



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102604050 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210033257. 8

(22) 申请日 2012. 02. 15

(71) 申请人 中国地质大学(武汉)

地址 430074 湖北省武汉市洪山区鲁磨路
388 号

(72) 发明人 马睿 王国珍 陈涛 高洁 暴峰
严春杰

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

代理人 唐万荣

(51) Int. Cl.

C08G 63/08 (2006. 01)

C08G 63/83 (2006. 01)

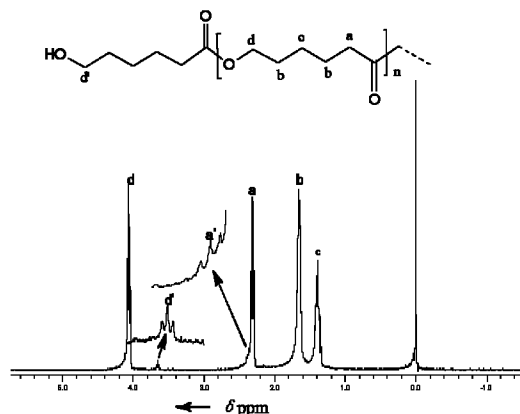
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

(54) 发明名称

以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法。以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法,其特征在于:它包括如下步骤:1) 将单体 ϵ -己内酯与催化剂凹凸棒石预混合;2) 开环聚合反应:将上述混合物在无水无氧条件下进行微波辐照,采用功率 50-1000W 辐照时间 20-120min,得到聚合物;或者将上述混合物在无水无氧条件下,采用温度 25-280℃ 恒温反应 12-96h,得到聚合物;3) 分离提纯得到聚 ϵ -己内酯。该方法使用廉价易得的凹凸棒石作催化剂,生产成本低,反应产率高,无有毒金属化合物残留。



1. 以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法,其特征在于:它包括如下步骤:

1) 预混合:按单体 ϵ -己内酯与催化剂凹凸棒石的重量比为 (25-1000):1,将两者混合,得到混合物;

2) 开环聚合反应:将上述混合物在无水无氧条件下进行微波辐照,采用功率 50-1000W 辐照 20-120min,得到聚合物;或者将上述混合物在无水无氧条件下,采用温度 25-280℃ 恒温反应 12-96h,得到聚合物;

3) 分离提纯:按聚合物:丙酮:水的重量比为 1:(50-200):(1000-5000),向聚合物中加入丙酮使其溶解,再加入水使聚合物重新沉淀析出,然后滤除水相,将得到的沉淀真空干燥,即得到聚 ϵ -己内酯。

2. 根据权利要求1所述的以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法,其特征在于,所述的无水无氧条件是真空度为 1-500Pa 的真空条件和 100-101325Pa 的惰性气体氛围。

3. 根据权利要求1所述的以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法,其特征在于,所述的恒温反应的温度为 140-180℃。

4. 根据权利要求1所述的以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法,其特征在于,所述的恒温反应的温度为 140℃,所述的恒温反应的时间为 48h。

5. 根据权利要求1所述的以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法,其特征在于,所述的凹凸棒石为提纯的凹凸棒石,纯度大于 85wt%,它是利用质量分数为 0.6%的聚丙烯酸钠水溶液作为分散剂,将凹凸棒石制成质量分数为 5%的矿浆,以 1000 转/秒的转速机械搅拌 90min,然后静置 4min,取上层溶液烘干,将烘干所得产物在振动磨中研磨 3min,即得提纯的凹凸棒石。

以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法

技术领域

[0001] 本发明属于高分子化学技术领域,具体涉及以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法。

背景技术

[0002] 进入 21 世纪以来,纳米矿物材料由于其优良特性被广泛应用于生产生活领域。凹凸棒石是一种层链状过渡结构的含水富镁硅酸盐粘土矿,理想分子式为 $\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,基本结构单元为棒状或纤维状单晶体,棒晶的直径为 $0.01 \mu\text{m}$ 数量级,长度可达 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ 。常呈束状集合体产出,并向 c 轴方向延伸。 Mg^{2+} 等阳离子充填在由氧及 OH^- 构成的配位八面体位中,在 $[\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ 带间存在平行于 C 轴的孔道,孔道横截面半径达 $(3.7-6.4) \times 10^{-10}\text{m}$,孔道内由沸石水充填。凹凸棒石的结构和表面性质特殊,而且资源丰富,加工技术相对简单。

