Polymer Physics Exam #1 2008. 10. 13

1. (a) · Geometric isomerism: Polybutadiene과 같은 경우 Butadiene이 그렇듯 polymer backbone이 진행하는 방향에 따라서 cis와 trans결합을 갖는다.

· Substitutional isomerism: diene을 갖는 물질이 중합이 일어나는 방법에 따라서 다른 type의 isomer가 생성된다.

· Stereoisomerism: 인접한 pseudochiral center가 가지는 meso와 racemic에 의해서 생기는 isomer로 tacticity로 정의된다.

· Constitutional isomerism: Monomer가 constitutional isomer이어서 중합 후에도 functional group에 분자식은 같으나 다른 물질이 온 경우.

<u>채점 기준</u>

세 가지 이상의 isomer를 설명하였을 경우	10점
용어만 쓰고 설명을 하지 않았거나 잘못된 설명을 하면	-2점
저분자 물질의 isomer를 설명하였을 경우	-3점

(b) 인접한 pseudochiral center는 같은 방향으로 치환기를 갖을 때 meso, 반대 방향으로 치환기를 갖을 때 racemic configuration을 갖는다. 이를 각각 m과r로 표시하면, Isotactic은 mmmmmm...의 configuration을, syndiotactic은 rrrrrrr....의 configuration을 갖는 것을 말한다. Atactic은 어떤 하나의 configuration을 갖지 않고 random한 배열을 갖는다.

<u>채점 기준</u>

용어에 대해 올바른 설명을 한 경우 각 3점씩	9점
crystallinity에 대한 언급을 하면	1점
합계	10점

2. (a) Number average molecular weight: $M_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{\sum w_i}{\sum \left(\frac{w_i}{M_i} \right)} = \frac{W}{N} \quad \left[w_i = \frac{n_i M_i}{\sum n_i M_i} \right]$

전체 고분자의 질량을 전체 고분자의 개수로 나눠준 산술적인 평균 분자량이다.

Weight-average molecular weight: $M_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} = \frac{\sum w_i M_i}{\sum w_i}$

Size가 큰 분자에 가중치를 두어 계산한 평균 분자량으로, Number-average molecular weight로 나누어 PDI를 구하면 분자량의 분포를 살펴볼 수 있다.

z-average molecular weight: $M_z = \frac{\sum n_i M_i^3}{\sum n_i M_i^2} = \frac{\sum w_i M_i^2}{\sum w_i M_i}$

size에 더 큰 가중치를 두고 계산한 평균 분자량으로, weight-average molecular weight와의 비를 통해서 rigidty를 알 수 있다.

Viscosity-average molecular weight: $M_v = \left[\frac{\sum n_i M_i^{1+a}}{\sum n_i M_i} \right]^{\frac{1}{a}}$

고분자의 viscosity와 연관이 있는 분자량으로 viscosity에 관련된 실험을 통해서 쉽게 구할 수 있다.

<u>채점 기준</u>

분자량의 종류를 명확히 언급했을 경우 각각 1.5점씩	6점
분자량에 대한 간략한 설명을 하면 각각 1점씩	4점
합계	10점

(b) number-average molecular weight의 절대적인 측정법

End-group analysis: 고분자의 말단에 붙은 –OH나 –COOH와 같은 작용기를 적정하거나 IR로 분석하여 그것을 바탕으로 분자량을 구해내는 방법이다. 농도가 너무 낮은 경우에는 사용할 수가 없기 때문에 분자량이 25000을 넘는 경우에는 정확한 측정이 곤란하다.

Colligative property는 분자의 화학적인 특성과는 관계없이 개수에만 의존하는 성질로 이를 이용하여 분자량을 구할 수 있다. Colligative property를 이용한 측정방법으로는 크게 끓는점 오름, 어는점 내림, 증기압 강하, 삼투압의 네 가지 property를 이용한다.

Weight-average molecular weight의 절대적인 측정법

Light scattering, X-ray scattering, Small-angle Neutron scattering 방법 등이 있다. 빛이 물체의 size나 shape에 의해서 scattering되는 정도가 다르기 때문에 농도와 각도에 대해서 scattering되는 빛의 세기를 구하고 이를 Zimm plot을 이용하여 Weight-average molecular weight를 구한다.

