



تمرینات فصل سوم "ارتباط ساختار با خواص مواد پلیمری"

مرضیه پاشایی

9 دی 1399

(این جزوه با همکاری مریم کریم زاده تهیه شده است)

- I. Calculate the solubility parameter of polyisobutene from Table 3-3. How does this value compare with that shown in Figure 3-2?

$$\sigma = \frac{0.92(133 - 93 + 214 + 214)}{56} = 7.68$$

مقدار پارامتر حلالیت بدست آمده برابر 7.68 است در حالی که پارامتر حلالیت بر حسب ویسکوزیته ذاتی طبق شکل 3.2 برابر 7.9 است.

- II. What is the free energy of mixing of one mole of polystyrene, $M = 2 \times 10^{-5}$ g/mol, with 1×10^4 liters of toluene, at 298 ?

$$\Delta G = RT[\phi_1 \phi_2 X + \phi_1 L n \phi_1 + \phi_2 / r L n \phi_2]$$

$$\phi_1 = \frac{N_1}{N_1 X N_2} \quad \phi_2 = \frac{r N_2}{N_1 X N_2}$$

$$N_1 = n \cdot N_A = 1(6.02 \times 10^{23}) = 6.022 \times 10^{23}$$

$$N_2 = n \times N_A \quad d = m/v \quad v = 92/0.8669 \quad v = 106 \text{ cm}^3/\text{mole}$$

$$n = 1 \times 10^4 \times 10^3 \div 106 = 9.4 \times 10^4 \text{ mole}$$

$$N_2 = 9.4 \times 10^4 \times 6.022 \times 10^{23} = 56.6 \times 10^{27}$$

$$M_w \text{ repeating unit poly styrene} = 105 \text{ g/mole} \quad r = 2 \times 10^5 \div 105 = 1.9 \times 10^3$$

$$X = 0.37 \quad \phi_1 = 0.048 \times 10^{-27} \quad \phi_2 = 0.85 \times 10^{-20}$$

$$\Delta G_{\text{mix}} = -2.07 \times 10^{-22} J$$

- III. What are the values of K and α in the Mark-Houwink-Sakurada equation for polystyrene in benzene from Figure 3-15?

$$[\tau] = K_m M_w^\alpha \rightarrow \log[\tau] = \log K_m + \alpha \log M_w$$

$$0.5 = \log K_m + \alpha \times 6 \rightarrow 0.25 = \log K_m + \alpha \times 5.75 \rightarrow \alpha = 1, K_m = 0.31 \times 10^{-5}$$

- IV. A trifunctional carboxylic acid monomer is being reacted to form a polyanhydride. What is the critical extent of reaction at gelation?

$$P_c = \frac{1}{(F-1)^{1/2}} \rightarrow P_c = \frac{1}{(3-1)^{1/2}} \rightarrow P_c = 0.71$$

- V. A 5-g sample of a polyester having one carboxyl group per molecule is to be titrated by sodium hydroxide solutions to determine its number average molecular weight. How much 0.01 molar solution is required if the polymer has a molecular weight of

approximately 1000 g/mol? 10,000 g/mol? 100,000 g/mol? Discuss the practicality of the experiment, with special reference to the upper molecular weight limit that can be analyzed.

$$5g \text{ sample} \times \frac{1 \text{ mole sample}}{1000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mole COOH}}{1 \text{ mole sample}} \times \frac{1 \text{ mole NaOH}}{1 \text{ mol COOH}} \times \frac{1000 \text{ ml mole}}{1 \text{ mole NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{10 \text{ ml mole}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 500 \text{ ml NaOH}$$

$$5g \times \frac{1 \text{ mole sample}}{10000 \text{ g sample}} \times \frac{1 \text{ mole COOH}}{1 \text{ mole sample}} \times \frac{1 \text{ mole NaOH}}{1 \text{ mole COOH}} \times \frac{1000 \text{ ml mole}}{1 \text{ mole NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{10 \text{ ml mol}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 50 \text{ ml NaOH}$$

$$5g \times \frac{1 \text{ mole sample}}{100000 \text{ g}} \times \frac{1 \text{ mole COOH}}{1 \text{ mole sample}} \times \frac{1 \text{ mole NaOH}}{1 \text{ mole COOH}} \times \frac{1000 \text{ ml mole}}{1 \text{ mole NaOH}} \times \frac{1 \text{ L}}{10 \text{ ml mole}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} = 5 \text{ ml NaOH}$$

تعیین M_n از طریق تیتراسیون و end group برای پلیمرهایی با وزن ملکولی بالا و طول زنجیرهای بلند با توجه به افزایش وزن ملکولی و طول زنجیره مطلوب نیست زیرا امکان گیر افتادن گروه انتهایی در درهم رفتگی ها و coil ها وجود دارد و در نتیجه تمام گروه های انتهایی تیترا نی شوند.

