



## 2023 年硕士学位研究生招生考试初试自命题科目考试大纲

考试科目：高分子化学与物理

科目代码：803

### 一、考试形式与试卷结构

#### （一）试卷满分及考试时间

本试卷满分为 150 分，考试时间为 180 分钟。

#### （二）答题方式

答题方式为闭卷、笔试。

试卷由试题和答题纸组成；答案必须写在答题纸（由考点提供）相应的位置上。

#### （三）试卷题型结构

本课程《高分子化学》部分考试试卷包括：单项选择题；完成下列单体的聚合反应方程式，写出聚合物的名称，说明反应是何种聚合机理；名词解释；判断题；简答题；计算题；实验题。考试题目不超出上述题型，基本上每一种题型都会出到，其中单项选择题、简答题和计算题为主。

本课程《高分子物理》部分考试试卷包括：单项选择题；填空题；名词解释；判断题；简答题；计算题。考试题目不超出上述题型，基本上每一种题型都会出到，其中单项选择题、简答题和计算题为主。

### 二、《高分子化学》考试目标（复习要求）

熟练掌握高分子化学的基本知识、基本概念，聚合反应机理、动力学、影响因素，聚合方法。常用聚合物的合成工艺，大分子化学反应，能够写出主要聚合物的结构式，熟悉主要聚合物的性能。具备综合运用高分子化学基础知识，分析问题和解决问题的能力。包括：

1 掌握高分子化合物的基本概念、分类及命名原则；掌握聚合物的平均分子量、分子量分布、大分子微结构等基本概念，了解聚合物的物理状态和主要性能，了解高分子科学及其工业发展历史和前景；

2 掌握逐步聚合反应的特点、官能度等活性，掌握反应程度、官能度、线型缩聚、体型缩聚等基本概念，掌握线型缩聚反应的机理与动力学，线型缩聚物聚合度的计算及控制，

线型缩聚中影响聚合度的因素，重要线型逐步聚合物的聚合反应方程，体型缩聚单体的官能团与官能度、平均官能度的计算、体型缩聚的特点、凝胶点的试验测定，利用 Carothers 方程和 Flory 方程预测凝胶点，利用 Carothers 方程计算体型缩聚物的平均聚合度，无规预聚物和结构预聚物的概念。了解逐步聚合的实施方法。重要逐步聚合物的制备方法；

3 掌握自由基聚合相关基本概念、单体结构与聚合机理的关系，聚合热力学，自由基聚合反应机理及特征，主要引发剂类型及引发机理，低转化率时自由基聚合动力学推导及应用，影响聚合速率和分子量的因素，高转化率下的自动加速现象及其产生的原因，掌握自由基聚合无链转移条件、有链转移条件下平均聚合度的计算，清楚阻聚、缓聚、自由基寿命、动力学链、聚合上限温度等基本概念。了解光、热、辐射等其它引发作用；

4 了解共聚反应的意义及目的，共聚物的分类及命名，掌握二元共聚物瞬时组成与单体组成微分方程的推导，共聚物平均组成的表达方式，竞聚率的意义，典型的共聚物瞬时组成曲线类型以及共聚物组成与转化率的关系，交替共聚、理想共聚、非理想共聚行为组成的曲线绘制，共聚物组成均一性的控制方法，自由基及单体的活性与取代基的关系、判定以及对反应速率的影响，Q-e 概念。了解多元共聚，共聚合速率；

5 掌握本体、溶液、悬浮、乳液等各种聚合实施方法的定义、组成、优缺点，掌握一些典型聚合物的聚合方法。掌握经典乳液聚合的机理及了解其动力学；

6 掌握阴、阳离子聚合的单体与引发剂及其相互间的匹配，掌握几种典型的离子聚合反应体系的组成与聚合条件，活性种的主要形式，离子型聚合反应机理及其特征，活性高分子，溶剂、温度及反离子对反应速率和分子量的定性影响。掌握活性阴离子聚合的基本特征、反应动力学、平均聚合度的计算；

