باسمه تعالی

دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ- دانشگاه صنعتی امیرکبیر

آزمون میانی شیمی فیزیک پلیمرها- کتاب بسته (۳۰ دقیقه)

نیمسال دوم ۹۸- ۹۷

۱- افزایش وزن مولکولی یک نمونه پلی استایرن به بالاتر از آستانه گره خوردگی آن به چه تغییری و در کدام ناحیه منحنی مدول- درجه حرارت منجر می شود؟

۲- اگر نسبت مشخصه زنجیر یک پلیمر کاهش یابد، چگالی گره خوردگی آن چه تغییری و با چه نسبتی را تجربه خواهد کرد؟ دراینصورت انرژی شکست قطعه ساخته شده از این پلیمر در دما و فشار ثابت چگونه تغییر می کند؟

۳- مبنای انتخاب گاش و ترانس هر اتصال زنجیر پلی بوتادی ان نسبت به صفحه دو اتصال قبلی در حین پلیمریزاسیون چیست؟ با آتصال به صورت ساختار ۲،۱ نسبت به اتصال سیس جمعیت اتصال گاش زنجیر چگونه تغییر می کند؟

۴- گرانروی ذاتی محلول رقیق یک پلیمر با چه مشخصه ای از زنجیر معادل است؟ با ضرب آن در وزن مولکولی پلیمر چه مشخصه ای استنتاج می شود؟

۵- دو روش بسیار دقیق تعیین ریز ساختار پلیمرها را نام ببرید؟ نتایج این دو روش چگونه به پیش بینی رفتار مکانیکی یک پلیمر کمک می کند؟

۶- تمایل ترمودینامیکی پلیمر/ماده رنگزا (مایع) با کدام تابع تخمین زده می شود؟ این مشخصه برای اختلاط دو پلیمر با وزن مولکولی بالاتر از آستانه گره خوردگی چگونه ساده سازی می شود؟

۷- در صورت کاهش ضریب دوم ویریال یک محلول ضریب هاگینز آن چگونه تغییر می کند؟ در اینصورت کیفیت محلول چگونه تغییر می کند؟

۸- افزایش شعاع هیدرودینامیکی زنجیر پلیمر در محلول با تغییر کدام دو مشخصه پایه امکانپذیر است؟

۹- با پلیمریزاسیون محلول منومر در حلال، کدام مشخصه ترمودینامیکی سامانه شدیدا کاهش می یابد؟ نماد این تغییر در معادله انرژی آزاد فلوری- هاگینز چیست؟

۱۰- اگر با افزایش وزن مولکولی پلیمر فشار اسمزی و کدری آن بترتیب کاهش و افزایش یابد، از کدام روش برای اندازه گیری وزن مولکولی و در چه محدوده ای استفاده می شود.

هر سوال ۰/۲۵ نمره دارد- موفق باشید- ۹۸/۲/۴

Scanned by CamScanner

$$\nu_e = \frac{\infty}{\frac{3}{2}M_{\nu}\,C_{\infty}^{2}} = \frac{1\ \frac{gr}{cm^3}}{3\times 50\,000\ \frac{gr}{mol}\times 100} = 6.67\times10^{-5}\ \frac{mol}{cm^3}$$

$$\frac{M_0}{2}$$

(جواب: تعداد آمر حلال)

$$\times \frac{6.022\times10^{23}\ strands}{1\ mol} = 4\times10^{19}\ \frac{strands}{cm^3}$$

$P = 1atm \qquad T = 25^{\circ}C \xrightarrow[T-\nu_e]{\text{حلال}}$ شکننده crazing

باسمه تعالی

دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ- دانشگاه صنعتی امیرکبیر

آزمون میانی شیمی فیزیک پلیمرها- کتاب باز (۶۰ دقیقه)

نیمسال دوم ۹۸- ۹۷

برای شناسائی یک پلیمر وینیلی و پیش بینی رفتار مکانیکی آن، تهیه محلول تنا ۱٪ حجمی آن در سیکلوهگزان ۳۴/۵ درجه سانتی گراد پیشنهاد شد. آیا تهیه این محلول بر مبنای نظریه فلوری-هاگینز امکانپذیر است (از اثر انتروپیک حضور پلیمر در محلول صرفنظر کنید). حجم سلول واحد حلال و محلول را ۱۰۰ آنگستروم مکعب فرض کنید (۱ نمره). اگر گرانروی ذاتی محلول ۰/۷۹۵ دسی لیتر بر گرم و شعاع ژیراسیون زنجیر ۶/۵۱ در ده به قوه دوازده سانتی متر مربع باشد وزن مولکولی پلیمر را تخمین بزنید (۱ نمره). صحت رقیق بودن محلول را اثبات کنید (۰/۵ نمره)(نسبت مشخصه زنجیر پلیمر را ۱۰ فرض کنید). فرآوانی اتصالات گاش و ترانس زنجیر پلیمر را تخمین بزنید (۱ نمره). شکنندگی پلیمر را در دمای اتاق و فشار آتمسفری پیش بینی کنید (۰/۷۵ نمره). کلیه فرض های خود را بنویسید (۰/۲۵ نمره). وزن مولکولی واحد تکراری این پلیمر ۱۰۰ گرم بر مول است.