VI. What are ΔH_v and ΔH_f based on Table 3-5, assuming that $T_b = 150^\circ\text{C}$, $T_f = 10^\circ\text{C}$, and $r=1.0 \text{ g/cm}^3$?

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n} \rightarrow \frac{15 \text{ cm}}{C} = \frac{1.987 \times 298}{20000} \rightarrow C = 500 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{\Delta T_b}{C} = \frac{RT}{\rho \Delta H_v M_n} \rightarrow \frac{1.3 \times 10^{-3}}{500 \text{ g/cm}^3} = \frac{1.987 \times 298}{10 \times 20000 \times \Delta H_v} \rightarrow \Delta H_v = 1.13 \times 10^3 \text{ cal}$$

$$\frac{\Delta T_f}{c} = \frac{RT}{\rho \Delta H_f M_n} \rightarrow \frac{2.5 \times 10^{-3}}{500} = \frac{1.987 \times 298}{10 \times 20000 \times \Delta H_f} \rightarrow \Delta H_f = 600 \text{ cal}$$

VII. What is the molecular weight of the cellulose tricaproate sample in Figure 3-5? Note that $R = 0.08205 \text{ atm}\cdot\text{l/mol}\cdot\text{K}$ for this problem.

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n} \quad \frac{\pi}{c} = 1.98 \times 10^{-4} = \frac{0.08205 \times 314.6}{M_n} \rightarrow M_n = 13.037 \times 10^4$$

VIII. Values of K and a are listed in Table 3-10 for polystyrene in cyclohexane, a q -solvent at 34.5°C . What is the calculated value of $\rho^{.2}/M$ [see equation (3-98)]?

$$K = \phi \left[\frac{r^2}{M} \right]^{3/2}, \quad \phi = 2.5 \frac{4\pi}{3} N_A \rightarrow \phi = 63.03 \times 10^{23}$$

$$K = 84.6 \times 10^{-3} = 63.03 \times 10^{23} \left(\frac{r^2}{M} \right)^{3/2} \rightarrow \left[\frac{r^2}{M} \right] = 5.6 \times 10^{-18}$$

IX. The intrinsic viscosity of a sample of poly(methyl methacrylate) in acetone at 20°C was found to be 6.7 ml/g. What is its viscosity-average molecular weight?

$$[\tau] = K_m M_v^\alpha \rightarrow 6.7 \text{ ml/g} = 5.5 \times 10^{-3} M_v^{0.73} \rightarrow M_v = 16.86 \times 10^3 \rightarrow K = 5.5 \times 10^{-3}, \alpha = 0.73$$

X. Estimate the Mark-Houwink-Sakurada constants from the data in Figure 3.15.

$$\text{Mark-Houwink-Sakurada: } [\tau] = K_m M_v^\alpha \rightarrow \log[\tau] = \log K_m + \alpha \log M_v$$

$$\alpha = \text{شیب}, \log K_m = \text{عرض از مبدا} \rightarrow \log K_m = -1.5 \rightarrow K_m = 0.0316, \alpha = 0.71$$

XI. The chain expansion quantity a varies with both R_g (by definition) and $[\eta]$. Using Table 3.10, show the relationships between a , R_g , and $[\eta]$. Can a and $[\eta]$ be related theoretically?

$$[\tau] = 2.5 \frac{4\pi}{3} N_A \left(\frac{r^2}{M}\right)^{3/2} M^{1/2} \alpha^3 \rightarrow (\tau) = K M^{1/2} \alpha^3 \rightarrow [\tau] = K M_v^\alpha$$

$R_e = R \cdot \alpha$ $R \circ$ or $r \circ$: شعاع اولیه random coil

با افزایش مقدار α یا همان ضریب EXPANTION مقدار ویسکوزیته افزایش پیدا می کند. هرچه پلیمر توسط حلال بیشتر انبساط پیدا کند شعاع random coil بزرگتر می شود و به تناسب آن مقدار ویسکوزیته افزایش پیدا می کند. البته میزان α به نوع پلیمر، حلال، دما و مورفولوژی پلیمر وابسته است.

XII. Given the following data, what is the number-average molecular weight and the second virial coefficient? ($T = 25^\circ\text{C}$; density = 1.0 g/cm³.)

