

第七章 开环聚合

Ring-Opening Polymerization

本章重难点

- 阴离子开环聚合
- 阳离子开环聚合
- 聚甲醛
- 聚己内酰胺

第七章 开环聚合

Ring-Opening Polymerization

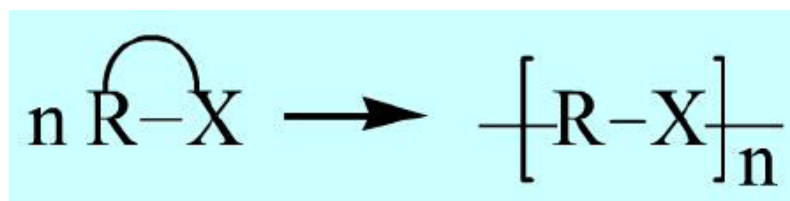
主要教学内容

- 7.1 环烷烃开环聚合热力学
- 7.2 杂环开环聚合热力学和动力学
- 7.3 三元环醚的阴离子开环聚合
- 7.4 环醚的阳离子开环聚合
- 7.5 羰基化合物的聚合和三氧六环的阳离子聚合
- 7.6 己内酰胺的阴离子开环聚合
- 7.7 聚硅氧烷的开环聚合

开环聚合

●定义：环状单体在引发剂或催化剂作用下开环后聚合，形成线形聚合物。

●反应通式：



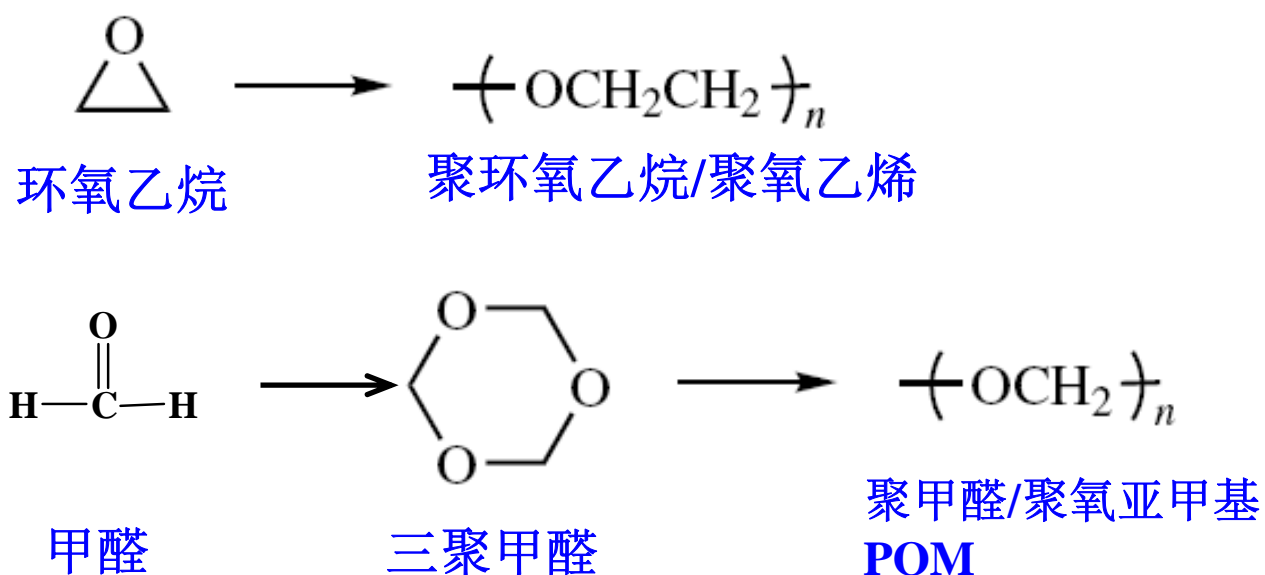
R 代表 $-(\text{CH}_2)_n-$ ，**X**代表**O**、**N**、**S**等杂原子，

主要单体有：

环醚、环缩醛、环酯（内酯）、环酰胺（内酰胺）、环硅氧烷等。

开环聚合

- 聚合过程中只发生环的破裂，基团或杂原子由分子内连接变为分子间连接；
- 与缩聚反应相比，无小分子副产物生成，也即聚合物结构单元的化学组成与单体的化学组成相同；
- 与烯烃加聚相比，无双键断裂，是一类独特的聚合反应；
- 开环聚合可与缩聚、加聚并列，成为第三大类聚合反应。



开环聚合

- 开环聚合的推动力:

环张力的释放

- 开环聚合的机理:

大部分属离子聚合（连锁），小部分属逐步聚合。

- 开环聚合的单体:

环醚、环缩醛、环酯、环酰胺、环硅烷等。

环氧乙烷、环氧丙烷、己内酰胺、三聚甲醛等的开环聚合都是重要的工业化开环聚合反应。

- ◆环烷烃的键极性小，不易受引发活性种进攻而开环；
- ◆杂环化合物中的杂原子易受引发活性种进攻并引发开环，在动力学上比环烷烃更有利于开环聚合。

7.1 环烷烃开环聚合热力学



能否开环及聚合能力的大小

环的大小（元数）、构成环的元素（碳环或杂环）、环上的取代基等都影响环张力，对开环的难易都有影响。

- 有的环状化合物难以开环，如 γ -丁氧内酯、六元环醚等；
- 有的聚合过程中环状单体和聚合物之间存在平衡，如己内酰胺。
- 双官能度单体线性缩聚还有环化倾向。

取决于环和线性结构的相对稳定性，属热力学因素。

1) 环大小的影响

环张力的表示方法:

- 键角大小: 与环大小有关
- 键的变形程度: 环烷烃键角与正常键角($109^{\circ}28'$)差值之半
- 环的张力能: 每一亚甲基- CH_2 -的张力与环中亚甲基数的乘积
- 聚合热: 开环时, 环张力能 (张力以内能形式存储) 以聚合热形式释放
- 聚合自由焓 ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$) 等。

键的变形程度愈大, 环的张力能和聚合热愈大;
聚合自由焓越负, 环的稳定性愈低, 愈易开环聚合。

按碳的四面体结构，C-C-C键角为 $109^{\circ} 28'$ ，而环状化合物的键角有不同程度的变形，因此产生角张力。

- 三、四元环环张力很大（三元环 60° ，四元环 90° ），环不稳定而易开环聚合；
- 五元与七元环键角接近正常键角，张力较小，环较稳定，但有构象张力。
- 五元以上环，可不处于同一平面使键角变形趋于零而难开环。
- 六元环常呈椅式结构，键角变形为0，不能开环聚合。
- 八元以上有跨环（构象）张力，环上氢或取代基造成斥力，聚合能力较强。
- 十一元以上跨环张力消失，环较稳定，不易聚合。

环烷烃开环聚合能力为：

3, 4 > 8 > 5, 7；九元以上的环很少见

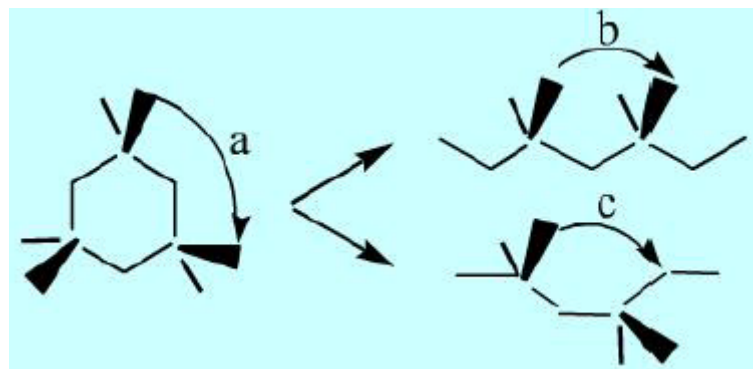
环烷烃开环聚合热力学参数（25℃）

(CH) _{2n} 中的 n值	$-\Delta H$ kJ.mol ⁻¹	ΔS J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	$-\Delta G$ kJ.mol ⁻¹
3	113.0	69.1	92.5
4	105.1	55.4	90.0
5	21.8	42.7	9.2
6	-2.9	10.5	-5.9
7	21.4	15.9	16.3
8	34.8	3.3	34.3

2) 取代基的影响

➡ 环上取代基的存在，不利于开环聚合

- 有大侧基的线形大分子不稳定，易解聚成环。
因为环上侧基的间距大（如图a），斥力或内能小，
而线形大分子上的侧基间或侧基与链中原子间的距离小（如图b和c），
斥力或内能相对较大，不利于开环聚合。



- 随着取代程度的增加，环烷烃的聚合热 ($-\Delta H$) 依次递减，
聚合难度递增。如四氢呋喃能聚合，2-甲基四氢呋喃却不能聚合。

7.2 杂环开环聚合热力学和动力学

1) 热力学因素

环酯、环醚、环酰胺等杂环化合物通常比环烷烃易聚合，因为杂环中的杂原子提供了引发剂亲核或亲电进攻的位置。但聚合能力与环中杂原子的性质有关。

如五元环醚（四氢呋喃）能够聚合，而五元环酯（ γ -丁氧内酯）却不能聚合。相反，六元环醚（四氢吡喃、1,4-二氧六环）都不能聚合，但，六元环酯（环戊内酯）却能聚合。五元和六元的环酰胺、环酐都较易聚合。

