

姓名：____ 准考证号：____ 报考院校：____ 报考专业：____

2012 年全国硕士研究生入学考试自主命题科目模拟试题

考试科目：高分子化学与物理

全国硕士研究生考试
哈尔滨工业大学
自主命题模拟试题

考场注意事项：

一、考生参加考试必须按时进入考场，按指定座位就坐。将有关身份证件（准考证、身份证）放在桌面左上角，以备核对。

二、闭卷考试，考生进入考场，不得携带任何书刊、笔记、报纸和通讯工具（如手机、寻呼机等），或有存储、编程、查询功能的电子用品（如已携带，必须存放在监考老师指定的地方）。考生只准带必需的文具，如钢笔、圆珠笔、铅笔、橡皮、绘图仪器或根据考试所需携带的用具。能否使用计算器，及开卷考试时允许携带的书籍及用具等由任课教师决定。

三、考生迟到 30 分钟不得入场，逾时以旷考论；因特殊原因不能参加考试者，必须事前请假，并经研究生部批准，否则作旷考论。考试开始 30 分钟后才准交卷出场。答卷时，不得中途离场后再行返回。如有特殊原因需离场者，必须经监考教师准许并陪同。答卷一经考生带出考场，即行作废。

四、考生拿到试卷后，应先用钢笔填写好试卷封面各项，特别是学号、姓名、学院名称、课程名称等，不到规定的开考时间，考生不得答题。

五、考试期间，考生应将写好的有答卷文字的一面朝下放置，考生必须按时交卷，交卷时应将试卷、答卷纸和草稿纸整理好，等候监考老师收取，未经许可，不得将试卷、答卷纸和草稿纸带出场外。

六、考生在考场内必须保持安静。提前交卷的考生，应立即离开考场，不得在考场附近逗留。

七、考生答题必须用钢笔或圆珠笔（蓝、黑色）书写，字迹要工整、清楚。答案书写在草稿纸上的一律无效。

八、考生对试题内容有疑问的，不得向监考老师询问。但在试题分发错误或试卷字迹模糊时，可举手询问。

哈尔滨工业大学

2012 年硕士研究生入学考试模拟试题（一）

科目名称：____ 高分子化学与物理 ____

所有答案必须做在答案题纸上，做在试题纸上无效！

一、填空题

- 1、聚合反应按机理分____和____两类。
- 2、竞聚率的定义____
- 3、如果 R_p 对 $[I]$ 的反应级数为 0.8，说明____，如果 R_p 对 $[M]$ 的反应级数为 1.5，表明____。
- 4、热分解型自由基引发剂活性可由____，____，____，____来衡量，另一类主要的自由基引发剂为____类型，其主要特点是____，通常引发剂的引发效率达不到 100%，其主要原因是____和____。

二、完成下列合成聚的合成反应式

- 1、PET、尼龙 610、聚氨酯
- 2、合成下列预聚物，指出预聚物的类型及使用何种方法或试剂实现固化交联反应
不饱和聚酯树脂、碱催化酚醛树脂、环氧树脂

三、问答题

- 1、对造成下列实验结果的主要原因进行分析：（1）丁二烯聚合热低于乙烯；（2）硝基乙烯聚合热高于乙烯；（3）乙烯聚合热高于异丁烯。（9 分）
- 2、苯乙烯与丁二烯组成二无共聚体系。（1）判断其共聚能力的强弱并说明其原因。（2）由上述单体通过共聚可得到多种共聚物，例举三种，并分别说明其共聚历程和共聚的序列结构。
- 3、已知三种共聚体系，其竞聚率（ r_1/r_2 ）分别为 0/0.01, 5/0.2, 0.48/0.52, 回答以下问题。
（1）分别指出共聚类型
（2）分别说明所生成的共聚物类型
（3）若起始投料比 f_1 为 0.5，要制得共聚组成 F_1 为 0.5 且分布均匀的共聚物，各自应采用什么控制方法？
- 4、在自由基聚合中，为什么聚合物链中单体单元大部分按头尾方式连接？

四、计算题

- 1、甲基丙烯酸甲酯在 60℃ 以偶氮二异丁腈为引发剂进行本体聚合，已知，偶合终止占动力学终止的 90%。
（1）若忽略链转移其聚合反应速率是多少，在哪些前提下才能使用该聚合反应速率公式？
（2）求所得聚合物的数均聚合度。
- 2、将 $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 萘钠溶于四氢呋喃中，然后迅速加入 2.0 mol 的苯乙烯，溶液的总体积为 1L。假如单体立即均匀混合，发现 2000 秒钟内已有一半单体聚合，计算在聚合了 2000 秒和 4000 秒时的聚合度。

