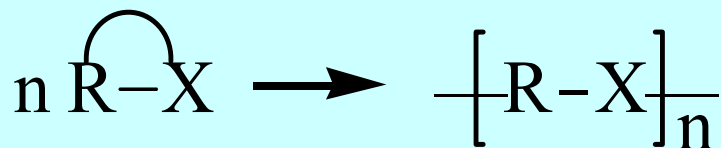


第八章 开环聚合

Ring-Opening Polymerization

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：



与缩聚反应相比，无小分子生成；与烯烃加聚相比，无双键断裂，是一类独特的聚合反应。

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。

8.1 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：每一亚甲基的张力与环中亚甲基数的积
- ❖ 聚合热：开环时，环张力能以聚合热形式释放
- ❖ 聚合自由焓等。

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；
- 五元环键角接近正常键角，张力较小，环较稳定。
- 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

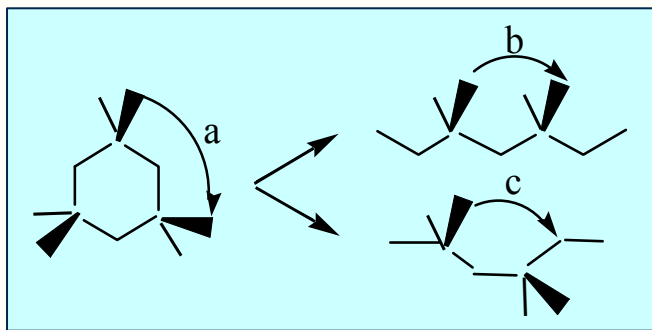
环烷烃开环聚合热力学参数 (25°C)

(CH ₂) _n 中的 n值	- Δ H kJ.mol ⁻¹	Δ S J.mol ⁻¹ .K ⁻¹	- Δ 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。



❖ 无取代的和有取代的环烷烃，随着取代程度的增加， $(-\Delta H)$ 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。

8.2 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。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。

8.3 三元环醚的阴离子开环聚合

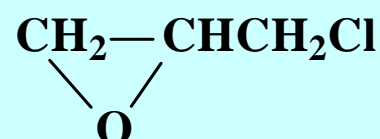
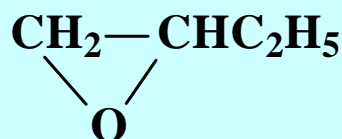
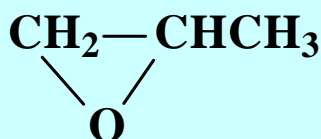
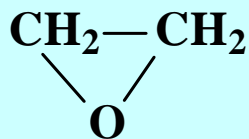
环醚（Cyclic Ether），无取代的三、四、五元环醚分别称环氧乙烷、环丁氧烷、四氢呋喃，其聚合活性依次递减。

醚属Lewis碱，环醚的氧原子易受阳离子进攻，一般用可阳离子引发开环。但三元环醚（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。

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

三元环氧化物主要品种:



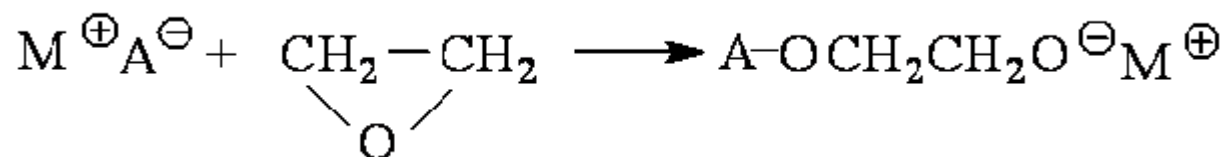
三元环氧化物的张力大，开环倾向较大，阳离子、阴离子甚至水均可使 C-O 键断裂而开环。

阳离子开环聚合常伴有链转移反应，故工业上环氧烷多采用阴离子引发剂开环聚合。

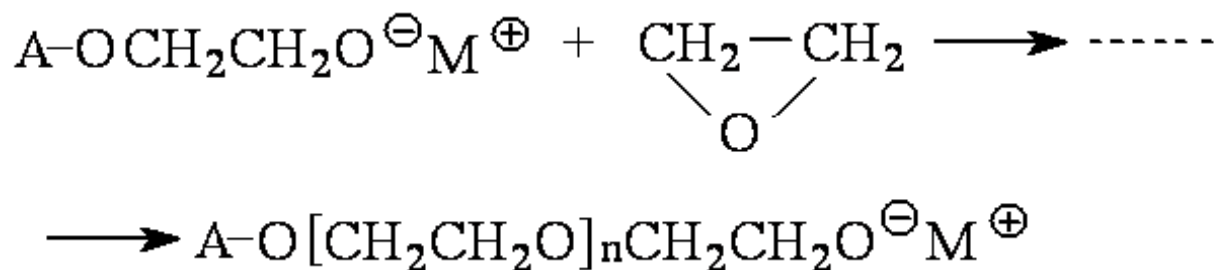
引发剂常采用氢氧化物（如NaOH）、烷氧基化合物（如CH₃ONa）。

仅仅采用这些引发剂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。

引发:

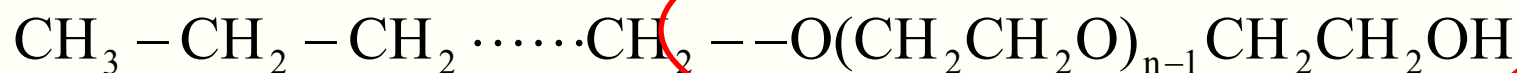


增长:



