

环 醚 聚 合 化 学 与 进 展

张 鸿 志

(北京大学化学系, 北京)

提要 本文综述了三元、四元及五元环醚单体的开环聚合机理(包括正、负离子及配位聚合)以及聚醚与共聚醚的制备与应用。

关键词 开环聚合、环醚、聚醚、共聚醚、遥爪低聚物、活性链

前 言

开环聚合已成为高分子化学的一个重要分枝^[1,2]。由于环单体具有环张力及亲核性导致开环聚合的许多独特之处。环醚的聚合是开环聚合中有代表性、研究较多的一大类反应。

随着石油工业的发展,为大量生产环氧乙烷(EO)、环氧丙烷(PO)提供了可能性,其聚合及共聚合产物广泛用作表面活性剂、淬火剂以及聚氨酯弹性材料、泡沫塑料等的重要原料。环氧氯丙烷(ECH)聚合体被用作耐油橡胶;聚3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷(聚BCMO)-氯化聚醚,为耐腐蚀性工程塑料;而中等分子量的四氢呋喃(THF)聚合体或共聚体则被用作制嵌段聚氨酯或嵌段聚酯的软链段原料。

从环醚结构来看其开环聚合的可能性,可依热力学 $\Delta G_p^\circ = \Delta H_p^\circ - T\Delta S_p^\circ$ 进行讨论。八元环以下的环单体,环张力大,熵变一项与热焓相比数值较小,聚合趋势取决于 ΔH_p° ,即单体的环张力。三、四元环醚环张力主要是由环内键角扭曲造成的,数值较大,致使 ΔH_p° 负值大,聚合趋势大。由五元环醚起,特别是七~十二元环醚,环张力主要是由邻近碳上直立键的氢原子间 T_F 力造成的^[1]。六元环醚因可成椅式,张力较小^[3],故四氢吡

喃不能均聚。大于十二元环则基本上不再呈现环张力,此时 ΔG_p° 取决于 ΔS_p° ,而大环的 ΔS_p° 多为正值,使 ΔG_p° 呈负值,而可进行开环聚合。

环醚单体含氧原子,有亲核性,易进行正离子聚合^[4],通常不进行自由基聚合。三元环醚由于环张力大,聚合趋势高,也可进行负离子或配位聚合;四元环醚除氧杂环丁烷可为无定型 $Zn(OCH_3)_2$ 催化进行配位聚合^[5]外,也只进行正离子聚合。而五元环醚则常用其聚合来验证一反应是否是正离子聚合机理。

三元环醚的聚合

三元环醚即环氧化物如EO、PO及ECH等,其环张力较大,聚合趋势强,可进行正、负离子及配位聚合,兹分述如下。

1. 环氧化物的正离子聚合

许多正离子引发体系都可使环氧化物聚合,但副反应较多,易成低聚环聚体。

(1) 大环醚的形成

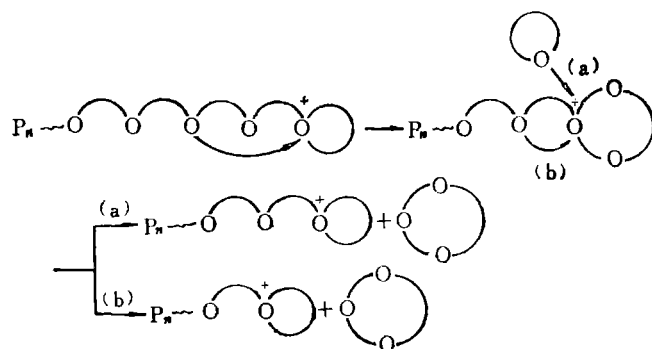
在环氧化物聚合过程中形成环聚体本是令人头痛的事,但由于对王冠醚的研究及应用,使人们对这一副反应引起极大的兴趣,用以进行大环王冠醚的合成。