模拟试题（一）参考答案

一、填充题

1、逐步 链式

2、竞聚率即单体均聚链增长和共聚链增长速率常数之比

3、同时存在单基终止和双基终止；初级自由基生成速率与单体自由基生成速率相当，即生成单体自由基的速率不可忽略

4、分解速率常数，分解活化能，半衰期，残留分率，氧化还原，诱导效应，笼蔽效应

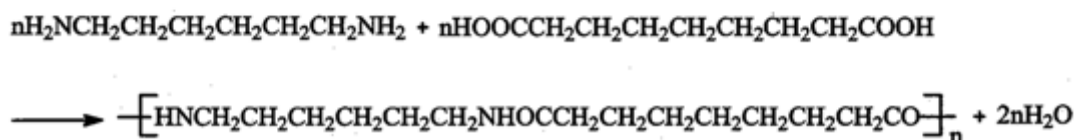
二、完成下列合成聚的合成反应式

1、所用单体：PET：对苯二甲酸/乙二醇

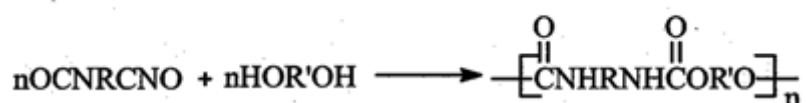
尼龙 610：己二胺/癸二酸

聚氨酯：二异氰酸酯/二元醇

尼龙 610



聚氨酯



2、结构预聚物：不饱和聚酯树脂：马来酸酐（顺丁烯二酸酐）/乙二醇

加烯烃和自由基聚合引发剂环氧树脂：双酚 A/环氧氯丙烷

加多元胺（或酸酐）

三、问答题

1、答：（1）单体强共轭效应》聚合物弱共轭效应，单体内能较乙烯降低，聚合热降低。

（2）取代基为强极性基团，聚合热较聚乙烯提高

（3）单体弱空间效应》聚合物强空间效应，聚合物内能较聚乙烯增大，聚合热降低。

2、（1）共聚能力强，苯乙烯为共轭体系，丁二烯为共轭体系，两种反应单体的共轭效应强度相似，因此容易发生共聚。（2）SBR：自由基共聚，或阴离子共聚；HIPS：自由基共聚；SBS：阴离子共聚

3、0/0.01：交替共聚，交替共聚物，一次性加料，

5/0.2：理想共聚，无规共聚物，补加活性大的单体或连续滴加，

0.48/0.52：非理想恒比共聚，无规共聚物，（恒比点 0.48），控制转化率的一次性加料。

4、电子效应和位阻效应均有利于头尾相接，头尾和头头键接活化能着为 34-42KJ/mol。因为链自由基是平面结构，在平面上下进攻的概率各为 50%，因而 d-和 l-构型（或 R、S）链节的形成和排布是无规的。

四、计算题

1

(1) 三个假设：等活性、稳态、聚合度很大。四个条件：无转移，双基终止，引发剂引发，聚合初期

$$R_p = k_p \left(\frac{fk_d}{k_t} \right)^{1/2} [I]^{1/2} [M] = 3700 \times \left(\frac{1 \times 1.16 \times 10^{-5}}{7.4 \times 10^7} \right)^{1/2} \times (0.206 \times 10^{-3})^{1/2} \times 10.86 = 2.283 \times 10^{-4} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

$$(2) \bar{v} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{k_p [M][M \cdot]}{2k_t [M \cdot]^2} = \frac{k_p [M]}{2k_t [M \cdot]} = \frac{k_p}{2k_t} \times \frac{[M]^2}{R_p} = \frac{k_p}{2(fk_d k_t)^{1/2}} \times \frac{[M]}{[I]^{1/2}} = 47785$$

$$(\bar{X}_n)_0 = \frac{\bar{v}}{\frac{c}{2} + D} = \frac{47785}{\frac{0.9}{2} + 0.1} = 86881$$

2、解：无终止的阴离子聚合速率为 $R_p = k_p [M \cdot][M]$

以萘钠为引发剂时，由于聚合开始前，引发剂就以定量地离解成活性中心

$$\therefore [M \cdot] = [C] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$$

