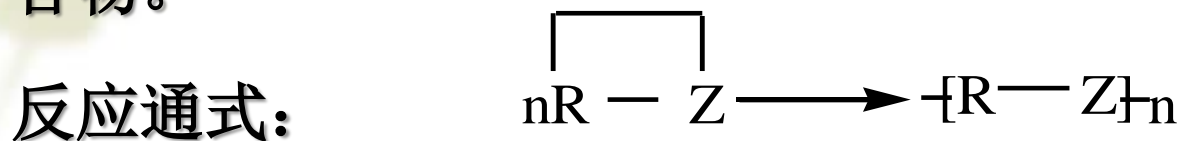


# 第八章 开环聚合

# 一. 开环聚合 (Ring Opening Polymerization)

——环状单体在引发剂作用下开环，形成线型聚合物。



**Z:** 环状单体中的杂原子 (**O**、**P**、**N**、**S**等) 或官能团。

开环聚合的单体：

环烷烃、环醚、环酯、环酰胺、环硅氧烷、环硫化物等。

已工业化的开环聚合单体有环氧乙烷、环氧丙烷、环氧氯丙烷、四氢呋喃、己内酰胺、三聚甲醛等。

## 1. 环状单体的聚合活性

——能否开环及聚合能力的大小

环状单体的聚合活性取决于主要是热力学因素，即环状单体和线型结构聚合物的相对稳定性。

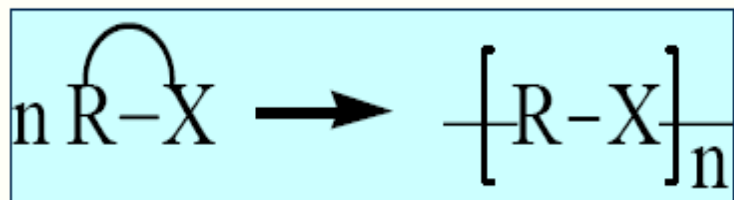
❖ 环状单体热力学稳定性次序：

$3, 4 < 5, 7 \sim 11 < 12$ 以上, 6

❖ 对于杂环化合物，如环醚、环酯、环酰胺等，由于杂原子提供了引发剂亲核或亲电进攻的位置，所以在动力学上它们比环烷烃更有利于开环聚合。

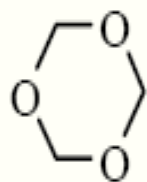
**定义：**环状单体在引发剂或催化剂作用下开环后聚合，形成线形聚合物的反应。

**反应通式：**



开环聚合与缩聚反应相比，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。可与缩聚、加聚并列。

式中X代表环状单体中的杂原子或基团，如O、N、S等，主要单体有环醚、环缩醛、环酯（内酯）、环酰胺（内酰胺）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。

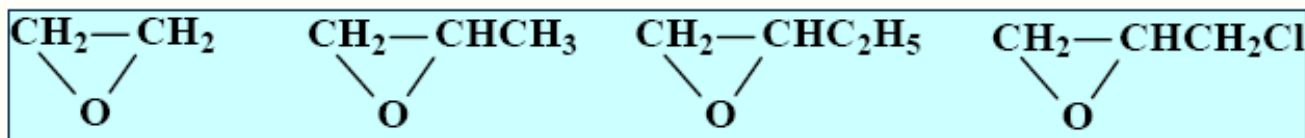
## 2. 工业上重要的开环聚合

### A. 环醚 (Cyclic Ether)

简单的环醚中，只有 3、4、5 元环可以开环聚合。3 元环醚由于其环张力大，阳离子、阴离子、配位聚合都可以。

工业上有价值的环醚开环聚合有：环氧乙烷、环氧丙烷阴离子开环聚合成聚醚，**3,3'**-二（氯亚甲基）环氧丁烷阳离子聚合成聚氯醚。

## 三元环氧化物主要品种:



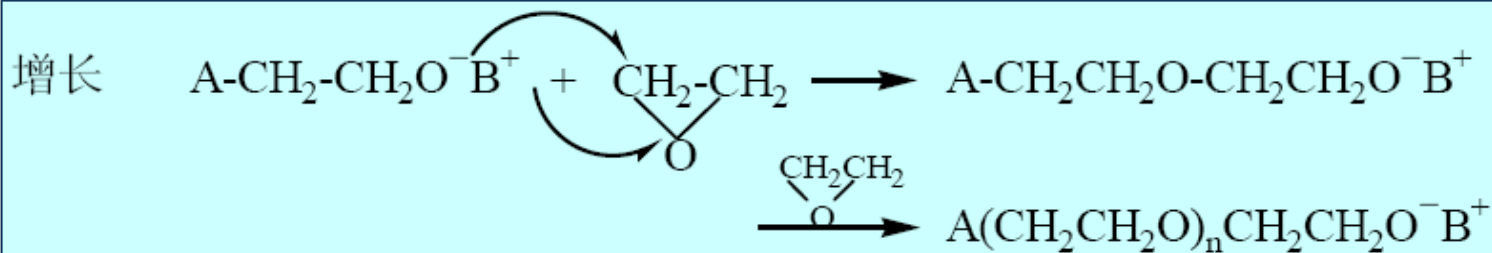
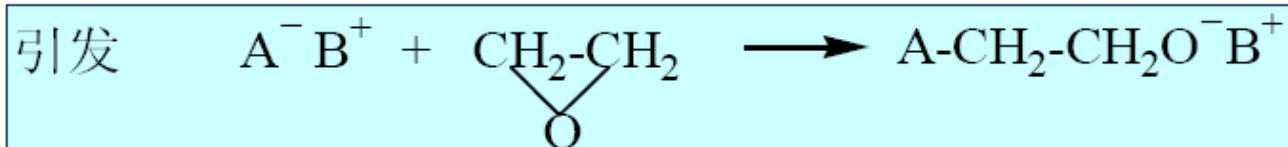
阳离子开环聚合常伴有链转移副反应，故工业上环氧烷多采用阴离子引发剂开环聚合。