成环聚体反应机理如(1)式^[6]。聚合

链发生回头咬 (back-biting) 而成大环氧
鎓盐, 再按 (a) 及 (b) 两条途径生成环

聚体。

通常形成大小不同环聚体混合物。控制



成环大小均一性是一个重要研究课题, 一般认为与引发体系、单体种类、反应温度、溶剂及浓度有关。利用模板效应是很有前途的方法, 如表1。随外加碱金属离子半径加大, 而利于环六聚体的形成; 加过渡金属则有利于五聚体的形成。这是由于形成冠醚恰有利于抓住外加离子, 使形成的环在反应中不再降解也不扩大。

表1 EO在BF₃引发下成环聚体的分布^[7]

外加盐	四聚体, %	五聚体, %	六聚体, %
NaBF ₄	25	50	25
CsBF ₄	0	0	100
Ni(BF ₄) ₂	20	80	0
Cu(BF ₄) ₂	5	90	5

(2) 取代环氧化物正离子聚合的立体化学

取代的环氧化物如 PO 开环有 α 或 β 两种开裂(图1)。由于有不对称C*, 还有转型问题。当生长链的氧鎓盐受到单体的亲核攻

击时, 由于R空阻效应, 进攻 β -碳原子有利, 引起 β -开裂, 为SN₂反应。但氧鎓离子与 α -C间电子云极化, 偏于氧鎓离子。当单体靠近 α -C时, O⁺-C间键断, 发生类似SN₁反应, 但进攻分子是由反面攻击的, 发生转型, 又似SN₂, 而称为SN₂'反应^[8]。

取代基空阻小、极化大有利于 α -开裂。PO在中等极性介质中正离子开环 $\beta:\alpha$ 约为2:1^[9], 而ECH则空阻及极化都有利于 β -开裂, 证明为100% β -开裂^[10]。

(3) THF-PO共聚醚的制备

THF-PO共聚醚由正离子聚合而得, 是制备嵌段聚醚聚氨酯的重要原料。将PO引入到聚丁二醇链中既可破坏后者的易结晶性(作为聚氨酯的软链段, 结晶会导致产物性能下降); 且在室温为液态, 易于操作; PO成本也低于THF。工业上用BF₃或SbCl₅及二元醇为引发体系制备PO单元含量在30~50%的共聚醚。二元醇称为起始剂^[11], 即作为开始端引入聚合链的, 见(2)节。但后来经¹³C-NMR证明实际上是作为链转移剂而引入链中的^[9](如2式)。起始剂的叫法未再更正。

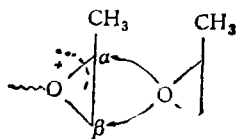
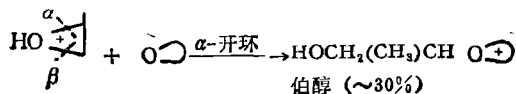
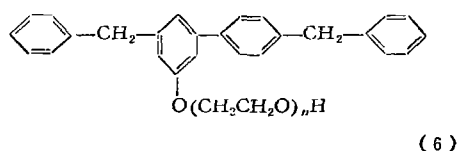


图1 PO开环示意图





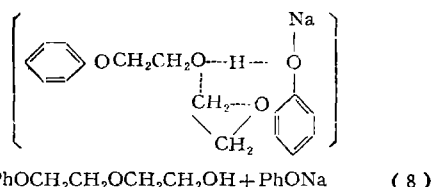
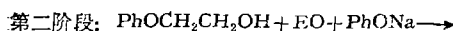
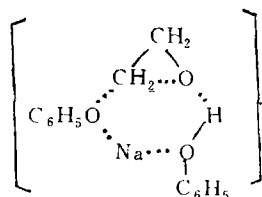
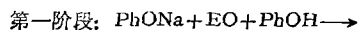
起始剂的特点在于所得产物的端羟基数与起始剂的活泼氢数相等；其用量增大，反应中心加多，聚合速度加快，产物分子量降低。

