

GHC

高分子化学丛书

开环聚合



化学工业出版社

高分子化学丛书

开环聚合

朱树新 主编

化学工业出版社

内 容 提 要

开环聚合是高分子化学中一个较重要的内容,作者为了把这方面的成就和新的进展介绍给我国有关读者,编写成本书。全书共分开环聚合概论,环醚的聚合,环缩醛的聚合,环状硫化物的聚合,环酯的聚合,环酰胺的聚合,环烯烃的聚合,环亚胺、环倍亚胺醚、螺原酸酯和环状磷酸酯等杂环单体的聚合,环状单体的共聚等九章,较系统地 and 全面地叙述了杂环单体的种类及其聚合能力,引发剂的种类及其作用机理,以及各种环状单体开环聚合的机理和特征等内容,此外还介绍了一些开环聚合工业产品及其生产方法。

本书可作为高分子专业的教学参考书,也可供从事高分子合成科研和生产的科技人员参考。

高 分 子 化 学 丛 书

开 环 聚 合

朱树新 主编

责任编辑:刘师学

封面设计:季玉芳

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $850 \times 1168 \frac{1}{32}$ 印张 $10 \frac{1}{2}$ 字数283千字印数1—2,420

1987年3月北京第1版1987年3月北京第1次印刷

统一书号15063·3864定价2.60元

出版说明

近年来，高分子科学与工艺发展很快，从事高分子合成的广大科技人员和有关高等院校师生，都迫切需要在普及的基础上进一步得到提高。为此，我们特组织有关院校、科研单位和工厂的专家、学者编写了《高分子化学丛书》，分为自由基聚合，离子型聚合，定向聚合，共聚合原理，嵌段、交替、接枝共聚合，开环聚合，本体聚合，悬浮聚合，乳液聚合，缩合聚合等册陆续出版。

本套丛书是在普及基础上侧重提高的读物。内容上力求理论联系实际，深入浅出；取材上，尽可能反映近年来国外科技成就，同时也尽量吸收国内已取得的成果。

本套丛书可作为高等学校有关专业的教学参考书，也可作为研究生的教材以及供从事高分子合成的科技人员参考。

化学工业出版社

前 言

在 高 分 子 化 学 和 高 分 子 合 成 工 业 中 ， 对 加 聚 和 缩 聚 的 研 究 已 有 很 长 的 历 史 。 开 环 聚 合 则 是 从 五 十 年 代 起 才 发 展 起 来 的 ， 在 三 十 年 时 间 内 对 开 环 聚 合 已 进 行 了 大 量 的 研 究 ， 发 现 了 很 多 种 开 环 聚 合 的 引 发 剂 或 催 化 剂 ， 阐 明 了 各 种 杂 环 单 体 的 聚 合 能 力 和 聚 合 机 理 ， 开 发 了 一 些 新 的 高 分 子 材 料 。 对 开 环 聚 合 已 经 研 究 得 比 较 深 入 和 全 面 。

杂环单体具有不同的环节数和杂原子种类，因此可以合成不同性能的高分子材料。杂环单体还可与烯类单体、二氧化碳等共聚，形成各种共聚体。除单环外，近二十年对二环单体也开展了广泛的研究。按选用的单体不同可以制得塑料、弹性体、合成纤维和功能性高分子等。有些二环单体聚合时还可发生体积膨胀，因而具有实际应用的意义。目前用开环聚合来生产的高分子产品，有聚环氧乙烷（低分子量和超高分子量）、聚环氧丙烷（低分子量）、聚环氧氯丙烷及其共聚物、聚四氢呋喃、聚甲醛、聚乙撑亚胺、聚己内酯和尼龙 6 等产品。

关于开环聚合的专著，国外从六十年代开始出版，但不太多。Furukawa（古川）和Saegusa（三枝）所著“醛和氧化烯的聚合”一书^[1]，较系统地论述了环氧化合物的配位阴离子聚合。Frisch和Regen主编的“开环聚合”^[2]和三枝编的“开环聚合”^[3]都全面地综合了开环聚合的研究结果。Saegusa和Gothal主编的美国化学会论文集（开环聚合）^[4]，反映了七十年代的主要进展。Penczek、Kubisa和Matyjaszewski所著的“阳离子开环聚合”^[5]第一卷系统地讨论了杂环单体的阳离子聚合机理，特别是反映了七十年代的研究结果，内容较新。具有开环聚合内容的其他著作还有不少。Haward主编的“聚合进展-1”^[6]也综合了七十年代开环聚合的研究结果。Lenz主编的“定向聚合物的制备和性质”一书^[7]，除烯烃外，还