موفق باشید- ۹۸/۲/۴

فرض ۱: پلیمر وینیلی + $C_{\infty}=10$ + وزن مولکولی واحد تکراری $= 100\ \frac{gr}{mol}$

فرض کنیم پلیمر پلی‌استایرن باشد. ← پلیمر وینیلی + $C_{\infty}=9.8$ + وزن مولکولی مونومر $104\ \frac{gr}{mol}$ ← پلی‌استایرن

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ← ΔS نادیده ← $\Delta H \propto |\delta_1 - \delta_2| = 0.9$ ✓ حل می‌شود

اختلاف پارامترهای حلالیت

$\delta_1 = 8.2\ (\frac{cal}{cm^3})^{\frac{1}{2}}$ ، $\delta_2 = 9.1\ (\frac{cal}{cm^3})^{\frac{1}{2}}$

سیکلوهگزان ← جزء ۱

پلی‌استایرن ← جزء ۲

$\Delta H \propto \chi_1$ ← $\chi_1 \simeq 0.5$ ← حلال θ است ← شرایط تقریباً θ است

$\Delta H = KTN_1\phi_2\chi_1 = 1.38\times10^{-23}\ \frac{J}{K} \times 307.5\ K \times 5\times10^{21} \times 0.01 \times 0.5 = 0.106\ J \simeq 0$

سیکلوهگزان

جنس ← $1\ cm^3$ ← $0.9\ cm^3 \times \frac{1\ mol}{108\ cm^3} \times \frac{6.022\times10^{23}}{1\ mol} = 5\times10^{21}$

$\Delta H = 0$ ← حل می‌شود

محاسبه دقیق‌تر:

$[\eta] = 0.795\ \frac{dL}{gr}$ $\times \frac{1\ mL}{10^{-3}\ dL} = 795\ \frac{mL}{gr}$

$R_g^2 = 6.51\times10^{12}\ cm^2$ ← جذر بازه ← میرسان ← $R_g^2 = 6.51\times10^{-12}\ cm^2$

R_g پلیمر در حلال آبکلوهگزان و دمای مورد ← $R_g = 2.55\times10^{-6}\ cm$

$[\eta] = KM_{\nu}^{a}$ ← جدول ۱۱-۳ ← $K = 18.7\times10^{-3}\ \frac{cm^3 \cdot mol^a}{gr^{1+a}}$ ، $a = 0.5$ ← $[\eta] = 79.5\ \frac{cm^3}{gr}$

Scanned by CamScanner

$$\longrightarrow 79,5\ \frac{cm^3}{gr} = 84,6\times10^{-3}\ \frac{cm^3\cdot mol^{0.5}}{gr^{1.5}} \times M_v^{0.5}$$

$$\longrightarrow \boxed{M_v = 8\times10^5\ \frac{gr}{mol}}$$

فرض ۳) توزیع وزن مولکولی باریکه‌ای است و پلی‌استایرن تولیدشده رادیکالی آنیونی استریوشیمی‌ای

البته در پایین اثبات شده.

$$\bar{M}_n = \bar{M}_v = \bar{M}_w = M$$

$$\longrightarrow \frac{R_g^2}{\bar{M}_w} = \frac{C_\infty L^2}{3M_0} \longrightarrow \frac{6,51\times10^{-12}\ cm^2}{\bar{M}_w} = \frac{10\times(1,5\times10^{-8}\ cm)^2}{3\times100\ \frac{gr}{mol}}$$

$$\longrightarrow \bar{M}_w = 849000\ \frac{gr}{mol} \simeq 8\times10^5\ \frac{gr}{mol}$$

$$\bar{M}_v = \sqrt{\bar{M}_n \bar{M}_w} \longrightarrow \bar{M}_n = \frac{\bar{M}_v^2}{\bar{M}_w} = \frac{(8\times10^5)^2}{8\times10^5} = 8\times10^5\ \frac{gr}{mol}$$

$$\longrightarrow PDI = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = 1\ \checkmark$$

$$C^* = \frac{3M}{4\pi R_g^3 \times N_A} = \frac{3\times8\times10^5\ \frac{gr}{mol}}{4\times3\times(2,55\times10^{-7})^3\ cm^3 \times 6,022\times10^{23}}$$

$$\longrightarrow C^* = 0,02\ \frac{gr}{cm^3} \qquad \phi_2 = \%1 = 0,01 \longrightarrow \frac{\text{حجم پلیمر}}{\text{حجم محلول}} = 0,01$$

مبنا $\rightarrow 1\ cm^3$

عادلت $C = \frac{\text{وزن پلیمر}}{\text{حجم محلول}}$ (مبنا $1\ cm^3$)

وزن پلیمر = حجم پلیمر × چگالی $= 0,01\ cm^3 \times 1\ \frac{gr}{cm^3} = 0,01\ gr$ (چگالی فرض $= 1\ \frac{gr}{cm^3}$)

$$\longrightarrow C = 0,01\ \frac{gr}{cm^3} \longrightarrow C < C^* \longrightarrow \text{محلول رقیق است}$$

$$C_\infty = \frac{1+\cos\theta}{1-\cos\theta} \times \frac{1+\overline{\cos\phi}}{1-\overline{\cos\phi}} = 3\times\frac{1+\overline{\cos\phi}}{1-\overline{\cos\phi}} = 10 \longrightarrow 2+2\overline{\cos\phi} = 10-10\overline{\cos\phi}$$

$$\overline{\cos\phi} = 0,67$$

$$\overline{\cos\phi} = k_1\cos\phi_1 + k_2\cos\phi_2 = k_1 - 0,5(1-k_1) = 0,67 \rightarrow k_1 - 0,5 + 0,5k_1 = 0,67 \rightarrow 1,5k_1 = 1,17$$

(k_1: درصد واکنش‌های تراستی، $\cos\phi_1$: تراستی، k_2: درصد واکنش‌های سیستی، $\cos\phi_2$: سیستی)

$$\longrightarrow k_1 = 0,78 = \%78 \longrightarrow k_2 = \%22$$

Scanned by CamScanner