2) 引发剂和动力学因素

环中杂原子易被亲核或亲电活性种进攻，有利于开环。

杂环开环聚合的引发剂有离子型和分子型两类。

- 离子型引发剂较活泼，

包括阴离子聚合的引发剂金属Na的 RO^- 、 HO^- 化合物和阳离子聚合的引发剂 H^+ 、 BF_3 等。

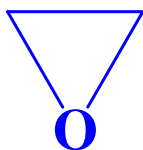
- 分子型引发剂（如水）活性较低，只限用于活泼单体。

大部分离子开环聚合属于连锁机理，但有些带有逐步性质。其特点是：分子量随转化率而增加，聚合速率常数接近于逐步聚合，存在有聚合—解聚平衡。

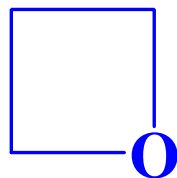
7.3 三元环醚的阴离子开环聚合

- 常见的只含一个醚键的环醚单体包括三元环、四元环和五元环；
- 常见的含两个以上醚键的环醚单体主要为环缩醛，如三聚甲醛：

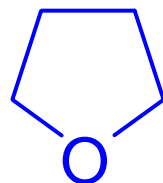
无取代的三、四、五元环醚分别称为
环氧乙烷、环丁氧烷（丁氧环）、四氢呋喃，
其聚合活性依次递减。



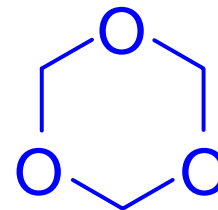
环氧乙烷



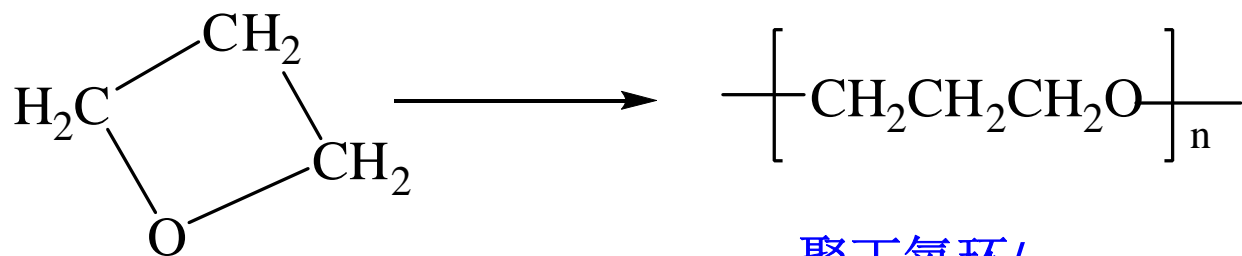
环丁氧烷（丁氧环）



四氢呋喃

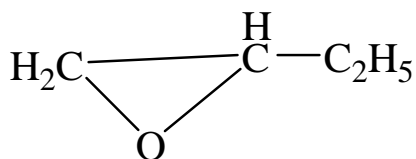


三聚甲醛（三氧六环）



环丁氧烷（丁氧环）

聚丁氧环/
聚氧化三亚甲基

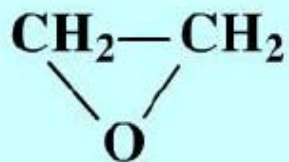


环氧丁烷

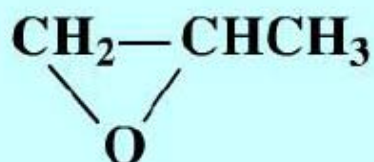
工业上有价值的环醚开环聚合有：

- 环氧乙烷、环氧丙烷的开环聚合制聚醚
- 三聚甲醛的开环聚合制聚甲醛POM（“赛钢”）

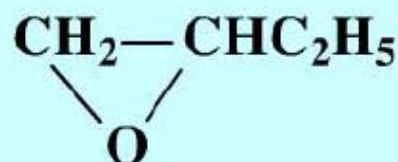
三元环氧化物主要品种：



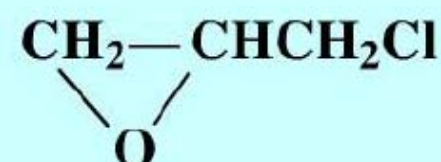
环氧乙烷
EO



环氧丙烷
PO



环氧丁烷



环氧氯丙烷

三元环氧化物的张力大，开环倾向较大，
酸（阳离子）、碱（阴离子）甚至中性（水）条件，
均可使 C-O 键断裂而开环。

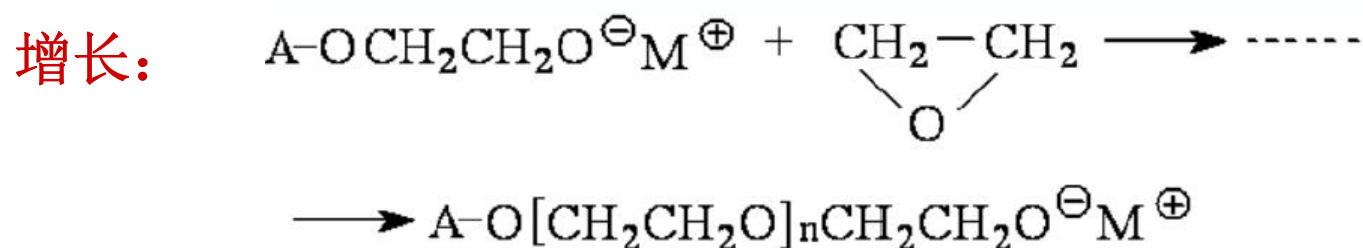
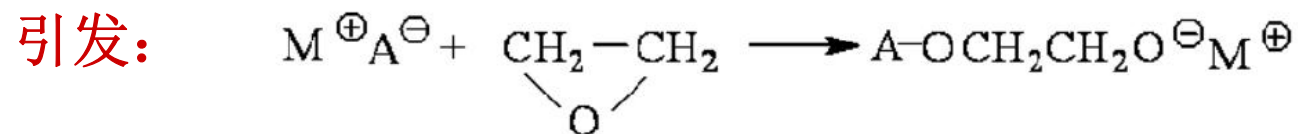
醚属Lewis碱，环醚的氧原子（富电子）易受阳离子进攻，
一般可用阳离子引发开环，但阳离子开环聚合常伴有链转移反应。
由于三元环醚（环氧化合物）其环张力大，很易开环，
也可用阴离子引发剂引发开环。

●故，工业上环氧烷多采用阴离子引发剂开环聚合。

- 阴离子引发剂常采用氢氧化物（如NaOH）、
烷氧基化合物（如CH₃ONa）。

仅采用这些引发剂（NaOH、CH₃ONa）虽可使三元环氧化物聚合，但其起始端为OH或CH₃O，末端或为离子对或为终止剂的基团。

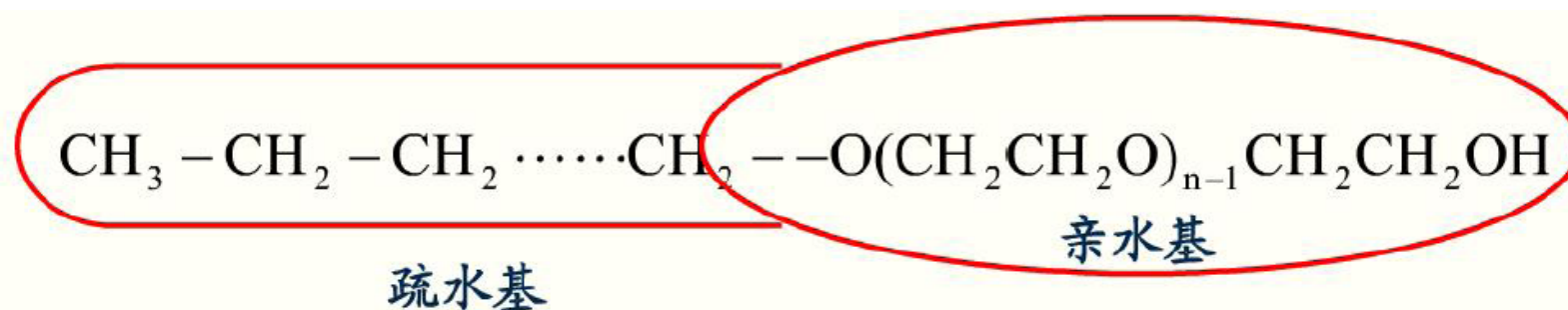
阴离子聚合机理：



难终止，要结束聚合，需人为添加质子酸等物质。

为调控聚合物的结构与性能，
往往在聚合体系中加入含活泼氢的化合物作为起始剂。如：

- 为了使端基具有疏水性，从而使聚合物具有非离子表面活性剂的特性，常以 $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{OH}$ 等长碳链化合物为起始剂。