[0003] 凹凸棒石的微细孔隙结构、非等价阳离子类质同象置换及加热引起的晶体内部和表面产生路易斯酸化中心和碱化中心、经热处理后所具有的较强力学性能和热稳定性等特性,使凹凸棒石不仅能满足异相催化反应所需的微孔和表面特征,而且会影响反应的活化能和反应级数,有利于有机化学反应中正碳离子化、酸碱协同催化等作用的实现,且具有分子筛的择形催化裂解等特点。凹凸棒石还具有滑感、质轻、吸水性强、遇水不膨胀、可塑性等特性,由于它本身的特殊结构,凹凸棒石已在建材、食品、农药、印染、环保等领域得到广泛应用。

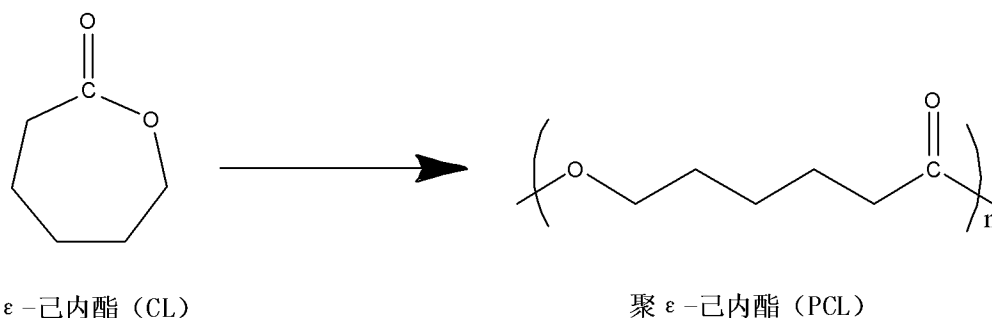
[0004] 在材料学科一个重要领域—高分子材料方向,自第一个高分子材料尼龙 66 成功合成时起,到现在短短的 60 多年的时间,高分子材料已经渗透到国民经济的各个部门和人们生活的各个方面。高分子材料给人们生活带来便利,改善生活质量的同时,其大量使用产生的塑料废弃物也与日俱增,给人类赖以生存的自然环境造成了不可忽视的负面影响,致使全球“白色污染”问题日益突出。就我国而言,近年来包装用塑料年用量就有 400 万吨,其中难以回收利用的一次性塑料包装品按 30% 计,则每年产生的塑料包装废弃物就有 120 万吨;塑料地膜 40 多万吨,由于较薄 ($10 \mu\text{m}$ 以下),用后破碎在农田中并夹杂大量的沙土,难以回收再利用;一次性塑料杂品和医疗用品约达 40 万吨;我们每年产生的一次性塑料废弃物就已达 200 万吨左右,数量十分庞大。这些废弃物在自然环境或垃圾场中难以降解、腐烂,而且其量大、分散、污染严重、回收困难。因此,高分子材料的绿色化成为一个相当热门的课题。在当前绿色高分子材料的研究开发热潮中,需求最迫切的也是发展最快的当属环境可降解高分子材料。高分子材料的降解是指因化学和物理因素引起的构成聚合物的大分子链断裂的过程。化学合成高分子型生物降解塑料大多是在分子结构中引入能被微生物分解的含酯基结构的脂肪族聚酯,目前具有代表性的工业化产品有聚 ϵ -己内酯 (PCL)、聚琥珀酸丁二酯 (PBS)、聚乳酸 (PLA) 和聚羟基乙酸及其共聚物等多种产品。国家对此十分重视,因此聚己内酯作为环境降解塑料先后被列入国家“八五”、“九五”重点科技攻关项目及“863”计划。

[0005] 聚 ϵ -己内酯 (PCL) 是由己内酯单体在催化剂、引发剂的参与下,通过 ϵ -己内酯

单体开环缩合而成的一种高分子材料。它具有环境友好性和生物相容性的特点,即在微生物作用下可以降解为二氧化碳和水,不会对环境产生污染,并且在生物体内可以降解并参与代谢,不会产生毒副作用。总之,作为新兴可发展的生物降解材料代表,聚己内酯有着良好的发展前景,相信随着技术研究的成熟,对聚 ϵ -己内酯的需求会越来越多。随着我国加入 WTO,国家产业政策将会进一步向环保产业倾斜,环保产业将得到迅速的发展,生物可降解高分子材料符合可持续发展战略要求,其市场前景将十分广阔。

