

武汉纺织大学 2013 年硕士研究生招生考试大纲 《高分子化学大纲》

高分子化学是研究高分子化合物合成和反应的一门科学,是高分子科学与工程专业学生必修的一门专业基础课。它以无机化学、有机化学、物理化学和分析化学等四大化学为基础,同时也为后继的专业课程打下必要的理论基础。

第一章 绪 论

【掌握内容】

1. 基本概念: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
2. 聚合反应;加成聚合与缩合聚合;连锁聚合与逐步聚合
3. 从不同角度对聚合物进行分类
4. 常用聚合物的命名、来源、结构特征
5. 聚合物相对分子质量及其分布

【熟悉内容】

1. 典型聚合物的名称、符号及重复单元

【了解内容】

1. 高分子化学发展历史
 2. 聚合物相对分子质量及其分布对聚合物性能的影响
- ### 第二章 缩聚和逐步聚合反应 (stepwise polymerization)

【掌握内容】

1. 逐步聚合的基本概念:
官能团,官能度,线形缩聚,反应程度,当量系数,摩尔分数,
体型缩聚,无规预聚物,结构预聚物,凝胶化作用,凝胶点
2. 逐步聚合反应的分类及典型聚合物的命名
3. 逐步聚合反应的特征
4. 逐步聚合官能团等活性理论
5. 线形逐步聚合反应的聚合度及聚合度控制
6. 典型体型聚合物的合成反应
7. Carothers 法计算体型逐步聚合反应的凝胶点
8. 线形逐步聚合与体型逐步聚合的比较
9. 逐步聚合与连锁聚合的比较

【熟悉内容】

1. 线形逐步聚合动力学
2. 相对分子质量分布
3. 影响聚合反应动力学方程的因素
4. 统计法计算体型逐步聚合反应凝胶点
5. 逐步共聚合
6. 共聚反应的类型

第三章 自由基聚合 (radical polymerization)

【掌握内容】

1. 自由基聚合的基本概念:

聚合熵, 聚合焓, 聚合上限温度, 引发剂半衰期, 残留分率, 引发效率, 诱导效应, 笼蔽效应, 自动加速现象, 凝胶效应, 沉淀效应, 动力学链长, 链转移现象, 阻聚现象, 缓聚现象

2. 单体聚合能力: 热力学(ΔE , ΔS , T , P); 动力学(空间效应-聚合能力, 电子效应-聚合类型)

3. 自由基基元反应每步反应特征, 自由基聚合反应特征

4. 常用引发剂的种类和符号, 引发剂分解反应式, 表征方法(四个参数), 引发剂效率, 诱导效应, 笼蔽效应, 引发剂选择原则

5. 聚合动力学: 聚合初期: 三个假设, 四个条件, 反应级数的变化, 影响速率的四因素(M , I , T , P); 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; 聚合反应类型

6. 相对分子质量: 动力学链长, 聚合度及影响其的四因素(M , I , T , P)

7. 链转移: 类型, 聚合度, 动力学分析, 阻聚与缓聚

【熟悉内容】

1. 热、光、辐射聚合

2. 聚合动力学研究方法

3. 自由基聚合的相对分子质量分布

【了解内容】

1. 聚合热力学

第四章 自由基共聚合 (radical copolymerization)

【掌握内容】

1. 共聚合基本概念:

无规共聚物, 接枝共聚物, 交替共聚物, 嵌段共聚物, 竞聚率, 恒比点

2. 共聚物的分类和命名

3. 二元共聚组成微分方程推导及以下两方程的物理意义及使用场合

4. 理想共聚、交替共聚、非理想共聚(有或无恒比点)的定义, 根据竞聚率值判断两单体对的共聚类型及共聚组成曲线类型、序列结构

5. 共聚物组成控制方法

6. 单体和自由基活性的表示方法, 取代基的共轭效应、极性效应及位阻效应对单体和自由基活性的影响

7. $Q-e$ 值的物理意义, 如何通过 Q 、 e 值判断两单体的共聚情况, $Q-e$ 方程的优点与不足

【熟悉内容】

1. 影响竞聚率的因素和竞聚率测定方法

2. 共聚物链结构和链段分布

3. 多元共聚

4. 共聚合的意义及典型共聚物

第五章 聚合方法 (polymerization process)