<u>채점 기준</u>

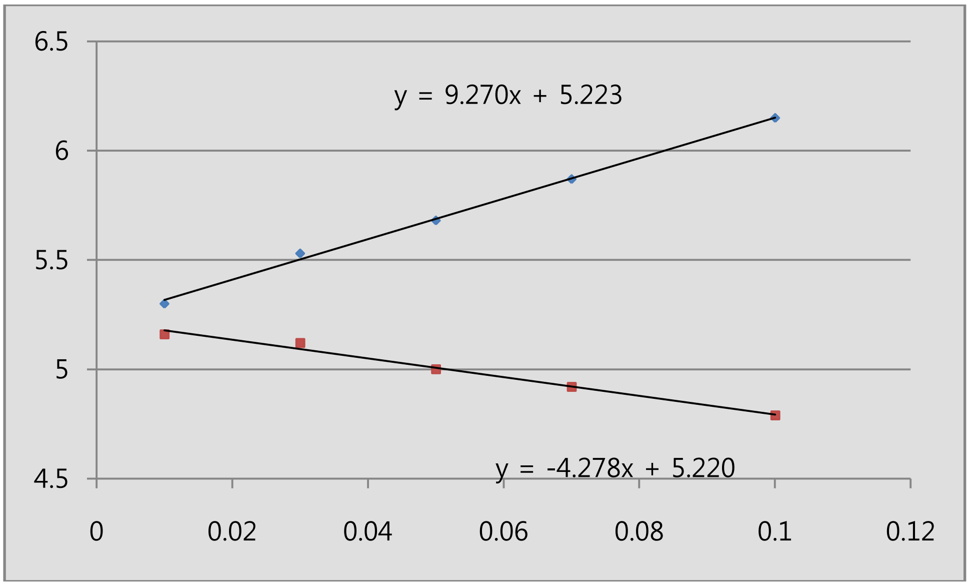
End-group analysis를 언급하면	1점
End-group analysis의 원리를 설명하면	1점

Colligative property를 언급하면	1점
Colligative property에 대한 원리를 설명하면	1점
네 가지 방법을 언급하면	0.5 * 4점
Scattering method에 대해 언급하면	2점
Scattering method의 원리에 대해 설명하면	2점
총점	10점

3. (a)

Solution	Flow times	η_{sp}	η_{sp}/c (cm^3/g)	$(\ln\eta_{rel})/c$ (cm^3/g)
Pure butanone	100s			
0.01 g/cm^3	105.3s	0.053	5.3	5.16
0.03 g/cm^3	116.6s	0.166	5.53	5.12
0.05 g/cm^3	128.4s	0.284	5.68	5.00
0.07 g/cm^3	141.1s	0.411	5.87	4.92
0.10 g/cm^3	161.5s	0.615	6.15	4.79

위의 실험 결과를 바탕으로 $\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k'[\eta]^2 c$, $\frac{\ln \eta_{rel}}{c} = [\eta] - k''[\eta]^2 c$ 식을 세워서 k'+k"=0.5가 되고 절편이 일치해야 실험이 제대로 성립한 것이다. 데이터를 바탕으로 그래프를 그려서 intrinsic viscosity와 k', k"를 찾으면



η는 5.22, $k'(5.22)^2=9.27$, $k''(5.22)^2=4.278$에서 k'=0.34, k"=0.16으로 k'+k"=0.5이기 때문에 실험이 제대로 이루어졌음을 알 수 있다.

채점 기준

(a) 각각의 viscosity를 제대로 구하면 3점
k'+k"=0.5와 절편이 일치해야 함을 명시하면 3점
k', k", η를 제대로 구하면 4점
합계 10점
계산실수 (소수점 틀리는 경우는 감점 없음) -1점
최소자승법을 사용하지 못한 경우 끝점간의 기울기로 계산한 경우도 정답으로 인정함

(b) 위에서 구한 것처럼 η가 5.22이고, K=39, a=0.58이므로 Mark-Houwink-Sakurada relationship을 이용하면 $[\eta] = KM^a, 5.22 = 39 \times M^{0.58}$, M = 0.031

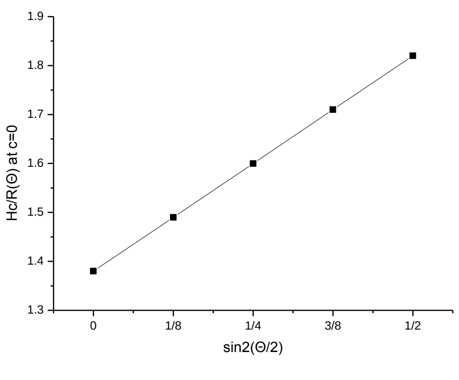
채점 기준

(b) (a)에서 구한 값이 틀리더라도 방정식을 정확하게 사용하면 8점
답이 일치하면 2점
합계 10점

4. 주어진 데이터에서 각각 c와 $\sin^2(\Theta/2)$를 0으로 외삽하여 값을 구하면

c $\sin^2(\Theta/2)$	0	1/8	1/4	3/8	1/2
0	1.38	1.49	1.60	1.71	1.82
0.5	1.81	1.92	2.03	2.14	2.25
1	2.24	2.35	2.46	2.57	2.68
1.5	2.67	2.78	2.89	3.00	.311
2	3.10	3.21	3.32	3.43	3.54

Zimm polt를 이용하여 구해도 되고, 여기에서는 A_2를 구할 필요 없이 M_w와 R_g만 구하면 되므로 c=0으로 보냈을때의 값을 가지고 그래프를 그린다.