由于EO负离子聚合可呈“活性”聚合，生成链数等于起始剂的分子数，可对产物分子量按(7)式进行预测。生长链末端的 $\sim\text{ONa}$ 可向未反应的起始剂ROH链转移(称为交换反应)，故生成总链数为 $(\text{ROH} + \text{RONa})$ 摩尔数。

$$\bar{M}_n = \text{EO量} / (\text{ROH} + \text{RONa}) \text{摩尔数} \quad (7)$$

应当指出，乙烯类单体进行负离子聚合时，要求体系绝对无氧及水存在，否则失活。但在环氧化物聚合时，由于 RO^- 离子较 C^- 稳定，可在一般氮气下进行反应，而微量水的存在反而使聚合加快，因EO遇水成乙二醇，起了起始剂的作用。这是环醚负离子聚合的独特之处。

在用 $\text{PhONa}-\text{PhOH}$ 引发EO聚合作进一步机理研究时，发现不似(5)式所述的简单双分子反应，而是分两个阶段通过三元络合物中间过程进行生长反应^[1] (8式)：



反应中 PhONa 一直起催化作用，且起始剂 PhOH 参加链引发反应。第一阶段活性中心为 PhONa ，活性高于第二阶段的 $\text{PhO}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ，故第二段反应变慢。若以PO代替EO，由成三元络合物时的空阻效应不难理解，为什么PO进行负离子聚合时95%为 β -开裂；以及为什么按(4)式进行PO聚合时产物端基以仲醇为主。

3. 环氧化物的配位聚合

环氧化物经配位聚合形成产物的分子量高达数十万至数百万。这样的聚EO为水溶性，低浓时就有较高粘度、低毒性等特点，用作上浆剂、抗静电剂、絮凝剂、增稠剂、消泡剂以及化妆品、医用等等。聚PO硫化为耐热、耐老化及弹性高的通用型橡胶。聚ECH为氯醇橡胶，其耐油及阻燃性好，与EO共聚改进了耐寒性。

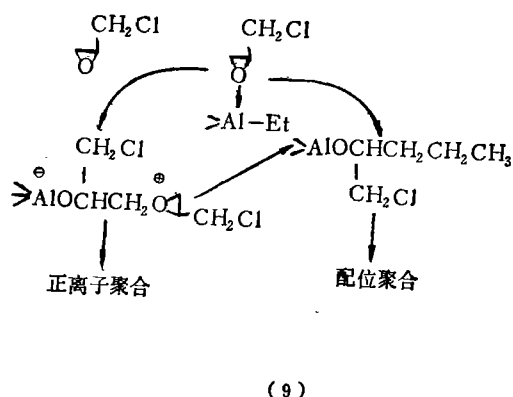
常用 $\text{AlR}_3-\text{H}_2\text{O}$ 或 $\text{ZnR}_2-\text{H}_2\text{O}$ (或醇)为配位聚合催化体系，这些体系通常被视为正离子聚合引发体系，此为环氧化物开环聚合独特之处。由于PO含有不对称碳原子，利于产物结构分析，文献上对配位聚合机理研究多以PO为对象。

催化体系种类繁多，大致可分为烷基铝类、烷基锌类及不含烷基金属类三种，新近又开发出卟啉类含铝或锌体系，兹分述如下。

(1) 以烷基铝为基础的催化体系

单独用 AlR_3 催化活性低，通常用 $\text{AlR}_3-\text{H}_2\text{O}$ ，摩尔比为1:0.5~1。聚合分两个阶段，第一阶段活化能较低^[17]，在室温即可聚合成二聚体及低聚物。稍提高温度即可进入第二阶段，生成分子量在数万以上产物。用ECH与THF共聚，在第一阶段可成