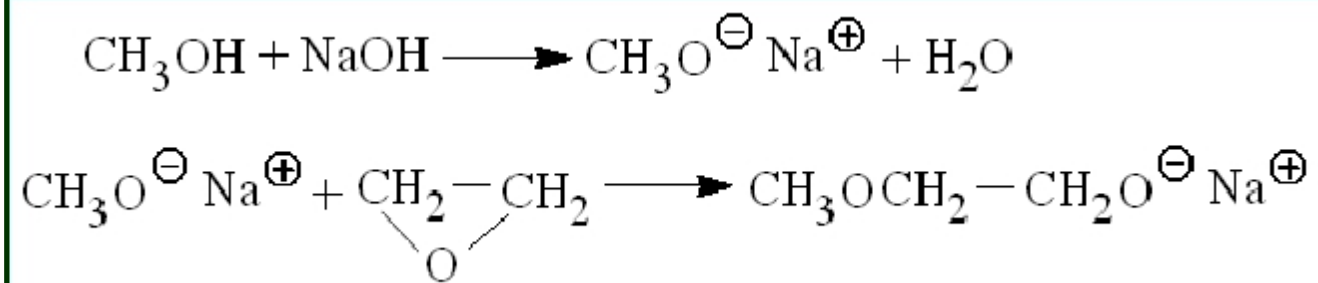
- 为了制备多臂结构的聚合物，
常以丙三醇、季戊四醇、多乙烯多胺为起始剂。



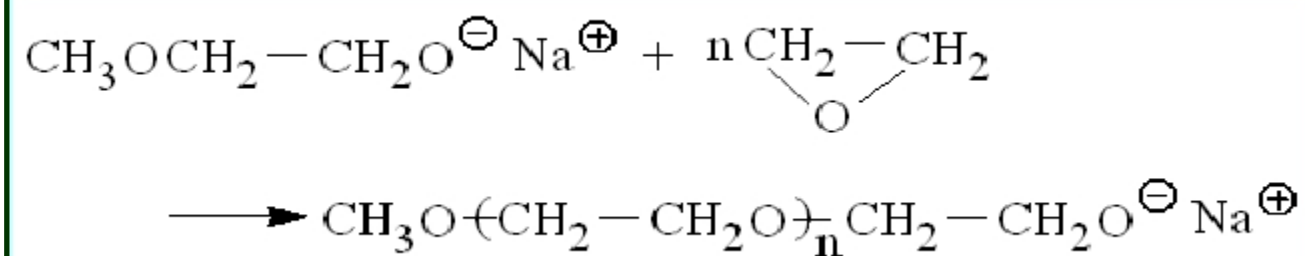
1) 环氧乙烷的阴离子开环聚合的机理和动力学

以醇钠为引发剂为例，机理如下：

链引发：



链增长：



环氧化物的开环聚合一般无链终止，
需人为加入终止剂终止（如质子酸、酚类物质等）；
如不加终止剂，而是另加环氧丙烷，
则可继续聚合得到两性嵌段共聚物，用作表面活性剂。

环氧乙烷的开环聚合虽有阴离子聚合的性质，但其分子量和转化率随时间逐步增加，又有逐步聚合的特征。

聚合速率和数均聚合度为：

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [C][M]$$
$$\overline{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]_t}{[C]_0}$$

$[M]_0$ 和 $[M]_t$ ：环氧乙烷起始和 t 时刻的浓度；

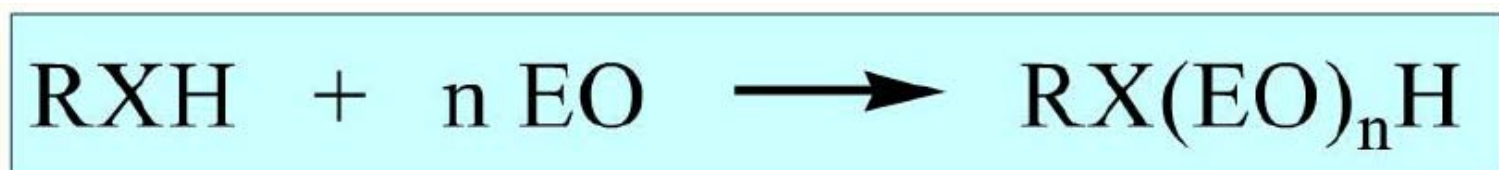
$[C]_0$ ：引发剂的起始浓度；

$[C]$ ： t 时刻的引发剂浓度。

2) 聚醚型表面活性剂的合成原理

聚醚型表面活性剂由疏水端基和亲水的聚氧乙烯链段组成，疏水端基由特定的起始剂提供。

起始剂（**RXH**）和环氧乙烷（**EO**）聚合成聚醚的通式如下：



R是**C、H**疏水基；**X**是**O、S、N**等连接元素、**H**为活泼氢；**n**是聚合度

以**OP-10** [**C₈H₁₇C₆H₄O(EO)₁₀H**] 为例，

辛基酚起始剂提供端基（**C₈H₁₇C₆H₄-**）分子量为**189**，

10单元的环氧乙烷分子量**440**，

属于低聚物，端基所占比例不能忽略。

改变疏水基**R**、连接元素**X**、环氧烷种类及聚合度**n**，
可衍生出上万种聚醚产品。

起始剂有脂肪醇、烷基酚、脂肪酸、胺类等，
可形成多种聚醚型表面活性剂系列。

起始剂	环氧乙烷加成物	N	wt% EO	HLB
烷基酚 $R-C_6H_4OH$ (C=8-9)	$C_9H_{19}-C_6H_4O(EO)_nH$	1.5-40	20-90	4.6-17.8
脂肪醇 ROH (C=12-18)	$C_{16}H_{33}O(EO)_nH$	2-50	15-90	
脂肪醇 ROH (C=8-18)	$RO(PO)_m(EO)_nH$	$m > 8$	25-95	
脂肪酸 $RCOOH$ (C=11-17)	$RCOO(EO)_nH$			
丙二醇 HOC_3H_6OH	$HO(EO)_a-(PO)_b-$ $(EO)_aH$	$b=15-56$	10-80	

HLB: 表面活性剂的亲水疏水（亲油）平衡值，也称水油度。
HLB值越大代表亲水性越强，**HLB**值越小代表亲油性越强。

2) 聚醚型表面活性剂的合成原理

遵循环氧乙烷活性阴离子开环聚合的一般规律。

但除了引发、增长外，起始剂的引入，还有交换反应。

如，以脂肪醇**ROH**作起始剂，

聚环氧乙烷活性种将与脂肪醇起交换反应。



交换前后，末端均为醇钠，活性相当。

交换反应形成起始剂活性种**RO⁻Na⁺**可再引发单体增长，聚合速率并不降低，但使原来活性链终止，导致分子量降低，聚合度为：

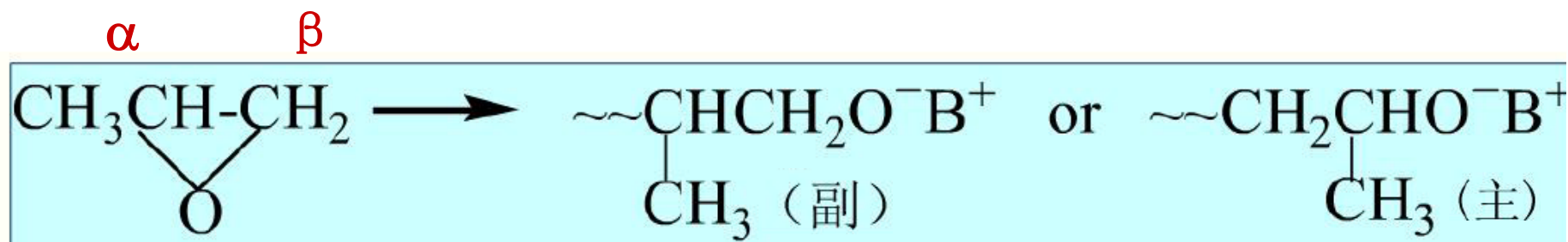
$$\overline{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[C]_0 + [\text{ROH}]_0}$$