이 때 y절편 = $1.38 \times 10^{-6} = 1/M_w$이고 기울기 = $8.8 \times 10^{-7} = \frac{1}{3}(\frac{4\pi}{\lambda'})^2 R_g^2 \frac{1}{M_w}$ 이다.

따라서 **M_w = 7.25x10^5 g/mol**

λ'= λ/n=546/1.5014=364nm에서

R_g = 40.1nm

채점 기준

c=0으로 외삽한 데이터를 정확히 구하면	3점
기울기와 절편을 정확하게 구하면	4점
Mw를 구하는 과정이 올바르면	4점
Rg를 구하는 과정이 올바르면	4점
합계	15점
사소한 계산실수	-1점
파장을 구할 때 굴절율을 고려하지 않은 경우	-3점
자료에 10^6으로 써있는데 고려하지 않은 경우	-3점

5. (a) 비슷한 성질을 가진 물질들끼리 잘 섞인다는 말로, solubility parameter δ가 그 지표가 된다. △G=△H-T△S에서 △S는 항상 positive value를 갖기 때문에 △G가 음이 되기 위해서는 △H의 값만 작아지면 된다. 그런데 $\triangle H=V(\delta_1-\delta_2)2\nu_1\nu_2$로 주어지므로 최대한 δ_1와 δ_2의 차이가 적어야만 △H가 작아지고 결과적으로 △G가 작아져서 잘 녹게 된다.

채점 기준

solubility parameter가 작아야 잘 섞인다는 의미를 전달하면 혹은	
비슷한 것끼리 잘 섞인다고 하고 비슷하다는 것에 대한 정의를 정확하게 내리면	10점
비슷한 것끼리 잘 섞인다는 말은 하였으나 비슷하다는 정의가 부족하면	5점

(b) pure A에서의 interaction energy $-\frac{zU_{AA}}{2} = \upsilon_0 \frac{\Delta E_A}{\upsilon_A} = \upsilon_0 {\delta_A}^2$

pure B에서의 interaction energy $-\frac{zU_{BB}}{2} = \upsilon_0 \frac{\Delta E_B}{\upsilon_B} = \upsilon_0 {\delta_B}^2$

A와 B간의 경우 $-\frac{zU_{AB}}{2} = \upsilon_0 \delta_A \delta_B$

$$\chi = \frac{z}{2}\frac{(2\mu_{AB} - \mu_{AA} - \mu_{BB})}{kT} = \upsilon \frac{[{\delta_A}^2 + {\delta_B}^2 - 2\delta_A\delta_B]}{kT}$$

따라서,

$$\chi = \frac{\upsilon_0}{kT}(\delta_A - \delta_B)^2$$

채점 기준

유도하는 과정이 올바르면	7점
결과가 제대로 맞으면	3점

합계 10점

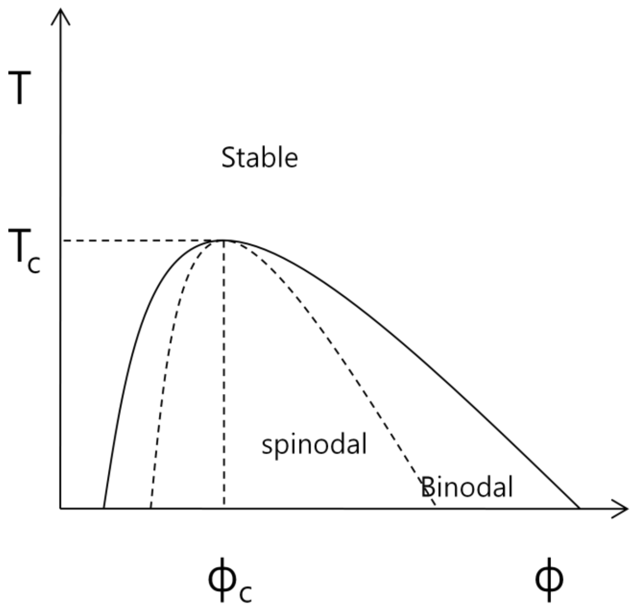
(c) $\chi = \frac{100\times(10^{-10})^3}{1.38\times10^{-23}\times298}(0.24\times10^4)^2$

$= 0.152$

<u>채점 기준</u>

올바른 식을 사용하면 5점
계산과정이 바르면(단위를 제대로 변환하지 못하면 점수 없음) 10점

6. (a), (b)



Θ Temperature에서는 x=1/2이 되어야 하는데 polymer solvent에서는$\chi_c = \frac{1}{2}+\frac{1}{\sqrt{N}}+\frac{1}{2N}\cong\frac{1}{2}+\frac{1}{\sqrt{N}}$ 이므로 critical temperature에서 1/2을 약간 넘는다. 그런데 UCST에서는 B>0이라서(x(T)~A+B/T에서) 온도가 증가할수록 x값은 감소한다. 따라서 T_c의 바로 위쪽에 Θ Temperature가 존재한다.