包括杂环单体的定向聚合。Séfégný^[8]主编的“旋光性聚合物”^[8]，有环氧化合物和硫化烯的立体选择性聚合和不对称选择聚合的内容。Banford主编的“综合化学动力学”^[9]第十五卷，有环醚、环硫化合物和内酰胺聚合的内容。长春应用化学研究所主编的“聚甲醛”一书^[10]，较详细地介绍了三聚甲醛的聚合工艺过程。Gothal主编的“聚合物胺及其铵盐”一书^[11]，叙述了各种环亚胺的聚合机理和聚合物的应用。其他如“聚合物大全”^[12]也有很多开环聚合的专题。以上这些专著和有关著作，可供在生产、科研和教学上工作的有关读者参考。

本书开始一章为开环聚合概论，最末一章为环状单体的共聚，其他各章按单体种类顺序编写，还收集和列出了主要文献和参考书，读者对开环聚合如要有一个全面的了解，还可查阅这些资料。因关于开环聚合内容和文献较多，要把所有的内容都包括在本书之内，实属困难之事。

本书正文和表中所引用的数据均换算为法定计量单位，括号中列出旧单位的数值。图的座标未换算，仅注明其换算系数。

本书由朱树新（1、2、3、4、8、9章）、朱瑞宜（5章）、王惠琼（6章）、赵铭（7章）等编写。承蒙李世瑨教授审阅，在此深表感谢。

编者

参 考 文 献

- [1] Furukawa, J., Saegusa, T.: "Polymerization of Aldehydes and Oxides", Interscience Publishers, N. Y., 1963.
- [2] Frisch, K. C., Reegen, S. L. (Eds.): "Ring-opening Polymerization", Dekker, New York, 1969.
- [3] 三枝武夫: "开环重合" (I, II), 化学同人, 1971, 1973.
- [4] Saegusa, T., Gother, E.: J. A. S. Symp. Ser. 59, (1977).
- [5] Penczek, S., Kubisa, P., Matyjaszewski, K.: Adv. Polym. Sci., 37, (1980).
- [6] Haward, R. N. (Eds.): "Developments in Polymerisation-1", Applied Science Publishers LTD., London, 1979.

- [7] Ienz, R. W. (Ed.): "Preparation and Properties of Stereoregular Polymers", Reidel Publishing Company, Holland, 1980.
- [8] Sélégny (Ed.): "Optically Active Polymers", D. Reidel Publishing Company, Holland, 1979.
- [9] Bamford, C. H., Tipper, C. F. H. (Eds.): "Comprehensive Kinitics", 15, Elsevier, New York, 1976.
- [10] 吉林应用化学研究所编:《聚甲醛》, 燃料化学工业出版社, 1973.
- [11] Gothals, E. J. (Ed.): "Polymeric Amines and Ammonium Salts", Pergamon Press, Oxford, 1980.
- [12] Mark, H. F., Gaylord, N. G. and Bikales, N. M. (Eds.): "Encyclopedis of Polymer Science and Technology, Suppl. I", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1976.

目 录

1. 开环聚合概论	1
1.1 环状单体的种类	2
1.2 环状单体的聚合能力	8
1.2.1 概述	8
1.2.2 环烷烃	10
1.2.2.1 环的张力	12
1.2.2.2 侧基的位阻效应	13
1.2.3 环醚、环亚胺和环硫化合物	13
1.2.4 环缩醛	15
1.2.5 环酰胺和环酯	16
1.2.6 二环状和螺环化合物	18
1.3 开环聚合的类型	20
1.3.1 阳离子聚合及引发剂	21
1.3.1.1 阳离子聚合的引发剂	22
1.3.1.2 链引发和链增长	24
1.3.1.3 链终止和链转移	25
1.3.2 阴离子聚合	27
1.3.3 配位聚合	30
1.3.3.1 三节环杂环的聚合	31
1.3.3.2 环烯烃的聚合	34
1.4 开环异构化聚合	35
1.5 开环聚合的特征	37
1.5.1 开环聚合的聚合速率	37
1.5.2 平衡聚合	41
1.5.3 齐聚物的形成	42
参考文献	43
2. 环醚的聚合	46

