

题号：893

《高分子化学与物理》考试大纲

一、考试组成：

高分子化学与物理考试内容包括高分子化学和高分子物理，各占 75 分。

二、考试内容：

（一）高分子化学

1. 自由基聚合

（1）适合自由基聚合单体的结构特点，常用引发剂及氧化还原引发体系的引发机理。

（2）自由基聚合机理：四种基元反应（链引发、链增长、链终止和链转移），能按照给定条件，写出各基元反应的化学式。

（3）动力学：（1）引发剂引发自由基聚合反应微观动力学方程，掌握给定单体转化率所需反应时间关系；（2）动力学链长的计算；（3）熟悉某些因素（如温度、物料浓度、基元反应速率等）对聚合速率及分子量的影响规律；（4）链转移反应对聚合度的影响。

（4）自由基反应的阻（缓）聚机理，能写出一些常见的阻聚剂（如醌类、酚类、硝基苯）的阻聚反应式。

（5）可控/“活性”自由基聚合的方法和原理。

2. 自由基共聚合（主要是二元共聚）

（1）共聚物组成方程的推导方法（重点是 $d[M]-[M]$ 和 F_1-f_1 两个方程）和特定条件下（ r_1, r_2 确定）组成方程的简化形式。

（2） $r_1=r_2=1$ ； $r_1=r_2=0$ ； $r_1<1, r_2<1$ ； $r_1>1, r_2>1$ ； $r_1<1, r_2>1$ ； $r_1>1, r_2<1$ 六种共聚物组成曲线图，恒比点出现的条件和关系。

（3）共聚物组成随转化率升高的变化规律，当竞聚率给定后，根据初始投料情况（ $f_1=(f_1)$ 恒， $f_1>(f_1)$ 恒和 $f_1<(f_1)$ 恒）提出控制共聚物组成保持均匀的措施。

（4）单体与自由基的相对活性及其影响因素。

（5）根据两种单体在 Q-e 图上的相对位置判断其共聚方式。

3. 聚合方法

(1) 四种聚合方法(本体、溶液、悬浮、乳液)的基本配方，工艺特点，产品质量等。每种聚合方法所能生产的常规产品。

(2) 悬浮聚合的分散、保护及成粒机理。

(3) 传统乳液聚合的聚合机理，乳液聚合动力学。

4. 离子聚合

(1) 适合正、负离子聚合的单体结构特点。

(2) 正、负离子聚合常用的引发体系。

(3) 正、负离子聚合机理。(链引发、增长、终止、转移等基元反应)

(4) 溶剂对中心离子对形态的影响，进而影响聚合速率和大分子链结构的规整性。

(5) 活性大分子概念，利用活性大分子制备一些带官能团的大分子(遥爪大分子)。

(6) 开环聚合单体的结构特点，几种常见环单体(如环醚，环酰胺，环酯)的聚合机理。

5. 配位聚合

(1) 齐格勒-拉塔引发剂的基本组成及化学反应。

(2) 齐格勒-拉塔引发剂引发的配位聚合机理(单金属，双金属模型)和定位机理。

(3) 共轭二烯配位聚合机理。

6. 逐步聚合

(1) 线型缩聚机理和特点。

(2) 线型缩聚过程中可能发生的副反应(环化、降解、交换反应)。

(3) 线形缩聚动力学：(1) 不可逆线形缩聚动力学；(2) 可逆平衡线形缩聚动力学：密封体系和副产物未完全排除。

(4) 线形缩聚物的聚合度：反应程度、平衡常数、基团数比副产物残留浓度与聚合度之间的关系。

(5) 线形缩聚物的聚合度分布。

(6) 体型缩聚的特点及凝胶化概念。

(7) 用卡罗泽斯方法和统计法估算凝胶点 P_c ，与实测值偏差的原因。

(8) 典型缩聚物的合成。

7. 聚合物的化学反应

- (1) 聚合物化学反应的分类与特征。
- (2) 高分子降解反应机理（热降解、光降解、氧、光力学降解）。
- (3) 聚合物老化机理，实质及防老化的措施。
- (4) 纤维素的化学改性。
- (5) 燃烧机理和燃烧剂。

8. 综合知识

- (1) 高分子的基本概念、分类及结构特点及高分子结构式。
- (2) 高分子分子量的统计方法和多分散性表征，聚合机理对多分散性的影响。
- (3) 比较连锁反应与逐步反应的特点。
- (4) 单体结构对聚合机理的选择性（给出若干单体和若干引发剂，能正确组配并说明按何种机理聚合）。
- (5) 准确表述常用专业术语。