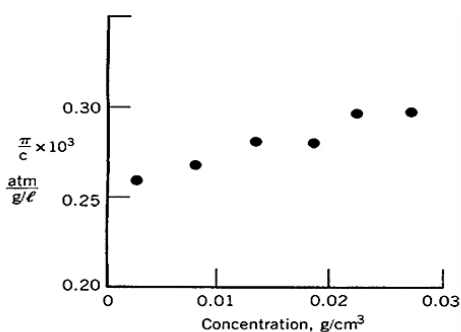


Figure P18.1 Osmotic pressure data.

$$\frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n} (1 + A_2 C) \rightarrow \frac{\pi}{C} = \frac{RT}{M_n} + \frac{RT}{M_n} A_2 C$$

$$\text{شیب} = \frac{RT}{M_n} A_2, \text{ عرض از مبدا} = \frac{RT}{M_n}$$

$$0.255 \times 10^{-3} = \frac{RT}{M_n} \rightarrow 0.255 \times 10^{-3} = \frac{0.08205 \times 298}{M_n} \rightarrow M_n = 95.88 \times 10^3$$

$$\frac{RT}{M_n} A_2 = 0.00153 \rightarrow A_2 = 0.006$$

XIII. "But I know its a diblock copolymer!" your technician exclaimed. "PolyA is a living polymer, which adds polyB at its end!" You are not so sure. The synthesis might have taken another route, ending in a blend of the two polymers. The starting molecular

weight of polyA is known to be 100,000 g/mol, and polyB is estimated to be around 15,000 g/mol. Devise a GPC experiment for your technician, which will distinguish (a) the 100% block copolymer from (b) a 50% block and 50% blend, from (c) a simple blend. Illustrate the probable resulting GPC chromatograms.

(a) وقتی 100% block copolymer داشته باشیم تمام زنجیره های کو پلیمر تقریباً هم اندازه هستند و می توان گفت با هم از ستون خارج میشوند و زمانی که به دتکتور می رسند و در chart recorder ثبت می شوند چون تمام نمونه شامل 100% کو پلیمر بوده است یک پیک می بینیم و همچنین از آنجا که block داریم، زنجیره های بزرگی را داریم که در خلل و فرج ستون GPC گیر نمی کنند و زمان زیادی برای خروج از ستون نیاز ندارند.

(b) وقتی نمونه شامل 50% block و 50% blend باشد در واقع سه دسته از پلیمر ها را داریم، یک دسته block copolymer که وزن بیشتری از سایر ترکیبات دارد و در خلل و فرج ستون گیر نمی کند و ابتدا از ستون خارج می شود و دسته دو پلیمر A و دسته سوم پلیمر B است که چون پلیمر A وزن بیشتری نسبت به پلیمر B دارد دومین گروهی است که از ستون خارج شده و به دتکتور می رسد و در نهایت پلیمر B سومین گروه خارج شده است که بدلیل اندازه کوچکتر در خلل و فرج ستون گیر کرده است و با فشار حلال از ستون خارج می شود و در نهایت RECORDER سه پیک را برای ما ثبت می کند. که پیک اول مربوط به بیشترین وزن ملکولی و پیک آخر مربوط به کمترین وزن ملکولی که همان پلیمر B است.

(c) در این حالت مخلوطی از دو پلیمر A و B داریم که بخاطر اندازه بزرگتر پلیمر A، ابتدا پلیمر A به دتکتور می رسد و بعد پلیمر B و دو پیک ثبت می شود که اولی مربوط به پلیمر A و دومی مربوط به پلیمر B است.

1. Someone in your laboratory, working late, has succeeded in synthesizing a high molecular weight polymer in the shape of the outline of a four-leaf clover. How will you expect the dilute solution properties of GPC, $[\eta]$, and R_g to compare to a linear polymer of the same molecular weight? How will they compare to a cyclic polymer?

پلمری که حالت 4 پر دارد حجم برگتری نسبت به پلیمر خطی دارد و با توجه به اینکه خروج از ستون GPC به وزن و حجم پلیمر نوع حلال بستگی دارد و با توجه به اینکه حلال ثابت و وزن هم یکسان است پس ابتدا پلیمر غیر خطی 4 پر خارج می شود و به دتکتور می رسد. از نظر ویسکوزیته هم پلیمر خطی امکان دارد ضریب expansion بیشتری داشته باشد تا پلیمر 4 پر بنابراین ویسکوزیته بیشتری را از خود نشان می دهد و همچنین شعاع random coil پس expansion در پلیمر خطی بیشتر باشد.

در پلیمر حلقوی نسبت به پلیمر 4 پر امکان نفوذ حلال بیشتر و expansion بیشتر بنابراین شعاع random coil بیشتر و ویسکوزیته هم بیشتر می شود و از طرفی هم انتظار می رود در ستون GPC زودتر توسط حلال از ستون شسته و خارج شود.