

题号：855

《高分子化学》考试大纲

一 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体系的分解机理。
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）自由基一级热分解动力学；（2）不同引发方式的聚合反应动力学方程，计算给定单体转化率所需反应时间；（3）动力学链长的计算；（4）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. 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。

二 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计算公式。
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（ $f_1=(f_1)_{\text{恒}}$, $f_1>(f_1)_{\text{恒}}$ 和 $f_1<(f_1)_{\text{恒}}$ ）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。
5. 按 Q-e 方程计算竞聚率，根据两种单体在 Q-e 图上的相对位置判断其共聚方式。

三 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。
2. 悬浮聚合的分散，保护及成粒机理。
3. 乳液聚合的胶束机理，恒粒期的动力学处理。

四 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。

五 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。

六 逐步聚合

1. 线型缩聚机理（链开始，链增长，平衡，封端终止等）。
2. 线型缩聚过程中可能发生的副反应（降解，交换反应）。
3. 密封体系（副产物完全不排除）等官能团数投料，产物分子量与平衡常数的关系。
4. 开放体系（副产物未完全排除）等官能团数投料，产物分子量与平衡常数，副产物残留浓度之间的关系。
5. 非等官能团数投料，不考虑副产物的影响，产物的分子量与官能团过量状况，反应程度 P 之间的关系[三种情况： $aR_a+bR'_b$ ，一种单体过量； $aR_a+bR'_b+R''_b$ （少量）， $aR_b+R'_b$ （少量）]
6. 体型缩聚配方及工艺特点。
7. 用卡罗译斯方法或统计法估算凝胶点 P_c 。

七 聚合物的化学反应

1. 大分子化学反应的分类与特点。
2. 大分子降解反应机理（热降解，光降解，氧与光共同作用下降解）。
3. 聚合物老化机理，实质及防老化的措施。

八 综合知识

1. 大分子的分类及结构特点，大分子的化学结构与物性的关系。
2. 大分子的多分散性表征，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. 单体结构与聚合机理的关系（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。

主要参考书

1. 潘祖仁，高分子化学（第三版），化学工业出版社，2003
2. 林尚安等，高分子化学，科学出版社，1998
3. 潘才元，高分子化学，中国科技大学出版社，1997
4. 周其凤等，高分子化学，化学工业出版社，2001