain the properties of each substance in terms of chain structure, morphology and any other aspect which you think is relevant. For each case, suggest a polymer which closely matches the description.
- X is a soft transparent solid which deforms badly above 75° C. Films made from X stretch easily and are commonly used for wrapping.
 - Y has the same chemical structure as X but is a rigid opaque solid which softens on heating above 100° C. It has a higher melting point than X and is not as easily stretched and deformed as is X. It can be shaped into various forms including films but is mainly used for bottles and bottle caps.
 - Z is an opaque, soft, easily deformable solid that becomes sticky when heated above 60° C and brittle when cooled below -50° C. Heating Z with sulfur will harden it.
- (10 marks)
- (b) Show all the steps for the cationic polymerisation mechanism of isobutylene (2-methylpropene), using H₂SO₄ as the initiator. Prove that its degree of polymerisation, \bar{x}_n , is proportional to the concentration of the monomer.
- (15 marks)

3. A step-reaction polymerization involving an equimolar mixture of monomers obeys the following kinetic equations:

$$\frac{1}{c^2} = 2kt + 1 \quad (\text{self-catalysed})$$

$$\text{and } \frac{1}{c} = k't + 1 \quad (\text{acid-catalysed})$$

- (a) Using these equations, derive an expression that relates the number-average degree of polymerization, \bar{x}_n with time, t for each catalytic system.
- (b) The rate constants for the reaction between 1,10-decanediol, $\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ and adipic acid, $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ at 161°C is $0.079 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ if a catalyst is present and $0.0012 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ in the absence of catalyst. If 6.25 M of each reactant are used initially, calculate the time taken (in hours) to prepare a polyester with $\bar{M}_n = 15,000 \text{ g mol}^{-1}$ under each condition. Compare and explain the results.
4. (a) Sketch the specific volume vs temperature curve for a semicrystalline polymer and label T_g , T_m and all the transition phases. How does the nature of side group affect the T_g and T_m values of a polymer?

(10 marks)

(15 marks)

(10 marks)

- (b) TABLE 1 shows the T_m values for some common polymers.

TABLE 1

Polymer	Rubber	PP	PMMA	Nylon 6,6
T_m ($^\circ\text{C}$)	30	175	180	265

What information can you get from the data regarding the degree of crystallinity of the polymers? Explain the trend shown in the table.

(9 marks)

- (c) In an experiment using a series of dilute polymer solutions, the times taken for a specified volume of the solvent and solutions to flow through a capillary viscometer tube were measured. Show in a flowchart form, the steps of calculations you would do to determine the molecular mass of the polymer. (6 marks)

5. (a) An analysis on a sample of PVC shows that it contains five fractions of monodispersed molecules with the following data:

TABLE 2

Fraction	1	2	3	4	5
% weight	12	28	35	15	10
$M_i, 10^3 \text{ g mol}^{-1}$	6	4	3	9	8

Calculate \bar{M}_n and \bar{M}_w . Is the sample monodispersed or polydispersed?

(11 marks)

- (b) FIGURE 1 is a stress-strain curve for a thermoplastic specimen.

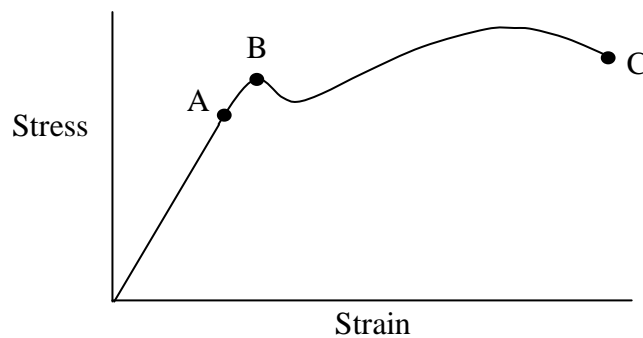


FIGURE 1

Redraw the diagram in your answer book. Identify and label points A to C, the ultimate strength and the plastic region. From the shape of the curve, what can you deduce about the physical or mechanical properties of the polymer?