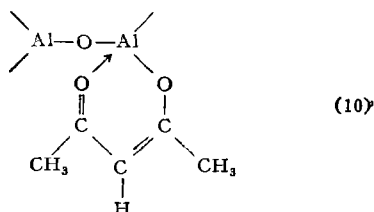
共聚物,而在第二阶段THF不参加反应^[18],说明前者为正离子聚合,后者为配位聚合。机理如(9)式。



(1) ECH在烷基铝催化体系作用下的聚合^[19]

由路易斯酸性研究证明^[1], $>AlEt$ 或 $>AlEt/H_2O$ 都呈酸性,因而可进行正离子聚合。当提高温度则发生Et基转移而形成 $>AlOR$,即Al与烷氧基直接相联,失去路易斯酸性,而只能进行配位聚合。

为减少正离子聚合而突出配位催化作用,可在催化体系中加乙酰基丙酮等给电子螯合剂,使之成铝氧烷结构如(10)式,表现出非常高的配位催化活性,称为Vandenberg催化剂^[20]。



配位聚合反应机理如图2, AlR_3-H_2O 形成的Al—O—Al为活性中心,与环单体络合成六元环结构,再主要按 β -开裂^[19]进行生长,形成的链在相邻的两个铝原子间往返键合而长大。

催化体系中 H_2O/Al 比大于0.8时,在脂肪烃溶剂中开始由均相变为异相^[17]。均相生成无定型产物,是由 α 及 β 混杂开裂的结果;而异相则主要进行 β -开裂,得到含一定结晶度的产物。

还应指出,与Al—O—Al配位的单体氧原子显正电性,这与Ziegler-Natta催化剂使烯烃碳原子呈负电性不同。若单体氧原子电子云密度高,配位能力强,反应活性也高,显示了正离子聚合的特征,可称为配位正离子聚合^[21]。但由于开环是以 β -开裂为主, α -C构型基本不变,又表现了负离子聚合特征,亦可统称为配位负离子聚合。

(2) 以烷基铝为基础的催化体系

单独用 ZnR_2 催化活性低,常用共催化剂水、醇等。用 $ZnEt_2-H_2O$ 体系时, H_2O/Zn

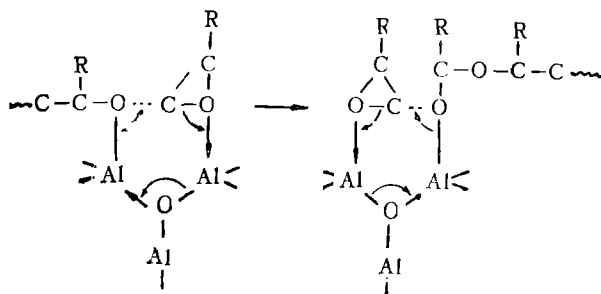


图2 烷基铝系配位催化聚合反应机理^[20]

比以0.7~1.0为好。大于2时无催化作用；为0.4时聚合也分为正离子及配位聚合两个阶段，比值为1时无第一阶段，可能与在己烷中不溶有关。用二氧六环溶成真溶液则只进行正离子聚合^[22]，故 $\text{ZnEt}_2\text{-H}_2\text{O}$ 催化的配位聚合是与异相反应有关。

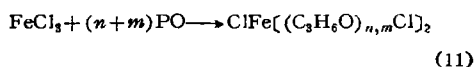
用 $\text{ZnEt}_2\text{-H}_2\text{O}$ 催化使PO聚合时得到转化率与分子量呈线性增长的关系，表明聚合具有“活性”性质，但 $\overline{M}_w/\overline{M}_n \approx 3$ ，分布宽^[6]，这可能是由于催化剂高度集聚在一起，使不同的催化中心具有不同的催化活性，导致生成链长短不一。

$\text{ZnEt}_2\text{-H}_2\text{O}$ 或 $\text{ZnEt}_2\text{-ROH}$ 都使PO聚合时 β -开裂率约95%^[23,24]，因之认为其聚合机理与烷基铝系（图2）相似，而以 Zn-O-Zn 为活性中心。

