



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 115044033 B

(45) 授权公告日 2023.04.28

(21) 申请号 202210718337.0

CN 107915839 A, 2018.04.17

(22) 申请日 2022.06.23

CN 112175174 A, 2021.01.05

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 112175388 A, 2021.01.05

申请公布号 CN 115044033 A

CN 113292719 A, 2021.08.24

(43) 申请公布日 2022.09.13

CN 114836033 A, 2022.08.02

(73) 专利权人 湖南工业大学

JP S4837152 B1, 1973.11.09

地址 412008 湖南省株洲市天元区泰山西路88号

US 3386903 A, 1968.06.04

US 4101721 A, 1978.07.18

WO 2023284583 A1, 2023.01.19

(72) 发明人 张英伟 王文志 杨军 刘跃军  
易勇 娄益波 李建林

Kugel, A .Semicrystalline Polyamide Engineering Thermoplastics Based on the Renewable Monomer, 1,9-Nonane Diamine: Thermal Properties and Water Absorption. 《POLYMER-PLASTICS TECHNOLOGY AND ENGINEERING》.2012, 第51卷(第12期), 1266-1274.

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569  
专利代理师 谢春超

刘鹏涛; 刘程; 梁启振; 蹇锡高; 洪定一; 李扬. 新型共缩聚杂萘联苯聚芳酰胺的合成与性能研究. 功能材料. 2006, 第37卷(第8期), 1265-1268.

(51) Int. Cl.

C08G 69/08 (2006.01)

C08G 69/36 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 101528854 A, 2009.09.09

CN 102336959 A, 2012.02.01

CN 103937511 A, 2014.07.23

CN 106893097 A, 2017.06.27

审查员 秦璇

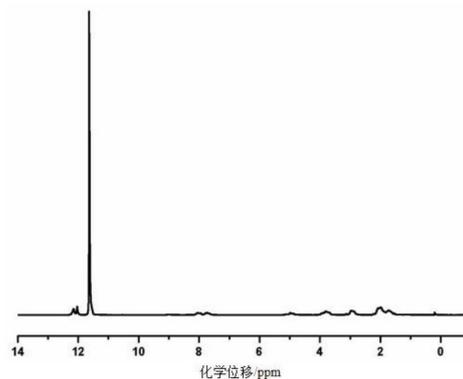
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

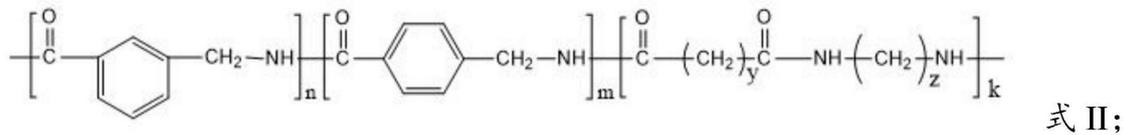
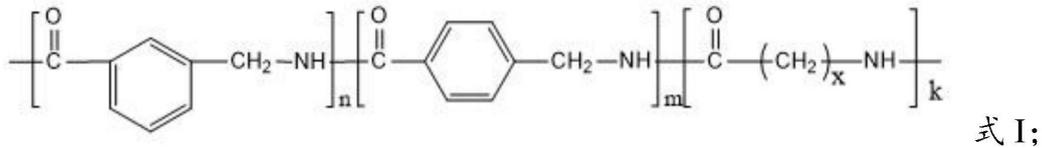
一种半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种聚酰胺树脂及其制备方法,属于高分子合成的技术领域。本发明提供的聚酰胺树脂的分子链上含有苯环,通过控制结构单元数n与m之和占总结构单元数(n、m与k之和)的25~75%,使聚酰胺分子链之间苯环排布规整,进而具有良好的阻隔性能。实施例结果表明,本发明提供的聚酰胺树脂氧气透过率为 $0.050 \sim 0.054 \text{cm}^3 \cdot \text{mm} (\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})^{-1}$ ,具有良好的阻隔性能。



1. 一种半芳香族聚酰胺树脂,其特征在于,具有式I或式II所示结构:



所述式I和式II中, $n$ 为 $\geq 0$ 的整数, $m$ 为 $\geq 0$ 的整数,且 $n$ 与 $m$ 之和为总结构单元数 $n$ 、 $m$ 与 $k$ 之和的25~75%;

式I中,所述 $x$ 为5~11的整数;

式II中,所述 $y$ 为2~11的整数, $z$ 为5~12的整数;

