

4. 邻位基团效应 相邻基团对功能基的反应性产生影响，使其反应能力增加或降低。
聚(4-氯丙烯酸-硝基苯基酸-C₆-丙烯酸)共聚本能反应，由于邻连与间位残基引起

二、写出反应式 (5分)

1. BPO + Cu⁺ \longrightarrow Cu²⁺ + $\text{O} \cdot \text{O} \cdot$ + $\text{O} \cdot \text{O} \cdot$
2. PVA + RCHO \longrightarrow $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}$ + H_2O
3. 聚氯丙烯的合成
4. LLDPE 合成 催化金触化
5. 不饱和聚酯预聚物的合成 马来酸酐丙酮 + 2 = $\text{O}=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})-\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})=\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})-\text{C}(\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O})$

三、回答问题：(25分)

1. M₁-M₂ 共聚体系，采用乳液聚合时， $r_1=0.58$, $r_2=1.35$ ；在正己烷中用阳离子
丁基锂引发聚合时， $r_1=0.04$, $r_2=12.5$ 。试按单体单元在共聚物链上的
排列方式，判断上述二体系产物属什么类型共聚物，并从反应机理

得不出共聚物上讨论产生原因。

2. 简述自由基共聚时，取代基的共轭效应、极性效应和位阻效应对单
体和自由基活性的影响。

3. 以尼龙-66 为例，说明线型缩聚控制分子量的主要手段和原理。

4. 举例说明影响聚合物化学反应的主要因素。书 P262.

5. 在 A B 二个反应器中加入同样量的苯乙烯、十二烷基硫酸钠、水，
A 体系引发剂为过氧化二异丙苯-硫酸亚铁，
B 体系引发剂为过氧化二苯甲酰-N,N-二甲基苯胺。

实验结果表明 A 体系反应速率和产物聚合度均比 B 体系大。分析原
因。

四、计算题 (5分)

- 104 克 St (M₁) 和 200 克 MMA (M₂) 自由基共聚，已知 M₁ 和 M₂ 的
均聚链增长速率常数分别为 176L/mol.s 和 315L/mol.s; M₁ 和 M₂ 的共聚链
增长速率常数分别为 338L/mol.s 和 1120L/mol.s. r_1, r_2 $r_1 < 1, r_2 < 1$

求 (1) 聚合初期所得共聚物组成：

(2) 以什么摩尔比投料，可在高转化率下得到共聚组成基本均匀的
共聚物。

- ① 共轭效应对活性影响较大，其单体活性比非共轭性大，即 ~自由基活性比单体活性多
单体活性次序与自由基活性次序相反。取代基对自由基反应活性比其亲核性影响比对单体活性影响多
② 当两种单体能形成相似的共振稳定的自由基时，给电子的单体与受电子的单体之间易发生共聚
单体极性相差越大，越不利于交替共聚，反之有利于交替共聚。

- ③ 两单体取代基的键长或键角不同，空间位阻不可忽视。

$$F_1 = \frac{r_1 f_1^2 + f_1 f_2}{r_1 f_1^2 + f_1 f_2 + r_2 f_2^2}$$

(摩尔分数)

$$\frac{d[m_1]}{d[m_2]} = \frac{[m_1]}{[m_2]} \cdot \frac{r_1 [m_2] + r_2 [m_1]}{r_2 [m_2] + r_1 [m_1]}$$