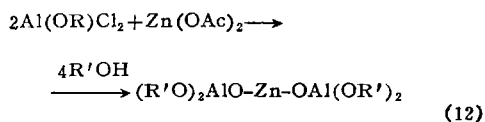
近年发现 $\text{ZnEt}_2/\text{CH}_3\text{OH}$ 可催化进行不对称选择性聚合，即由外消旋PO单体聚合成有旋光性产物。认为这是以Zn为对称中心，形成两个对映正方体为催化点而使PO进行选择性聚合^[25]。

（3）不含烷基金属的催化体系

PO在历史上最早是用 $\text{FeCl}_3\text{-PO}$ 催化体系聚合成高分子量产物，并进行生产。形成 ClFe(OR)_2 （11式）使路易斯酸酸性下降，适于配位聚合。以 Fe-O-Fe 为活性中心^[26]。微量水有助于产物结晶组份的形成。



双金属氧联醇化物（12式）为均相催化剂，可使内酯类单体聚合成分子量窄分布产物；但催化环氧化物聚合时有低聚物生成。不能催化THF聚合，说明不是正离子聚合；在使EO及PO聚合时速度相近，因而也不是负离子聚合，而是配位聚合。催化活性不受空气中氧的影响。水分影响也不似用烷基金属时显著。这类催化剂在非极性溶剂中缔合成束（1~8个分子）^[4]，束外包一层—OR基，使体系可溶。催化活性中心为 Al-O-Zn-O-Al 。



（4）金属卟啉催化剂

铝或锌化物的卟啉络合物可使环氧化物及内酯类单体进行“活性”聚合，得到可控链长的产物^[28]。以一氯二烷基铝体系催化活性最高（见图3）。使PO进行聚合后加入EO，得到分子量窄分布的嵌段共聚物^[29]，嵌段效率近100%。这是由于卟啉的坚硬平面环使活性中心相互分开，而具有等同的催化活性。其确切聚合机理尚在研究之中。

（5）EO及ECH的配位聚合

EO，在工业上多采用钙或锶的碳酸盐

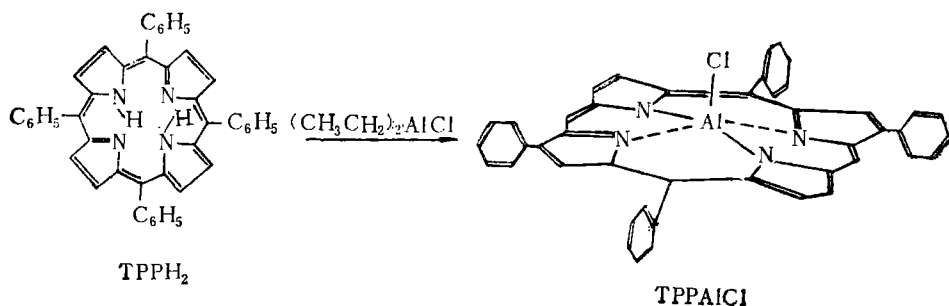


图3 $\text{TPPH}_2/\text{Et}_2\text{AlCl}$ 结构图

催化在70~110℃聚合,生成高分子量聚合体^[1]。微量水可使碳酸盐表面层形成氢氧基,加强催化活性。其他碱土金属氧化物、烷氧化物、FeCl₃-PO以及ZnR₂/R'OH等也有催化活性。

ECH也可用前述多种类型催化体系使之配位聚合,但更有效的则是烷基铝-磷酸-给电子试剂组成的催化体系。含氮或磷给电子化合物最有效,其中以叔胺、苯并噻唑、亚磺酰胺等最佳^[30]。