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试剂。



疏水基

亲水基

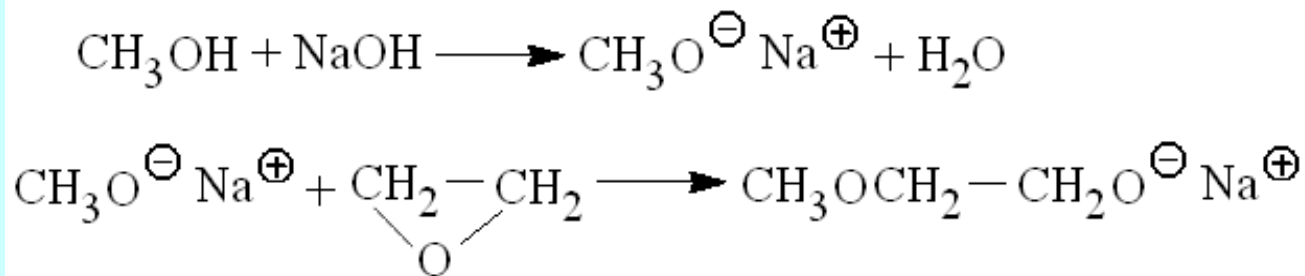
● 为了制备多臂结构的聚合物，常以丙三醇、季戊四醇、多乙烯多胺为起试剂。



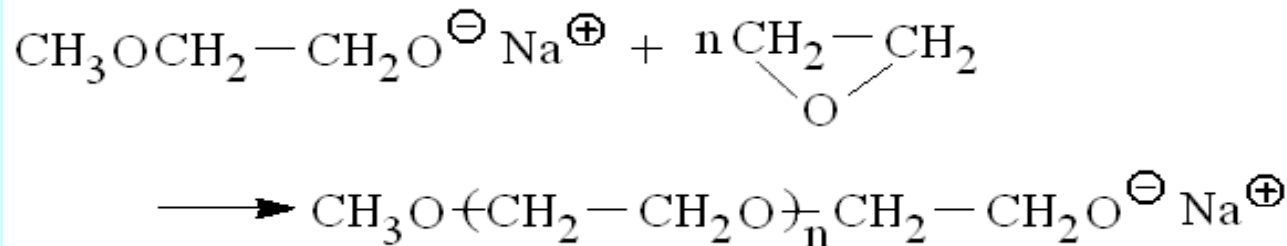
1) 环氧乙烷的阴离子开环聚合的机理和动力学

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（如酚类化合物）。

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：



以OP-10 $[\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}_6\text{H}_4\text{O}(\text{EO})_{10}\text{H}]$ 为例，辛基酚起始剂提供端基分子量为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。

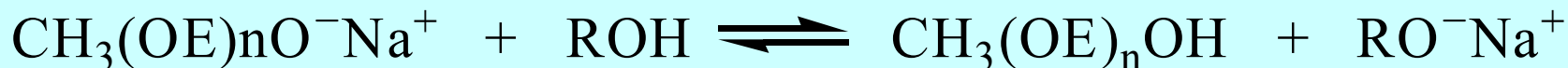
改变疏水基**R**、连接元素**X**、环氧烷种类及聚合度**n**，可衍生出上万种聚醚产品。起始剂有脂肪醇、烷基酚、脂肪酸、胺类等，可形成多种**聚醚型表面活性剂系列**