2.1	概述	46
2.2	环氧化合物的聚合	47
2.2.1	阳离子聚合	48
2.2.1.1	用 SnCl_4 的聚合	48
2.2.1.2	用 $\text{BF}_3\text{—H}_2\text{O}$ 的聚合	49
2.2.2	阴离子聚合	51
2.2.2.1	阴离子聚合特征	51
2.2.2.2	交换反应	52
2.2.2.3	链转移	53
2.2.2.4	离子和离子对反应活性	55
2.2.3	配位聚合	57
2.2.3.1	用碱土金属化合物的聚合	57
2.2.3.2	用烷醇铝的聚合	58
2.2.3.3	用铁醇盐的聚合	58
2.2.3.4	用 $\text{AlR}_3\text{—H}_2\text{O}$ 和 $\text{AlR}_3\text{—H}_2\text{O—螯合剂}$ 体系的聚合	58
2.2.3.5	用 $\text{ZnR}_2\text{—H}_2\text{O}$ 或 ROH 体系的聚合	61
2.2.3.6	用双金属氧联醇盐的聚合	63
2.2.3.7	用其他催化剂的聚合	65
2.2.4	环氧化物聚合的立体化学	66
2.2.5	立体选择性聚合和不对称选择聚合	71
2.2.6	聚环氧氯丙烷橡胶的合成工艺	72
2.3	四节环醚的聚合	73
2.3.1	氧环丁烷的聚合	73
2.3.2	3,3-双(氯甲基)氧环丁烷的聚合	76
2.4	五节环四氢呋喃的聚合	77
2.4.1	链引发	78
2.4.1.1	质子酸	78
2.4.1.2	路易斯酸和促进剂	78
2.4.1.3	锌离子	80
2.4.1.4	氧碳鎓离子	80
2.4.1.5	正碳离子	81
2.4.1.6	共价引发剂	82
2.4.2	链增长	82

2.4.2.1	自由离子和离子对反应活性	83
2.4.2.2	共价活性种及其链增长活性	83
2.4.3	链终止、链转移和活性聚合	85
2.4.3.1	链终止和链转移	85
2.4.3.2	活性聚合	86
2.4.4	增长种浓度的测定	87
2.4.5	四氢呋喃聚合的动力学	88
2.5	七节环醚的聚合	92
2.6	二环状醚的聚合	92
	参考文献	97
3.	环缩醛的聚合	99
3.1	概述	99
3.2	三聚甲醛的聚合	99
3.2.1	引发剂	99
3.2.2	三聚甲醛的聚合机理	100
3.2.3	甲醛和四聚甲醛的生成	103
3.2.4	氢转移反应	104
3.2.5	聚合机理与结晶结构的关系	105
3.3	三聚甲醛的共聚	107
3.3.1	共聚的作用	107
3.3.2	三聚甲醛与环缩醛的共聚	108
3.4	1,3-二氧五环的聚合	113
3.4.1	用超酸和正碳离子的引发	113
3.4.2	链增长机理	114
3.5	大环状缩醛的聚合	116
3.5.1	1,3,5-三氧环庚烷	117
3.5.2	1,3,6,9-四氧环十一烷	119
3.6	二环状缩醛的聚合	121
3.6.1	6,8-二氧二环[3.2.1]辛烷	121
3.6.2	2,6-二氧二环[2.2.2]辛烷	124
3.6.3	2,6-和2,7-二氧二环[2.2.1]庚烷	125
3.6.4	7,9-二氧二环[4.3.0]壬烷	125
	参考文献	126

4. 环状硫化物的聚合	128
4.1 概述	128
4.2 三节环硫化物的聚合	129
4.2.1 阳离子聚合	129
4.2.2 阴离子聚合	133
4.2.3 配位聚合	137
4.2.4 硫化烯聚合的立体化学	141
4.2.4.1 立体选择性聚合	142
4.2.4.2 不对称选择聚合	143
4.2.4.3 不对称聚合物的合成	145
4.2.4.4 硫化烯和氧化烯的定向聚合机理	145
4.3 四节环硫化物的聚合	147
4.3.1 阳离子聚合	147
4.3.2 阴离子聚合	148
参考文献	149
5. 环酯的聚合	151
5.1 概述	151
5.2 环酯的聚合机理	152
5.3 β -丙内酯及其衍生物的聚合	155
5.3.1 阳离子聚合	155
5.3.2 阴离子聚合	156
5.3.3 用烷基铝和烷基锌的聚合	161
5.4 ϵ -己内酯的聚合	164
5.4.1 阳离子聚合	164
5.4.2 阴离子聚合	169
5.4.2.1 用特丁氧基钾的聚合	169
5.4.2.2 用特丁氧基锂的聚合	174
5.4.3 配位聚合	174
5.4.3.1 用烷基金属化合物的聚合	174
5.4.3.2 用双金属氧联醇盐的聚合	175
5.4.4 用醇或胺的环酯聚合	179
5.5 乙交酯及其甲基取代同系物的聚合	180
5.6 二环内酯的聚合	182