阴离子引发剂常采用氢氧化物（如NaOH）、烷氧基化合物（如CH<sub>3</sub>ONa），产物主要用于非离子表面活性剂、聚氨酯的预聚体等。



## 1) 环氧乙烷的阴离子开环聚合的机理和动力学

以醇钠 $\text{CH}_3\text{ONa}$ 为引发剂为例:



这一体系属**活性阴离子聚合机理**，只有引发和增长，难终止。欲结束聚合，须人为地加入草酸、磷酸等质子酸，使活性链失活。

聚合速率和数均聚合度为:

$$R_p = -\frac{d[M]}{dt} = k_p [C][M]$$

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

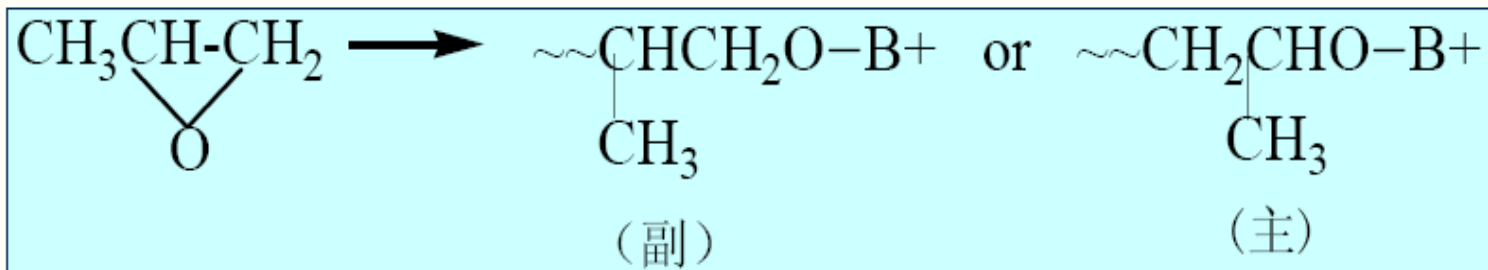
$[M]_0$ 和 $[M]_t$ : 环氧乙烷起始和 $t$ 时刻的浓度;

$[C]_0$ : 引发剂浓度= $[\text{CH}_3\text{ONa}]$ ;