$k$ 为30~117的整数。

2. 根据权利要求1所述的半芳香族聚酰胺树脂,其特征在于,式I中,所述 $x$ 为5、10或11;式II中,所述 $y$ 为2、3、4、8、10或11, $z$ 为5、6、10或12。

3. 根据权利要求1或2所述的半芳香族聚酰胺树脂,其特征在于,所述 $n$ 为0或50~150的整数; $m$ 为0或50~150的整数。

4. 权利要求1~3任一项所述半芳香族聚酰胺树脂的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将单体A、单体B、分子量调节剂和水进行第一缩聚,得到预聚物;

(2) 将所述预聚物进行第二缩聚,得到所述式I或式II所示结构半芳香族聚酰胺树脂;

所述单体A的质量占单体A、单体B总质量的30~80%;

所述单体A为4-氨基苯甲酸和/或3-氨基苯甲酸;

制备式I所示结构的半芳香族聚酰胺树脂时,所述单体B为氨基酸或脂肪族内酰胺,所述氨基酸的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ ,所述脂肪族内酰胺的分子式为 $\text{C}_{x+1}\text{H}_{2x+1}\text{NO}$ ,所述 $x$ 为5~11的整数;

制备式II所示结构的半芳香族聚酰胺树脂时,所述单体B为脂肪族尼龙盐;

所述脂肪族尼龙盐由脂肪族二元胺及脂肪族二元酸合成;

所述脂肪族二元胺的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_z-\text{NH}_2$ ,所述脂肪族二元酸的结构简式为 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ ;所述 $y$ 为2~11的整数, $z$ 为5~12的整数。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述单体A的质量占单体A、单体B总质量的30~50%。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述分子量调节剂包括苯甲酸和/或对苯二甲酸。

7. 根据权利要求4或6所述的制备方法,其特征在于,所述分子量调节剂为单体A、单体B和分子量调节剂总质量的0.5~1%。

8. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述水的用量为单体A、单体B和分子量调节剂总质量的5.0%~8.0%。

9. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述第一缩聚的绝对压力为2.0~

4.0MPa,温度为220~260℃,时间为1~6h。

10.根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,所述第二缩聚的绝对压力<1000Pa,温度为280~330℃,时间为0.5~3h。

## 一种半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于高分子材料合成技术领域,具体涉及一种半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法。

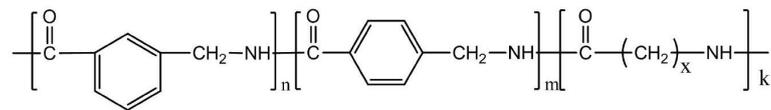
### 背景技术

[0002] 具备阻隔性的聚酰胺树脂是制造包装材料的重要原料之一,例如专利CN1508008A公开了一种气体阻隔多层结构,其中描述的气体阻隔层即包含有具备阻隔性的半芳香族聚酰胺树脂。这种聚酰胺树脂中的部分结构单元反应自间苯二甲胺和二元酸。除此之外,其他结构单元中带有芳香环结构的聚酰胺树脂同样具备阻隔性,例如专利CN103328574A公开了一种半芳香族聚酰胺树脂组合物,其中的聚酰胺树脂反应自对苯二甲酸或萘二甲酸和二元胺。但上述聚酰胺树脂的气体阻隔性能仍较差。

### 发明内容

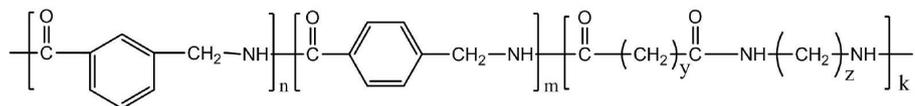
[0003] 本发明的目的在于提供一种半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法,本发明提供的半芳香族聚酰胺树脂气体阻隔性能优异。

[0004] 本发明提供了一种半芳香族聚酰胺树脂,具有式I或式II所示结构:



式 I;

[0005]



式 II;

[0006] 所述式I和式II中,n为 $\geq 0$ 的整数,m为 $\geq 0$ 的整数,且n与m之和为n、m与k之和的25~75%;

[0007] 式I中,所述x为5~11的整数;

[0008] 式II中,所述y为2~11的整数,z为5~12的整数。

[0009] 优选的,式I中,所述x为5、10或11;式II中,所述y为2、3、4、8、10或11,z为5、6、10或12。

[0010] 优选的,所述n为0或50~150的整数;m为0或50~150的整数;k为30~117的整数。

[0011] 本发明还提供了上述方案所述半芳香族聚酰胺树脂的制备方法,包括以下步骤:

[0012] (1)将单体A、单体B、分子量调节剂和水进行第一缩聚,得到预聚物;

[0013] (2)将所述预聚物进行第二缩聚,得到所述式I或式II所示结构半芳香族聚酰胺树脂;

[0014] 所述单体A的质量占单体A、单体B总质量的30~80%;

[0015] 所述单体A为4-氨基苯甲酸和/或3-氨基苯甲酸；

[0016] 制备式I所示结构的半芳香族聚酰胺树脂时，所述单体B为氨基酸或脂肪族内酰胺，所述氨基酸的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ ，所述脂肪族内酰胺的分子式为 $\text{C}_{x+1}\text{H}_{2x+1}\text{NO}$ ，所述x为5~11的整数；

[0017] 制备式II所示结构的半芳香族聚酰胺树脂时，所述单体B为脂肪族尼龙盐；

[0018] 所述脂肪族尼龙盐由脂肪族二元胺及脂肪族二元酸合成；

[0019] 所述脂肪族二元胺的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_z-\text{NH}_2$ ，所述脂肪族二元酸的结构简式为 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ ；所述y为2~11的整数，z为5~12的整数。

[0020] 优选的，所述单体A的质量占单体A、单体B总质量的30~50%。

[0021] 优选的，所述分子量调节剂包括苯甲酸和/或对苯二甲酸。

[0022] 优选的，所述分子量调节剂为单体A、单体B和分子量调节剂总质量的0.5~1%。

[0023] 优选的，所述水的用量为单体A、单体B和分子量调节剂总质量的5.0%~8.0%。

[0024] 优选的，所述第一缩聚的绝对压力为2.0~4.0MPa，温度为220~260℃，时间为1~6h。

[0025] 优选的，所述第二缩聚的绝对压力 $<1000\text{Pa}$ ，温度为280~330℃，时间为0.5~3h。

[0026] 本发明提供了一种聚酰胺树脂及其制备方法，本发明提供的半芳香族聚酰胺树脂的分子链上含有苯环，通过控制结构单元数n与m之和占总结构单元数(n、m与k之和)的25~75%，使聚酰胺分子链之间苯环排布规整，进而具有良好的气体阻隔性能。实施例结果表明，本发明提供的聚酰胺树脂氧气透过率为 $0.050\sim 0.054\text{cm}^3 \cdot \text{mm}(\text{m}^2 \cdot \text{d} \cdot \text{MPa})^{-1}$ ，具有良好的气体阻隔性能。

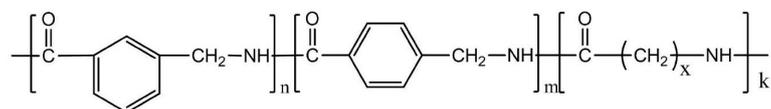
## 附图说明

[0027] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0028] 图1为实施例1的半芳香族聚酰胺树脂的核磁共振氢谱曲线。

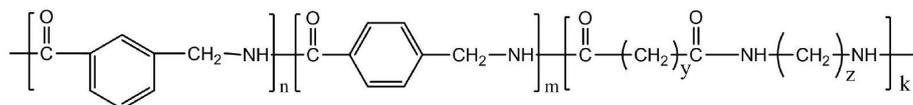
## 具体实施方式

[0029] 本发明提供了一种半芳香族聚酰胺树脂，具有式I或式II所示结构：



式 I；

[0030]



式 II；

[0031] 所述式I和式II中，n为 $\geq 0$ 的整数，m为 $\geq 0$ 的整数，且n与m之和为n、m与k之和的25

~75%；

[0032] 式I中,所述x为5~11的整数；

[0033] 式II中,所述y为2~11的整数,z为5~12的整数。

[0034] 本发明所述式I和式II中,n为 $\geq 0$ 的整数,m为 $\geq 0$ 的整数,且n与m之和为n、m与k之和的25~75%,优选为45~60%；所述n优选为0或50~150的整数；m优选为0或50~150的整数；k优选为30~117的整数。在本发明中,所述n、m与k指的是相应的聚合度。

[0035] 本发明所述式I中,所述x优选为5、10或11；式II中,所述y优选为2、3、4、8、10或11,z为5、6、10或12。

[0036] 在本发明的实施例中,实施例1~4的结构简式为：

[0037] 本发明提供的聚酰胺树脂的分子链上含有苯环,通过控制结构单元数n与m之和占总结构单元数(n、m与k之和)的25~75%,使聚酰胺分子链之间苯环排布规整,进而,具有良好的气体阻隔性能。