将 R_p 式改写为 $-d[M]/dt = k_p [C][M]$

积分得 $\ln([M]_0/[M]) = k_p [C]t$

已知 $t_1 = 2000$ 秒时， $[M]_0/[M]_1 = 2$ ，代入上面积分式：

$$\ln 2 = k_p \times 2000$$

$$\therefore k_p [C] = \ln 2 / 2000$$

设当 $t_2 = 4000$ 秒时，剩余单体浓度为 $[M]_2$

$$\ln([M]_0/[M]_2) = k_p [C]t_2 = \ln 2 / 2000 \times 4000 = 1.386$$

$$\therefore [M]_2 = [M]_0 / 4$$

则反应掉的单体浓度为 $[M]_0 - [M]_2 = 3[M]_0 / 4$

根据阴离子聚合的聚合度公式 $\bar{X}_n = n[M]/[C]$ (双阴离子 $n=2$) $[C]$ 为引发剂浓度

\therefore 聚合到 2000 秒时，单体转化率为 50%，则反应掉的单体浓度为 50% $[M]_0$

$$\therefore \bar{X}_n = n \times 50\% [M]_0 / [C] = 2 \times 50\% \times 2.0 / (1.0 \times 10^{-3}) = 2000$$

已求得聚合到 4000 秒时，反应掉的单体浓度为 $3[M]_0 / 4$

$$\therefore \bar{X}_n = n \times (3[M]_0 / 4) / [C] = 2 \times (3/4) \times 2.0 / (1.0 \times 10^{-3}) = 3000$$

哈尔滨工业大学

2012 年硕士研究生入学考试模拟试题（二）

科目名称：____ 高分子化学与物理 ____

所有答案必须做在答案题纸上，做在试题纸上无效！

1. 引发剂引发自由基聚合。正常情况下，反应动力学的微分方程是____。如果聚合反应速率和单体浓度的一次成正比，表明____，与引发剂的浓度 $1/2$ 次方成正比，表明____。
2. 以 $n\text{BuLi}$ 为引发剂，制备丙烯酸酯（ $\text{PKd}=24$ ）-苯乙烯（ $\text{PKd}=40$ ）嵌段共聚物，其加料顺序为先聚合____，然后，再引发聚合____。
3. 聚异戊二烯可能存在的立构规整性聚合物有（写名称）：
____、____、____、____、____、____。
4. 自由基聚合时常见的链转移反应有____、____、____和____几种。
5. 自由基聚合常用的引发剂可分为____和____两大类，判断引发剂的活性大小可用____、____、____和____为标准。除用引发剂引发外，其它的引发方式有：

二. 完成下列合成聚合物的反应式

1. 用 BPO 为引发剂，聚丙烯酸甲酯的合成。
2. 对苯二甲酸、乙二醇为原料合成 PET。
3. 苯乙烯阳离子交换树脂合成过程的化学反应式。
4. 四氯化钛—三乙基铝为催化剂合成聚乙烯的反应过程（包括活性中心形成、链引发、链增长、链转移）。

三. 简答题

1. 在共聚反应中, 要得到组成均匀的共聚物, 可采用什么方法?
2. 聚合物化学反应有哪些特征? 与低分子化学反应有什么不同?
3. 简述自由基聚合、阴离子活性聚合、线形缩聚中控制聚合度的主要手段。
4. 名词解释
 - ① 诱导期与诱导分解
 - ② 动力学链长

四. 计算题

1. 计算下列混合物的平均官能度和产生凝胶时的反应程度。
 - a) 等摩尔比的苯酐和甘油
 - b) 苯酐和甘油的摩尔比为 1.500: .0980
 - c) 苯酐、甘油和乙二醇的摩尔比为 1.500: 0.500: 0.007
2. 以萘钠为引发剂、THF 为溶剂合成线型 PS, 单体浓度为 0.1gSt/ml, 聚合液总体积为 1040ml, 萘钠溶液的浓度为 0.5mol/L, C%=100%, $M_n=10000$ 。需加入多少毫升单体溶液和多少毫升的萘钠溶液?

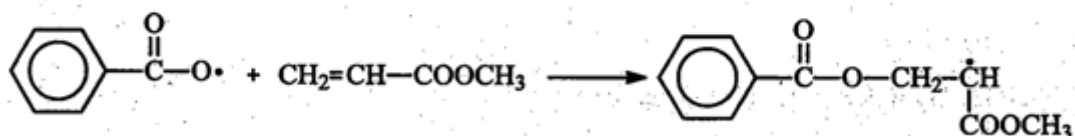
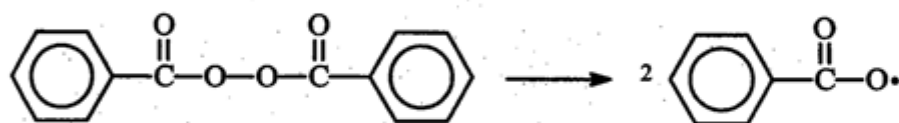
模拟试题（二）参考答案