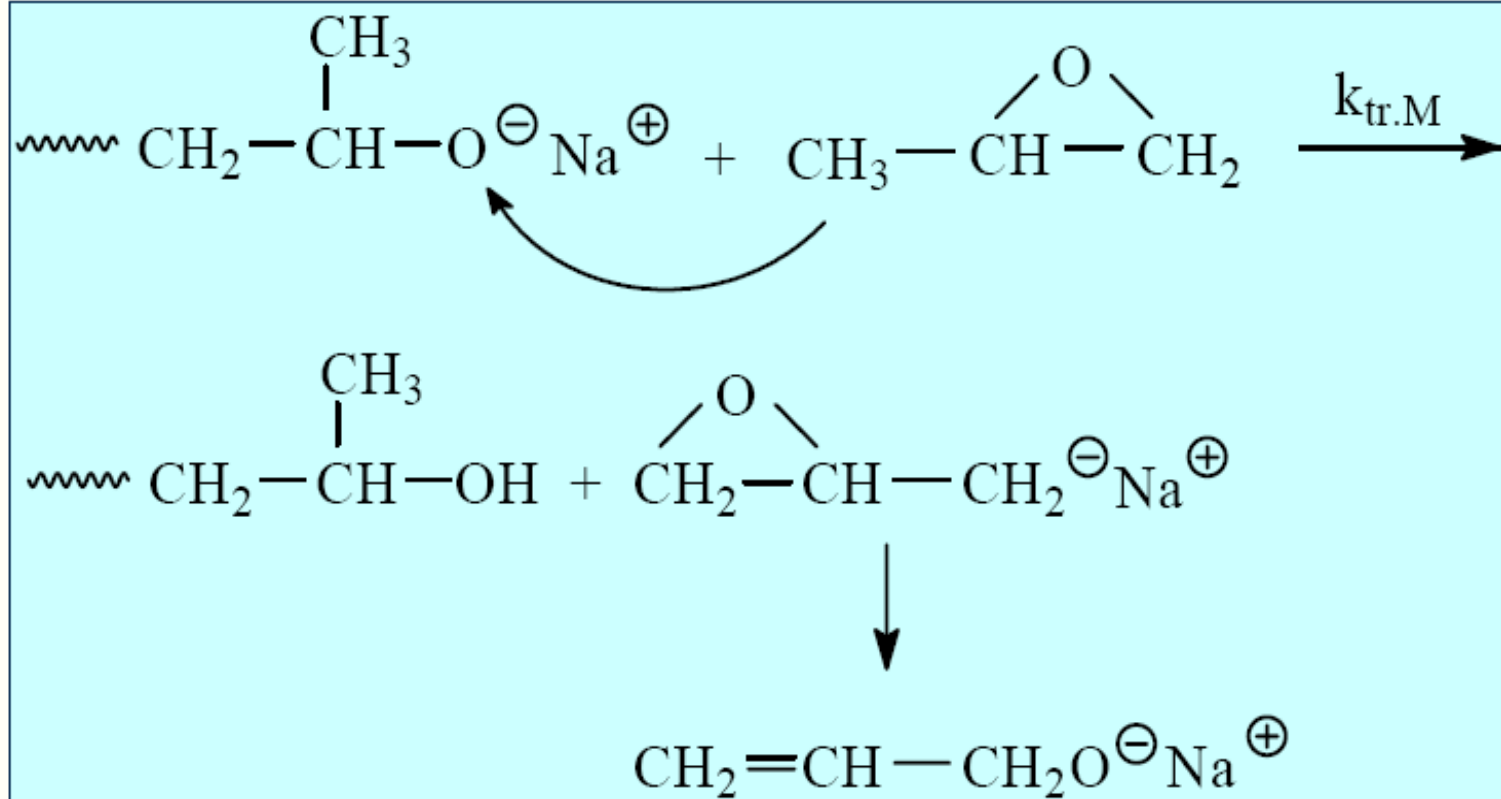
$[C]$ :  $t$ 时刻的引发剂浓度。

## 2) 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 $\beta$ -C ( $\text{CH}_2$ ) 原子空间位阻较小，易受亲核进攻。



环氧丙烷开环易发生向单体转移反应，使分子量降低。



向单体链转移时，单体消失速率为：

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

无终止，聚合物仅由链转移生成，由转移生成的  
聚合物链的速率为：

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

[N]: 聚合物链的浓度

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：

$$-\frac{d[N]}{d[M]} = \frac{C_M}{1 + C_M}$$

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

$[N]_0$ ：无向单体转移时的聚合物链浓度

有、无向单体链转移时的平均聚合度分别为：

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



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

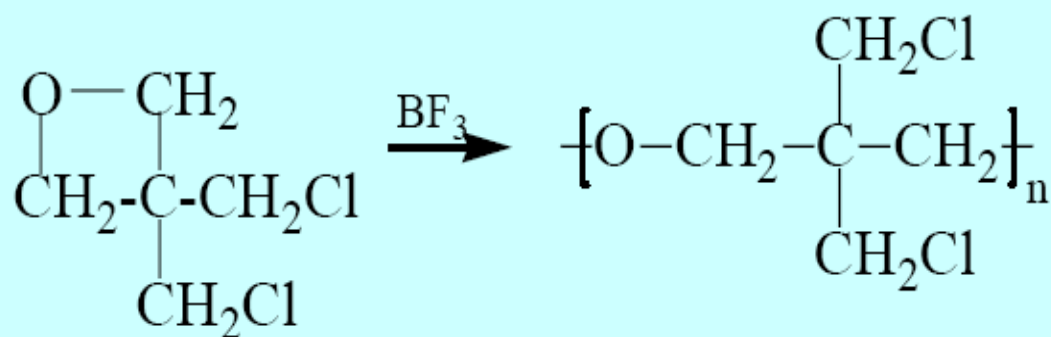
$$\frac{1}{\overline{X}_n} = \frac{1}{(\overline{X}_n)_0} + \frac{C_M}{1 + C_M}$$

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，分子量通常3000 ~ 4000（聚合度50 ~ 70）左右。

## B. 环醚的阳离子开环聚合

### 1) 丁氧环（四元环醚）

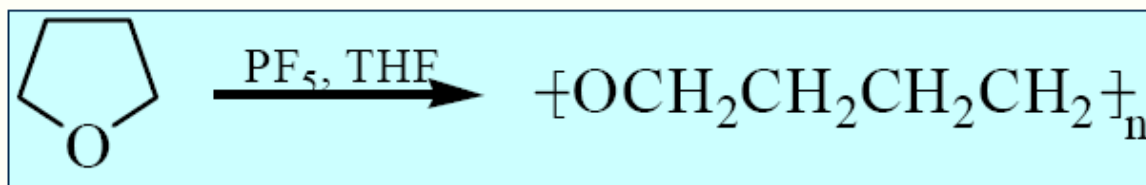
在0℃或较低温度下，丁氧环经Lewis酸引发，易开环聚合成聚氧化三亚甲基。但有应用价值的单体却是3,3'-二氯亚甲基丁氧环（丁氧环的衍生物，聚合产物俗称氯化聚醚），机械强度比氟树脂好，可用作工程塑料。