[0038] 当n与m之和为n、m与k之和的25~75%时,具有优异的气体阻隔性能。当n与m之和为n、m与k之和的50~80%时,还具有优异的耐高温性能。

[0039] 本发明还提供了上述方案所述半芳香族聚酰胺树脂的制备方法,包括以下步骤：

[0040] (1)将单体A、单体B、分子量调节剂和水进行第一缩聚,得到预聚物；

[0041] (2)将所述预聚物进行第二缩聚,得到半芳香族聚酰胺树脂；

[0042] 所述单体A的质量占单体A、单体B总质量的30~80%；

[0043] 所述单体A为4-氨基苯甲酸和/或3-氨基苯甲酸；

[0044] 制备式I所示结构的半芳香族聚酰胺树脂时,所述单体B为氨基酸或脂肪族内酰胺,所述氨基酸的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ ,所述脂肪族内酰胺的分子式为 $\text{C}_{x+1}\text{H}_{2x+1}\text{NO}$ ,所述x为5~11的整数；

[0045] 制备式II所示结构的半芳香族聚酰胺树脂时,所述单体B为脂肪族尼龙盐；

[0046] 所述脂肪族尼龙盐由脂肪族二元胺及脂肪族二元酸合成；

[0047] 所述脂肪族二元胺的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_z-\text{NH}_2$ ,所述脂肪族二元酸的结构简式为 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ ；

[0048] 所述y为2~11的整数,z为5~12的整数。

[0049] 本发明将单体A、单体B、分子量调节剂和水进行第一缩聚,得到预聚物。在本发明中,所述单体A为4-氨基苯甲酸和/或3-氨基苯甲酸。当单体A为4-氨基苯甲酸和3-氨基苯甲酸时,本发明对于结构简式I和结构简式II的n、m的取值并没有特殊要求,只需n与m之和为n、m与k之和的25~75%即可。当所述单体A为4-氨基苯甲酸时,对应的式I和式II结构中n为0；当所述单体A为3-氨基苯甲酸时,对应的式I和式II结构中m为0。所述单体A的质量占单体A、单体B总质量的30~80%,优选为30~50%。本发明所述单体A中的氨基与苯环并未直接相连,与羧基团反生缩聚反应的活性高,有利于制备得到高分子量的半芳香族聚酰胺树脂。

[0050] 当单体A的质量占单体A、单体B总质量的30~50%时,聚酰胺分子主链上含有一定量的苯环结构,分子链排布规整,表现出良好的阻隔性能,当单体A的质量占单体A、单体B总质量的为40%~70%,聚酰胺分子主链上苯环结构的含量进一步增大,耐热性能提升,宏观上呈现出优异的耐高温性能。

[0051] 在本发明中,制备式I所示结构的半芳香族聚酰胺树脂时,所述单体B为氨基酸或脂肪族内酰胺,所述氨基酸的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_x-\text{COOH}$ ,所述脂肪族内酰胺的分子式为 $\text{C}_{x+1}\text{H}_{2x+1}\text{NO}$ ,所述x为5~11的整数。当式I中,所述x为5时,所述单体B的结构简式或分子式优选为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{COOH}$ 或 $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}$ ,即单体B为6-氨基己酸或己内酰胺;当式I中,所述x为10时,所述单体B的结构简式优选为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ ,即单体B为11-氨基十一酸;当式I中,所述x为11时,所述单体B的分子式优选为 $\text{C}_{12}\text{H}_{23}\text{NO}$ ,即单体B为十二内酰胺。

[0052] 制备式II所示结构的半芳香族聚酰胺树脂时,所述单体B为脂肪族二元胺及脂肪族二元酸合成的脂肪族尼龙盐;所述脂肪族二元胺的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_z-\text{NH}_2$ 。所述脂肪族二元酸的结构简式为 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_y-\text{COOH}$ ,所述y为2~11的整数,z为5~12的整数。式II中,当所述y为2时,所述脂肪族二元酸的结构简式为 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$ ,即1,4-丁二酸;当所述y为3时,所述脂肪族二元酸的结构简式为 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_3-\text{COOH}$ ,即1,5-戊二酸;当所述y为4时,所述脂肪族二元酸的结构简式为 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$ ,即1,6-己二酸;当所述y为8时,所述脂肪族二元酸的结构简式为 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_8-\text{COOH}$ ,即1,10-癸二酸;当所述y为10时,所述脂肪族二元酸的分子式为 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$ ,即1,12-十二二酸;当所述y为11时,所述脂肪族二元酸的结构简式为 $\text{COOH}-(\text{CH}_2)_{11}-\text{COOH}$ ,即1,13-十三二酸。当所述z为5时,所述脂肪族二元胺的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_5-\text{NH}_2$ ,即1,5-戊二胺;当所述z为6时,所述脂肪族二元胺的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}_2$ ,即1,6-己二胺;当所述z为10时,所述脂肪族二元胺的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{10}-\text{NH}_2$ ,即1,10-癸二胺;当所述z为12时,所述脂肪族二元胺的结构简式为 $\text{NH}_2-(\text{CH}_2)_{12}-\text{NH}_2$ ,即1,12-十二二胺。本发明对所述尼龙盐的制备方法没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的二元酸与二元胺合成的操作即可。