一、填充题

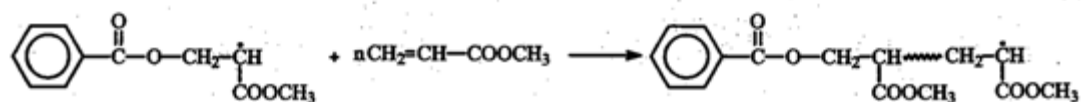
- 1、 $R_p = k_p (f \times k_d / k_t)^{1/2} [M][I]^{1/2}$, 引发效率高; 双基终止
- 2、 苯乙烯; 丙烯酸酯
- 3、 全同 3, 4—聚异戊二烯; 间同 3, 4—聚异戊二烯; 顺式 1, 4—聚异戊二烯
反式 1, 4—聚异戊二烯; 全同 1, 2—聚异戊二烯; 间同 1, 2—聚异戊二烯
- 4、 向单体转移; 向引发剂转移; 向溶剂转移; 向聚合物转移
- 5、 偶氮化合物; 过氧化物; R_d, K_d, f ; 热引发, 光引发, 高能辐射引发及等离子体引发

二、完成下列合成聚合物的反应式

1、链引发

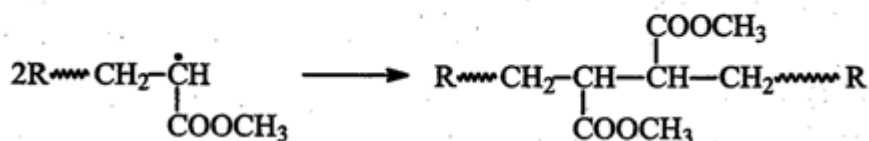


链增长

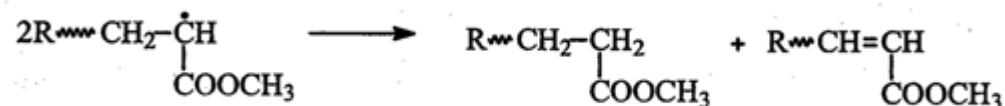


链终止

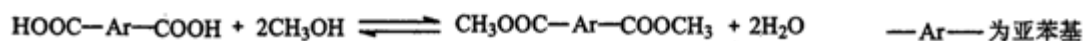
双基终止:



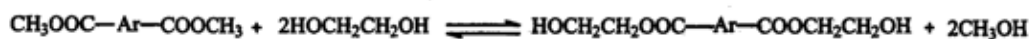
单基终止:



2、甲酯化:



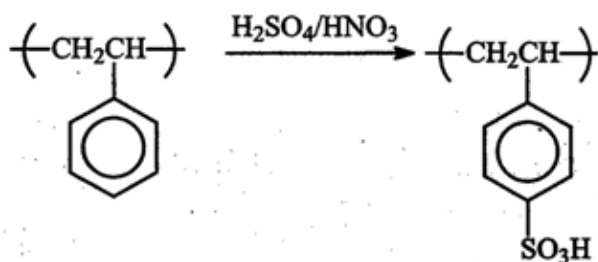
酯交换：



缩聚：



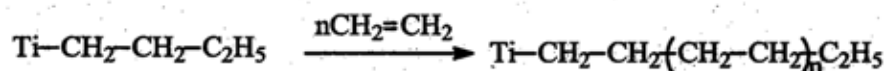
3、



4. 引发反应式：



链增长

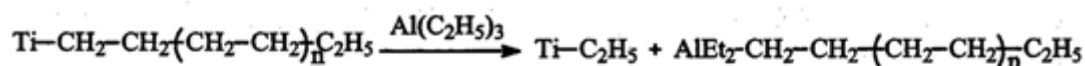


链转移

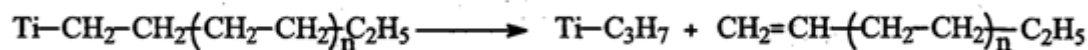
1、异构化转移



2、向烷基铝转移



3、向单体转移



4 向H₂转移



三. 简答题

1、答：（1）一次性投料法；（2）控制转化率的方法；（3）补加适当单体法

2、答：（1）反应速度慢，官能团活性低，高分子链的形状，聚集态和粘度影响扩散；

(2) 副反应多

(3) 产物有不均一性。

3、答：自由基聚合可以通过控制引发剂的种类和浓度、单体浓度、体系粘度、聚合温度、压力等参数来控制聚合度；阴离子活性聚合的平均聚合度与反应转化率及引发剂浓度有关，还可以通过改变反应温度，选择溶剂、添加阻聚剂来控制；线型缩聚中影响聚合度的因素有：单体配比（官能团比）、低分子副产物（水、醇、酸）以及反应温度。

