

國立臺灣科技大學

九十一學年度碩士班招生考試試題

系所組別：纖維及高分子工程系戊組

科目：高分子

總分 100

一、在自由基連鎖聚合反應(free radical chain polymerization)中，聚合物之聚合度 $\overline{DP}_n$ 為 $\overline{DP}_n = k_p(k_t + k_d)^{-1/2} [M] / (k_t + 2k_d)(f k_d [I])^{-1/2}$ ；式中 k_p 、 k_t 、 k_d 、 k_d 分別為 propagation、coupling termination、disproportionation termination 及 initiator decomposition 之速率常數。請回答下列問題：

- (1). 試證明 $d \ln (\overline{DP}_n) / dT = [E_p - (E_t/2) - (E_d/2)] / (k_t + 2k_d)$ ($k_d = 0$) (E_p 、 E_t 、 E_d 為 propagation、termination 及 initiation 反應之活化能) (4 %)
- (2). 有一單體進行自由基聚合反應，分別以(i) 起始劑熱分解($E_d = 30 \text{ kcal/mole}$) 及(ii) 起始劑光分解法($E_d = 0$)引發反應(initiation)，試問溫度對聚合物在兩種聚合法下之聚合度有何不同的影響？ $[E_p - (E_t/2)] = 5 \text{ kcal/mole}$ (6 %)
- (3). 如上題，當聚合溫度自 60°C 上升至 70°C 時，則其聚合度的變化如何？ (4%)

二、下表為乙二醇(ethylene glycol)與己二酸(adipic acid)進行酯化反應(esterification)之實驗數據：

反應時間(min)	轉換率(%)	反應時間(min)	轉換率(%)
203	81.61	690	91.58
321	86.72	793	92.20
488	89.74	900	92.72

- (1). 此酯化反應為第幾級(order)反應？如何證明？ (5 %)
- (2). 根據以上結果計算出酯化反應之速率常數 k (5 %)
- (3). 有那些方法可用來控制以上反應之分子量 (3 %)

(乙二醇與己二酸之分子量分別為 62 及 146 g/mole；自身 及外在催化反應動力學方程式分別為 $X_n^2 = 1 + 2k_2[M]_0^2 t$ 及 $X_n = 1 + k_1[M]_0 t$)



國立臺灣科技大學

九十一學年度碩士班招生考試試題

系所組別：纖維及高分子工程系戊組

科目：高分子

- 三、(1). 下表為某聚合物各個分量(fraction) 在某特定有機溶劑中之極限黏度 $[\eta]$ (intrinsic viscosity, IV)及分子量 $\overline{M}_w$ (以光散射法測定), 試求出 IV 與分子量之關係常數 $k \cdot a$ (3 %)

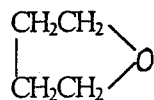
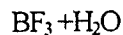
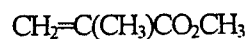
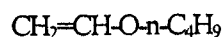
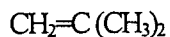
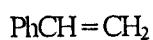
$[\eta](\text{cm}^3/\text{g})$	260	278	142	138	12.2	4.05
$\overline{M}_w \times 10^4$	178	157	56.2	48.0	1.55	0.31

- (2). 試說明以 GPC(gel permeation chromatography)測定聚合物分子量及分子量分佈的原理 (5 %)

- 四、參考下列單體及起始劑(或催化劑), 然後回答下列問題:

單體

起始劑(或催化劑)



- (1). 列出可以引發每一個單體進行聚合反應之起始劑(或催化劑) (10 %)
- (2). 就(1) 所列之單體/起始劑系統, 寫出其起始 (initiation)及展開 (propagation) 反應(若一個單體有兩個以上的起始劑則任選一個即可) (5 %)



國立臺灣科技大學

九十一學年度碩士班招生考試試題

系所組別：纖維及高分子工程系戊組

科目：高分子

五. 解釋下列事項：(共 25%)

- (a) freely jointed chain (4%)
- (b) intrinsic viscosity (4%)
- (c) dielectric constant (4%)
- (d) solubility parameter (4%)
- (e) Flory-Huggins interaction parameter (5%)
- (f) creep and stress relaxation (4%)

六. 請回答於高分子物質的熔點與玻璃轉化點的下列問題：(共 15%)

- (a) 從熱力學觀點闡述熔點與玻璃轉化點的不同之處。(9%)
- (b) 結晶性與非結晶性高分子就熱塑性塑膠能夠成形加工的溫度區域相比，前者一般比較窄。試以熔點與玻璃轉化的溫度特性來說明原因。(6%)



國立臺灣科技大學

九十一學年度碩士班招生考試試題

系所組別：纖維及高分子工程系戊組

科目：高分子

7. Given the following data, what are the number-average molecular weight and the second virial coefficient? ($T=25^{\circ}\text{C}$; density= 1.0 g/cm^3)

(共 10%)