四元环醚的聚合

3,3-双(氯甲基)氧杂环丁烷(BCMO)只进行正离子聚合,聚合热较大,约20 kcal/mol。聚合体为耐热、耐腐蚀性工程塑料,可注塑成型称为氯化聚醚。

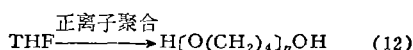
以BF₃/H₂O为引发体系时,聚合在室温以下进行^[45],通过氧鎓离子进行生长,终止是由于活性中心由系统中析出失活所致。

以烷基铝为引发剂时常在80~220℃下聚合。加微量水可降低聚合温度至室温,若再加三元环醚促进剂,在-78℃亦可聚合。以三异丁基铝/水使BCMO在氯苯中70℃聚合,测得 $k_p/k_t=10^4$,数值较大,因之由纯度不太高的单体也可制得聚合度为10³的产物。

五元环醚的聚合

五元环醚只进行正离子聚合,其活性中心氧鎓离子活性远低于正碳离子,故聚合平稳,且易形成无终止、无链转移反应的“活性”链,利于进行反应机理的研究。文献上多通过对THF聚合的研究了解环醚正离子

开环聚合的共同特点。



由THF聚合制得的聚丁二醇(PTMG)是制备嵌段聚氨酯或嵌段聚酯的软段原料。在各种脂肪聚醚中以PTMG制得的嵌段产物的物理机械性能最佳^[31]。近年用PTMG制成抗凝血性聚氨酯弹性材料,颇引人们重视^[32]。

1. THF开环聚合的热力学特征

THF环张力较小, ΔH_p 约-4.3~-5.5 kcal/mol^[31],而 ΔG_p° 约-2~-0.8 kcal/mol^[33],数值较小,聚合趋势不大为平衡反应。达平衡时可由热力学导出:

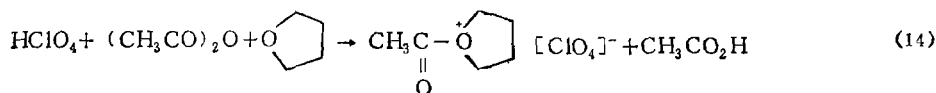
$$T = \frac{\Delta H_p^\circ}{\Delta S_p^\circ + R \ln[M]_e} \quad (13)$$

$[M]_e$ 为单体平衡浓度; ΔH_p° 及 ΔS_p° 分别为标准条件下聚合热焓及熵变。温度范围不大时可以 ΔH_p 代 ΔH_p°

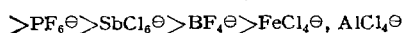
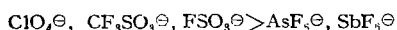
由(13)式可求不同温度下的平衡转化率,在0℃时本体聚合转化率可达89%,而在30℃时只为72%,85℃为聚合的临界温度。另外一定温度下 $[M]_e$ 固定,若反应体系稀释必导致平衡转化率下降,如在30℃加1/3体积的二氯甲烷则平衡转化率由本体聚合的72%降为27%。故欲得高收率,多作本体聚合。

2. 聚丁二醇(PTMG)的制备

工业生产的PTMG要求链两端为羟基,分子量应在600~3000之间,可控。目前主要采用醋酐-高氯酸引发体系^[34],如(14)式,是由乙酰正离子引发反应,在生长过程中为醋酐或醋酸终止,生成乙酰端基产物,经皂化而得PTMG。聚合在10~20℃进行,易操作,收率较高。缺点在于流程多一步皂



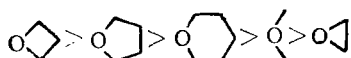
氧鎓正离子活性低于正碳离子, 因而环醚类



(18)

较乙烯类单体易成“活性”链; c. 单体亲核性应强, 环醚亲核次序如(19)式^[37]。

现已证明五及七元环醚聚合可成正离子“活性”链。



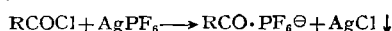
(19)

