

## 北京化工大学 2007 年攻读硕士学位研究生入学考试

## 《高分子化学与物理》复试大纲

## 一. 适用的招生专业

化学、材料科学与工程、……。

## 二. 考试的基本要求

**高分子化学部分：**

要求考生系统地掌握高分子化合物的基本概念，高分子化合物的合成反应原理、反应动力学、热力学，聚合物的合成方法、以及聚合物的化学反应。要求考生具有抽象思维能力、逻辑推理能力、和综合运用所学的知识分析问题和解决问题的能力。

1. 掌握高分子化学的基本概念；聚合物分类及命名、聚合反应分类及相互关系。
2. 掌握从单体结构等因素入手，用热力学、动力学方法分析单体进行均聚合、共聚反应的能力。
3. 掌握各种连锁聚合反应（自由基聚合、阳离子聚合、阴离子聚合、配位聚合、开环聚合、易位聚合）机理的特点、基元反应；单体与引发剂的匹配、反应速率、相对分子质量、立构的控制等。
4. 掌握各种逐步聚合反应机理的特点，聚合度的控制等。
5. 掌握各种共聚反应的机理、共聚组成的控制等
6. 掌握聚合物化学反应的基本特点、主要的聚合物化学反应。
7. 掌握基本的聚合方法，具有制定聚合配方，选择工艺条件、制定聚合实施方案的能力；分析和解决问题的能力。
8. 掌握主要聚合物的合成机理、聚合方法、聚合工艺等。

**高分子物理部分：**

“高分子物理”是以聚合物为研究对象、以聚合物结构与性能关系为主要研究内容的一门学科。考试内容主要包括三个部分：聚合物的结构、聚合物的分子运动、聚合物的各种物理性能。以聚合物结构与性能关系为主线、以分子运动为联系结构与性能的桥梁，重点考核高分子的链结构（包括化学组成、形状、形态、分子量和分子量分布）、凝聚态结构（包括晶态、非晶态、液晶态、取向及织态结构）和各种物理性能（包括溶液性质、力学性质、流动性质、电学性质等），并包括聚合物的结构、分子运动、分子量及其分布及各种物理力学性能的测试方法等。

- 1、掌握高分子链的基本结构，构造、构型与构象的基本概念，影响柔性的因素，构象的统计分析与计算。
- 2、掌握聚合物的凝聚态结构（晶态、非晶态与液晶态）与取向结构的基本结构特点；结晶度与取向度的定义、计算与测定方法
- 3、掌握高分子溶液的溶解过程，溶度参数、第二维利系数、哈金斯参数的物理意义，高分子溶

液与多组分聚合物的相分离机理。

- 4、掌握各种平均分子量与分子量分布的定义、计算与测定方法
- 5、掌握高分子的运动特点，玻璃化转变理论，玻璃化转变温度、结晶速度与熔点的基本概念、影响因素、与测定方法
- 6、橡胶弹性的特点、产生条件，橡胶弹性热力学分析，橡胶的统计状态方程，网络的溶胀
- 7、蠕变、应力松弛、滞后与内耗的基本概念、影响因素及表征方法，线性粘弹性模型，时-温等效原理，动态力学谱与次级转变
- 8、屈服、银纹、剪切带、脆韧转变温度与断裂的基本概念，格里菲斯断裂理论，增强与增韧的途径与机理
- 9、牛顿流体与非牛顿流体，聚合物的粘性流动曲线，粘度的测定方法与影响因素，聚合物流体的弹性响应

### 三. 考试的方法和考试时间

考试为闭卷笔试，可以使用无字典和编程功能的电子计算器；考试时间为3小时。

### 四. 考试的主要内容与要求

#### 高分子化学部分：

##### 1. 高分子化学的基本概念

高分子基本概念，包括单体、高分子、聚合物、低聚物、结构单元、重复单元、单体单元、链节、主链、侧链、端基、侧基、聚合度、相对分子质量等。

基本的聚合反应类型，如加成聚合与缩合聚合；连锁聚合与逐步聚合。

聚合物的主要命名方法。

从不同角度对聚合物进行分类。

##### 2. 自由基聚合

运用热力学( $\Delta E$ ,  $\Delta S$ ,  $T$ ,  $P$ )、动力学(空间效应-聚合能力, 电子效应-聚合类型)对单体聚合能力进行分析、判断。