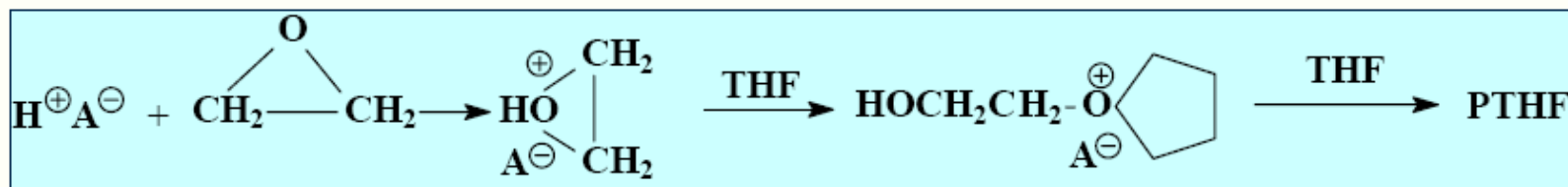


## 2) 四氢呋喃 (Tetrahydrofuran) 的阳离子开环聚合

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。PF<sub>5</sub>为催化剂，分子量30万左右。

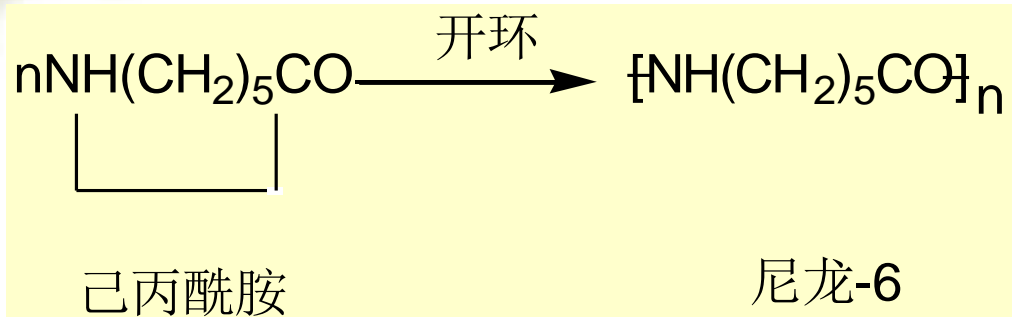


少量环氧乙烷可作四氢呋喃开环促进剂。Lewis 酸直接引发四氢呋喃开环速率较慢，但易引发高活性的环氧乙烷开环，形成氧鎓离子，加速其开环。



## C. 环酰胺(Cyclic Amide) 的阴离子开环聚合

环酰胺（又称内酰胺）可以用碱、酸、水引发开环聚合。



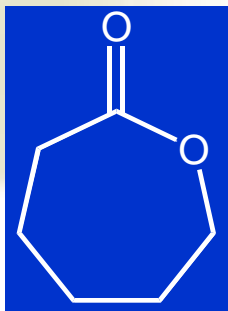
- 由水引发己内酰胺(**Aminoca Prolactam**)聚合为尼龙—6，属逐步聚合。
- 由阳离子开环聚合，由于转化率和分子量都不高，无工业价值。
- 由 **Na**、**NaOH** 等引发，属阴离子聚合，引发后可直接浇入模内聚合，有铸型尼龙之称。

## 内酰胺阴离子聚合的特点：

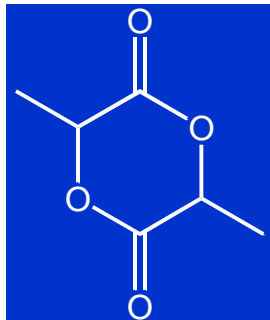
- 活性中心是酰化的二聚体，而非一般的自由基或阴阳离子。
- 不是单体加到活性链上，而是单体阴离子加到活性链上。