（二）高分子物理

考试要求：

掌握高分子物理的基本概念、原理及方法，能综合运用基础理论解释高聚物的各种物理性能及现象，掌握高聚物结构-分子运动-性能的关联性。

考试内容

1. 高分子链的结构

- (1) 高分子链的近程结构，支化和交联，均聚物及共聚物的键接方式，高分子链的构型。
- (2) 高分子链柔性的本质，高分子链的内旋转与柔性，构象，内旋转位能及内旋转位垒，高分子链柔性的表征，影响高分子链柔性的因素，高分子链的末端距，等效自由连接链。
- (3) 常用高聚物分子量及分子量分布的测试方法及原理。

2. 高分子的聚集态结构

- (1) 高聚物分子间及分子内的相互作用力，内聚能及内聚能密度。
- (2) 高聚物的结晶形态，结晶高聚物的结构，部分结晶高聚物的结构模型，结晶度及其测试方法。
- (3) 高聚物的非晶态及结构模型。

(4) 高聚物取向的概念，取向单元，取向方式，和取向度及其测试方法。

(5) 高聚物的液晶态，液晶高分子的分类（包括主链型液晶及侧链型液晶及其结构示意，溶致型液晶和热致型液晶及其形成条件，近晶型、向列型、胆甾型的结构特点），典型的高分子液晶。

(6) 共混高聚物的结构与性能特点。

3. 高聚物的分子运动及转变

(1) 高聚物分子运动的特点。

(2) 线型非晶态高物、结晶高聚物、体型高聚物的力学状态及其分子运动机理。

(3) 高聚物的玻璃化转变，玻璃化转变的自由体积理论，玻璃化转变温度及影响因素。

(4) 高聚物的次级松弛，次级松弛的运动单元，次级松弛与性能的关系。

(5) 高聚物的结晶能力与结构的关系，结晶过程及结晶动力学（Avrami 方程），影响高聚物结晶速率的因素。

(6) 结晶高聚物的熔融过程的特点，影响高聚物熔点的因素。

(7) 高聚物的黏性流动的机理，影响高聚物流动温度的因素。

4. 高聚物的屈服与断裂

(1) 高聚物的应力—应变行为及其分子运动机理，应力-应变曲线体现的物理量。

(2) 高聚物的冷拉与强迫高弹形变。

(3) 高聚物的屈服过程及特征。

(4) 高聚物剪切带与银纹的结构特点、形成条件。

(5) 高聚物的脆性断裂与韧性断裂。

(6) 高聚物的理论强度与实际强度。

(7) 影响高聚物强度和韧性的因素。

5. 高聚物的高弹性

(1) 高聚物高弹性的特点与本质。

(2) 平衡高弹态的热力学分析和实验评价。

(3) 橡胶状态方程及其意义。

(4) 影响高聚物高弹性的因素。

6. 高聚物的黏弹性

(1) 高聚物的静态黏弹性的现象、机理、表征及其与温度、时间的关系。

- (2) 高聚物的动态黏弹性的现象、机理、表征及其与温度、频率的关系。
- (3) 高聚物的 DMA 谱图及其应用。
- (4) 高聚物线性黏弹性的玻尔兹曼叠加原理及力学模型，它们所能描述的线性黏弹性行为。
- (5) 时-温等效原理及其应用。

7. 高聚物熔体的流变性

- (1) 流动方式，牛顿流体及非牛顿流体的流变曲线及流变方程。
- (2) 高聚物熔体剪切流动的特征，影响高聚物熔体切黏度的因素。

8. 高聚物的电性能

- (1) 表征高聚物电性能的参数。
- (2) 高聚物的极化与介电性，影响介电性的因素。
- (3) 高聚物的绝缘电阻率及击穿强度。

9. 高分子溶液

- (1) 高聚物的溶解过程。
- (2) 高聚物溶解的热力学解释。
- (3) 高聚物溶剂的选择原则。
- (4) 高分子链在溶液中的分子构象和尺寸。
- (5) 哈金斯参数及第二维利系数的物理意义。
- (6) 交联高聚物的溶胀。

三、参考书目：

1. 潘祖仁，高分子化学，2011，第五版，化学工业出版社，北京
2. 焦剑，高分子物理，2025 年，化学工业出版社，北京