3) 环氧丙烷的阴离子开环聚合机理和动力学

环氧丙烷（PO）阴离子开环聚合的机理

与环氧乙烷有些差异，主要反映在开环方式和链转移上。

- 环氧丙烷结构不对称，可能有两种开环方式，其中， β -C（CH₂）原子空间位阻较小，易受亲核进攻，成为主攻点。

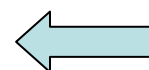


当存在向单体链转移时，单体消失速率为：

$$-\frac{d[M]}{dt} = (k_p + k_{tr,M})[C][M]$$

由转移生成的聚合物链（浓度为[N]）的速率为：

$$\frac{d[N]}{dt} = k_{tr,M}[C][M]$$



因为无终止，
故聚合物仅由链转移生成

两式相除，得到

$$-\frac{d[N]}{d[M]} = \frac{k_{tr,M}}{k_p + k_{tr,M}} = \frac{C_M}{1 + C_M}$$

C_M : 向单体转移常数

上式积分，得：

$$[N] = [N]_0 + \frac{C_M}{1 + C_M} ([M]_0 - [M])$$

$[N]_0$ ：无向单体转移时的聚合物浓度。

●无向单体链转移时的平均聚合度为：

$$(\bar{X}_n)_0 = \frac{[M]_0 - [M]}{[N]_0}$$

●向单体链转移时的平均聚合度为：

$$\bar{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[N]}$$

3) 环氧丙烷的阴离子开环聚合机理和动力学

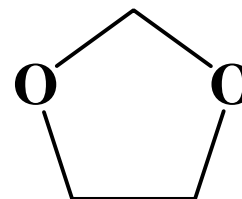
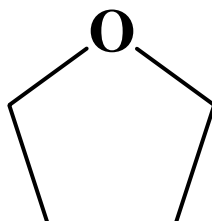
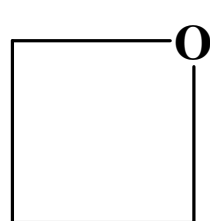
综合以上几式，可得：

$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{(\overline{X}_n)_0} + \frac{C_M}{1 + C_M}$$

开环聚合的 C_M 一般为 10^{-2} ，比自由基聚合的 C_M 大 $10^2 \sim 10^3$ 倍。
环氧丙烷聚合中，链转移的影响很大，
因此，一般得不到高分子量的聚合物，
分子量通常为3000~4000（聚合度50~70）左右。
（聚环氧乙烷的分子量可达3-4万）

7.4 环醚的阳离子开环聚合

除了三元环醚（环氧乙烷、环氧丙烷等）外，
能开环聚合的环醚还有丁氧环、四氢呋喃、二氧五环等。



四、五元环醚的环张力较小，
阴离子不足以进攻极性较弱的碳原子（缺电子），
而多采用阳离子进攻极性较强的氧原子（富电子）来开环聚合。

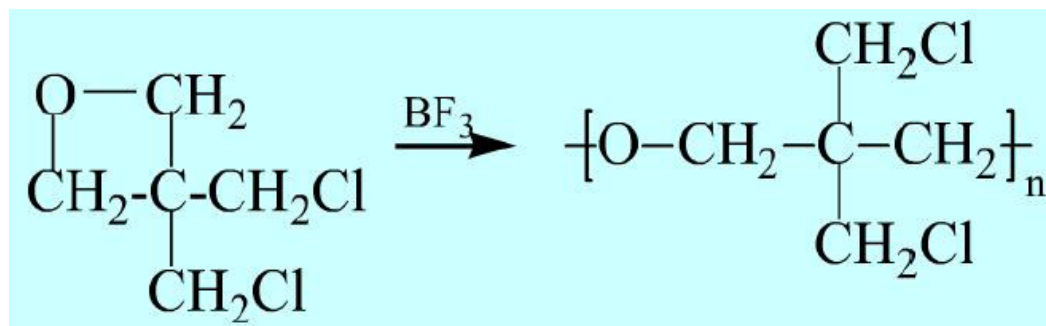
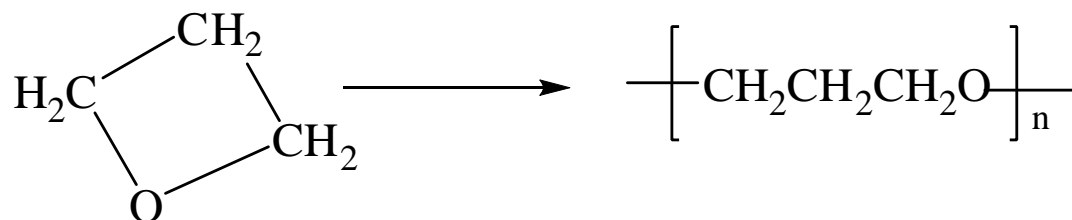
7.4 环醚的阳离子开环聚合

1) 丁氧环/环丁氧烷（四元环醚）

在0℃或较低温度下，

丁氧环经Lewis酸引发，易开环聚合成聚氧化三亚甲基。

但有应用价值的单体却是3,3'-二氯亚甲基丁氧环（俗称氯化聚醚），机械强度比氟树脂好，可用作工程塑料。

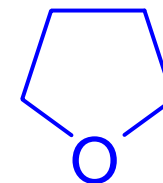


3,3'-二氯亚甲基丁氧环

聚3,3'-二氯亚甲基丁氧环

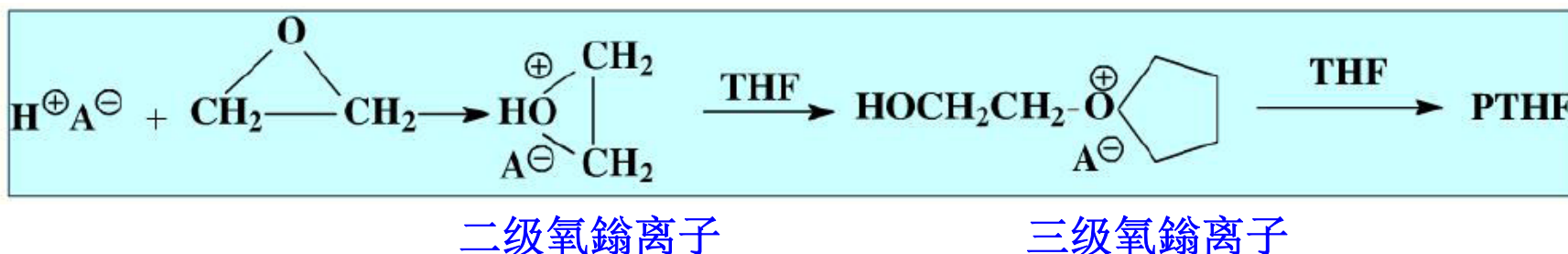
2) 四氢呋喃（五元环醚）

四氢呋喃（THF）为五元环，环张力较小，活性低，对引发剂选择和单体精制要求高。



- 以五氟化磷为催化剂，分子量30万左右；
- 以五氯化锑作催化剂，聚合速率和分子量低得多。
- 少量环氧乙烷可作四氢呋喃的开环聚合促进剂。

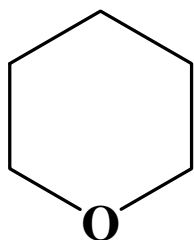
Lewis 酸直接引发四氢呋喃开环速率较慢（有诱导期），但易引发高活性的环氧乙烷开环，直接形成三级氧鎓离子，三级氧鎓离子能加速其开环聚合。