### 3. Living Ring-Opening Polymerization (ROP)



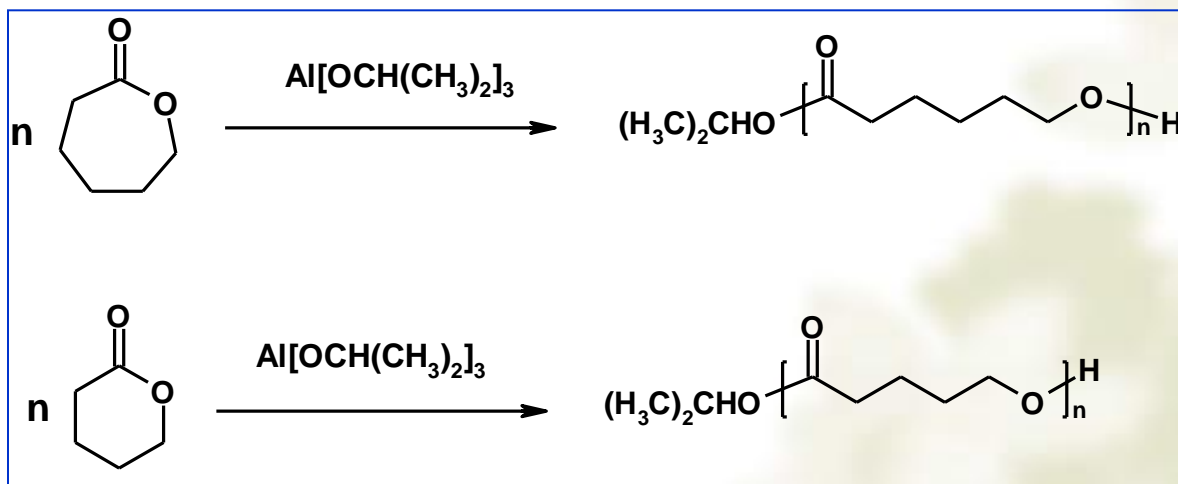
$\epsilon$ -Caprolactone

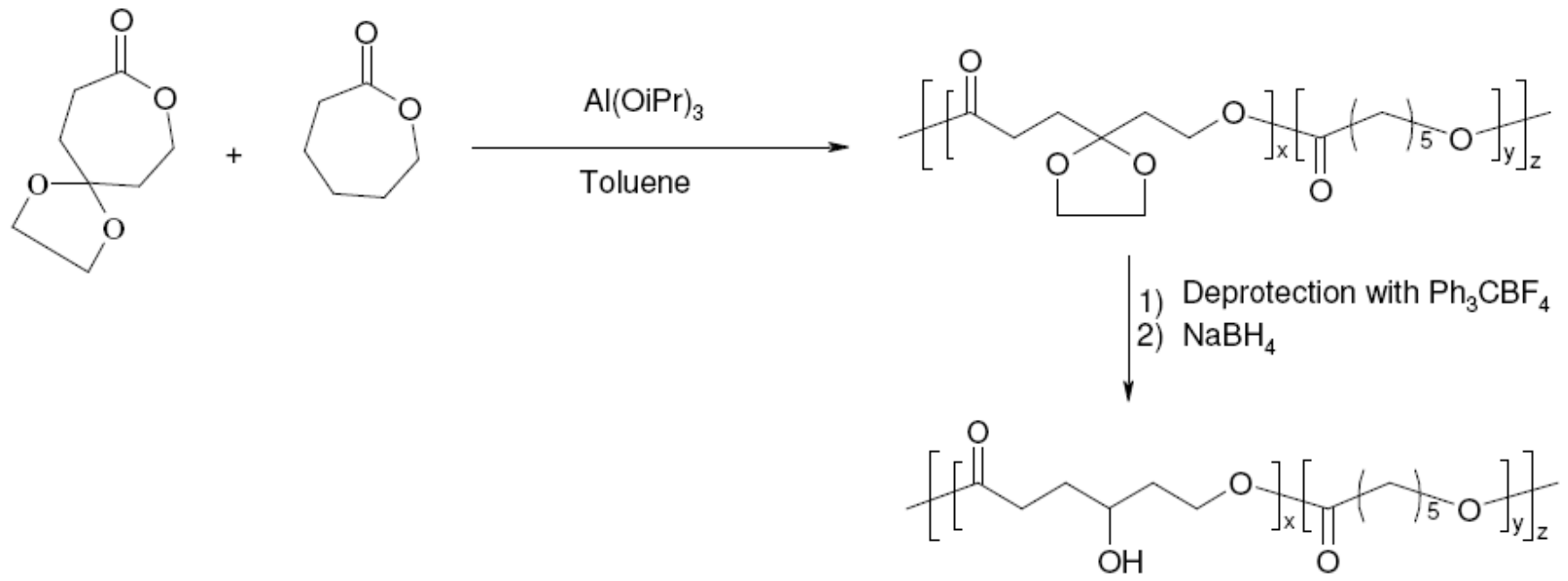
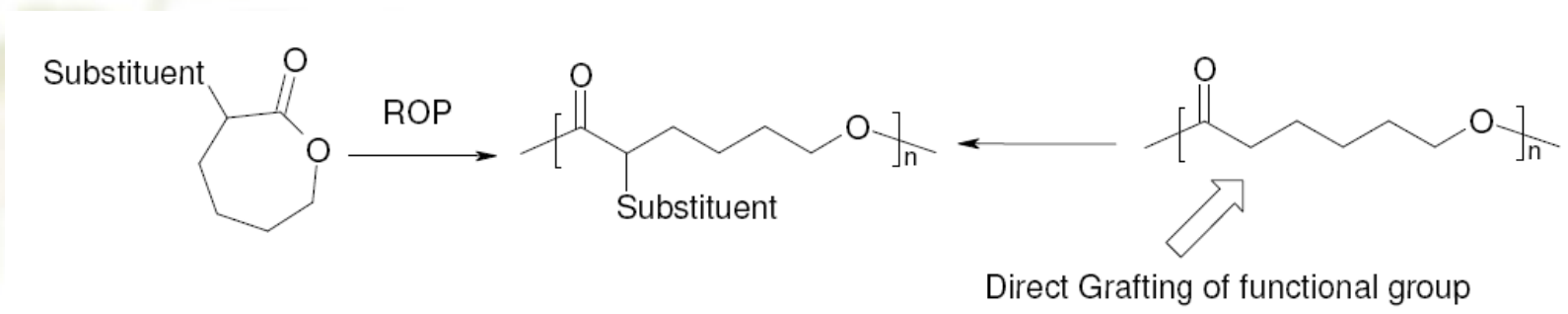