7 掌握聚合物的立体异构现象，配位聚合、定向聚合、等规度等基本概念，Ziegler-Natta 催化体系的组成。了解丙烯配位阴离子聚合机理及定向的原因，极性单体的配位阴离子聚合，二烯烃配位聚合的主要催化剂；

8 掌握聚合物化学反应特点，聚合物化学反应的活性及其影响因素，聚合物的相似转变、接枝、扩链、交联反应原理，了解功能高分子，高分子的降解、老化及防老化原理。

### 三、《高分子化学》课程考查范围或考试内容概要

#### 第一章 绪论

##### 一.教学内容

1 高分子的基本概念；

2 高聚物的分类与命名；

- 3 聚合反应；
- 4 分子量及其分布；
- 5 大分子微结构；
- 6 线形、支链形和交联形大分子；
- 7 聚集态和热转变
- 8 高分子材料和力学性能；
- 9 高分子化学简史。

## 二.基本要求

- 1 掌握：高分子化学的基本概念；
- 2 理解：大分子链结构及力学性能；
- 3 了解：高分子化学简史。

## 第二章 逐步聚合反应

### 一.教学内容

- 1 引言；
- 2 缩聚反应；
- 3 线型缩聚反应的机理；
- 4 线型缩聚动力学；
- 5 线形缩聚物的聚合度；
- 6 体形缩聚和凝胶化作用；
- 7 缩聚和逐步聚合的实施方案
- 8 重要缩聚物和其他逐步聚合物。

### 二. 基本要求

本章是高分子化学重点章节之一。

- 1 掌握：逐步聚合反应的特点，在线型缩聚反应中影响聚合度的因素及控制聚合度的方法，掌握反应程度，官能度、官能团等活性概念、凝胶现象、凝胶点等概念；掌握常见缩聚物的聚合单体、聚合反应方程式；掌握体型缩聚反应中凝胶点的预测方法；
- 2 理解：线型缩聚反应动力学，逐步聚合反应的实施方案；
- 3 了解：平衡常数较小的单体聚合的实验方法和通过酸值和析出水量的测定，了解缩聚反应中，反应程度、平均聚合度的变化。

## 第三章 自由基聚合反应

### 一.教学内容

- 1 加聚和连锁聚合概述;
- 2 烯类单体对聚合机理的选择性;
- 3 聚合热力学和聚合-解聚平衡;
- 4 自由基聚合机理;
- 5 引发剂;
- 6 其他引发反应;
- 7 聚合速率;
- 8 动力学链长和聚合度;
- 9 链转移反应和聚合度;
- 10 聚合度分布;
- 11 阻聚和缓聚

### 二. 基本要求

本章是高分子化学课程的重点章节之一。

- 1 掌握: 自由基聚合机理及其特征, 引发剂种类及引发机理, 自由基聚合反应速率及其影响因素, (数均) 聚合度(分子量) 及其影响因素;
- 2 理解: 引发剂、引发效率、单体的特性、稳态、自由基等活性理论、自动加速效应、动力学链长、链转移、阻聚和缓聚等基本概念;
- 3 了解: 光、热、辐射等其它引发作用及速率常数的测定。

## 第四章 自由基聚合反应

### 一.教学内容

- 1 共聚物的类型和命名;
- 2 二元共聚物的组成方程;
- 3 二元共聚物微结构和链段序列分布;
- 4 前末端效应;
- 5 多元共聚
- 6 竞聚率
- 7 单体活性和自由基活性;
- 8  $Q-e$  概念。

### 二.基本要求

- 1 掌握：共聚物组成与单体组成的关系，竞聚率的意义，二元共聚组成曲线，转化率与共聚物组成的关系，共聚物组成的控制方法；
- 2 理解：自由基及单体的活性与取代基的关系；
- 3 了解：多元共聚， $Q-e$  概念及共聚合速率以及共聚物组成序列分布。