自由基聚合主要基元反应特征，自由基聚合总体反应特征。

自由基聚合常用引发剂：种类、分子式、符号、分解反应式、特点；表征引发剂活性的四个参数，引发剂效率，诱导分解，笼蔽效应；引发剂选择原则。

聚合速率：表达式、主要影响因素及控制手段，包括：

聚合初期聚合反应速率的推导、三个假设、反应级数的变化；

聚合中后期的反应速率的研究：自动加速现象，凝胶效应，沉淀效应等。

相对分子质量：表达式、主要影响因素及控制手段，包括：

动力学链长、自由基寿命、聚合度的表达式、链转移主要类型及对聚合度的影响、阻聚、缓聚、相对分子质量调节剂。

##### 3. 离子聚合

阳离子聚合常用单体与引发剂。

阳离子聚合机理，包括基元反应、特点、异构化聚合、假阳离子聚合。

阳离子聚合离子对平衡式及其影响因素

阴离子聚合常用单体、引发剂及单体与引发剂的匹配

阴离子聚合机理，包括基元反应、特点、活性阴离子聚合原理、特点及主要应用。

离子聚合活性中心存在形式及活性、离子对平衡及影响因素。

阴离子、阳离子聚合、自由基聚合的比较。

#### 4. 配位聚合

聚合物的立体异构概念、命名及立构规整度。

基本概念，如配位聚合、络合聚合、定向聚合、有规立构聚合，Ziegler-Natta 聚合。

Ziegler-Natta 催化剂的主要类型（如两组分催化剂、三组分催化剂、载体型催化剂、茂金属催化剂、后过渡金属催化剂）、组成、活性、特点。

了解丙烯单金属、双金属配位聚合机理、二烯烃配位聚合机理。

了解易位聚合。

#### 5. 开环聚合

单体开环聚合能力分析、常见开环聚合种类及开环聚合基本原理。

#### 6. 共聚合

共聚合基本概念，共聚物主要类型与命名。

共聚组成微分方程推导、假设的运用、产生偏差的主要原因。

典型的共聚形式及其共聚组成曲线、特点。

影响共聚组成的主要因素及主要控制方法。

单体与活性中心相对活性判断、影响因素与基本规律。

离子型共聚与自由基共聚的比较

#### 7. 逐步聚合

逐步聚合反应分类及主要产物的合成。

官能团等活性理论。

线形逐步聚合反应聚合度的控制（理论计算与实施）。

体型逐步聚合：预聚物的主要类型、合成、特点；凝胶点的控制（理论计算与实施）。

线形、体型逐步聚合、连锁聚合的比较。

#### 8. 聚合方法

连锁聚合的主要实施方法：基本组成及作用、特点、典型品种实施例。

逐步聚合的主要实施方法：基本组成及作用、特点、典型品种实施例。

了解其他的聚合实施方法。

各种聚合实施方法的比较与选择。

常用聚合物的合成。

#### 9. 聚合物的化学反应

聚合物的化学反应特征及影响因素。

重要的聚合物的相似转变反应：纤维素、聚醋酸乙烯、离子交换树脂等。

重要的聚合度变大的反应：橡胶硫化、过氧化物交联、HIPS、ABS、SBS 等。

重要的降解反应：PMMA、PE、PP、PVC 等。

功能高分子的主要类型和合成方法。

## 高分子物理部分：

### 第一章 高分子链的结构

- 1、构型的概念；
- 2、构象的概念；
- 3、高分子链的柔顺性的概念及主要影响因素；
- 4、均方末端距的几何算法；
- 5、高分子链柔顺性的表征；
- 6、晶体和溶液中的构象；