“活性”链鉴别方法较多, 常用的有:

a. 测产物 $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ 值如在1, 2 以下则为“活性”聚合; b. 由产物分子量随转化率的增高而线性增长可以验证聚合反应无链终止及转移性质^[41]。

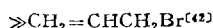
(2) 单端正离子“活性”链及其应用

三氟甲基磺酸酯等超强酸酯、活泼卤化物-银盐等引发体系可使 THF 聚合成单端“活性”链, 如



(21)

其中卤化物活泼次序为



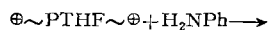
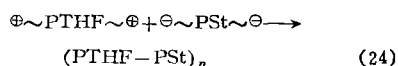
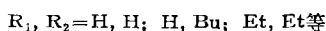
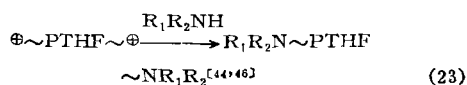
(22)

用 BF_3 制 PTMG (17式) 是单端“活性”链应用的一实例, 温度不得高于 5°C , 否则 BF_3 反离子不稳定, 会发生封端使链“死”掉。

(3) 双端正离子“活性”链及其应用
较为成功的引发体系有 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ 或 $(\text{FSO}_2)_2\text{O}$ 及二酰氯-银盐。后者以癸二酰氯或己二酰氯与高氯酸银所成体系稳定性最高, 可在 $-10 \sim 50^\circ\text{C}$ 使 THF 聚合成双端活性链, 引发快, 引发效率为 1^[42]。

应用: a. 制备遥爪低聚物, 用不同终止剂得不同端基遥爪低聚物 (23式); b. 制备嵌段共聚物, 可用离子偶联法 (24式)^[31] 也可用聚合机理转换法, 即正离子聚合转变为负离子嵌段共聚合 (25式), 嵌段

效率近100%, 产物为热塑性弹性体^[44]。



参 考 文 献

- [1] 三枝武夫, 开环重合 (I), 化学同人, 京都, 1971.
- [2] 朱树新, 开环聚合, 化工出版社, 北京, 1987.
- [3] Pell, A. S. and Pilcher, G., *Trans. Faraday Soc.*, 1965, 61, 71.
- [4] Billingham, N. C., in “Developments in Polymerization-1”, Haward, R. N. ed., Appl. Sci. Pub., London, 1979, 147-192.
- [5] Hirano, T., Nakayama, S. and Tsuruta, T., *Makromol. Chem.*, 1975, 176, 1897.
- [6] Worsfold, D. J. and Eastham, A. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 1957, 79, 900.
- [7] Dale, J. and Paasvatn, K., *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 1976, 294.
- [8] Parker, R. E. and Isaacs, N. S., *Chem. Rev.*, 1959, 59, 743.
- [9] Mockel, V. D., Bethea, T. W. and Futamura, S., *Polymer*, 1979, 20, 65.
- [10] 三枝、松本, 化学工业(日本), 1967, 18, 339.
- [11] Dickinson, I. A., *J. Polym. Sci.*, 1962, 58, 857.
- [12] 张鸿志、高国贞、王英、冯新德, 高分子通讯 1981, 430.
- [13] 张鸿志、董利明、孟宪胜、冯新德, 高分子通讯, 1985, 397; 高分子论文报告会预印集 (1985, 北京), 108.
- [14] Kazanskii, K. S., Solovyanov, A. A. and Entelis, S. G., *Europ. Polym. J.*, 1971, 37, 1421.
- [15] Gee, G. and Higginson, W. C. E., *J. Chem. Soc.*, 1961, 4298.
- [16] 南京塑料厂, “环氧化物合成聚醚”, 石化出版社, 北京, 1974.
- [17] Colclough, R. O. and Wilkinson, K., *J. Polym. Sci., C*, 1963, (4) 311.
- [18] Saegusa, T., Ueshima, T., Imai, H. and Furukawa, J., *Makromol. Chem.*, 1964, 79, 221.