4、名词解释

(1) 诱导期：此时引发剂分解生产的初级自由基被阻聚杂质所消耗而终止，不能引发单体，无聚合物形成，聚合速率为零。

诱导分解：是自由基向引发剂的转移反应，使原来的自由基失活成稳定分子，同时产生一新的带有引发剂碎片的自由基。

(2) 动力学链长：每个活性中心从引发剂引发到终止所消耗的单体数。

四、计算题

1、解：a. $f_1(\text{苯酚})=2$ $f_2(\text{甘油})=3$

$$\bar{f} = \frac{2 \times 2}{1+1} = 2$$

$$Pc = \frac{2}{f} = \frac{2}{2} = 100\%$$

b. $f_1=2$ $f_2=3$

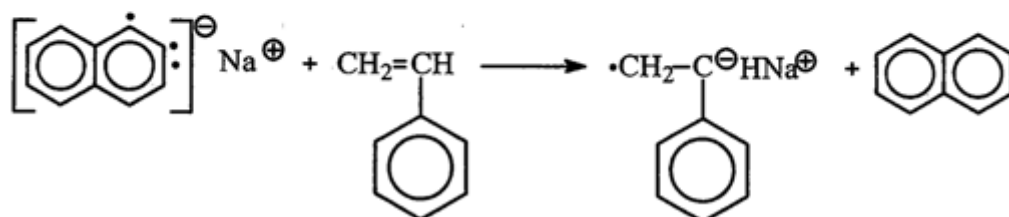
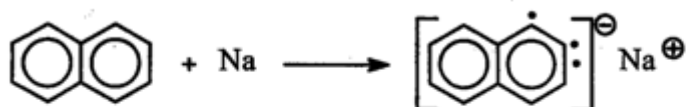
$$\bar{f} = \frac{3 \times 0.980 \times 2}{1.500 + 0.980} = 2.371 > 2$$

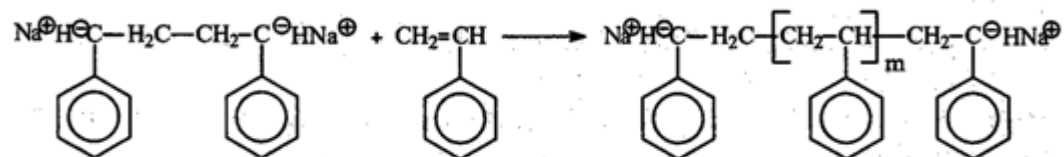
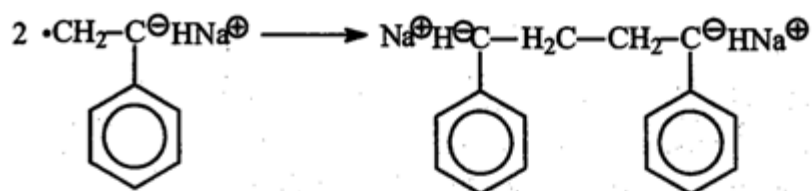
$$Pc = \frac{2}{f} = \frac{2}{2.371} = 0.844$$

c. $f_1=2$ $f_2=3$ $f_3=2$

$$\bar{f} = \frac{2 \times (1.5 + 0.001 \times 2)}{1.5 + 0.500 + 0.007} = 1.509 < 2, \text{不产生凝胶现象}$$

2. 解：反应过程：





由上述反应式及已知：

$$M(\text{PS}) = nM(\text{苯乙烯}) + 2M(\text{Na}) = 104n + 46 = 10000, n \approx 96$$

即 PS 中单体个数约为 96。

则：n(萘钠)：n(苯乙烯)=1：96

设需加单体溶液 Xml, 萘钠溶液 Yml, 则有：

$$\begin{cases} \frac{n(\text{萘钠})}{n(\text{苯乙烯})} = \frac{0.500Y \times 10^{-3}}{0.1X / 10^4} = \frac{1}{96} \\ X + Y = 1040 \text{ml} \end{cases}$$