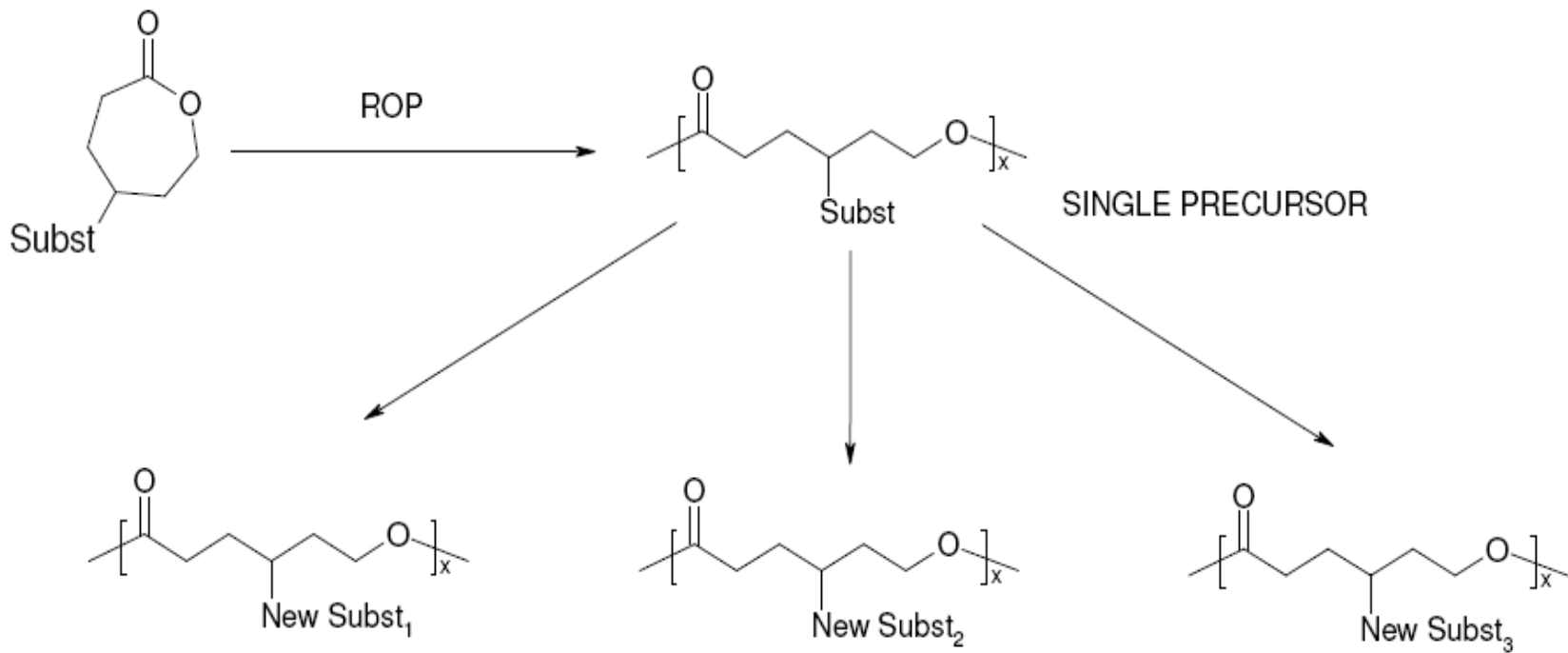
Lactide

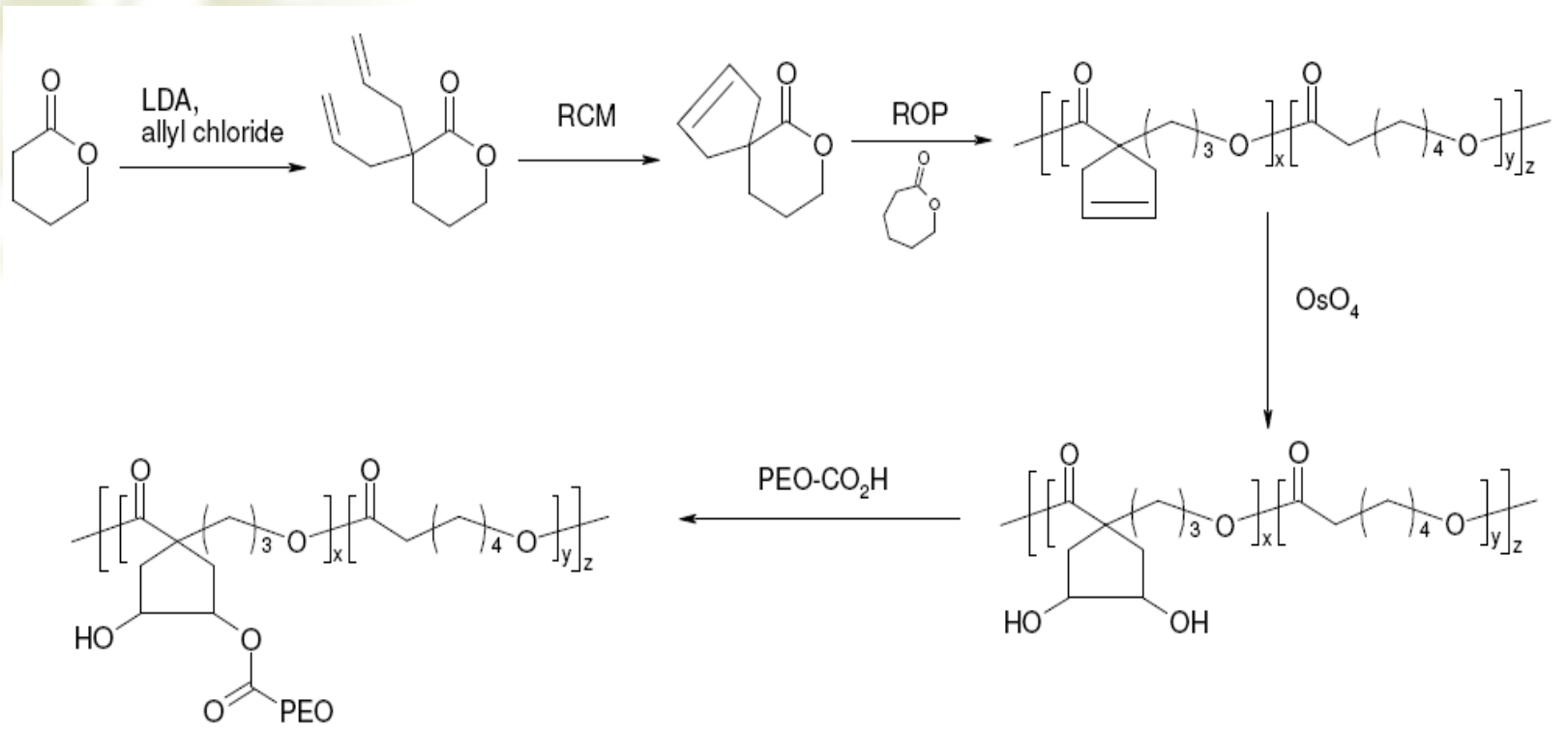


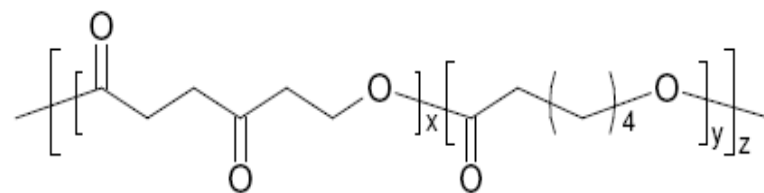
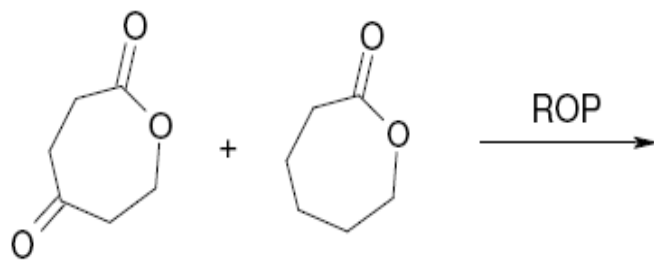