【掌握内容】

1. 各种聚合实施方法的基本组成及优缺点

2. 悬浮聚合与乳液聚合的机理及动力学: 单体及引发剂的溶解性; 聚合场所; 聚合机理等

【熟悉内容】

1. 典型聚合物的聚合实施方法: MMA 的本体聚合; 氯乙烯的悬浮聚合; 醋酸乙烯的乳液聚

合

2. 聚合方法的选择

第六章 离子聚合 (ionic polymerization)

【掌握内容】

1. 离子聚合基本概念:

阴离子聚合, 阳离子聚合, 活性聚合。

2. 阳离子聚合常见单体与引发剂

3. 阳离子聚合聚合机理

4. 阳离子聚合离子对平衡式及其影响因素

5. 阴离子聚合常见单体与引发剂

6. 阴离子聚合聚合机理

7. 活性阴离子聚合聚合原理、特点及应用

8. 阴离子、阳离子聚合、自由基聚合的比较

9. 开环聚合机理

【熟悉内容】

1. 开环聚合单体特征及动力学

2. 阴离子聚合的自发终止; 溶剂、温度与反离子对反应的影响

第七章 配位聚合 (coordination polymerization)

【掌握内容】

1. 配位聚合基本概念:

配位聚合, 络合聚合, 定向聚合, 立构规整形聚合物, Ziegler-Natta 催化剂, 单金属机理, 双金属机理

2. 聚 α -烯烃、聚二烯烃的立体异构式

3. Ziegler-Natta 催化剂的组成及性质

4. 配位聚合催化剂的发展

5. 丙烯配位聚合的催化剂

【熟悉内容】

1. 立构规整度的测定

2. 单金属、双金属机理内容

3. 影响 Ziegler-Natta 催化剂活性的因素

4. 对映体的立构选择性聚合

5. Ziegler-Natta 催化剂的发现及其对聚烯烃合成的贡献

第八章 聚合物的化学反应

【掌握内容】

1. 聚合物化学反应的基本概念:

几率效应, 邻近基团效应

2. 聚合物与小分子反应活性的比较及影响因素

3. 典型的聚合物的化学反应

聚乙酸乙酯的反应

芳香烃的取代反应

4. 聚合物交联反应：橡胶的硫化、饱和聚烯烃的过氧化物交联
5. 典型聚合物的热降解反应：PMMA, PE, PP, PVC, PS 等

【熟悉内容】

1. 纤维素的反应、卤化反应、环化反应
2. 光致交联固化
3. 接枝共聚物的合成：
 自由基接枝聚合：ABS、HIPS、大分子单体合成接枝共聚物
 离子型接枝聚合
4. 氧化降解、聚合物老化机理及老化的防止与利用
5. 功能高分子的定义及主要种类

《高分子物理大纲》

高分子物理是研究聚合物结构与性能之间关系的一门学科，内容主要包括高分子的链结构与聚集态结构，聚合物的分子运动以及聚合物的溶液性质、流变性质、力学性质等。通过学习将掌握有关聚合物的多层次结构及主要物理、机械性能的基本理论和基本研究方法，为从事高分子设计、改性、加工、应用奠定基础。

第一章 高分子链的结构

【掌握内容】

1. 基本概念：
 高分子链的构型，构象，链段，均方末端距，高斯链，全同立构，间同立构。
2. 高分子结构的特点、层次；常见高分子的结构及分类；支化与交联；共聚物结构。
3. 高分子链长、末端距的计算方法；高分子链的柔顺性及本质。

【熟悉内容】

高分子链构形的测定方法；高分子链的旋转及构象统计

第二章 聚合物的凝聚态结构

【掌握内容】

1. 基本概念：
 内聚能密度，单晶，片晶，球晶，纤维状晶，串晶，伸直链晶体，结晶度，取向，取向度，相容性。
2. 晶体结构的基本概念；分子链在晶体中的构象；典型的聚合物晶体结构；球晶和片晶的特点。
3. Keller 折叠链模型；无规线团模型；局部有序模型。
4. 液晶的化学结构及晶型；液晶的流变性。
5. 取向对聚合物材料的影响。