解得：X=1020ml

Y=20ml

即需加入 1020 毫升单体溶液和 20 毫升萘钠溶液。

哈尔滨工业大学

2012 年硕士研究生入学考试模拟试题（三）

科目名称：____ 高分子化学与物理 ____

所有答案必须做在答案题纸上，做在试题纸上无效！

一. 填空题

1. 自由基聚合的特征是____、____、____；阴离子聚合的特征是____、____、____、____；阳离子聚合的特征是____、____、____、____。
2. 引发剂引发自由基聚合初期的聚合速率方程是____。欲提高自由基聚合的聚合物的分子量，可采用____（提高或降低）聚合温度、____（提高或降低）引发剂浓度的方法。
3. 用动力学方程推倒自由基二元共聚组成方程时做了 5 个假定。它们是____、____、____、____假定。
4. 从竞聚率看，理想共聚的典型特征为____。某对单体共聚， $r_1=0.3$ ， $r_2=0.1$ ，该共聚属____共聚，若起始 $f_{10}=0.5$ ，所形成的共聚物的瞬间组成为 F_{10} ，反应到 t 时刻，单体组成为 f_1 ，共聚物瞬间组成为 F_1 ，则 f_1 ____ f_{10} （大于或小于）， F_1 ____ F_{10} （大于或小于）。
5. 缩聚的实施方法有____、____、____、____。
6. 邻苯二甲酸酐与甘油按下列分子摩尔比例反应，用 Carothers 方法计算凝胶点。
①邻苯二甲酸酐：甘油=3.00：2.00 ②邻苯二甲酸酐：甘油=3.00：1.96。
①____
②____

二. 完成下列反应式和合成聚合物的反应式

- 1、AIBN 为引发剂，聚甲基丙烯酸甲酯的合成反应。
- 2、用对苯二甲酸和乙二醇为原料，PET 的合成反应。
- 3、聚甲醛的合成
- 4、试用方程式表示高压聚乙烯中产生支链的原因
- 5、聚碳酸酯的合成

三. 简答题

- 1、典型阴离子活性聚合有何特征？举出三个活性阴离子聚合应用实例。
- 2、名词解释：
 - (1) 诱导期与诱导分解
 - (2) 阻聚与缓聚
 - (3) 笼蔽效应
 - (4) 动力学链长
- 3、聚合物老化的原因有那些？
- 4、聚合物化学反应有哪两种基本类型？
- 5、自动加速现象产生的原因是什么？

四. 计算题

1. 以BuLi为引发剂、环己烷为溶剂，合成线型三嵌段共聚物S-I-S，单体的总量为 150g，BuLi环己烷溶液的浓度为 0.4mol/L，单体的转化率为 100%，若使共聚物的组成为S/I=40/60（重量比），分子量为 1×10^5 ，

① 试计算需要苯乙烯和异戊二烯各多少克？需要 BuLi 溶液多少毫升？

② 若反应前体系中含有 1.8×10^{-2} ml 水没有除去，计算此体系所得聚合物的实际分子量。

2、苯乙烯在 60℃以过氧化二特丁基锂为引发剂，苯为溶剂进行聚合。当苯乙烯的浓度为 1mol/L，引发剂浓度为 0.01mol/L 时，引发剂和聚合的初速率分别为 4×10^{-11} 和 1.5×10^{-7} mol/(L · s)。试根据计算判断在低转化率下，在上述聚合反应中链终止的主要方式，以及每一个由过氧化物引发的链自由基平均转移几次后失去活性。已知在该温度下 $CM=8.0 \times 10^{-5}$ ， $CI=3.2 \times 10^{-4}$ ， $CS=2.3 \times 10^{-6}$ ，60℃苯乙烯（分子量 104）的密度为 0.887g/ml，苯（分子量 78）的密度为 0.839g/ml，设苯乙烯体系为理想溶液。

模拟试题（三）参考答案

一. 填空题

1、慢引发，快增长，易终止

快引发，慢增长，无转移，无终止

快引发，快增长，易转移，难终止

2、 $R_p = k_p (f \times k_d / k_t)^{1/2} [M][I]^{1/2}$ ，降低，降低

3、稳态假设，等活性假设，无前末端效应，不可逆（无降解），大分子链很长

4、 $r_1 \cdot r_2 = 1$, 非理想有恒比点, $<, <$

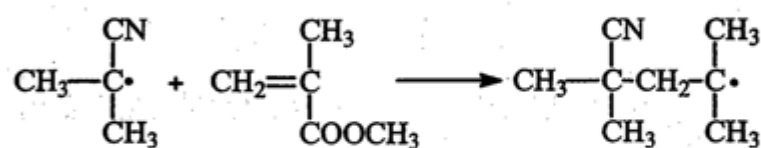
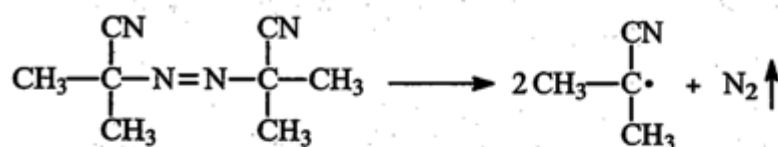
5、熔融缩聚，溶液缩聚，固相缩聚，界面缩聚