Glycolide



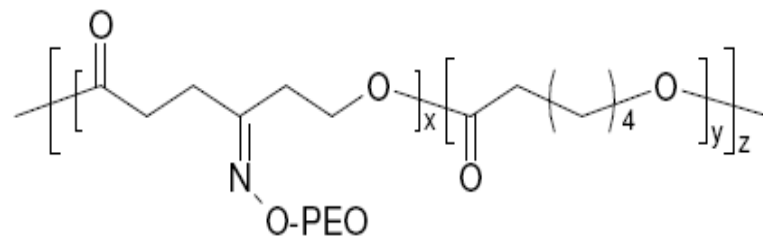




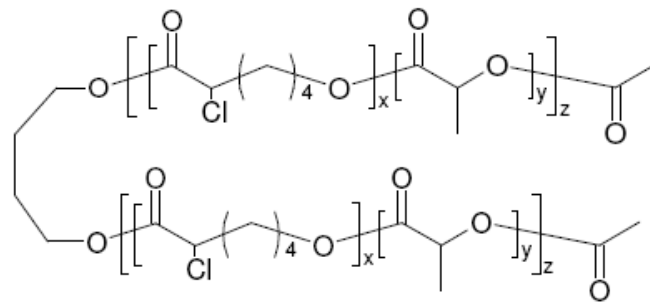
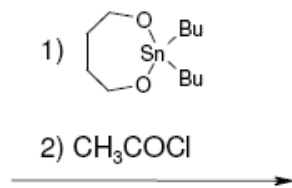
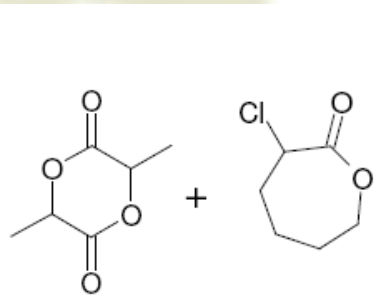