(8 marks)

- (c) A solid specimen has a cross-sectional area of 0.73 in^2 and is 4 inches long. In a tensile test, it deforms 2 % when supporting a load of $3.9 \times 10^7 \text{ lbs}$. Calculate the Young's Modulus of the specimen. (6 marks)

TERJEMAHAN

Arahan:

Jawab **EMPAT** (4) soalan.

Anda dibenarkan menjawab soalan ini sama ada dalam Bahasa Malaysia atau Bahasa Inggeris.

Jika calon menjawab lebih daripada empat soalan, hanya empat soalan pertama mengikut susunan dalam skrip jawapan akan diberi markah.

Sekiranya terdapat sebarang percanggahan pada soalan peperiksaan, versi Bahasa Inggeris hendaklah diguna pakai.

Jawab **EMPAT (4)** soalan.

1. (a) Lukiskan struktur:
 - (i) Resin urea-formaldehid.
 - (ii) Sindiotaktik PVC (dalam bentuk 3-dimensi).
 - (iii) Kevlar dengan ikatan hidrogen antaramolekul.
 - (iv) Rantai polistirena dengan rangkaian antara monomer yang lebih digemari.

(12 markah)
 - (b) Gariskan dengan ringkas masalah dalam mencapai berat molekul yang tinggi melalui kaedah pempolimeran berperingkat dan terangkan bagaimana hal ini diatasi dalam praktis.

(7 markah)
 - (c) Tunjukkan melalui tindak balas bagaimana suatu cabang terbentuk di dalam rantai polietilena semasa pempolimeran radikal bebas. Namakan tindak balas itu.

(6 markah)
-
2. (a) Keterangan mengenai sifat-sifat fizik tiga bahan berpolimer diberikan di bawah. Bandingkan dan terangkan sifat-sifat setiap bahan tersebut dari segi struktur rantai, morfologi dan sebarang aspek lain yang anda fikir relevan. Bagi setiap kes, cadangkan satu polimer yang sepadan dengan keterangan itu.
 - X adalah suatu pepejal lutsinar dan lembut yang berubah bentuk dengan banyak di atas suhu 75°C . Filem yang diperbuat daripada X meregang dengan senang dan ia biasanya digunakan untuk membalut.
 - Y mempunyai struktur kimia yang sama dengan X tetapi merupakan pepejal tegar dan legap yang melembut apabila dipanaskan di atas suhu 100°C . Ia mempunyai suhu lebur yang lebih tinggi daripada X serta tidak mudah meregang dan berubah bentuk seperti X. Ia boleh diolah menjadi berbagai bentuk, termasuk filem, tetapi terutamanya digunakan sebagai botol dan penutup botol.
 - Z merupakan pepejal legap, lembut dan mudah berubah bentuk. Ia menjadi berlekit apabila dipanaskan di atas suhu 60°C dan rapuh apabila disejukkan di bawah -50°C . Memanaskan Z dengan sulfur akan mengeraskannya.

(10 markah)

-7-

- (b) Tunjukkan semua langkah bagi mekanisme pemolimeran kationik isobutilena (2-metilpropena), menggunakan H_2SO_4 sebagai pemula. Buktikan yang darjah pemolimerannya, \bar{x}_n , adalah berkadar terus dengan kepekatan monomer.

(15 markah)

3. Suatu pemolimeran berperingkat yang melibatkan campuran ekuimolar monomer-monomer mematuhi persamaan kinetik yang berikut:

$$\frac{1}{c^2} = 2kt + 1 \quad (\text{bermangkin sendiri})$$

$$\text{dan } \frac{1}{c} = k't + 1 \quad (\text{bermangkin asid})$$

- (a) Dengan menggunakan persamaan ini, terbitkan ungkapan yang menghubungkan darjah pemolimeran purata-bilangan, \bar{x}_n dengan masa, t bagi setiap sistem bermangkin.