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	

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。

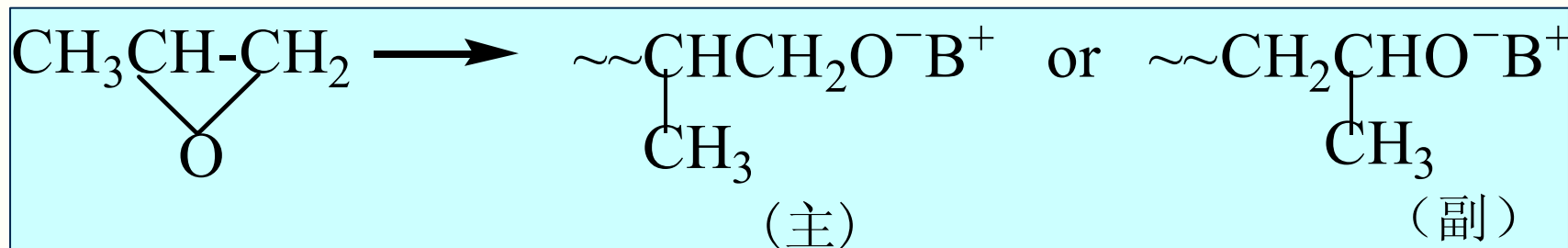


交换反应形成起始剂活性种**RO⁻Na⁺**可再引发单体增长，聚合速率并不降低。但使原来活性链终止，导致分子量降低，聚合度为：

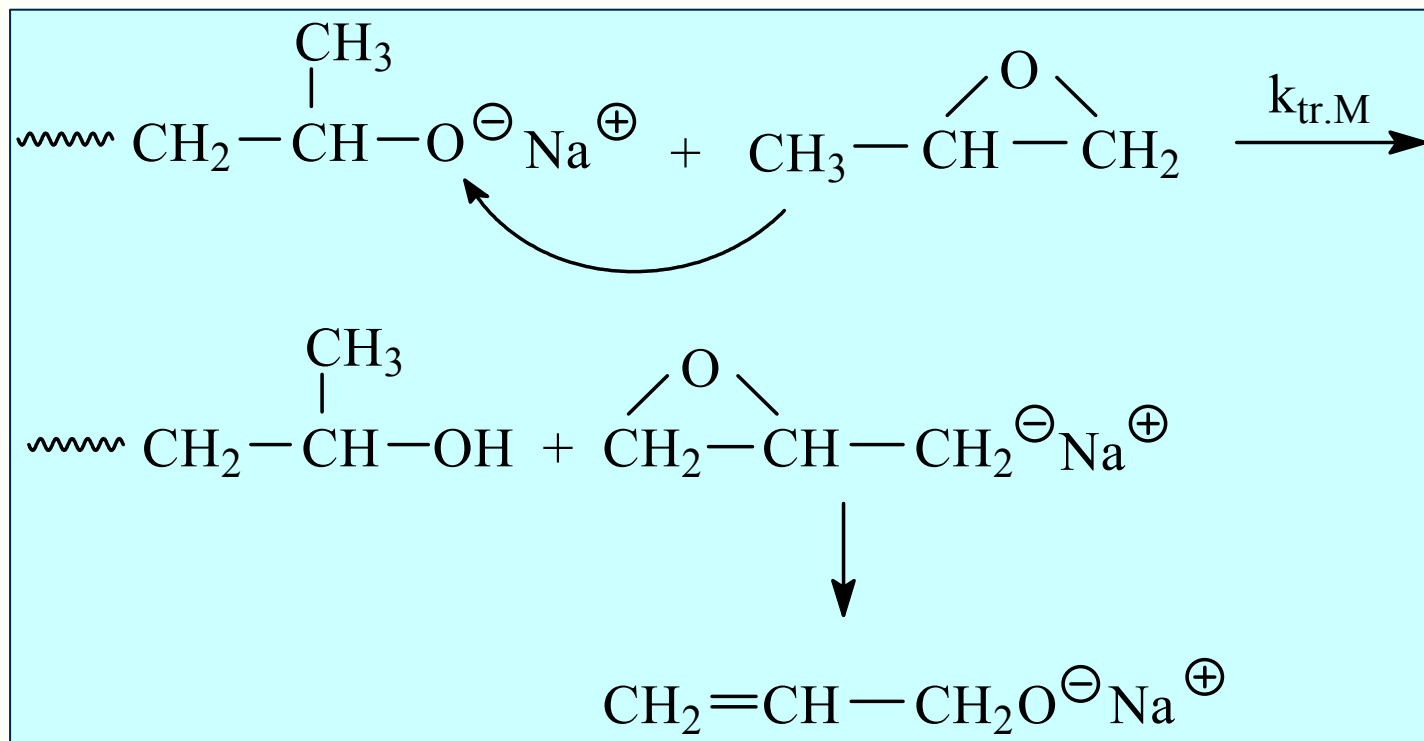
$$\overline{X}_n = \frac{[M]_0 - [M]}{[C]_0 + [\text{ROH}]_0}$$

3) 环氧丙烷的阴离子开环聚合机理和动力学

环氧丙烷结构不对称，可能有2种开环方式，其中 β -C (CH_2) 原子空间位阻较小，易受亲核进攻，成为主攻点。但2种开环方式最终产物的头尾结构却是相同的。



环氧丙烷开环易发生向单体转移反应，使分子量降低。



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的速率为：

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

两式相除

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

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。

有、无向单体链转移时的平均聚合度分别为：

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

综合以上几式可得:

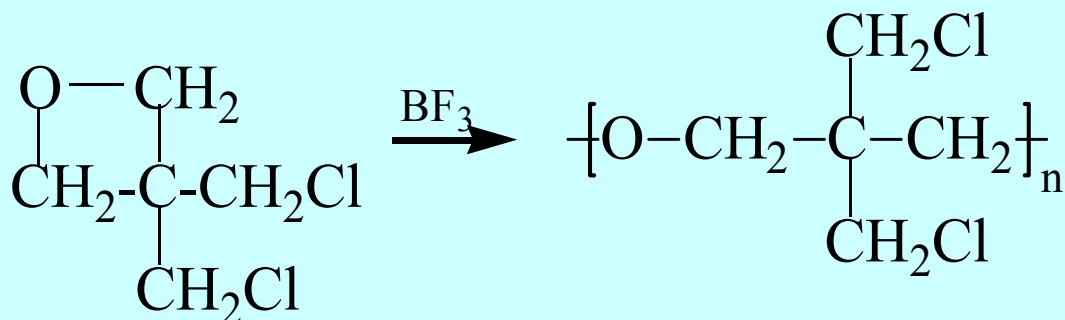
$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{(\overline{X}_n)_0} + \frac{C_M}{1 + C_M}$$

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聚合物，通常3000 ~ 4000（聚合度50 ~ 70）左右。

8.4 环醚的阳离子开环聚合

1) 丁氧环（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。

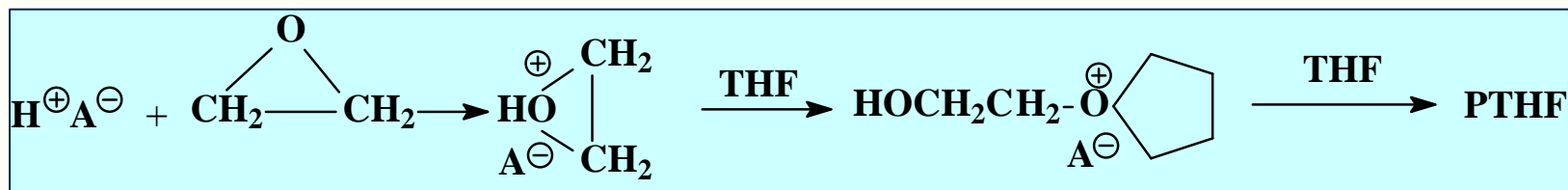


2) 四氢呋喃 (Tetrahydrofuran) 的阳离子开环聚合

四氢呋喃为五元环，环张力较小，对引发剂选择和单体精制要求高。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开环聚合促进剂。