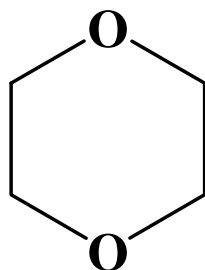
环醚阳离子聚合的增长活性种是三级氧鎓离子

■其他环醚的开环聚合

●六元环醚的开环聚合



四氢吡喃



1,4-二氧六环

均不能开环聚合

●七元环醚的开环聚合

张力较小，但还能开环聚合；

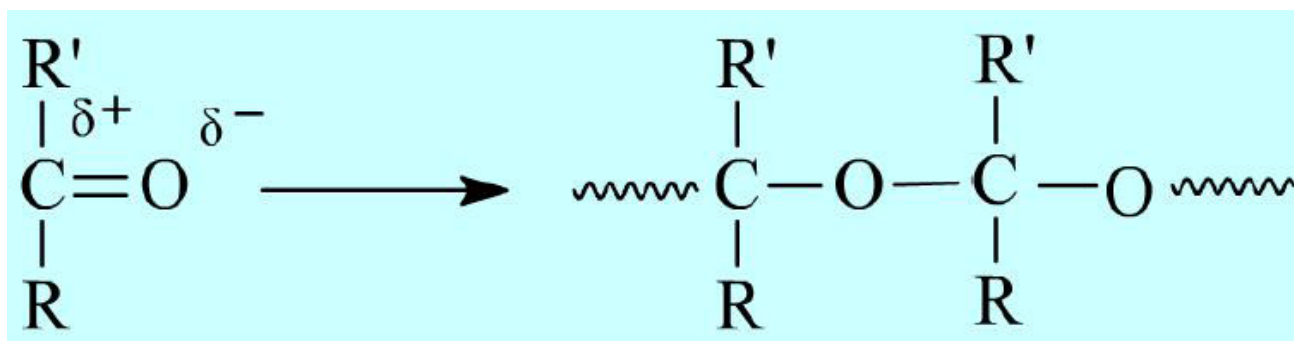
聚合和解聚构成可逆平衡：

30℃聚合产物中，线形聚合物占97-98%，七元环醚占2-3%。

7.5 羰基化合物的聚合和三氧六环的阳离子聚合

1) 羰基化合物

羰基化合物中的羰基极性较大，有异裂倾向，适合离子聚合。



● **甲醛**结构简单，既可阴离子聚合又可阳离子聚合，
是这类化合物的代表。
但其**精制困难**，往往先制成预聚物**三聚甲醛**，再开环聚合。

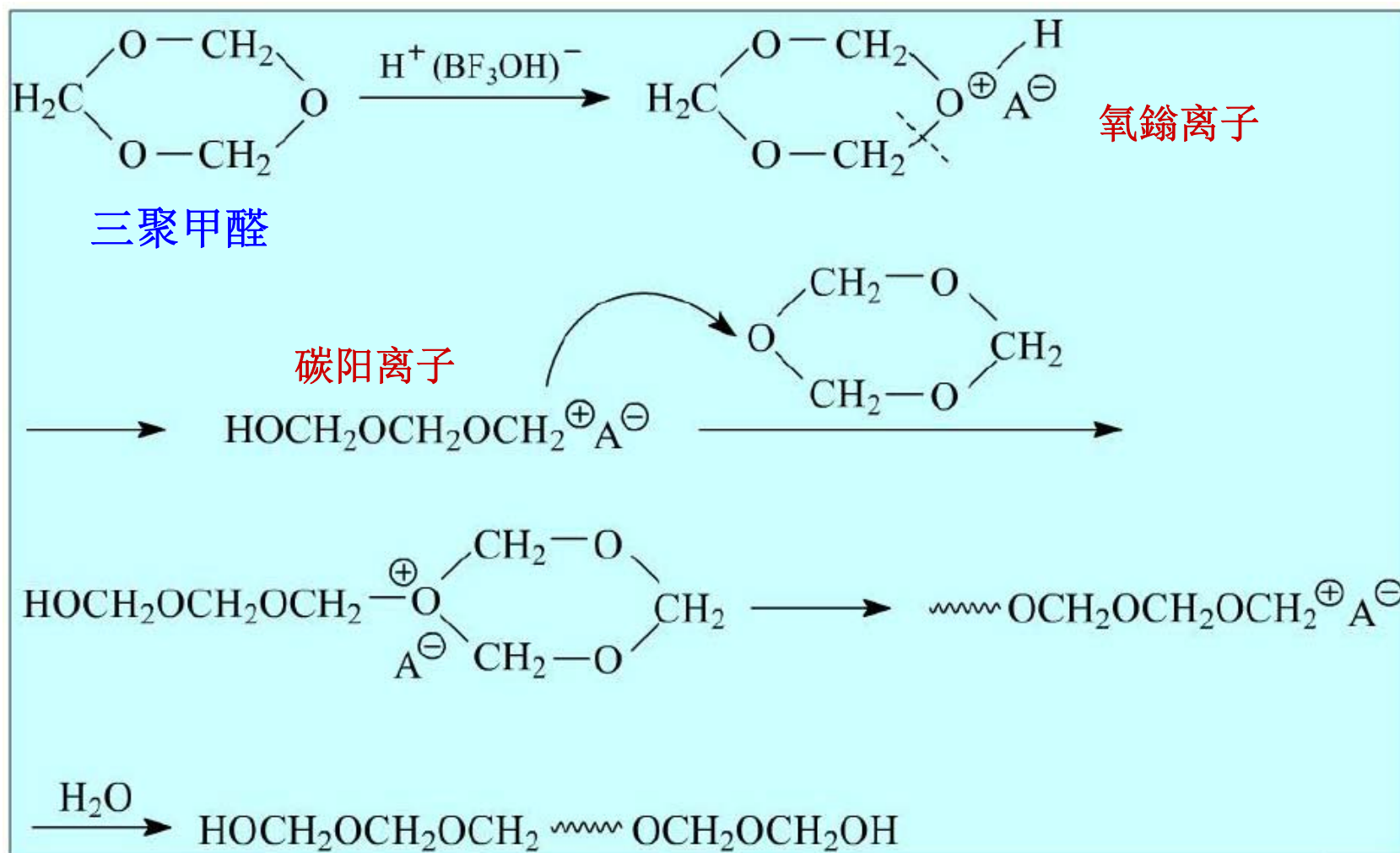
● **乙醛**以上高级醛类，由于烷基**位阻效应**，聚合热降低，
如，乙醛聚合上限温度仅-31℃，产物分子量很低，无实用价值。
另外，甲基的**推电子诱导效应**，使羰基氧上电子云密度增加，
不利于聚合。**乙醛以上的高级醛类均不能聚合。**

● **丙酮**分子上两个甲基导致的位阻效应和推电子诱导效应，
使其**不能聚合**。

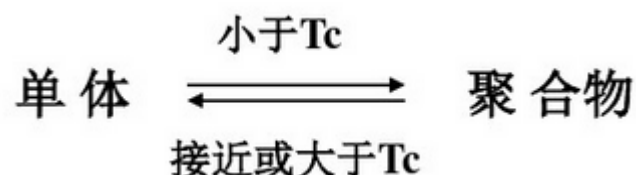
● **醛**上氢被卤素原子取代，卤素的吸电子性，
使氧上的负电荷密度分散，活性种稳定，
易被弱碱引发阴离子聚合。如**三氯乙醛**、**三氟乙醛**都易聚合。

2) 三氧六环（三聚甲醛）

三氧六环是甲醛的三聚体（三聚甲醛），
易受 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 作引发进行阳离子开环聚合，形成聚甲醛。



三聚甲醛开环聚合的聚合上限温度较低（气体，126℃），
存在聚甲醛-甲醛平衡现象或增长-解聚平衡现象，
诱导期相当于产生平衡甲醛的时间，
可通过添加适量甲醛消除诱导期，减少聚合时间。



聚合结束后，聚甲醛-甲醛平衡仍然存在，
若条件改变打破平衡，使聚甲醛不断解聚，失去使用价值。

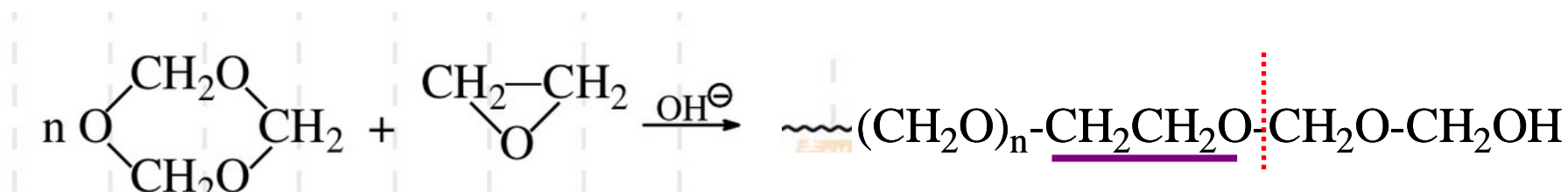
所得聚合物分子链的末端半缩醛结构（-OCH₂OH）很不稳定，
加热时，易发生解聚反应分解成甲醛，不具有实用价值。