(10 markah)

- (b) Pemalar kadar bagi tindak balas antara 1,10-dekanadiol, $\text{HO}(\text{CH}_2)_{10}\text{OH}$ dan asid adipik, $\text{HO}_2\text{C}(\text{CH}_2)_4\text{CO}_2\text{H}$ pada 161°C ialah $0.079 \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$ sekiranya mangkin hadir dan $0.0012 \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}$ dalam ketiadaan mangkin. Jika pada awalnya 6.25 M setiap reaktan digunakan, hitunglah masa yang diperlukan (dalam jam) untuk menyediakan poliester dengan $\bar{M}_n = 15,000 \text{ g mol}^{-1}$ di bawah setiap keadaan. Bandingkan dan terangkan keputusan tersebut.

(15 markah)

4. (a) Lakarkan keluk isipadu tentu melawan suhu bagi polimer separa berhablur dan labelkan T_g , T_m serta kesemua fasa peralihan. Bagaimanakah ciri kumpulan sisi mempengaruhi nilai T_g dan T_m sesuatu polimer?

(10 markah)

- (b) JADUAL 1 menunjukkan nilai T_m bagi beberapa polimer lazim.

JADUAL 1

Polimer	Getah	PP	PMMA	Nilon 6,6
T_m (°C)	30	175	180	265

Apakah maklumat yang anda dapati daripada data di atas mengenai darjah penghabluran polimer-polimer tersebut? Terangkan tren yang ditunjukkan dalam jadual.

(9 markah)

- (c) Dalam satu eksperimen yang menggunakan satu siri larutan polimer cair, masa yang diambil bagi suatu isipadu tertentu pelarut dan larutan untuk mengalir melalui tiub viskometer rerambut telah diukur. Tunjukkan dalam bentuk carta alir, langkah-langkah pengiraan yang anda akan lakukan bagi menentukan jisim molekul polimer itu.

(6 markah)

5. (a) Analisis ke atas suatu sampel PVC menunjukkan ia mengandungi lima pecahan molekul ekasebar dengan data berikut:

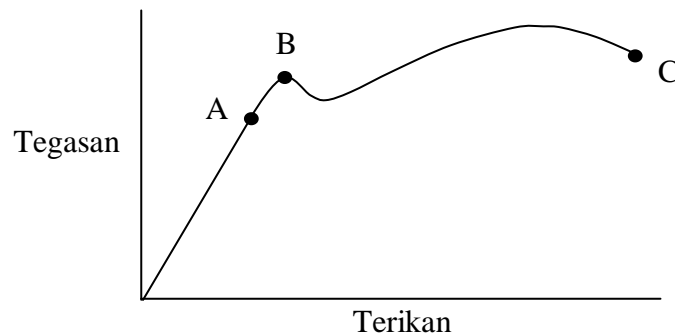
JADUAL 2

Pecahan	1	2	3	4	5
% berat	12	28	35	15	10
$M_i, 10^3 \text{ g mol}^{-1}$	6	4	3	9	8

Kiralah \bar{M}_n dan \bar{M}_w . Adakah sampel itu ekasebar ataupun polisebar?

(11 markah)

- (b) RAJAH 1 adalah keluk tegasan-terikan bagi suatu spesimen termoplastik.



RAJAH 1

Lukiskan semula rajah di atas di dalam buku jawapan anda. Kenali dan labelkan titik A hingga C, kekuatan muktamad dan kawasan plastik. Daripada bentuk keluk ini, apakah yang dapat anda deduksikan mengenai sifat-sifat fizik atau mekanik polimer ini?

(8 markah)

- (c) Suatu spesimen pepejal mempunyai luas keratan rentas 0.73 in^2 dan panjang 4 inci. Dalam satu ujian tensil, ia memanjang 2 % apabila menampung beban sebesar $3.9 \times 10^7 \text{ lb}$. Hitunglah Modulus Young bagi spesimen ini.

(6 markah)