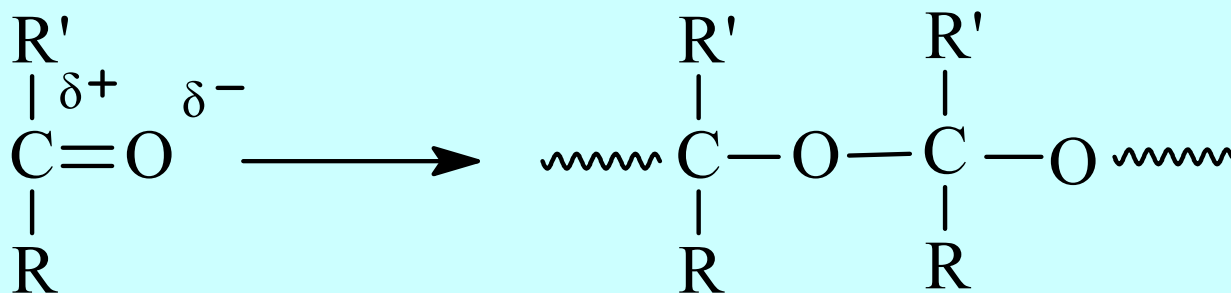
Lewis 酸直接引发四氢呋喃开环速率较慢，但易引发高活性的环氧乙烷开环，形成氧鎓离子，氧鎓离子能加速其开环聚合。



8.5 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（Formaldehyde）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。

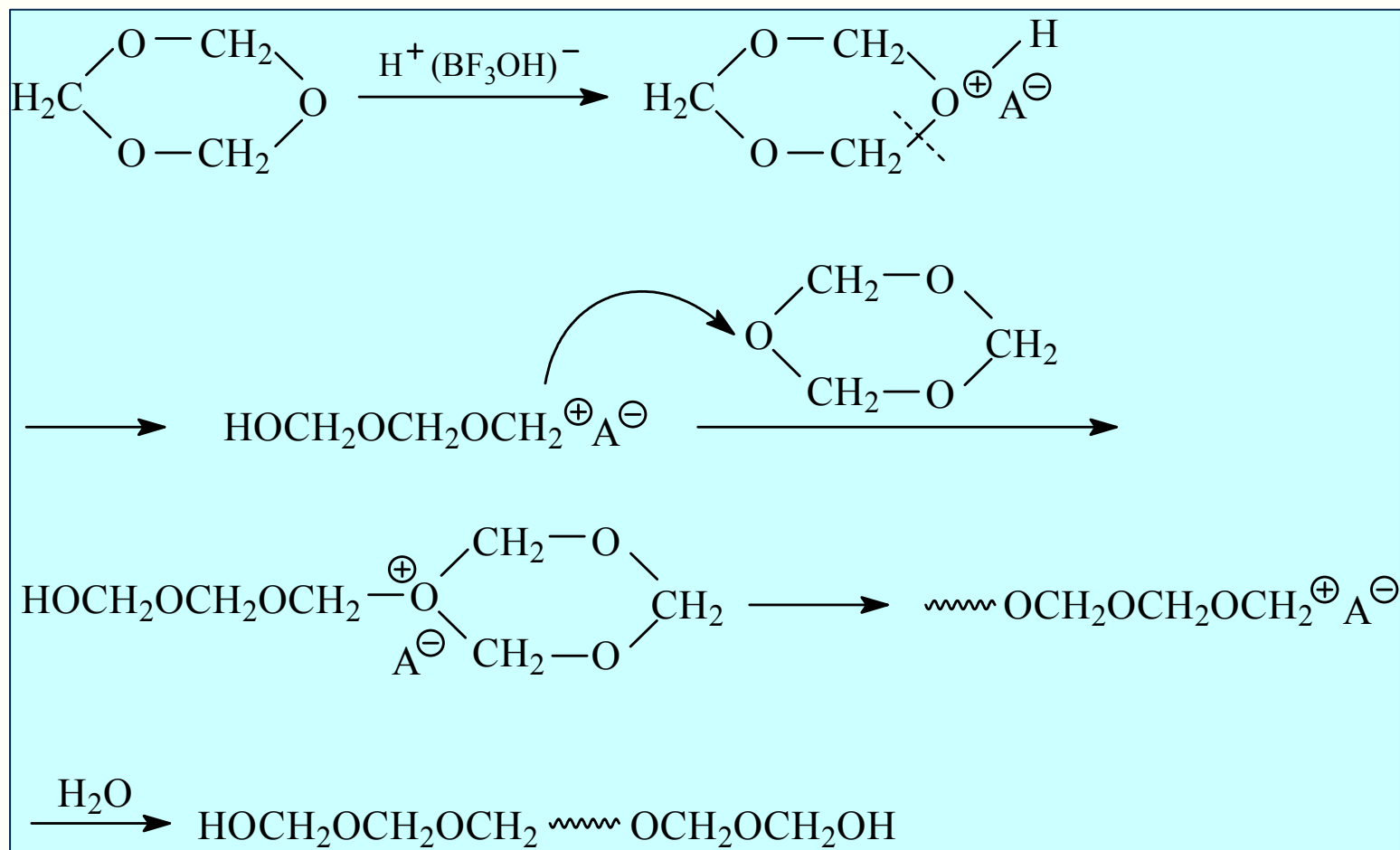
❖ 乙醛 (Aldehyde) 以上高级醛类，由于烷基位阻效应，聚合热降低，如乙醛聚合上限温度仅 -31°C ，产物分子量很低，无实用价值。另外甲基的诱导效应，使羰基氧上电子云密度增加，降低活性种稳定性。乙醛以上的高级醛类均不能聚合。