6.6.1	2-氧杂二环[2.2.2]辛烷-3-酮(16)和6-氧杂二环[3.2.1]辛烷-7-酮(16)的聚合	182
6.6.2	2-氧杂二环[2.1.1]己烷-3-酮的聚合	183
6.6.3	6,8-二氧杂二环[3.2.1]辛烷-7-酮(18)的聚合	183
6.6.4	3,8-二氧杂二环[3.2.1]辛烷-2-酮(22)的聚合	187
	参考文献	188
6.	环酰胺的聚合	189
6.1	概述	189
6.1.1	环大小的影响	189
6.1.2	取代基及环上杂原子的影响	191
6.2	环酰胺的水解聚合	193
6.2.1	水解聚合平衡	194
6.2.2	水解聚合机理及动力学	197
6.2.3	单体的再生和齐聚物的形成	202
6.2.3.1	单体的再生和线形齐聚物	203
6.2.3.2	环状齐聚物的形成	204
6.2.4	水解聚合的副反应	206
6.2.5	己内酰胺水解聚合工艺过程简述	208
6.3	环酰胺的阴离子聚合	210
6.3.1	引发剂和活化剂	210
6.3.1.1	引发剂	210
6.3.1.2	活化剂	211
6.3.2	聚合机理	213
6.3.2.1	单独用强碱物质作引发剂	213
6.3.2.2	加有活化剂(即酰化剂)的引发体系	217
6.3.3	阴离子聚合中的副反应	220
6.4	环酰胺的阳离子聚合	222
6.4.1	聚合机理	223
6.4.1.1	链引发	223
6.4.1.2	链增长	224
6.4.2	阳离子聚合中的副反应	225
6.6	二环内酰胺的聚合	229
	参考文献	231

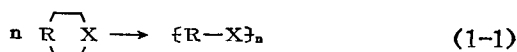
7. 环烯的聚合	233
7.1 概述	233
7.2 环烯单体种类及聚合能力	235
7.2.1 几种主要环烯烃	235
7.2.2 某些环烯的聚合及生成物	236
7.2.3 环烯的聚合能力	238
7.3 环烯开环聚合反应机理	239
7.3.1 环烯的易位开环聚合反应	239
7.3.1.1 烯烃易位反应的主要特征	240
7.3.1.2 烯烃易位反应机理	241
7.3.1.3 环烯易位开环聚合的特征及机理	242
7.3.1.4 开环聚合体系中的环—链平衡	244
7.3.2 金属—碳烯活性中心引发机理	246
7.3.2.1 引发活性中心的形成	248
7.3.2.2 链的增长过程	248
7.3.2.3 链终止的几种可能方式	250
7.4 环烯聚合催化剂	252
7.4.1 不同易位催化剂的使用范围	252
7.4.2 部分过渡金属组成的三种类型易位催化剂	253
7.4.3 Ziegler-Natta型的W和Mo二组份催化剂	254
7.4.3.1 基本组成及一般特性	254
7.4.3.2 二组份催化体系的缺陷及第三组份添加剂的使用	255
7.4.3.3 三组份催化体系主要特征及优点	255
7.5 几种环烯单体的聚合	257
7.5.1 环戊烯的聚合	257
7.5.1.1 环戊烯的聚合反应	257
7.5.1.2 环戊烯聚合热力学	259
7.5.1.3 聚戊烯立构规整性与催化剂组份及反应温度关系	260
7.5.1.4 聚合物分子量的调节	261
7.5.1.5 反式聚戊烯的性质	262
7.5.2 环丁烯的聚合	264
7.5.3 降冰片烯及其衍生物的聚合	266
7.5.3.1 聚合催化剂	266