改进聚甲醛热稳定性的方法：

- 聚合结束前加入酸酐类（如乙酸酐）物质，使端羟基乙酰化，防止其从端基开始解聚，称均聚甲醛。

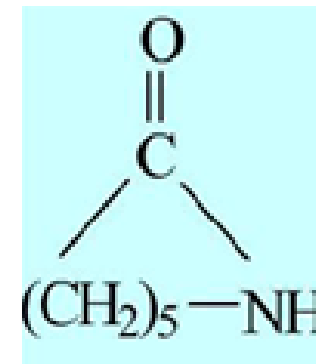


- 与少量环氧乙烷或二氧五环共聚，在主链中引入-OCH₂CH₂-链节，使聚甲醛降解至此即停止，称为共聚甲醛。



7.6 己内酰胺的阴离子开环聚合

己内酰胺是七元杂环，有开环聚合的倾向。
最终产物中，线性聚合物与环状单体并存，
相互构成平衡，其中环状单体约占8~10%。



己内酰胺可用酸、碱或水来引发开环聚合。
阳离子聚合引发时，转化率和分子量都不高，无实用价值。

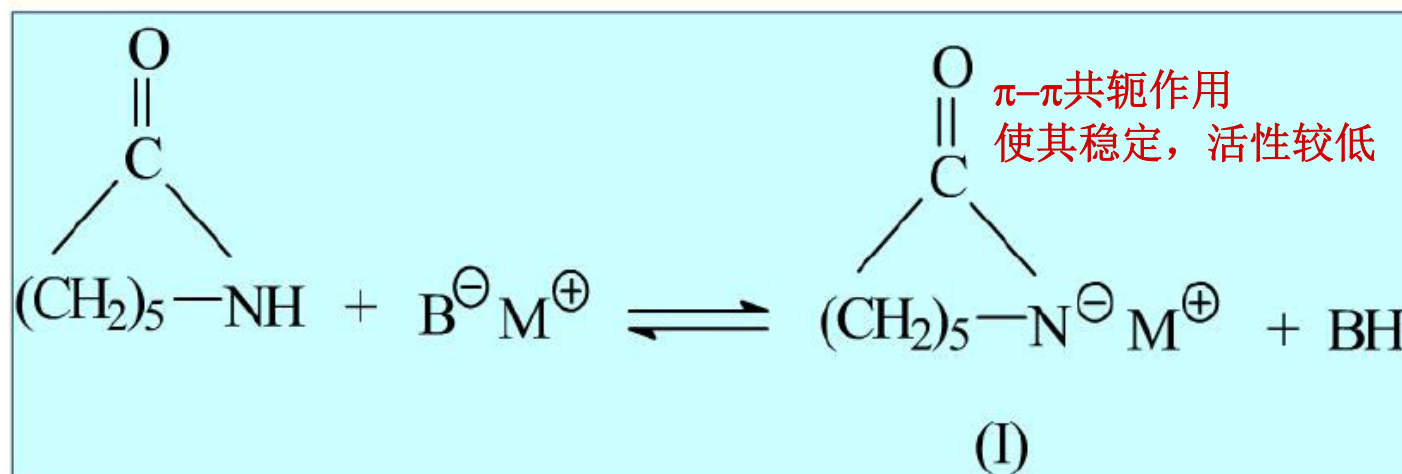
工业上主要采用两种引发剂：

- 水：合成尼龙-6纤维，属逐步聚合机理；
- 碱金属或其衍生物：属阴离子开环聚合机理，
引发后的预聚体直接浇铸入模内制成铸件，故称铸型尼龙。

2) 己内酰胺的阴离子开环聚合的机理

己内酰胺的阴离子开环聚合具有活性聚合的性质，
但引发和增长都有其特殊性。

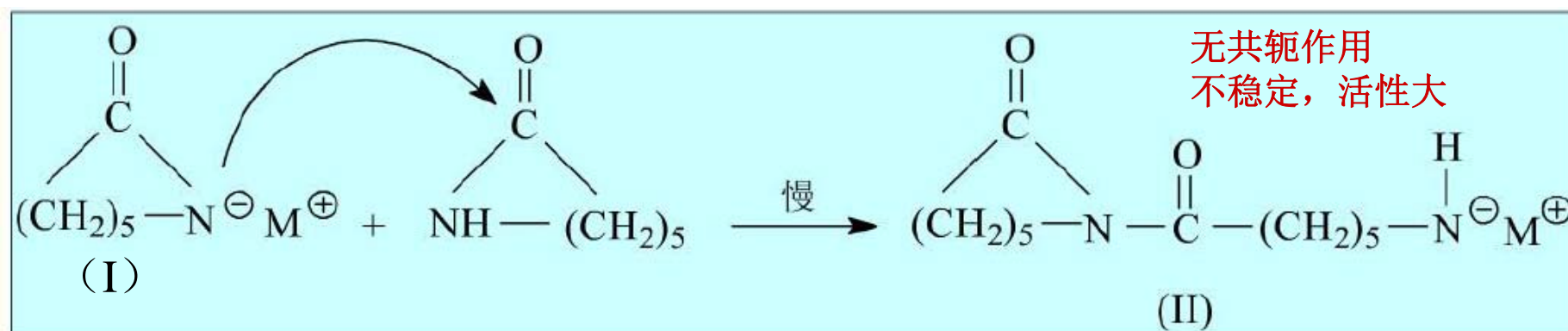
- 首先，己内酰胺与碱金属或衍生物 $B^{\ominus}M^{\oplus}$ 反应（如 $NaOH$ ， CH_3ONa 等），
形成内酰胺阴离子活性种（I）。