### 第二章 高分子的聚集态结构

- 1、内聚能密度的概念；
- 2、晶体结构的基本概念；
- 3、各种结晶形态和形成条件；
- 4、聚合物晶态结构模型；
- 5、结晶度及其测定方法；
- 6、非晶态结构模型（Yeh 两相球粒模型和 Flory 无规线团模型）；
- 7、液晶态的基本概念；
- 8、液晶的结构特征和形成条件；
- 9、液晶的特性和应用；
- 10、聚合物的取向现象、取向机理、取向度的表征和应用；
- 11、高分子合金的概念、相容性和组分含量与织态结构的关系；
- 12、非相容高分子合金的增容方法和相容性表征；

### 第三章 高分子溶液

- 1、高聚物的溶解过程；
- 2、溶剂的选择原则；
- 3、溶解度参数的概念和测定；
- 4、Flory—Huggins 晶格模型理论的基本假设和高分子溶液热力学相关的基本公式；
- 5、相互作用参数（ $\chi_1$ ）和第二维力系数（ $A_2$ ）的物理意义；
- 6、 $\theta$ 溶液的含义和 $\theta$ 条件；
- 7、渗透压的概念及公式的应用；
- 8、高分子溶液及多组分聚合物的相图和相分离机理；
- 9、高分子浓溶液在聚合物增塑和溶液纺丝中的应用；
- 10、凝胶与冻胶的概念；

### 第四章 高聚物的分子量和分子量分布

- 1、各种平均分子量的统计意义和表达式；
- 2、分子量分布宽度的表示方法（多分散系数、多分散指数、微分分布曲线、积分分布曲线）；
- 3、端基分析法、气相渗透法、粘度法测分子量的基本原理、基本公式、测试方法、所测分子量的为哪一种平均分子量和分子量范围；
- 4、聚合物的沉淀与溶解分级方法、原理，画出积分分布曲线和微分分布曲线；
- 5、PC 的分离机理、实验方法、数据处理；

### 第五章 聚合物的转变与松弛

- 1、聚合物分子热运动的主要特点；
- 2、模量（或形变）—温度曲线上的各种力学状态和转变所对应的分子运动情况；



- 3、玻璃化转变的现象、自由体积理论, (一般了解热力学和动力学理论);
- 4、玻璃化温度的测定方法和影响因素及调节;
- 5、聚合物的分子结构和结晶能力的关系;
- 6、等温结晶动力学方程和应用;
- 7、结晶聚合物的熔融过程的特点和熔点的影响因素;

## 第六章 橡胶弹性

- 1、橡胶弹性的特点;
- 2、通过热力学分析掌握橡胶弹性的本质;
- 3、橡胶状态方程及一般修正;

## 第七章 聚合物的粘弹性

- 1、聚合物的粘弹性现象和分子机理 (包括蠕变现象、应力松弛现象、滞后现象、力学损耗);
- 2、粘弹性的力学模型理论 (Maxwell 模型、Kelvin 模型和多元件模型);
- 3、弛时间谱和推迟时间谱的物理意义;
- 4、Boltzmann 叠加原理及应用;
- 5、时温等效原理 (WLF 方程) 及应用;
- 6、测定高聚物粘弹性的实验方法;
- 7、储能模量、损耗模量、损耗角正切、对数减量之间的关系;
- 8、分子运动与动态力学谱之间的关系;

## 第八章 聚合物的屈服和断裂

- 1、聚合物应力—应变曲线、从该曲线所能获得的重要信息, 以及各种因素对应力—应变曲线影响;
- 2、屈服现象和机理, 银纹、剪切带的概念, 了解屈服判据;
- 3、聚合物的强度、韧性和疲劳等概念;
- 4、格里菲斯的脆性断裂理论;
- 5、聚合物强度的影响因素、增强方法和增强机理;
- 6、聚合物韧性的影响因素、增韧方法和增韧机理;

## 第九章 聚合物的流变性

- 1、牛顿流体和非牛顿流体
- 2、聚合物粘性流动的特点
- 3、聚合物熔体切粘度的测定方法
- 4、聚合物熔体切粘度的影响因素及分子解释
- 5、聚合物熔体的弹性表现

## 五. 试卷结构

试卷满分 150 分, 题型包括解答题、计算题。

## 六. 主要参考书

张兴英、程珏、赵京波. 高分子化学. 化学工业出版社, 2006

华幼卿、金日光. 高分子物理, 化学工业出版社, 2002