7.5.3.2	不同催化体系的降冰片烯聚合历程	267
7.5.3.3	降冰片烯及其衍生物的聚合物结构	268
7.5.3.4	降冰片烯及其衍生物的共聚物	269
7.5.3.5	聚降冰片烯及其硫化物特性	269
	参考文献	270
8.	其他环状单体的聚合	271
8.1	概述	271
8.2	环亚胺的聚合	272
8.2.1	三节环亚胺的聚合	272
8.2.1.1	乙撑亚胺	272
8.2.1.2	N-取代吡丙啶	275
8.2.1.3	活性吡丙啶	276
8.2.2	四节环亚胺的聚合	277
8.3	环状偕亚氨醚的聚合	279
8.3.1	咪唑啉类的聚合	280
8.3.2	咪唑类的聚合	282
8.3.3	共聚	283
8.4	某些螺环单体的膨胀聚合	283
8.4.1	螺原酸酯的聚合	284
8.4.2	螺原碳酸酯的聚合	285
8.5	环状磷酸酯的聚合	287
8.5.1	环状亚磷酸酯的聚合	288
8.5.2	环状磷酸酯的聚合	290
8.5.2.1	阴离子聚合	290
8.5.2.2	阳离子聚合	292
	参考文献	294
9.	环状单体的共聚	296
9.1	概述	296
9.2	共聚的机理和动力学	296
9.3	无规共聚	301
9.3.1	阳离子共聚	301
9.3.2	阴离子和配位共聚	305
9.4	交替共聚	307

9.4.1	二氧化碳与杂环单体的共聚	307
9.4.2	杂环单体间的共聚	309
9.4.3	自引发交替共聚	310
9.5	嵌段共聚和接枝共聚	313
9.5.1	嵌段共聚	313
9.5.2	接枝共聚	318
	参考文献	320

1. 开环聚合概论

现在，工业上生产的大多数高分子化合物，是通过乙烯基单体的加成聚合和含有两个以上官能团单体的缩聚制得的。但用开环聚合来合成高分子化合物的为数也不少，有的已成为工业产品，所以开环聚合也是很重要的一个方面。开环聚合，就是指环状单体在离子引发剂（经常称催化剂）作用下转变为高分子的一类聚合反应，如式（1-1）所示。



式中X为环状单体环中的杂原子或官能团（例如氧、氮、硫、磷等原子或—CH=CH—和—C—C—基团）。到目前为止，绝大多数环状单体的开环聚合，是按离子型聚合进行的，所得的高分子的重复单元具有与环状单体开裂时相同的结构，且可得到与缩聚反应那样在主链中含有醚键、酯键和酰胺键的高分子。但缩聚和开环聚合具有下列差别。

（1）缩聚中有小分子放出，而开环聚合一般仅键的改变，而无小分子放出。

（2）开环聚合与缩聚相比较，其聚合条件较温和，所以用缩聚反应难以合成的聚合物，用开环聚合则较易合成。

（3）开环聚合可自动地保持着等物质的量^①，容易制得高分子量的聚合物。缩聚反应则只有在两种单体的官能团浓度相等^②时才能制得高分子量的聚合物。

本章首先说明单体的种类及其聚合能力，随后对开环聚合的类

① 过去称为“等当量”，根据GB3102.8-82的规定，现改用等物质的量。

② 过去称为“等当量浓度”，同理也应改用浓度相等。

型及其特征加以梗概的论述。

1.1 环状单体的种类

已知环烷烃的聚合能力较低，但环烷烃环中的碳原子被（杂）原子如氧、氮、硫等取代后，则这些杂环化合物的聚合能力变大，它们在适当的催化剂作用下可形成高分子化合物。杂环单体的环中杂原子X可以有一个或二个或多个（杂原子），X也可以是杂原子和羰基相结合的基团。从表 1-1 中可看出环中含有一个杂原子的环状单体有环醚，环硫化合物和环亚胺等，含有二个杂原子的有环缩醛，含有一个或二个杂原子和羰基的有环酯、环酰胺、环状脲等。

表 1-1 主要环状化合物中官能团X的种类

$-\text{CH}=\text{CH}-$		
(环烯烃)		
$-\text{O}-$	$-\text{S}-$	$-\text{NH}-$
(环醚)	(环硫化合物)	(环亚胺)
$-\text{OCH}_2\text{O}-$	$-\text{OCH}_2\text{S}-$	$-\text{SCH}_2\text{S}-$
(环缩醛)	(环-硫缩醛)	(环硫缩醚)
$-\text{OC}-$ O	$-\text{NHIC}-$ O	
(内酯)	(内酰胺)	
$-\text{OCO}-$ O	$-\text{NHCNH}-$ O	$-\text{NHCO}-$ O
(环状碳酸酯)	(环状脲)	(环状氨基甲酸酯)

1. 环醚单体 环中含有醚键的环状化合物称环醚，三节环的环醚又称环氧化物或氧化烯，如环氧乙烷或氧化乙烯（1）。在开环聚合中，环醚是研究得较详细的一类单体，尤其是对三节环和五节环环醚研究得最多。按环的大小，环醚具有下列几种。