[0053] 在本发明中,所述分子量调节剂优选包括苯甲酸和/或对苯二甲酸。所述分子量调节剂优选为单体A、单体B和分子量调节剂总质量的0.5~1%,更优选为0.6~0.8%。

[0054] 在本发明中,所述水优选为去离子水。所述水的用量优选为单体A、单体B和分子量调节剂总质量的5.0~8.0%,更优选为6~7%。本发明对所述水的来源没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的市售产品即可。在本发明中,水作为溶剂,用于溶解其他原料。

[0055] 本发明在将单体A、单体B、分子量调节剂和水进行第一缩聚前,优选将单体A、单体B、分子量调节剂和水混合均匀。本发明对所述混合的方式没有特殊的限定,采用本领域技术人员熟知的技术方案即可。

[0056] 在本发明中,所述第一缩聚的绝对压力优选为2.0~4.0MPa,更优选为2.5~3MPa;温度为220~260℃,更优选为230~250℃,时间为1~6h,更优选为2~4h。在本发明中,所述第一缩聚优选在密闭容器中进行;所述第一缩聚优选在惰性气体的环境中进行;所述惰性气体优选为氮气。经过第一缩聚后,生成了低分子量的聚酰胺树脂。本发明对于形成惰性气体环境的方式没有特殊限定,采用本领域技术人员熟知的方式即可。具体的,本发明的实施例中:抽真空通氮气置换釜内空气3次。

[0057] 第一缩聚完成后,本发明优选将密闭容器的水汽排出,然后将所得预聚物升温至第二缩聚反应的温度,进行第二缩聚反应,得到半芳香族聚酰胺树脂。本发明对所述水汽排出的操作没有特殊限定,只要保证密闭容器的气压与外部大气压一致即可。本发明排出密闭容器内的水汽有利于提高聚合度。

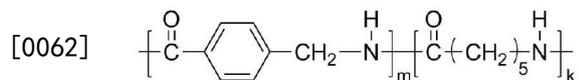
[0058] 在本发明中,所述第二缩聚的绝对压力优选<1000Pa,所述第二缩聚的温度优选

为280~330℃;所述第二缩聚的时间优选为0.5~3h,更优选为1.5~2.5h。本发明优选缓慢抽真空使得第二缩聚的绝对压力<1000Pa。本发明将反应压力控制在1000Pa以下,可以将第二聚合生成的水抽走,从而促进反应向正方向进行,获得高分子量的聚酰胺树脂。并且反应压力和时间的协同作用,可以提高聚酰胺树脂的粘度。

[0059] 为了进一步说明本发明,下面结合附图和实施例对本发明提供的一种半芳香族聚酰胺树脂及其制备方法进行详细地描述,但不能将它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0060] 实施例1

[0061] 称取1.5kg 4-氨基苯甲酸、3.5kg 己内酰胺和30g 苯甲酸和260g 去离子水加入10L 的高压反应釜中,抽真空通氮气置换釜内空气3次,然后开启搅拌,加热反应釜至内温达220℃,釜内的绝对压力为2.4MPa。保温2小时后缓慢排气至釜内压力与外部大气压一致,并升温至280℃,然后开始抽真空,使釜内的绝对压力<1000Pa,保持2小时,得到半芳香族聚酰胺树脂。结构简式如下:

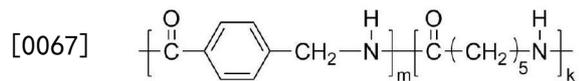


[0063] 其中,n为50,k为110。

[0064] 将实施例1的半芳香族聚酰胺树脂进行核磁共振氢谱测量,结果如图1所示。由图1可知,化学位移为7~8ppm处的峰对应4-氨基苯甲酸结构中的苯环氢原子、化学位移为1~4ppm处的峰对应4-氨基苯甲酸结构中亚甲基氢原子和己内酰胺开环后的亚甲基氢原子,证明4-氨基苯甲酸和己内酰胺共聚成功。