## 第五章 聚合方法

### 一. 教学内容

- 1 本体聚合；
- 2 溶液聚合；
- 3 悬浮聚合；
- 4 乳液聚合；
- 5 乳液聚合技术进展。

### 二. 基本要求

- 1 了解：各种聚合实施方法配方、工艺特点；
- 2 了解：悬浮聚合、乳液聚合机理及动力学；
- 3 了解：乳液聚合的配方及乳液中各组份的作用以及悬浮聚合中分散剂、升温速度、搅拌速度等对悬浮聚合的影响。

## 第六章 离子聚合

### 一. 教学内容

- 1 引言；
- 2 阴离子聚合；
- 3 阳离子聚合；
- 4 离子聚合与自由基聚合的比较；
- 5 离子共聚。

### 二. 基本要求

- 1 掌握：离子型聚合的单体与引发剂的匹配关系，活性聚合及活性聚合物；
- 2 了解：溶剂、温度及反离子对速率及分子量的影响，了解异构化聚合，开环聚合等基本概念；
- 3 掌握：阴离子型聚合的机理，学习实验方法和操作技术，掌握合成预定分子量聚合物的配方计算。

## 第七章 配位聚合

## 一.教学内容

- 1 引言;
- 2 聚合物的立体异构现象;
- 3 Ziegler—Natta 引发剂;
- 4 丙烯的配位聚合;
- 5 极性单体的配位聚合;
- 6 茂金属引发剂
- 7 共轭二烯烃的配位聚合。

## 二.基本要求

- 1 掌握: 聚合物的立构现象、等规度、定向聚合的概念及 Ziegler—Natta 引发体系;
- 2 理解: 丙烯的配位阴离子聚合机理及定向原因;
- 3 了解: 二烯烃配位阴离子聚合。

## 参考教材或主要参考书:

潘祖仁 主编.《高分子化学》第 5 版, 化学工业出版社, 2017 年 1 月北京.

## 四、样卷: 题型举例

### 一、单项选择题

如: 生产聚氯乙烯时, 决定产物分子量的因素是: ( )。

- A. 聚合温度    B. 单体浓度    C. 引发剂种类    D. 引发剂浓度

### 二、完成下列单体的聚合反应方程式, 写出聚合物的名称, 说明反应是何种聚合机理。

如: 丁二烯+苯乙烯 (过硫酸钾为引发剂)。

### 三、名词解释

如: 临界胶束浓度

### 四、判断题

如: 平均分子量相同的聚合物, 分子量分布也相同。( )

### 五、简答题

如: 链转移反应对聚合反应有怎样的影响? 这种影响依赖于哪些参数?

### 六、计算题

如: 在生产丙烯腈 ( $M_1$ ) 和苯乙烯 ( $M_2$ ) 共聚物时, 已知  $r_1=0.04$ ,  $r_2=0.4$ , 若在投料重量比为 24: 76 ( $M_1: M_2$ ) 下采用一次投料的工艺, 并在高转化率下才停止反应。

试求: (1) 画出  $F_1 \sim f_1$  的关系图; (2) 计算恒比点, 并讨论所得共聚物组成的均

匀性。

## 七、实验题

如：设计一个聚苯乙烯（PS）悬浮聚合实验。

## 五、《高分子物理》考试目标（复习要求）

掌握高分子的链结构和聚集态结构、分子运动方式与其物理、机械性质和性能的相互关系，能够识别和判断影响高分子材料性能的各种因素，并且能够运用基本原理，提出改善高分子材料性能的方法；熟悉高分子的化学结构、分子量及其分布、结晶性能、力学性能等的常用分析方法及原理，能够选择合理的表征手段分析高分子材料的结构与性能。具备综合运用高分子物理基础知识分析问题和解决问题的能力。包括：

1 掌握和运用高分子链结构和链运动知识，包括高分子链的构型和构象、等效自由结合链；高分子材料分子链运动的特点；影响链柔顺性的结构因素；玻璃化转变的原理和测定及其影响因素等；