该反应为平衡反应，
须真空除去副产物 BH （如水或甲醇），使平衡向右移动。

2) 己内酰胺的阴离子开环聚合的机理

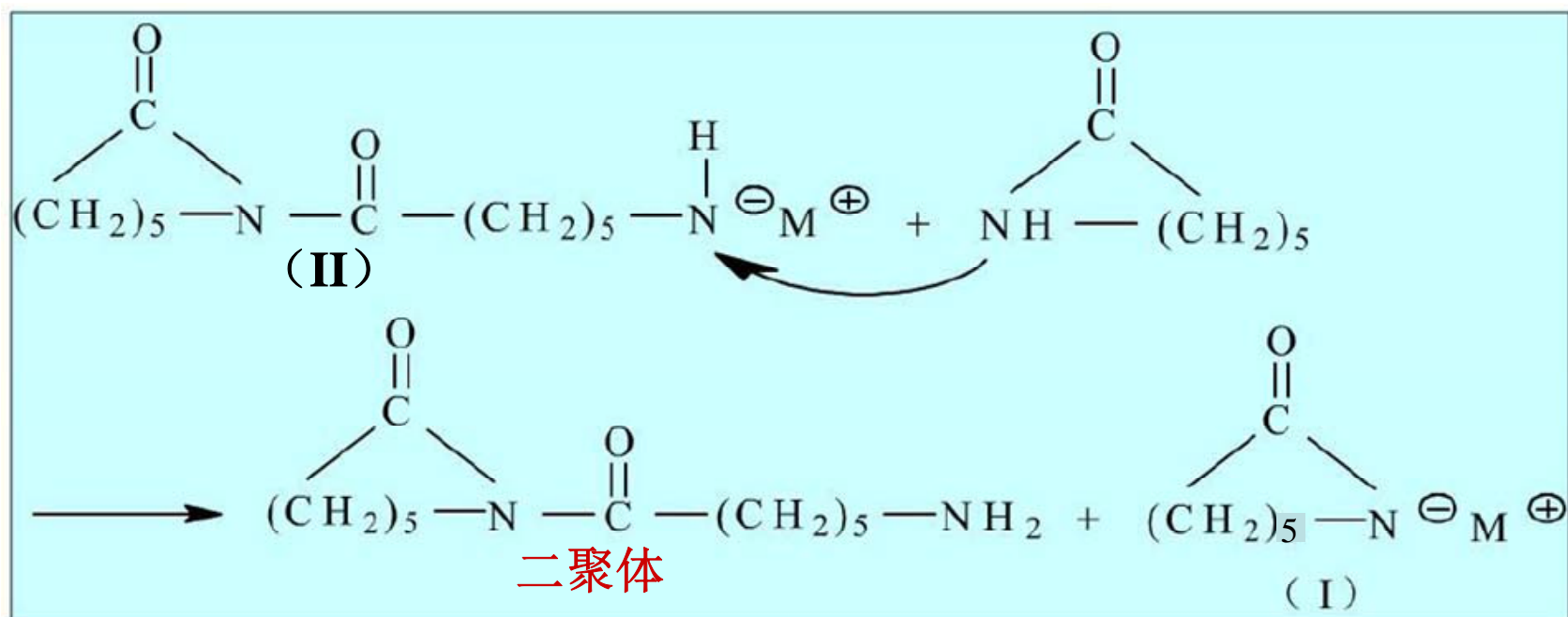
- 内酰胺阴离子 (I) 与单体反应开环，生成活泼的胺阴离子 (II)。



己内酰胺阴离子 (I) 与羰基双键共轭，活性较低；
己内酰胺单体中酰胺键的碳原子的缺电子性又不足，活性也较低。
故，反应较慢，存在一定的诱导期。

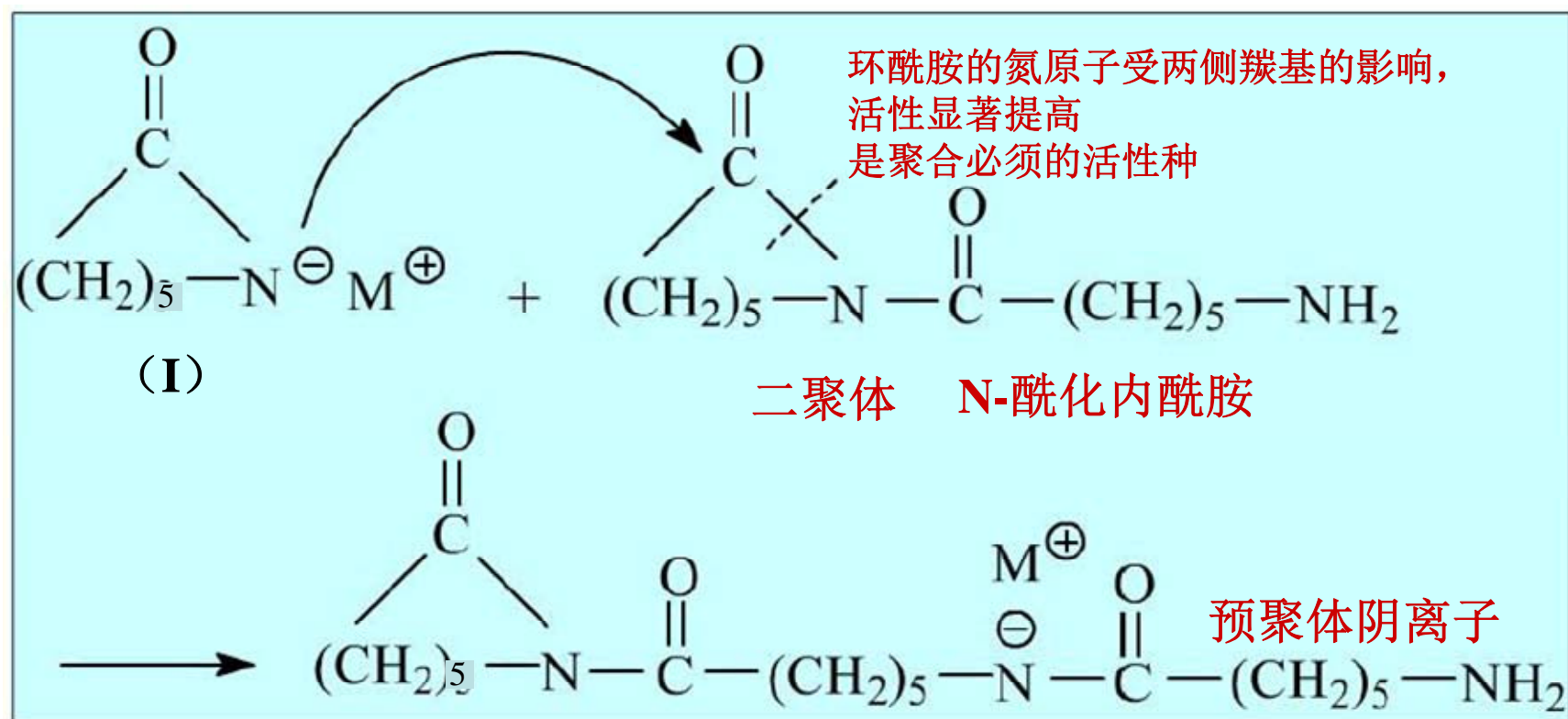
2) 己内酰胺的阴离子开环聚合的机理

●**胺阴离子（II）**无共轭作用，较活泼，但还不能直接引发单体，而是很快夺取另一单体己内酰胺分子上的一质子，生成**二聚体**，同时再生出**内酰胺阴离子（I）**。



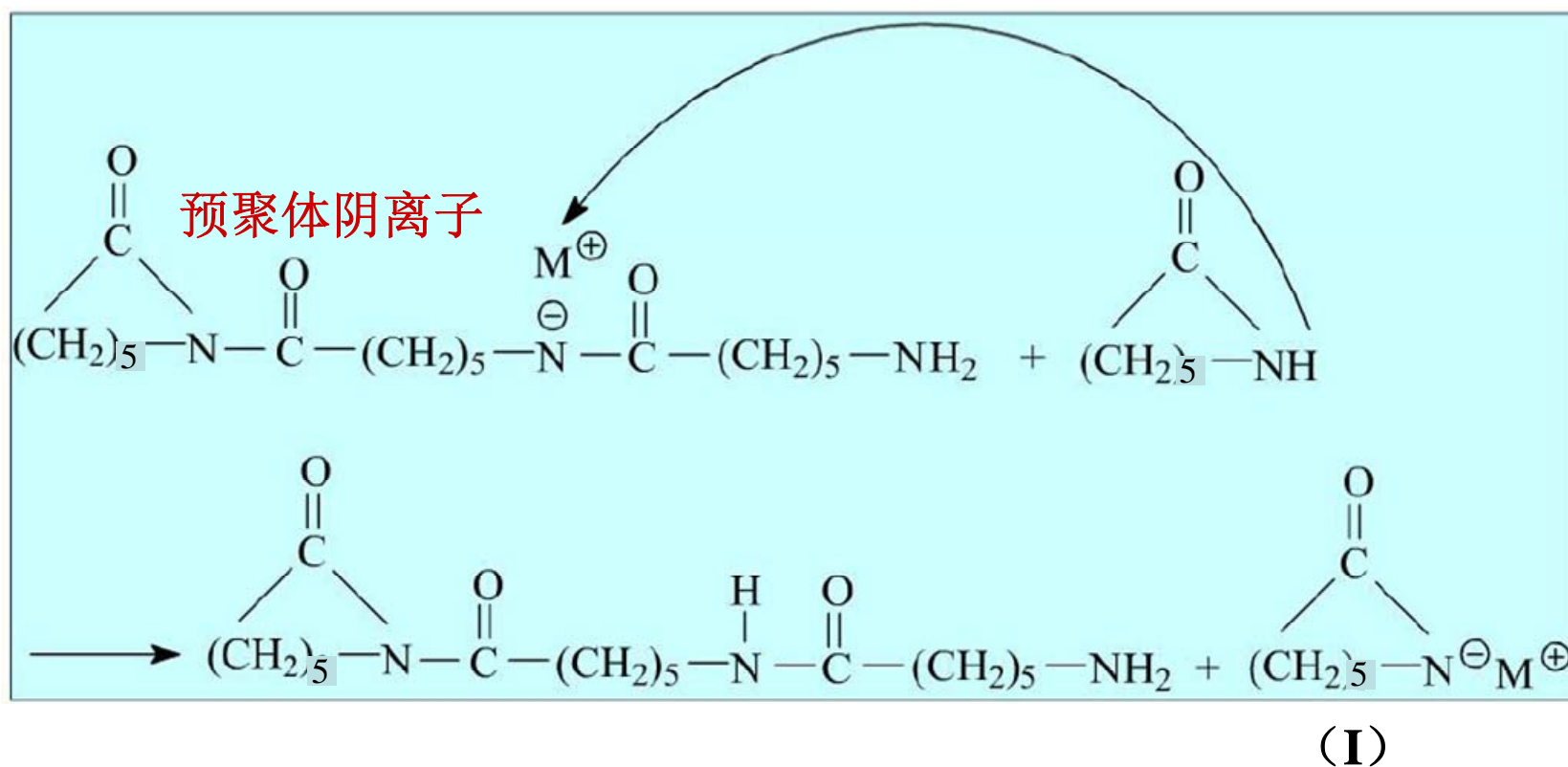
2) 己内酰胺的阴离子开环聚合的机理

- **增长反应**首先是活性较高的N-酰化内酰胺与内酰胺阴离子 (I) 反应，使N-酰化内酰胺开环。



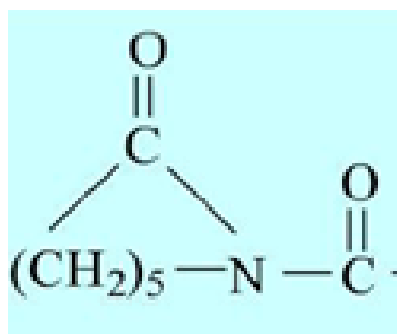
2) 己内酰胺的阴离子开环聚合的机理

- 反应产物很快再与单体发生质子交换反应，形成多1个结构单元的活泼N-酰基化内酰胺，再生出内酰胺阴离子（I）。如此反复，使链不断增长。

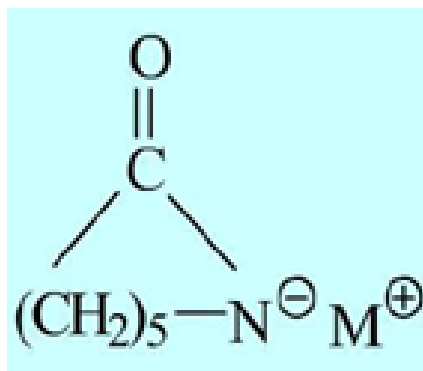


己内酰胺阴离子开环聚合的特点：

- 活性中心不是自由基、阴离子或阳离子，而是酰化的环酰胺键；

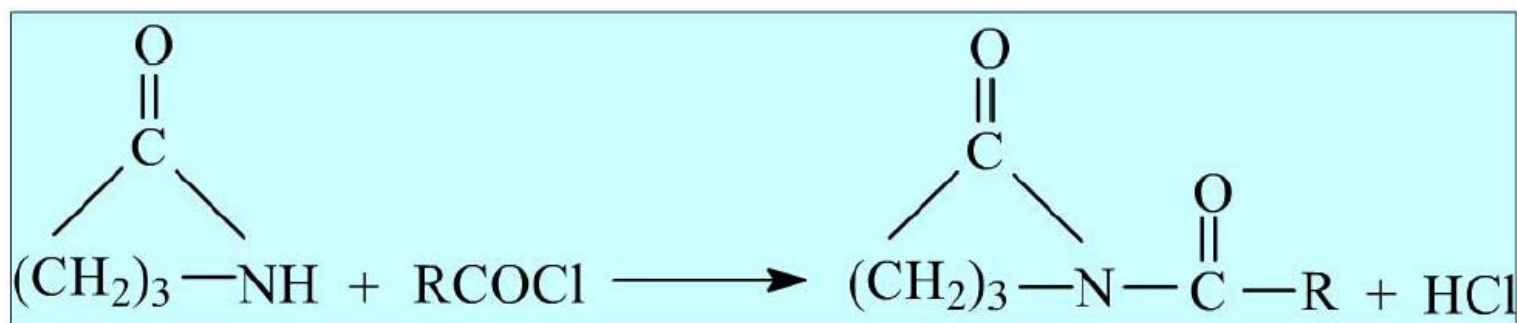


- 不是单体加成到活性链上，而是单体阴离子加成到活性链上。



●己内酰胺的阴离子开环聚合速率与单体浓度无直接关系，而与活化单体和内酰胺阴离子I的浓度有关，它们的浓度都与引发剂碱性物质的浓度有关。因此，聚合速率取决于碱的浓度。