❖ 丙酮 (Acetone) 分子上两个甲基导致的位阻效应和诱导效应，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，易受 $\text{BF}_3\text{-H}_2\text{O}$ 作引发进行阳离子聚合。



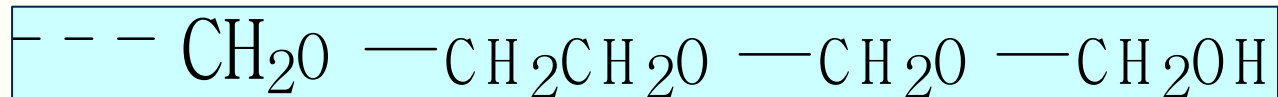
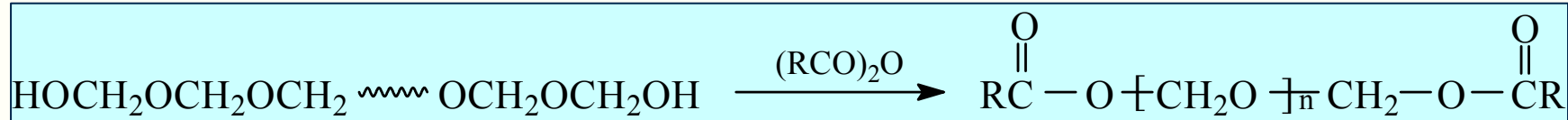
三聚甲醛开环聚合的聚合上限温度较低，存在聚甲醛-甲醛平衡现象，诱导期相当于产生平衡甲醛的时间，可通过添加适量甲醛消除诱导期，减少聚合时间。



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。

改进方法:

❖ 聚合结束前加入酸酐类物质，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**。

8.6 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%。

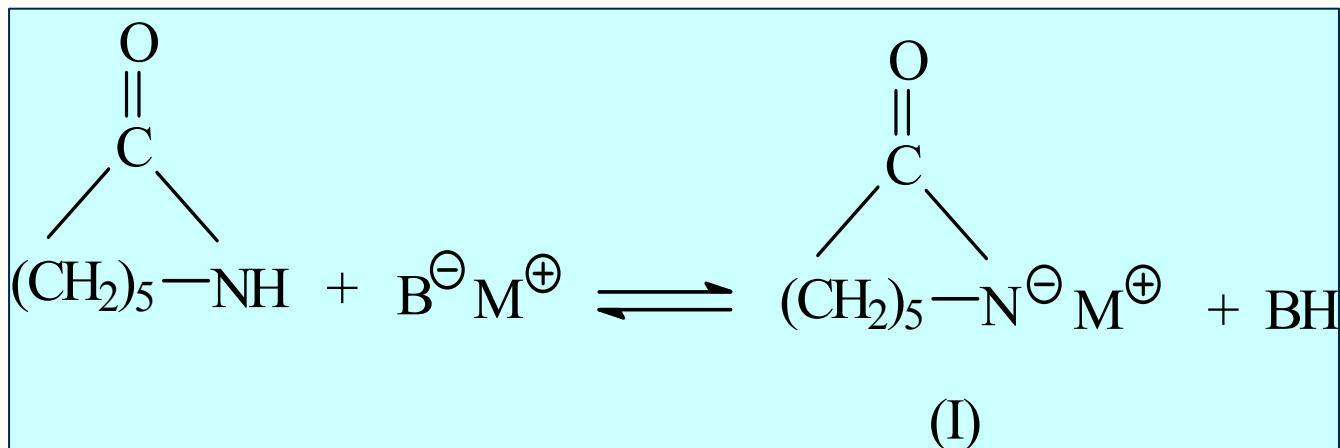
己内酰胺可用酸、碱或水来引发开环聚合。阳离子聚合引发时，转化率和分子量都不高，无实用价值。