2 掌握和运用高分子的溶液性质知识，包括高分子溶解选择溶剂的基本原则； $\theta$  溶液、Huggins 参数、第二维利系数、排斥体积的概念；高分子稀溶液与理想溶液的热力学性质差别；黏度法、GPC 测定聚合物分子量的实验方法及原理等。

3 掌握和运用高分子的多组分体系知识，包括高分子多组分体系的范畴；高分子热力学相容性和机械相容性的概念；高分子相容性的表征方法；嵌段共聚物的微相分离等。

4 掌握和运用聚合物的非晶态和结晶态以及取向的知识；非晶态聚合物的力学状态、热转变及相应的分子运动机制；常见的玻璃化转变温度测量方法；影响玻璃化转变温度的结构因素和环境因素；影响黏流温度的结构因素和环境因素；聚合物熔体的黏度及影响因素；取向对聚合物性能的影响；球晶和黑十字消光现象；聚合物的晶态结构模型；影响聚合物结晶能力和结晶速度的因素；影响聚合物熔点和熔限的因素；结晶度对聚合物物理和机械性能的影响。

5 聚合物的屈服与断裂：结晶态和玻璃态聚合物的应力-应变曲线；聚合物断裂的分子理论；影响聚合物强度的因素；剪切带和银纹；屈服和冷拉的机理等。

6. 聚合物的高弹性与黏弹性：熵弹性、黏弹性、蠕变、应力松弛、滞后现象、力学损耗、储能模量、损耗模量的概念；聚合物黏弹性的 Maxwell、Kelvin 和多元件力学模型；时温等效原理。

## 六、《高分子物理》课程考查范围或考试内容概要

## 第一章 高分子链的结构

### 一.教学内容

- 1 化学组成、构型、构造和共聚物的序列
- 2 构象

### 二.基本要求

- 1 掌握：单个高分子链的基本化学结构，高分子链的柔顺性的概念及主要影响因素，均方末端距的计算方法。
- 2 理解：构型、构象、构造的基本概念。
- 3 了解：高分子链柔顺性的表征。

## 第二章 聚合物的凝聚态结构

### 一.教学内容

- 1 晶态聚合物结构
- 2 非晶态聚合物结构
- 3 高分子液晶
- 4 聚合物的取向结构
- 5 多组分聚合物

### 二.基本要求

- 1 掌握：内聚能密度的概念，晶体结构的基本概念，各种结晶形态和形成条件，聚合物晶态结构模型，非晶态结构模型，液晶态的基本概念。
- 2 理解：液晶的结构特征和形成条件，液晶的特性和应用，聚合物的取向现象、取向机理、取向度的表征和应用。
- 3 了解：高分子合金（高分子共混物）的概念、相容性和组分含量与织态结构的关系，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

### 一.教学内容

- 1 聚合物的溶解
- 2 柔性链高分子溶液的热力学性质
- 3 高分子溶液的相平衡
- 4 共混聚合物相容性的热力学
- 5 聚电解质溶液

## 6 聚合物的浓溶液

### 二.基本要求

1 掌握：高聚物的溶解过程，溶剂的选择原则，溶解度参数的概念和测定，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，相互作用参数和第二维里系数的物理意义， $\theta$  溶液的含义和条件。

2 理解：渗透压的概念及公式的应用。

3 了解：高分子溶液及多组分聚合物的相图和相分离机理，高分子浓溶液在聚合物增塑和溶液纺丝中的应用，凝胶与冻胶的概念，聚电解质溶液的特点和基本应用。

## 第四章 聚合物的分子量与分子量分布

### 一.教学内容

1 聚合物分子量的统计意义

2 聚合物分子量的测定方法

3 聚合物分子量分布的测定方法

### 二.基本要求

1 掌握：各种平均相对分子质量的统计意义和表达式，端基分析法、沸点升高与冰点下降法、膜渗透压法、气相渗透法、光散射法和黏度法测相对分子质量的基本原理、基本公式、测试方法、相对分子质量范围和所测相对分子质量为哪一种平均相对分子质量。