- [19] Saegusa, T., Miyaji, S. and Matsumoto, S., *Macromol.*, 1968, 1, 478.
- [20] Vandenberg, E. J., *J. Polym. Sci.*, 1969, A-1, 7, 525; 1960, 47, 486.
- [21] Lenz, R. W., *Org. Chem. of Syn. High Polymers*, Intersci., New York, 1967.
- [22] Booth, C., Higginson, W. C. E. and Powell, E., *Polymer*, 1964, 5, 479.
- [23] Price, C. C. and Spector, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, 87, 2069.
- [24] Inoue, S., Tsukuma, I., Kawaguchi, M. and Tsuruta, T., *Makromol. Chem.* 1967, 103, 151.
- [25] Ishimori, M., Hagiwara, T., Tsuruta, T., Kai, Y., Yasuoka, N. and Kasai, N., *Bull. Chem. Soc. Jap.*, 1976, 49, 1165.
- [26] U. S. 2861962.
- [27] Osgan, M. and Teyssie, P., *Polym. Letters*, 1967, 5, 789.
- [28] Aida, T., Mizuta, R., Yoshida, Y. and Inoue, S., *Makromol. Chem.*, 1981, 182, 1073.
- [29] Aida, T. and Inoue, S., *Makromol. Chem. Rap. Comm.*, 1980, 1, 677.
- [30] 谢洪泉、余光泉, 合成橡胶工业, 1978(5), 21.
- [31] Dreyfuss, P., *Poly(tetrahydrofuran)*, Gordon Breach, New York, 1982.
- [32] Bruck, S. D., *Chemtech*, 1977, 7, 240.
- [33] 小林四郎, 高分子 (日本), 1980, 29, 124.
- [34] 庄野利之、迁野孝、八滨义和, 工业化学杂志 (日本), 1958, 61, 1348.
- [35] 张鸿志、董修智、冯新德, 高分子通讯, 1978, 119.
- [36] 张鸿志、冯新德, 高分子通讯, 1981, 325.
- [37] Penczek, S., Kubisa, P. and Matyjaszewski, K., *Adv. Polym. Sci.*, Springer-Verlag, Berlin, 1980, Vol. 3, 1.
- [38] Pruckmayr, G. and Wu, T. K., *Macromol.*, 1978, 11, 662.
- [39] 张鸿志、冯建荣、冯新德, 中国专利, 85108553, 1978.
- [40] 张鸿志、冯建荣、张书杰、张阿方、冯新德, 高分子论文报告会预印集(1987, 武汉), 290.
- [41] 张鸿志、冯建荣、张书杰、冯新德, 高分子学报, 1978, 463.
- [42] 张鸿志、董嘉扬、王彦乐、曾宪森、冯新德, 高分子通讯, 1985, 258.
- [43] 张鸿志、张玉林、冯新德, 高分子通讯, 1982, 74.
- [44] Tseng, S. S., Zhang, H. Z. and Feng, X. D., *Polym. Bull.* (Berlin) 1982, 2, 219.
- [45] Russell, K. E. and Wilson, G. J., in "Polymer Process", Schild-Knecht, C. E. and Rkeist, I. ed., 唐士培等译, 化工出版社, 北京, 1984, 336~337.
- [46] 张鸿志、付经国、杨惠昌、冯新德, 高分子学报, 1988(1), 63; *Makromol. Chem.*, 1988, 189, 293.

Chemistry and Development of Polymerization of Cyclic Ethers

Zhang Hongzhi

(Department of Chemistry, Peking University, Beijing)

Summary Mechanisms of ring-opening polymerization and copolymerization of cyclic ethers and applications of the products were reviewed with 46 references.

Key words Ring-opening polymerization, Cyclic ether, Polyether, Copolyether, Telechelic oligomer, Living chain