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。

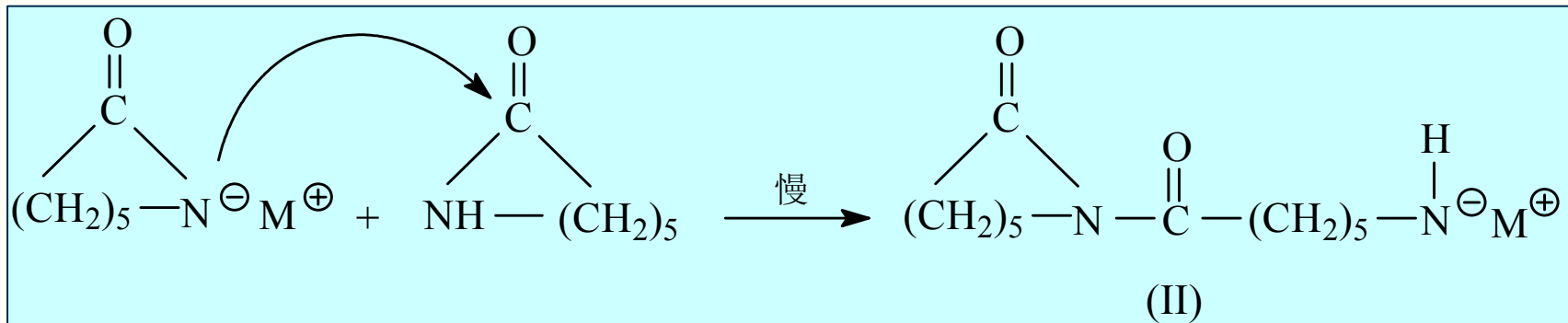
2) 己内酰胺的阴离子开环聚合的机理

❖ 首先，己内酰胺与碱金属或衍生物反应，形成内酰胺阴离子活性种（I）。

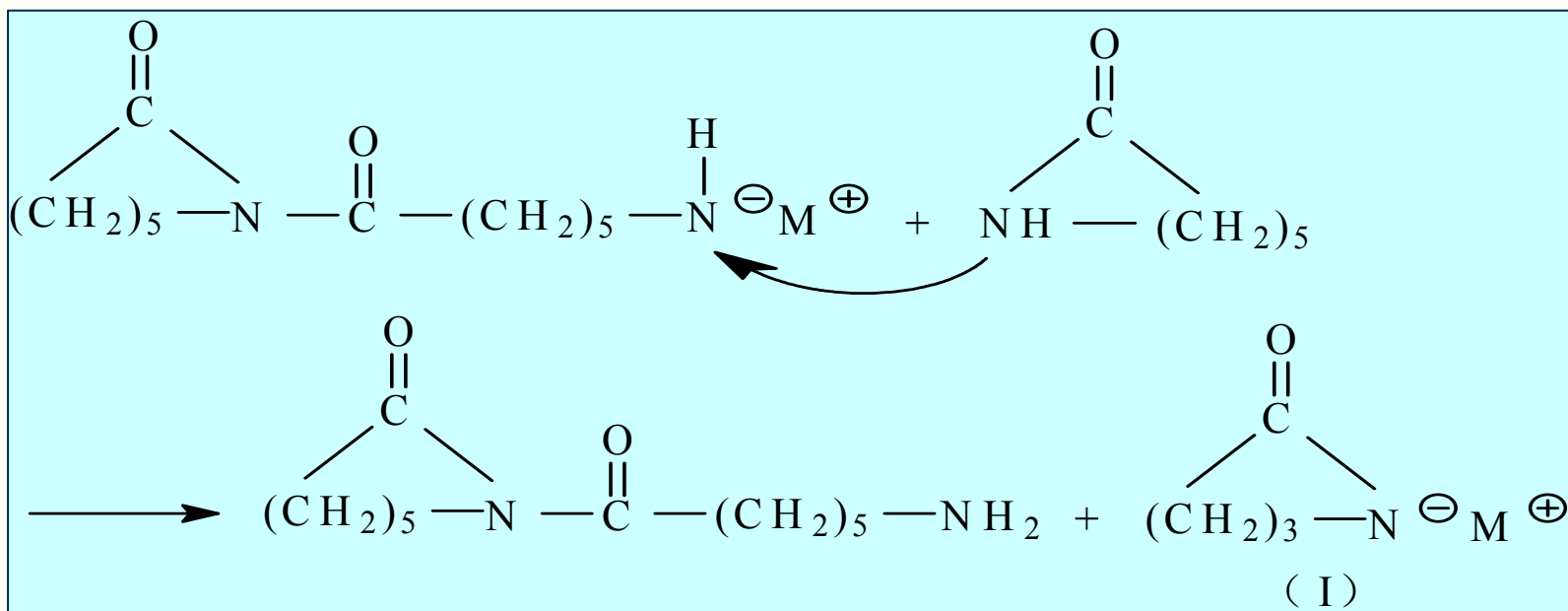


该反应
为平衡反应