【熟悉内容】

1. 不同晶型的形成条件。
2. 结晶度及取向的测定方法，液晶的表征。
3. 高分子合金的形态结构。

第三章 高分子溶液

【掌握内容】

1. 基本概念:

溶度参数, Huggins 参数, θ 温度, 第二维利系数 A_2 , 聚合物增塑, 凝胶, 冻胶。

2. 高分子的溶解过程; 溶剂对聚合物溶解能力判定原则; 高分子溶液与理想溶液的偏差; Flory-Huggins 高分子溶液理论; Flory-Krigbaum 稀溶液理论。

3. Huggins 参数、 θ 温度及第二维利系数 A_2 之间的关系; θ 溶液与理想溶液。

4. 高分子浓溶液及应用。

【熟悉内容】

1. Flory-Huggins 晶体理论晶格理论的假定条件及局限性。

2. 第二维利系数的测定。

2. 共混聚合物相容性的热力学判别。

第四章 聚合物的分子量和分子量分布

【掌握内容】

1. 基本概念:

相对粘度 (η_r), 增比粘度 (η_{sp}), 比浓粘度 (η_{sp}/c), 比浓对数粘 ($\ln \eta_r/c$), 特性粘度 ($[\eta]$), 数均 (重均、粘均、Z 均) 分子量, 凝胶渗透色谱 (GPC)。

2. 聚合物分子量的统计意义; 常用的统计平均相对摩尔质量。

3. 相对摩尔质量分布宽度及表示方法。

4. 聚合物分子量的测定原理; 不同测定方法的适用范围。

5. 特性粘度和相对摩尔质量的关系

【熟悉内容】

2. Ubbelohde (乌氏粘度计) 的原理

3. Flory 粘度理论

第五章 聚合物的转变与松弛

【掌握内容】

1. 基本概念:

玻璃态, 高弹态, 粘流态, 玻璃化转变温度, 自由体积理论, 结晶度, 增塑, 共混。

2. 聚合物分子运动的特点。

3. 玻璃化转变温度测定方法; 影响玻璃化温度的因素及调节手段。

4. 分子结构与结晶能力、结晶速度间的关系。

【熟悉内容】

1. 结晶热力学

第六章 橡胶弹性

【掌握内容】

1. 基本概念:

杨氏模量, 切变模量, 体积模量, 熵弹性, 热塑性弹性体。

2. 橡胶高弹形变的特点与本质。

【熟悉内容】

1. 橡胶弹性热力学分析及统计理论

2. 典型的热塑性弹性体

第七章 聚合物的粘弹性

【掌握内容】

1. 基本概念:

蠕变, 应力松弛, 滞后与内耗, Boltzmann 叠加原理, 时温等效原理, 动态粘弹性, 松弛时间, 蠕变柔量。

2. 高分子材料(包括高分子固体, 熔体及浓溶液)的力学行为特性, 粘弹性本质。

3. 聚合物的静态力学弛豫现象: 蠕变与应力松弛。

4. 描述聚合物粘弹性的力学模型及所描述的聚合物的力学过程。

【熟悉内容】

1. Maxwell 模型与 Voigt(或 Kelvin)模型的数学推导。

2. WLF 方程及应用。

3. 粘弹性的研究方法。

第八章 聚合物的屈服和断裂

【掌握内容】

1. 基本概念:

屈服应力, 断裂应力, 强迫高弹性, 银纹, 脆性断裂, 韧性断裂, 应力集中, 冲击强度, 疲劳。

2. 晶态、非晶态及取向聚合物应力-应变特点。

3. 聚合物的屈服与增韧机理

4. 影响聚合物强度的因素与增强途径、机理

【熟悉内容】

1. 断裂理论。

第九章 聚合物的流变性

【掌握内容】

1. 基本概念:

牛顿流体, 非牛顿流体, 表观粘度, 熔融指数, 挤出胀大, 熔体破裂, 法向应力效应, 动态粘度,

2. 聚合物熔体粘度测定方法。

3. 聚合物熔体流动特性与分子结构关系

【熟悉内容】

1. Rouse 模型, 管子模型及蛇行理论