[0006] 聚 ϵ -己内酯 (PCL) 它主要是由 ϵ -己内酯 (ϵ -CL) 开环聚合而成。 ϵ -CL 开环聚合所用催化剂对制备 PCL 具有非常重要意义。聚 ϵ -己内酯具体合成路线如下。

[0007]



[0008] ϵ -CL 聚合催化体系

[0009] ϵ -CL 在离子型催化剂作用下,可制备高相对分子质量的 PCL。根据离子型催化剂催化 ϵ -CL 聚合时的过渡态,可将其分为:正离子型、负离子型和配位型催化剂。

[0010] 1.1 正离子型催化剂

[0011] 该催化剂主要为 Lewis 酸化化合物,催化聚合的特点是:产物相对分子量低,聚合速率慢,反应温度高,催化剂用量大,只能进行本体聚合。常用的 Lewis 酸有以下几种: FSO_3R (R 为烷基,下同), $\text{CH}_3\text{COClO}_4$, $(\text{CH}_3)_3\text{BrSbF}_6$ 等。

[0012] 在正离子型催化剂作用下, ϵ -CL 通过烷氧键或酰氧键断裂进行开环聚合,分析认为,烷氧断裂更有可能。这是由于不论选用何种正离子型催化剂,正离子只进攻单体的羰基氧,发生烷氧开环聚合。

[0013] 1.2 负离子型催化剂

[0014] 负离子型催化剂催化聚合的特点是:反应速率快,活性高,可进行溶液聚合或本体聚合,副反应极为明显,易引起酯交换反应,不利于制备高相对分子质量聚合物,相对分子质量分布较宽,催化剂难以制备和保存。典型负离子型催化剂为碱金属或碱土金属的烷基化合物或烷氧基化合物,例如: $s\text{-BuLi}$, $s\text{-BuOK}$, R_2Mg , BuOLi 等。碱金属和碱土金属 (M) 的电负性很小, R-M 或 R-OM 为典型的离子键,在溶液中以离子对或自由离子形式存在, R^- 或 RO^- 的电荷密度大,亲核性强,进攻单体的羰基碳原子,然后通过酰氧键断裂进行开环聚合。 RO^- 反应性强,对聚合物链上的羰基有很强的进攻能力,从而引发酯交换反应,这种活性负离子可引发回咬反应,生成环状齐聚物,经很长时间反应后达到热力学平衡。

[0015] 1.3 配位型催化剂

[0016] 配位型催化剂主要是电负性较大的金属烷基、烷氧基化合物以及羧酸盐和无机盐。这些金属包括: Sn , Ti , Zn , Al , Zr , Mn , Sb , 稀土元素。目前催化效果较好的催化剂主要有锡盐,有机铝及稀土化合物。

[0017] 1.3.1 锡盐

[0018] 锡盐配位型催化剂主要有： $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ， BuSnCl_3 ， Bu_2SnCl_2 ， Bu_3SnCl ， Bu_2SnO ， Bu_3SnOMe ， $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{OMe})_2$ ， $\text{Bu}_2\text{Sn}(\text{Oct})_2$ ， SnCl_4 ， SnBr_4 ， SnI_4 等。其中， $\text{Sn}(\text{Oct})_2$ 活性高、用量少，已得到美国食品药物协会的认可，可制得相对分子质量高的聚合物，但多为本体聚合，且反应温度较高，转化率和产物相对分子质量难以同时得到提高，相对分子质量分布宽。

[0019] 1.3.2 有机铝化合物

[0020] 有机铝化合物配位型催化剂主要有：烷基铝、烷氧基铝、吡啶铝及其衍生物。其中，异丙基铝是最为有效的催化剂之一，具有活性聚合特征，可制备高相对分子质量聚合物，转化率高，反应条件温和，对它的机理和动力学研究表明，多以三聚体和四聚体形式存在。但有机铝化合物的分子设计比较困难，制备工艺复杂，且较多的铝残留对人体有一定的生理毒性。