，须真空除
去副产物BH
，使平衡向
右移动。

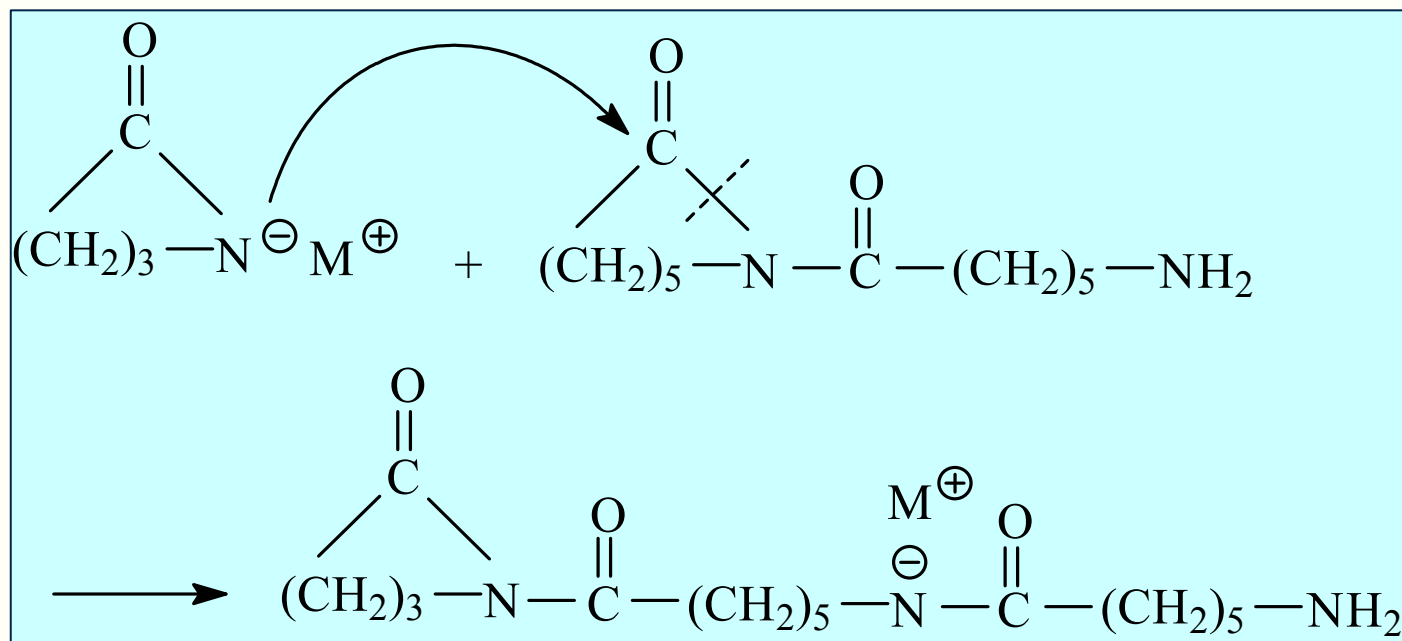
❖ 内酰胺阴离子与单体反应开环，生成活泼的胺阴离子（II）。



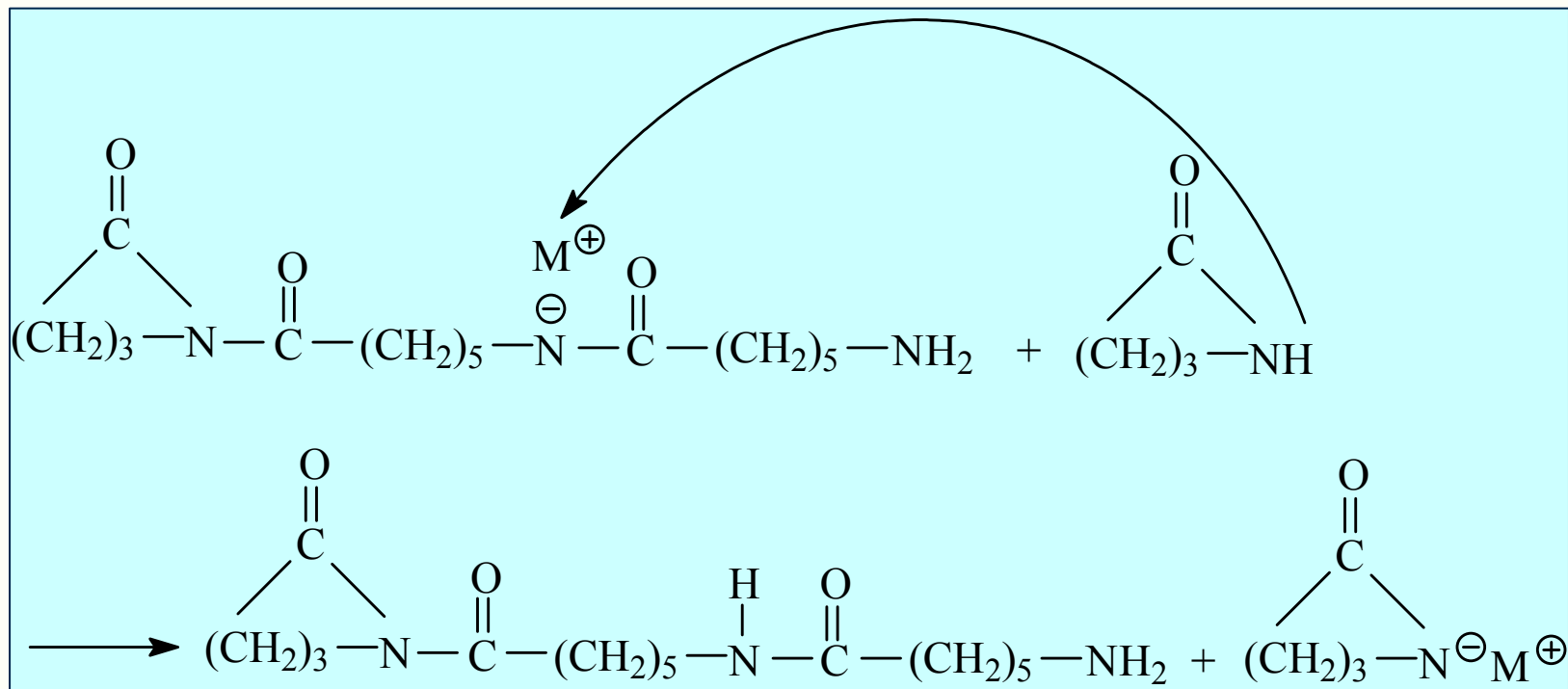
❖ **胺阴离子 (II)** 无共轭作用，较活泼，很快夺取另一单体己内酰胺分子上的一质子，生成二聚体，同时再生内酰胺阴离子 (I)。