PEO-OH<sub>2</sub>

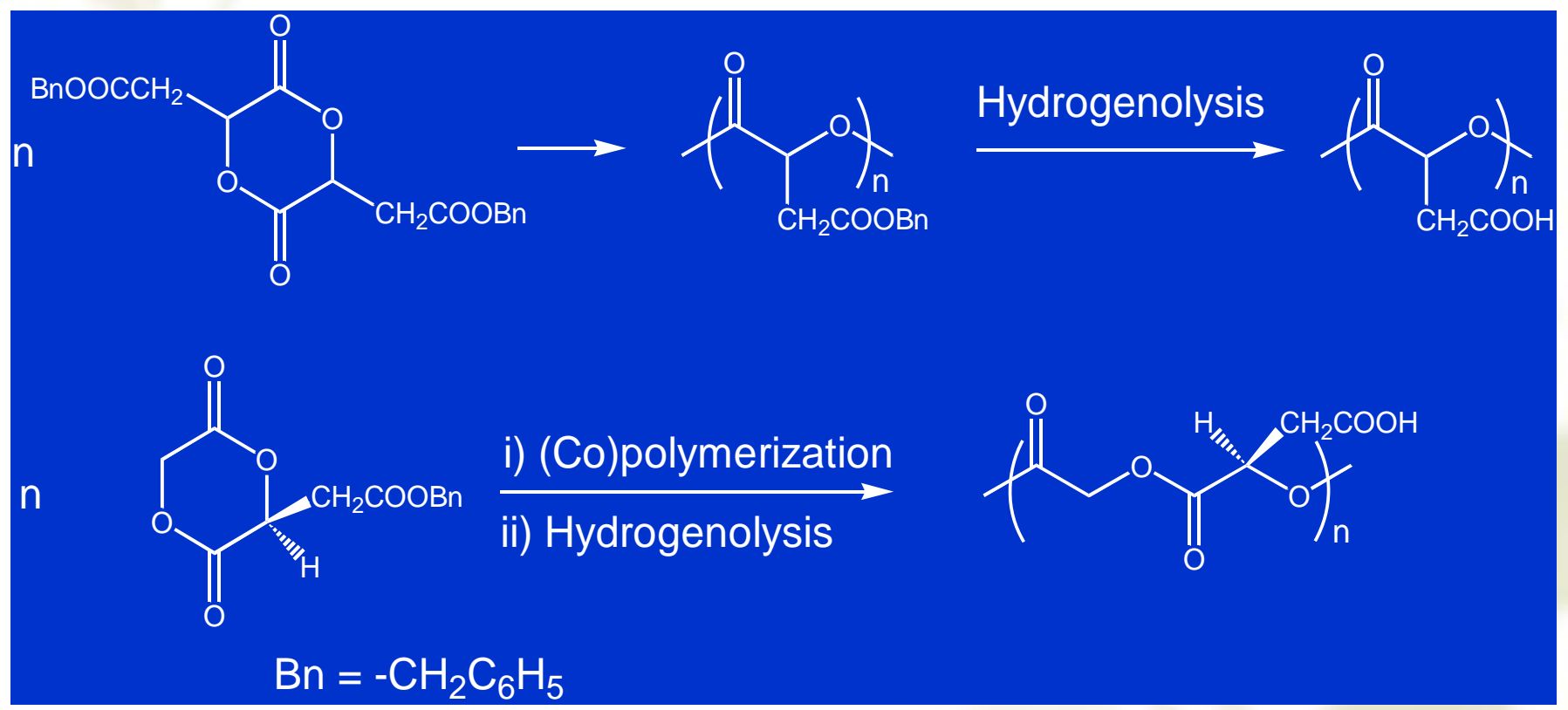






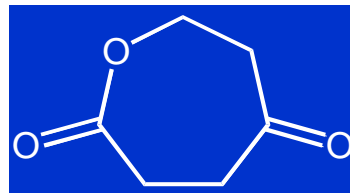
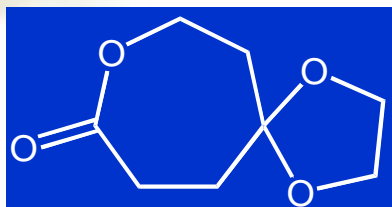
# Novel Aliphatic Polyesters Based on Functional Cyclic (Di)esters

## 1) Functional cyclic diesters

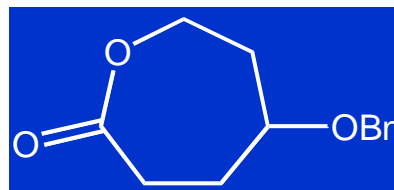
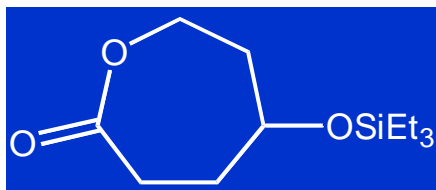


## 2) Functional $\epsilon$ -caprolactones

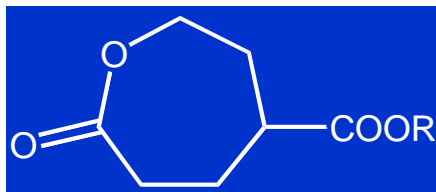
Ketone



Hydroxyl

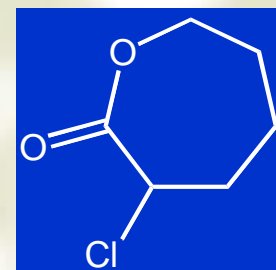
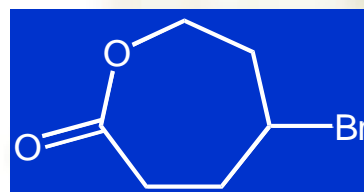
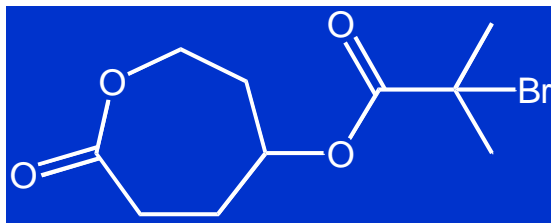


Carboxylic acid



R = -SiMe<sub>2</sub>*t*Bu, -Bn, -*t*Bu

Halogen



**Functional Aliphatic Polyesters:** To modify properties like crystallinity,  $T_g$ , hydrophilicity, chemical reactivity.

**For**

Attachment of drugs  
improvement of biocompatibility  
Control of biodegradation rate  
promotion of bioadhesion



**What is your dream for the future?  
Briefly describe it.**

下次再见