6、 $f = 2 \times 2 \times 2 / 5 = 2.4$, $P_c = 2 / f = 0.833$

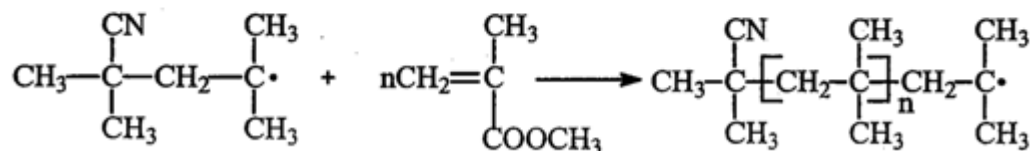
$F = 2 \times 3 \times 1.96 / (3 + 1.96) = 2.37$, $P_c = 2 / f = 0.84$

二. 完成反应式

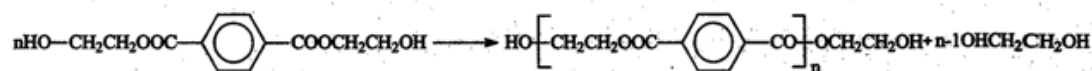
1. 引发:



增长:



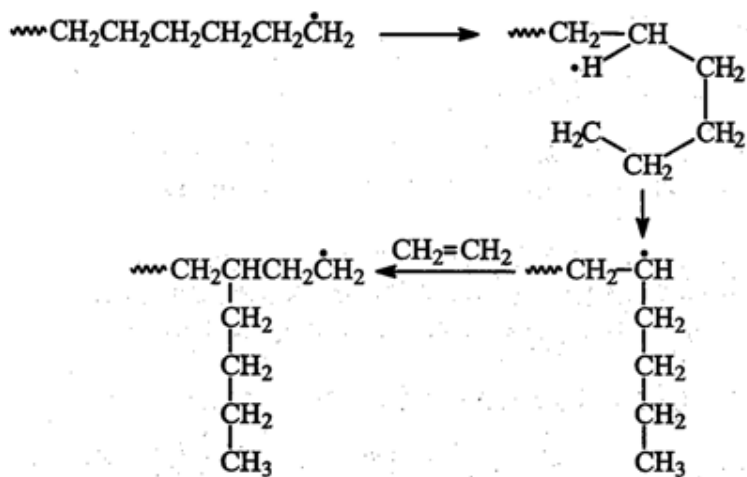
终止:



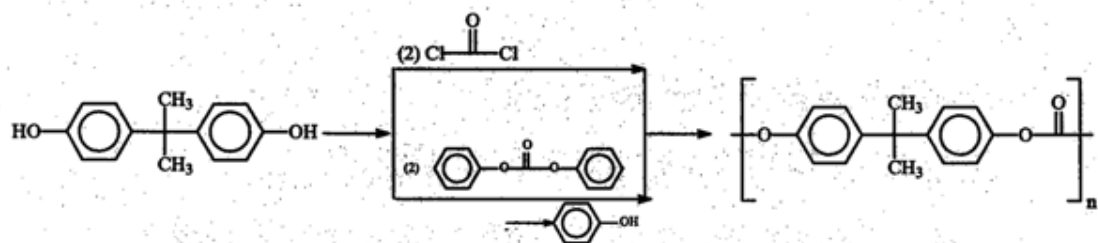
3.

$$\text{H}_2\text{O} + \text{BF}_3 \longrightarrow \text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^- \quad \text{Crown ether} + \text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^- \longrightarrow \text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{O}^-(\text{BF}_3\text{OH})$$
$$\text{HOCH}_2\text{OCH}_2\text{O}^+\text{CH}_2(\text{BF}_3\text{OH})^- + n \text{ } \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ | \quad | \\ \text{O} \quad \text{O} \end{array} \longrightarrow \text{HO}[\text{CH}_2\text{O}]_{3n+2}\text{CH}_2(\text{BF}_3\text{OH})^+$$
$$\text{HO}-[\text{CH}_2\text{O}]_{3n+2}-\overset{+}{\text{CH}_2}(\text{BF}_3\text{OH})^- + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{HO}-[\text{CH}_2\text{O}]_{3n+2}-\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}^+(\text{BF}_3\text{OH})^-$$
$$\text{OH} \left[\text{CH}_2\text{O} \right]_{3n+2} \text{CH}_2\text{OH} + 2(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO} \left[\text{CH}_2\text{O} \right]_{3n+2} \text{CH}_2\text{OCOCH}_3 + 2\text{CH}_3\text{COOH}$$

15



5.