●酰化的内酰胺较活泼，为活性中心，是聚合的必要物种。可采用酰氯、酸酐、异氰酸酯等酰化剂与单体反应，使己内酰胺先形成N-酰化己内酰胺，消除诱导期，加速反应，缩短聚合周期。

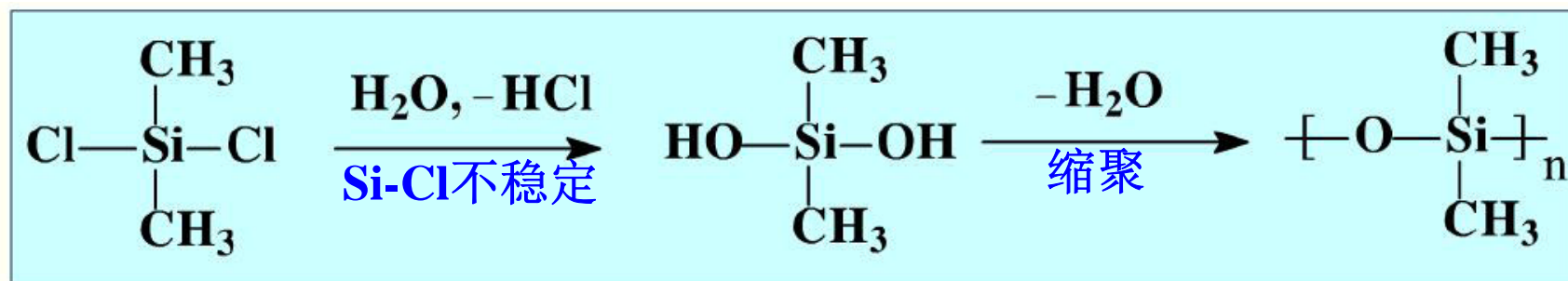


7.7 聚硅氧烷的开环聚合

- 硅烷 ($\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$) 不稳定，分子量不高。

因为**Si-Si键能**（约125kJ/mol）比**C-C-键能**（约350kJ/mol），**低得多**。
但**Si-O键能大**（约370kJ/mol），**稳定**。

- **聚硅氧烷**（俗称有机硅）是一类以**Si-O**为主链结构的有机硅聚合物，具有**耐高温、耐化学品**的特点，主要产品有**硅油、硅橡胶和硅树脂**。原料是**氯硅烷**，如**二甲基二氯硅烷**。

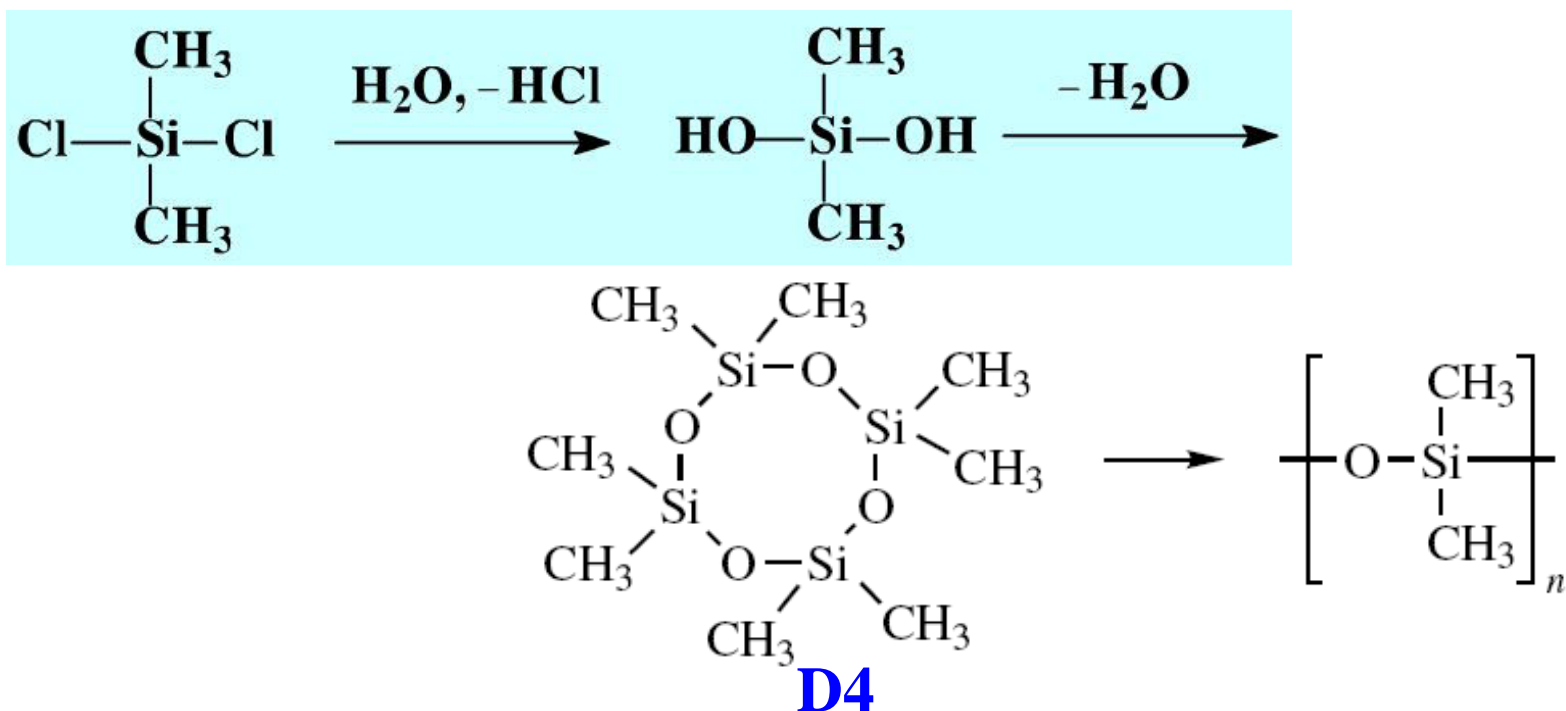


二甲基二氯硅烷

硅醇

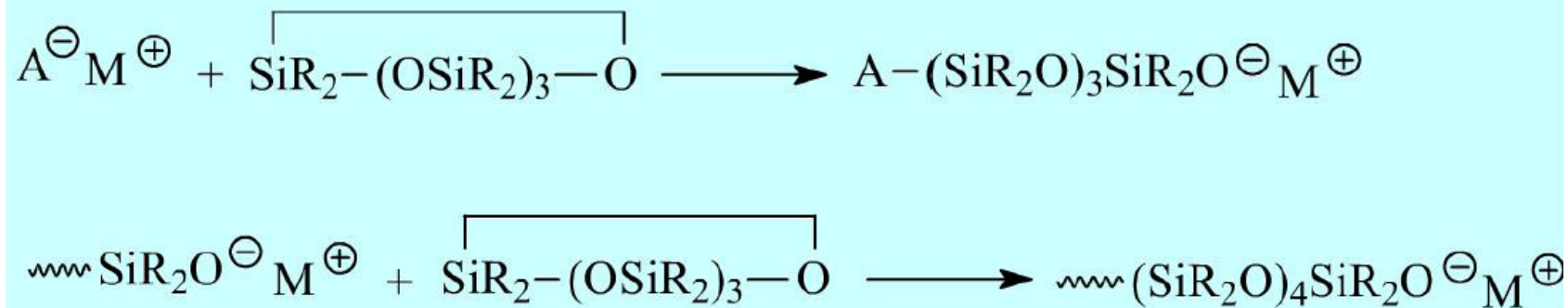
聚二甲基硅氧烷

●实际上，多将二甲基二氯硅烷水解，形成的环状硅氧烷，一般为八元环四聚体（八甲基环四硅氧烷，**D4**）或六元环三聚体（六甲基环三硅氧烷，**D3**），再经过阳离子或阴离子开环聚合，可得到超高分子量的聚硅氧烷，交联之后用作硅橡胶。



●碱金属的氢氧化物或烷氧化物是环状硅氧烷的常用阴离子引发剂，可使硅氧键断裂，形成硅氧阴离子活性种，环状单体插入-O-M⁺离子对中增长。

可合成高分子量聚硅氧烷，交联之后用作硅橡胶。



●强质子酸或Lewis 酸也可使硅氧烷阳离子开环聚合，活性种则是硅阳离子-S_i(R₂)⁺A⁻，环状单体插入-S_i⁺A⁻键增长；也可能先形成氧鎓离子后重排成硅阳离子。
酸引发时，聚硅氧烷的分子量较低，一般用于硅油的合成。