❖ **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反应，使N—酰化内酰胺开环。



❖ 反应产物很快再与单体发生质子交换反应，再生成内酰胺阴离子（I）

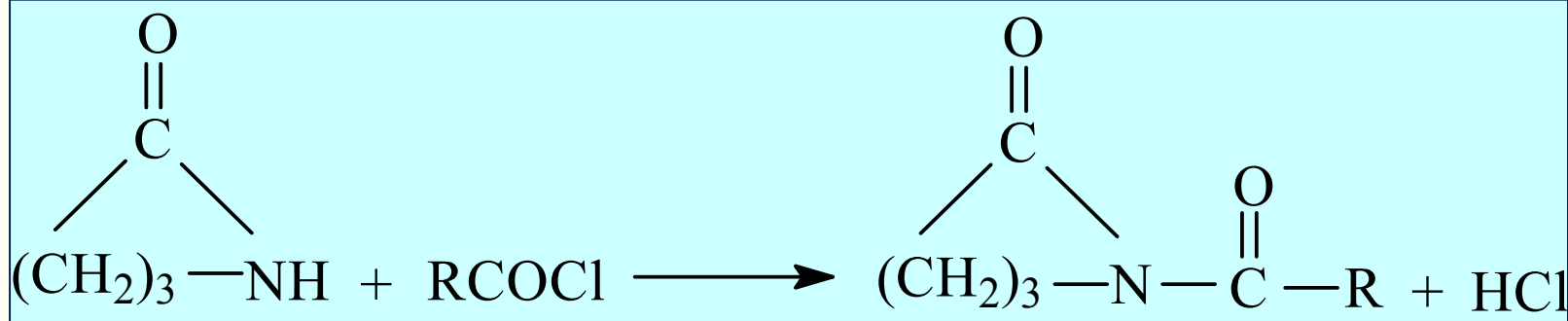


己内酰胺阴离子聚合的特点：

- ❖ 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。

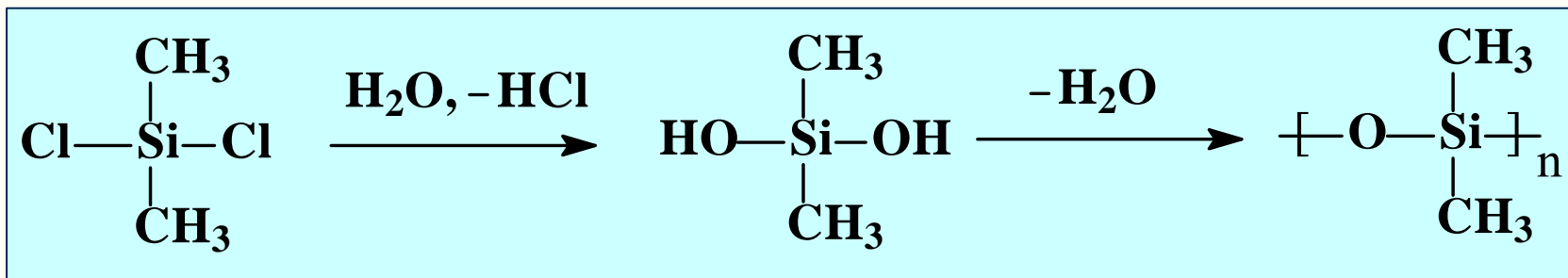
己内酰胺的开环聚合速率与单体浓度无关，而与活化单体（内酰胺阴离子）浓度有关，即与引发剂碱性物质浓度有关。

酰化的内酰胺较活泼，为活性中心，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。



8.7 聚硅氧烷的开环聚合

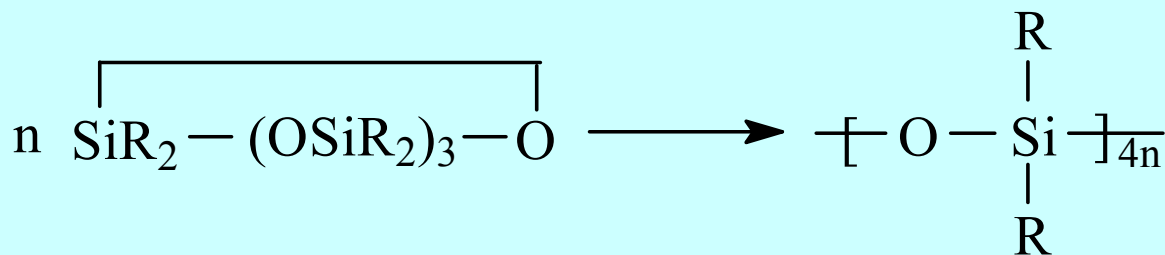
聚硅氧烷属半有机高分子，具有耐高温、耐化学品的特点，主要产品有硅油、硅橡胶和硅树脂。原料是氯硅烷，如二甲基二氯硅烷。



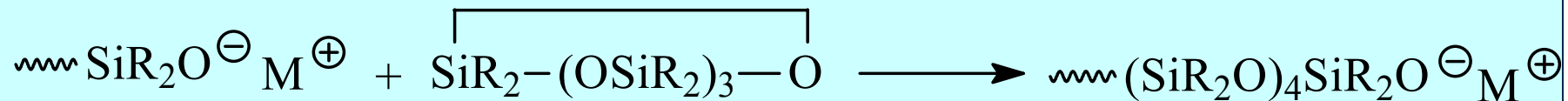
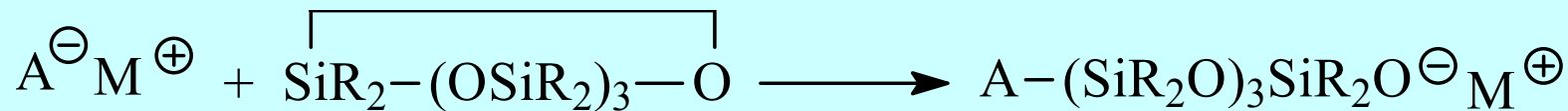
氯硅烷水解速率很快，生成的中间产物硅醇难以分离。

- ❖ 碱性条件下水解时有利于形成分子量较高的线性聚合物；
- ❖ 酸性条件下水解有利于形成环状或低分子量线性聚合物。

酸性条件下水解形成的环状硅氧烷一般为八元环（八甲基环四硅氧烷，**D4**）或六元环（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，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 $\text{—O}^{\ominus}\text{M}^{\oplus}$ 离子键中增长。



强质子酸或 Lewis 酸也可使硅氧烷开环聚合，活性种是硅阳离子 $\text{—Si(R}_2\text{)}^{\oplus}\text{A}^{\ominus}$ ，环状单体插入增长；也可形成氧鎓离子后重排成硅阳离子。

Thanks !