[0021] 1.3.3 稀土化合物

[0022] 稀土化合物配位型催化剂在用于开环聚合制备 PCL 时反应条件温和，活性高，可在室温下进行溶液聚合。与其他催化剂相比，前者聚合速度快；聚合物相对分子质量高；催化剂用量少；在聚合物总残留量少；试样相对分子质量可控，相对分子质量分布窄。稀土化合物毒性小，聚合物可用于生物医用材料。以稀土卤化物、烷氧基化合物、芳氧基化合物和环芳烃化合物为催化剂，对 ϵ -CL 具有良好的催化效果。所制备的聚合物相对分子质量高，相对分子量分布较窄。由于稀土资源有限，稀土催化剂价格昂贵，且制备工艺复杂，不适于产业化。其他催化剂包括 Ti, Zn, Sb, Ge, Mn, Zr 等金属化合物，也可用作 ϵ -己内酯开环聚合制备脂肪族聚酯。

[0023] 聚 ϵ -己内酯作为生物可降解材料，在农林业、医用、食品工业、包装等方面的应用会越来越广泛。聚 ϵ -己内酯的广泛应用将会推动聚己内酯的商品化生产，而目前国内聚 ϵ -己内酯商品化生产的主要障碍是生产工艺复杂，流程长，产品成本高。所以要是聚 ϵ -己内酯的生产实现工业化，关键是要降低生产成本，简化生产工艺。迄今为止，市面上所开发的聚 ϵ -己内酯催化剂多为金属有机化合物，价格昂贵，并且聚合活性一般不是很高，因此影响了聚 ϵ -己内酯的生产成本和规模化应用。此外，以合成的金属有机化合物催化制备的聚己内酯材料，有较多的金属残留，不可避免的带来二次环境污染。

发明内容

[0024] 本发明所要解决的技术问题是针对上述现有技术的不足，提供一种以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法，该方法生产成本低，反应产率高，没有有毒金属化合物残留。

[0025] 为解决本发明所提出的技术问题，本发明采用的技术方案为：以凹凸棒石为催化剂制备聚 ϵ -己内酯的方法，其特征在于：它包括如下步骤：

[0026] 1) 预混合：按单体 ϵ -己内酯与催化剂凹凸棒石的重量比为 (25-1000) : 1，将两者混合，得到混合物；

[0027] 2) 开环聚合反应：将上述混合物在无水无氧条件下进行微波辐照，采用功率 50-1000W 辐照 20-120min，得到聚合物；或者将上述混合物在无水无氧条件下，采用温度 25-280℃ 恒温反应 12-96，得到聚合物；

[0028] 3) 分离提纯:按聚合物:丙酮:水的重量比为 1:(50-200):(1000-5000),向聚合物中加入丙酮使其溶解,再加入水使聚合物重新沉淀析出,然后滤除水相,将得到的沉淀真空干燥,即得到聚 ϵ -己内酯。

[0029] 按上述方案,所述的无水无氧条件是真空度为 1-500Pa 的真空条件和 100-101325Pa 的惰性气体氛围。

[0030] 按上述方案,所述的恒温反应的温度优选 140-180℃。

[0031] 按上述方案,所述的恒温反应的温度最优选 140℃,所述的恒温反应的时间最优选 48h。

[0032] 按上述方案,所述的凹凸棒石为提纯的凹凸棒石,纯度大于 85wt%,它是利用质量分数为 0.6%的聚丙烯酸钠水溶液作为分散剂,将凹凸棒石制成质量分数为 5%的矿浆,以 1000 转/秒的转速机械搅拌 90min,然后静置 4min,取上层溶液烘干,将烘干所得产物在振动磨中研磨 3min,即得提纯的凹凸棒石。

[0033] 本发明将凹凸棒石作为催化剂,用于 ϵ -己内酯开环聚合制备聚 ϵ -己内酯,凹凸棒石可在 ϵ -己内酯开环聚合的时候承担一定的模板作用,使聚合反应朝着一定的方向,从而使最终得到的聚合物具有以凹凸棒石为“核”的三维立体纳米结构。

[0034] 本发明的有益效果是:

[0035] 1) 本发明使用廉价、易得、稳定的凹凸棒石作为 ϵ -己内酯开环聚合的催化剂,替代了如辛酸亚锡等昂贵的催化剂,生产成本低;反应产率高,可达 91%以上,制备得到的聚 ϵ -己内酯无有毒金属化合物残留,适宜用作药物控释载体和组织工程材料。

[0036] 2) 本发明可以采用恒温反应和微波辐照两种反应方式,微波辐照使 ϵ -己内酯发生开环聚合反应时,省时、节能。与常规热聚合反应相比,微波加热作为一种分子内加热方式,能大幅度减少能量损耗,而且对化学反应还存在非热效应,可以起到促进反应的作用。