三. 简答题

1、①引发剂全部很快地转变成活性中心， $R_i \gg R_p$ ，体系内活性中心总浓度 $[M]$ 不随时间变化

②各活性链活性相同，增长几率相等

③体系内无链移也无链终止

④基本无解聚反应发生。

⑤在转化率未达到 100%前，聚合物分子量随时间增加，分子量与转化率为线性关系。

⑥当转化率达 100%时，体系内只存在着基本等长度的活性增长链，无稳定的大分子存在，再次向体系内加入单体时，以原来的活性大分子引发聚合。

举例：聚苯乙烯—聚丁二烯（SB）

聚苯乙烯—聚丁二烯—聚苯乙烯（SBS）

聚苯乙烯—聚异戊二烯 (SIP)

2、(1) 聚合速度为零的一段时间称为诱导期。

(2) 能与自由基反应形成非自由基物质, 或不能再引发的稳定自由基使聚合速率降低到零的这种作用叫阻聚作用。不出现诱导期, 但使聚合速率降低, 这种作用叫缓聚作用。

(3) 引发剂分子被单体分子、溶剂分子所包围, 引发剂分解成初级自由基后, 必须从包围的分子中扩散出来才能引发单体聚合。如果它在没有扩散出来以前, 就发生结合终止, 或形成较为稳定的自由基不易引发, 这样也导致 f 减小。这种溶剂效应称为笼蔽效应。

(4) 把每个活性中心从引发到终止所消耗的单体数定义为动力学链长 $\bar{\nu}$ 。

3、聚合物或其制品在使用或储存过程中, 由于环境的影响, 其性能逐渐变坏的现象称为老化。导致老化的原因主要是力、光、热、氧、潮气、霉及化学试剂的侵蚀等许多因素的综合作用。

4、聚合物化学反应主要有以下两种基本类型。

(1) 相对分子质量基本不变的反应, 通常称为相似转变。

(2) 相对分子质量发生变化的反应, 包括聚合度增大和聚合度减小的反应。

5、答: 当自由基聚合进入中期后, 随转化率增加, 聚合速率自动加快, 这一现象称为自动加速现象。这是由于凝胶效应和沉淀效应使链自由基的终止速率受到抑制, 链终止过程中链重排由于粘度增大而难以进行, 链终止速率常数大大降低, 而链增长速率变化不大, 从而使聚合速率加快。

四. 计算题

1、St $150 \times 40\% = 60\text{g}$ Bn $150 \times 60\% = 90\text{g}$

$$\frac{150\text{g}}{10^5 \text{ g/ml}} \times 10.4 \text{ mol/l} = 3.75 \text{ ml}$$

$$[c] = \frac{3.75 \times 0.4 - 10^{-3}}{3.75} = 0.133 \text{ mol/l}$$

$$\frac{[M][M_0]}{[C_1]} = 1.5$$

$$\frac{[M][M_0]}{[C_2]} = M_2$$

$$\therefore M_2 = \frac{[C_1] \times 10^5}{[C_2]} = 30000$$

2、解: 在1L苯乙烯、苯混合体系中, 苯溶剂浓度

$$[S] = \frac{\left(1 - \frac{1 \times 1 \times 104}{887}\right) \times 839}{78} = 9.50 \text{ mol/L}$$

$$\bar{\nu} = \frac{R_p}{R_t} = \frac{1.5 \times 10^{-7}}{4.0 \times 10^{-11}} = 3750$$

苯乙烯在60℃时,动力学链终止完全是偶合终止

$$\therefore (\bar{x}_n)_k = 2\bar{\nu} = 2 \times 3750 = 7500$$

$$\begin{aligned} \therefore \frac{1}{\bar{x}_n} &= \frac{1}{(\bar{x}_n)_k} + C_M + C_I \frac{[I]}{[M]} + C_S \frac{[S]}{[M]} \\ &= \frac{1}{7500} + 8.0 \times 10^{-5} + 3.2 \times 10^{-4} \times \frac{0.01}{1.0} + 2.3 \times 10^{-6} \times \frac{9.5}{1.0} \\ &= 0.000133 + 0.000080 + 0.0000032 + 0.000022 \\ &= 0.000238 \end{aligned}$$

$$\therefore \bar{x}_n = 4202$$

动力学链偶合终止生成的大分子占

$$\frac{0.000133}{0.000238} = 55.9\%$$

转移终止生成的大分子占

$$\frac{0.000080 + 0.0000032 + 0.000022}{0.000238} = 44.1\%$$

在生成的100个大分子中,有55.9个来自于自由基的双基偶合终止,有44.1个来自于自由基的链转移终止。其中,偶合终止是由2×55.9个自由基偶合而生成的,链转移终止是由44.1个自由基向单体或溶剂或引发剂转移而形成的。这样,平均

一个自由基链发生偶合终止,就有 $\frac{44.1}{2 \times 55.9} = 0.39$ 个链自由基发生链转移终止,也就是说,平均来讲,一个自由基链在进行动力学终止失去活性前转移了0.39次。