2 理解：聚合物的沉淀与溶解分级方法、原理，GPC 的分离原理、实验方法、数据处理。

3. 了解：各类型高分子材料的分子量范围和分子量分布特征。

## 第五章 聚合物的分子运动和转变

### 一.教学内容

1 聚合物分子运动的特点

2 黏弹行为的五个区域

3 玻璃—橡胶转变行为

4 结晶行为和结晶动力学

5 熔融热力学

### 二.基本要求

1 掌握：聚合物分子热运动的主要特点，模量（或形变）-温度曲线上的各种力学状态和转变及其所对应的分子运动情况，玻璃化转变的现象、自由体积理论，玻璃化温度的测定

方法和影响因素及调节，结晶能力及其影响因素。

2 理解：聚合物结晶度及其测定方法，结晶速率及 Avrami 方程，熔点的测定方法与影响因素。

3 了解：增塑，次级转变。

## 第六章 橡胶弹性

### 一.教学内容

1 形变类型及描述力学行为的基本物理量

2 橡胶弹性的热力学方程

3 橡胶弹性的影响因素

4 热塑性弹性体

### 二.基本要求

1 掌握：橡胶弹性的特点，橡胶弹性的本质

2 理解：橡胶状态方程，橡胶弹性与结构关系

3 了解：橡胶状态方程的一般修正

## 第七章 聚合物的黏弹性

### 一.教学内容

1 聚合物的力学松弛现象

2 黏弹性的数学描述

3 时温等效和叠加

4 研究黏弹行为的实验方法

### 二.基本要求

1 掌握：聚合物的黏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），黏弹性的力学模型理论（Maxwell 模型、Kelvin 模型和多元件模型）

2 理解：Boltzmann 叠加原理及应用，时温等效原理（WLF 方程）及应用

3 了解：松弛时间谱和推迟时间谱的物理意义，测定高聚物黏弹性的实验方法，储能模量、损耗模量、损耗角正切之间关系，分子运动与动态力学谱之间的关系。

## 第八章 聚合物的屈服与断裂

### 一.教学内容

1 聚合物的塑性和屈服

## 2 聚合物的断裂与强度

### 二.基本要求

1 掌握：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—应变曲线的影响，屈服现象和机理，银纹、剪切带的概念，聚合物的强度、韧性和疲劳等概念

2 了解：格理非斯的脆性断裂理论，聚合物强度的影响因素、增强方法和增强机理，聚合物韧性的影响因素、增韧方法和增韧机理。

### 参考教材或主要参考书：

华幼卿 金日光 主编.《高分子物理》第5版，化学工业出版社，2020年10月。

## 七、样卷：题型举例

### 一、单项选择题

如：以下哪个因素变化会导致聚合物  $T_g$  上升：（ ）

A. 增塑剂含量增加                      B. 引入氢键              C. 取代基的极性下降

### 二、填空题

如：高聚物均相成核生长成为三维球晶时，Avrami 指数  $n$  为\_\_\_\_\_。

### 三、名词解释

如：熵弹性

### 四、判断题

如：PE 的分子链简单、无取代基、结构规整、对称性好，因而柔性高，常温下处于橡胶态。（ ）

### 五、简答题

如：简述高分子溶液相分离的两种动力学机理。

### 六、计算题

如：由文献查得涤纶树脂的密度  $\rho_c=1.50 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，和  $\rho_a=1.335 \times 10^3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。今

有一块  $1.42 \times 2.96 \times 0.51 \times 10^{-6} \text{ m}^3$  的涤纶试样，重量为  $2.92 \times 10^{-3} \text{ kg}$ ，试由以上数据

计算：涤纶树脂试样的密度和结晶度。