附图说明

[0037] 图 1 是实施例 1-6 中所采用的凹凸棒石催化剂的扫描电镜图,呈细长针状结构,平均长度小于 1000nm,平均直径为 100nm,结构规整,粒度分布均一。

[0038] 图 2 是实施例 6 所得产物的核磁共振氢谱图,重均分子量 11.9×10^4 ,PDI = 1.39,该聚合物为聚 ϵ -己内酯。

[0039] 图 3 是实施例 6 所得产物的 X-射线粉末衍射图,有 2 个主要衍射峰,即在衍射角 (2θ) 为 21.41° 处尖锐的衍射峰和 2θ 为 23.6° 处较弱的衍射峰,说明聚 ϵ -己内酯是结晶性聚合物。

具体实施方式

[0040] 下面通过实施例对本发明作详细说明,但不应视为对本发明的限制。

[0041] 下述实施例 1-6 采用的提纯的凹凸棒石,纯度大于 85wt%,利用质量分数为 0.6%的聚丙烯酸钠水溶液作为分散剂,将凹凸棒石制成质量分数为 5%的矿浆,以 1000 转/秒的转速机械搅拌 90min,然后静置 4min,取上层溶液烘干,将烘干所得产物在振动磨中研磨 3min,即得提纯的凹凸棒石;实施例 7-11 中采用市售的凹凸棒石。

[0042] 实施例 1-7 中均采用日本岛津公司 LC-20AD 型凝胶色谱仪,以单分散性聚苯乙烯

为标样并经普适值校正,四氢呋喃作为溶剂,采用 μ -Styragel 填充柱,在 40℃ 的温度下测定聚合物的重均分子量和分子量分布指数 PDI。

[0043] 实施例 1:

[0044] 在反应釜中装入 15 克 ϵ -己内酯,加入凹凸棒石 15 毫克;将反应釜抽真空至 1Pa,然后用氮气装置置换重复操作三次至压强为 100Pa,关闭反应釜,将反应釜缓慢加热,160℃ 恒温反应 48 小时,然后停止反应,将反应釜冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比=1:50:1000,加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀真空干燥,得到白色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 92%。聚合物聚 ϵ -己内酯的重均分子量为 3.2×10^4 – 5.1×10^4 , PDI ≤ 1.50 。

[0045] 实施例 2:

[0046] 在反应釜中装入 15 克 ϵ -己内酯,加入天然凹凸棒石 150 毫克;将反应釜抽真空至 1Pa,然后用氮气装置置换重复操作三次至压强为 101325Pa,关闭反应釜,将反应釜缓慢加热,140℃ 恒温反应 72 小时,然后停止反应,将反应釜冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比=1:50:1000,加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀真空干燥,得到白色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 96%。聚合物聚 ϵ -己内酯的重均分子量为 7.3×10^4 – 12.3×10^4 , PDI ≤ 1.40 。

[0047] 实施例 3:

[0048] 在反应釜中装入 15 克 ϵ -己内酯,加入天然凹凸棒石 150 毫克;将反应釜抽真空至 500Pa,然后用氮气装置置换重复操作三次至压强为 100Pa,关闭反应釜,将反应釜缓慢加热,160℃ 恒温反应 72 小时,然后停止反应,将反应釜冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比=1:50:1000,加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀真空干燥,得到淡黄色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 97%。聚合物聚 ϵ -己内酯的重均分子量为 8.5×10^4 – 12.1×10^4 , PDI ≤ 1.20 。

[0049] 实施例 4:

[0050] 在反应釜中装入 15 克 ϵ -己内酯,加入天然凹凸棒石 30 毫克;将反应釜抽真空至 500Pa,然后用氮气装置置换重复操作三次至压强为 101325Pa,关闭反应釜,将反应釜缓慢加热,200℃ 恒温反应 24 小时,然后停止反应,将反应釜冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比=1:50:1000,加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀真空干燥,得到白色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 91%。聚合物聚 ϵ -己内酯的重均分子量为 7.2×10^4 – 11.0×10^4 , PDI ≤ 1.50 。

[0051] 实施例 5:

[0052] 在玻璃管中装入 15 克 ϵ -己内酯,加入天然凹凸棒石 150 毫克;在真空度为 1Pa 和氮气压强为 100Pa 条件下以 50W 的微波辐照功率辐照 60min,待反应混合物冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比=1:50:1000,加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀真空干燥,得到白色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 92%。聚合物聚 ϵ -己内酯的重均分子量为 9.4×10^4 ,

$PDI \leq 1.42$ 。

[0053] 实施例 6：

[0054] 在玻璃管中装入 15 克 ϵ -己内酯,加入天然凹凸棒石 150 毫克;在真空度为 50Pa 和氮气压强为 5000Pa 的条件下以 150W 的微波辐照功率辐照 30min,待反应混合物冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比 = 1 : 50 : 1000. 加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀真空干燥,得到白色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 96%。所得聚合物的核磁共振氢谱图见附图 2。由附图 2 可知:该聚合物为聚 ϵ -己内酯。聚合物聚 ϵ -己内酯的重均分子量 11.9×10^4 , $PDI = 1.39$ 。由附图 3 可知:图 3 显示的 2 个主要衍射峰,即在衍射角 (2θ) 为 21.41° 处尖锐的衍射峰和 2θ 为 23.6° 处较弱的衍射峰,也说明聚 ϵ -己内酯是结晶性聚合物。

[0055] 实施例 7：

[0056] 在玻璃管中装入 15 克 ϵ -己内酯,加入天然凹凸棒石 150 毫克;在真空度为 50Pa 和氮气压强为 500Pa 的条件下以 500W 的微波辐照功率辐照 20min,待反应混合物冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比 = 1 : 50 : 1000,加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀真空干燥,得到白色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 97%。聚合物聚 ϵ -己内酯的重均分子量为 14.5×10^4 , $PDI = 1.36$ 。

[0057] 实施例 8：

[0058] 在玻璃管中装入 25 克 ϵ -己内酯,加入天然凹凸棒石 1 克;在真空度为 500Pa 和氮气压强为 1000Pa 的条件下以 1000W 的微波辐照功率辐照 120min,待反应混合物冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比 = 1 : 50 : 1000,加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀置于真空干燥箱中 40°C 真空干燥 48 小时,得到白色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 97%。

[0059] 实施例 9：

[0060] 在反应釜中装入 15 克 ϵ -己内酯,加入天然凹凸棒石 150 毫克;将反应釜抽真空至 300Pa,然后用氮气装置置换重复操作三次至压强为 3000Pa,关闭反应釜,将反应釜缓慢加热, 140°C 恒温反应 48 小时,然后停止反应,将反应釜冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比 = 1 : 100 : 2000,加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀置于真空干燥箱中 40°C 真空干燥 48 小时,得到淡黄色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 97%。

[0061] 实施例 10：

[0062] 在反应釜中装入 15 克 ϵ -己内酯,加入天然凹凸棒石 150 毫克;将反应釜抽真空 300Pa,然后用氮气装置置换重复操作三次至压强为 101325Pa,关闭反应釜,将反应釜缓慢加热, 280°C 恒温反应 12 小时,然后停止反应,将反应釜冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比 = 1 : 200 : 5000,加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀置于真空干燥箱中 40°C 真空干燥 48 小时,得到淡黄色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 97%。

[0063] 实施例 11：

[0064] 在反应釜中装入 15 克 ϵ -己内酯,加入天然凹凸棒石 150 毫克;将反应釜抽真空

至 500Pa,然后用氮气装置置换重复操作三次至压强为 100Pa,关闭反应釜,将反应釜缓慢加热,25℃恒温反应 96 小时,然后停止反应,将反应釜冷至室温,得到聚合物;按聚合物:丙酮:去离子水的重量比=1:200:5000,加入丙酮以溶解反应得到的聚合物,然后加入去离子水,使聚合物沉淀析出,再滤除水相,最后将沉淀置于真空干燥箱中 40℃真空干燥 48 小时,得到淡黄色粉末状固体聚 ϵ -己内酯,产率 96%。