채점 기준
(a)
위로 볼록하게 제대로 그리면 5점
한쪽으로 치우치게 제대로 그리면 5점
합계 10점
(b)
T_c를 제대로 표기하면 2점
ϕ_c를 제대로 표기하면 2점

Θ Temperature 표기에 관한 타당한 논리를 대면 6점
합계 10점

(c) $$\chi_c = \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}} + \frac{1}{2N} \cong \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{N}}$$

$$\phi_c = \frac{1}{\sqrt{N}+1} \cong \frac{1}{\sqrt{N}}$$

x_c=0.51
ϕ_c=0.01 혹은 0.0099

채점 기준

식을 제대로 사용하면 5점
답이 정확하면 5점
합계 10점
계산실수 시 -1점

7. (a) $$\mu_1 - \mu_1^0 = RT[\ln\phi_1 + (1-\frac{1}{N})\phi_2 + \chi\phi_2^2]$$

ϕ_1 = 1 - ϕ_2 이고 solution이 dilute하면 $\ln(1-x) \cong -x - \frac{x^2}{2}$ 에서

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT[-\phi_2 - \frac{\phi_2^2}{2} + (1-\frac{1}{N})\phi_2 + \chi\phi_2^2] = RT[-\frac{1}{N}\phi_2 + (\chi - \frac{1}{2})\phi_2^2]$$

채점 기준

유도 과정이 올바르면 10점

(b) x = 1/2이면 위의 유도된 식에서 뒤의 항이 없어지고 μ_1 - μ_1^0 = RT(-ϕ_2/N) 이다. 그런데 ϕ_2/N = X_2이고 μ_1 - μ_1^0 = RT(-ϕ_2/N) = RT(-X_2) = RT(-(1-X_1)) ≈ RTlnX_1 라서 Ideal한 거동을 한다.

채점 기준

Ideal한 거동을 한다 혹은 Θ condition을 만족시킨다고 기술하면 5점
그 이유에 대해 적절한 설명이 뒤따르면 5점

(c) $$\mu_1^\circ - \mu_1 = \int_{P_0}^{P_0+\pi} \frac{\partial\mu}{\partial P} dP$$

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial G}{\partial \mathbf{n}_1}\right) = \frac{\partial}{\partial n_1}\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)$$

$\frac{\partial G}{\partial P} = V$이므로

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial P} = \overline{V}_1 \text{ (molar vol ume)}$$

$$\mu_1^{\circ} = \mu_1 + \int_{P_0}^{P_0+\pi} \overline{V}_1 dP$$

$$\mu_1 - \mu_1^{\circ} = -\pi\overline{V}_1 = RT[-\frac{1}{N}\phi_2 + (\chi - \frac{1}{2})\phi_2^{\,2}]$$

$$\pi = RT[\frac{1}{N\overline{V}_1}\phi_2 + (\frac{1}{2} - \chi)\frac{\phi_2^{\,2}}{\overline{V}_1}]$$

solvent와 polymer의 몰수를 각각 n_1, n_2라고 하면,
dilute solution에서 $\phi 2 \approx n_2 N/n_1$ 이고 전체부피 $V = n_1 V_1 \approx n_1 \overline{V}_1$ 이므로

$$\pi = RT[(\frac{n_2}{V}) + (\frac{1}{2} - \chi)(\frac{n_2}{V})^2 V_1 N^2]$$

concentrat ion $c = \frac{m_2}{V} = \frac{n_2 M_n}{V}$ (m은 polymer 의질량)

$\frac{n_2}{V} = \frac{c}{M_n}$ 을 위에 대입하고 양변을 c로 나눠주면

$$\frac{\pi}{c} = RT[\frac{1}{M_n} + (\frac{1}{2} - \chi)\frac{V_1 x_2^{\,2}}{M_n} c_2]$$

osmotic pressure에서의 식 $\frac{\pi}{c} = RT\left(\frac{1}{M_n} + A_2 c + A_3 c^2 + \ldots\right)$를 상기하면,

$A_2 = (\frac{1}{2} - \chi)\frac{V_1 x_2^{\,2}}{M_n}$

<u>채점 기준</u>

식을 제대로 유도하면 20점 (부분 점수는 유도한 정확도에 따라 부여)

8. <u>채점 기준</u>

작성하면 10점, 안 쓰면 0점