[0065] 本发明所列举的各具体原料,以及各原料的上下限,区间取值,以及工艺参数(如温度、时间)的上下限、区间取值都能实现本发明,在此不一一列举实施例。

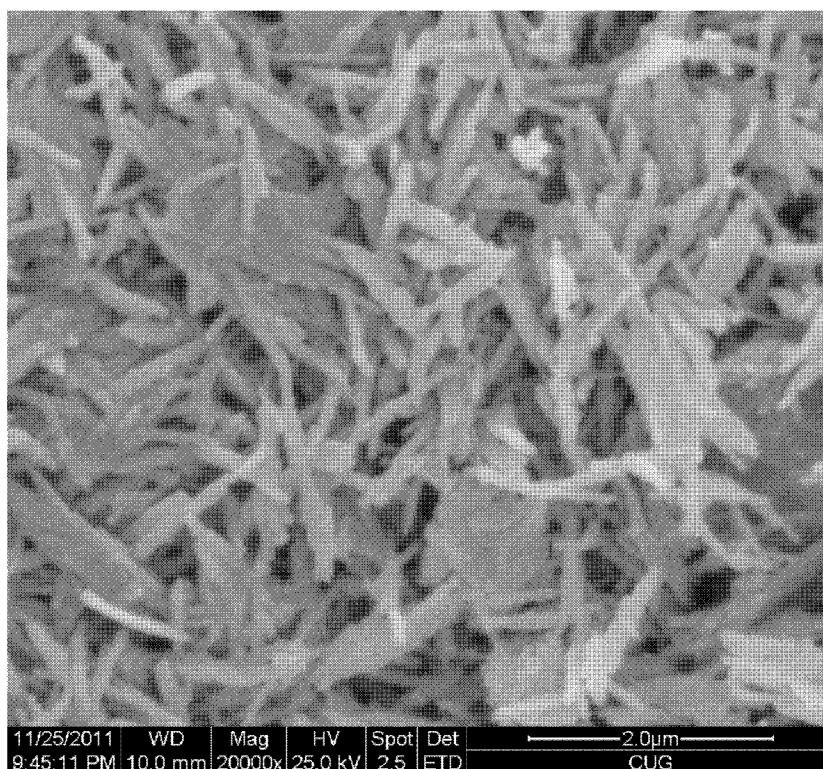


图 1

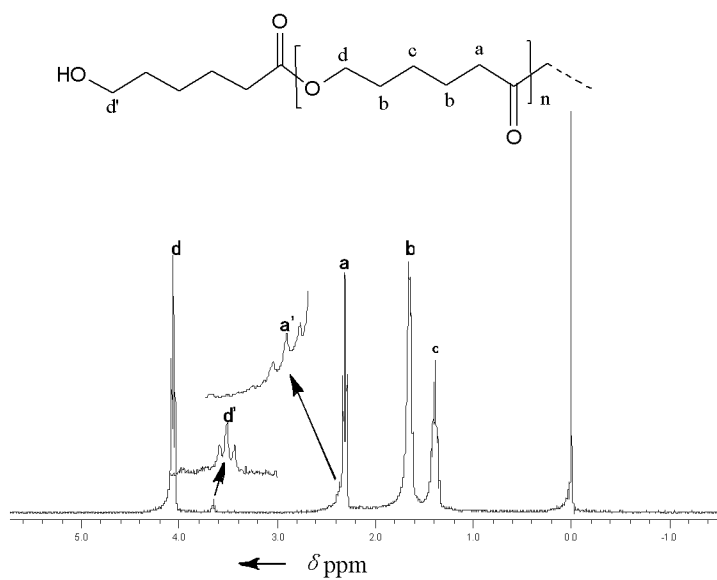


图 2

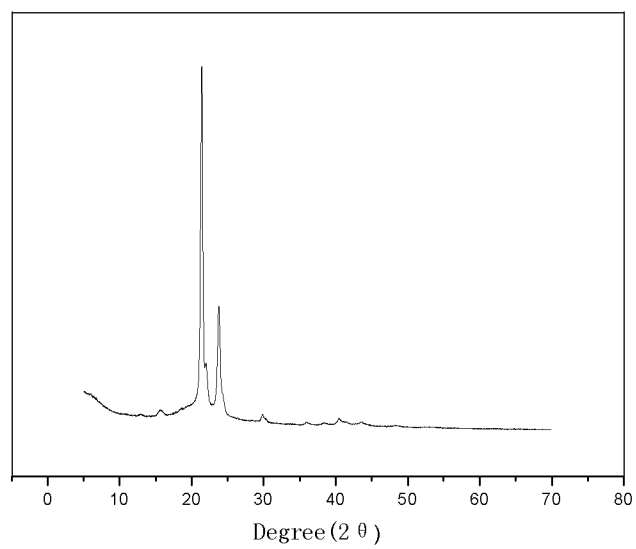


图 3