[0065] 实施例2

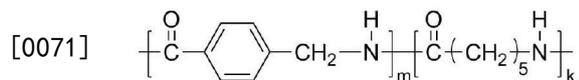
[0066] 称取2.52kg 4-氨基苯甲酸、2.53kg 己内酰胺和30g 苯甲酸和300g 去离子水加入10L 的高压反应釜中,抽真空通氮气置换釜内空气3次,然后开启搅拌,加热反应釜至内温达220℃,釜内的绝对压力为2.4MPa。保温2小时后缓慢排气至釜内压力与外部大气压一致,并升温至320℃,然后开始抽真空,使釜内的绝对压力<1000Pa,保持2小时,得到半芳香族聚酰胺树脂。结构简式如下:



[0068] 其中,n为60,k为60。

[0069] 实施例3

[0070] 称取2.5kg 4-氨基苯甲酸、2.5kg 11-氨基十一酸和30g 对苯二甲酸和280g 去离子水加入10L 的高压反应釜中,抽真空通氮气置换釜内空气3次,然后开启搅拌,加热反应釜至内温达280℃,釜内的绝对压力为2MPa。保温3小时后缓慢排气至釜内压力与外部大气压一致,升温至320℃,恒温缩聚,然后开始抽真空,使釜内的绝对压力小于1000Pa,保持2小时,得到半芳香族聚酰胺树脂。结构简式如下:

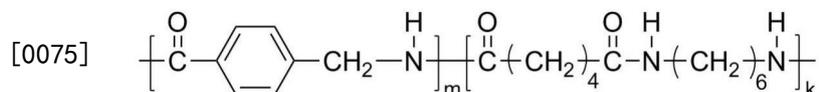


[0072] 其中,n为58,k为60。

[0073] 实施例4

[0074] 称取2.5kg 4-氨基苯甲酸、2.5kg 己二胺己二酸盐和30g 对苯二甲酸和350g 去离

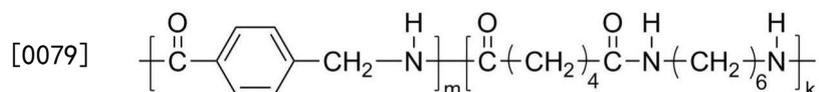
子水加入10L的高压反应釜中,抽真空通氮气置换釜内空气3次,然后开启搅拌,加热反应釜至内温达220℃,釜内的绝对压力为2.4MPa。保温3小时后缓慢排气至釜内压力与外部大气压一致,,升温至320℃,恒温缩聚,然后开始抽真空,使釜内的绝对压力小于1000Pa,保持2小时,得到半芳香族聚酰胺树脂。结构简式如下:



[0076] 其中,n为60,k为60。

[0077] 实施例5

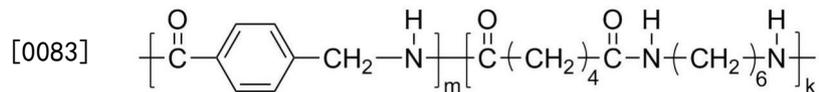
[0078] 称取4.0kg 4-氨基苯甲酸、1.7kg己二胺己二酸盐和30g对苯二甲酸和350g去离子水加入10L的高压反应釜中,抽真空通氮气置换釜内空气3次,然后开启搅拌,加热反应釜至内温达220℃,釜内的绝对压力为2.4MPa。保温3小时后缓慢排气至釜内压力与外部大气压一致,,升温至320℃,恒温缩聚,然后开始抽真空,使釜内的绝对压力小于1000Pa,保持2小时,得到半芳香族聚酰胺树脂。结构简式如下:



[0080] 其中,n为120,k为53。

[0081] 实施例6

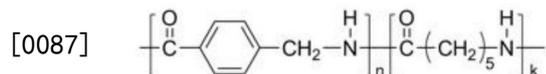
[0082] 称取4.0kg 4-氨基苯甲酸、1.0kg己二胺己二酸盐和30g对苯二甲酸和350g去离子水加入10L的高压反应釜中,抽真空通氮气置换釜内空气3次,然后开启搅拌,加热反应釜至内温达220℃,釜内的绝对压力为2.4MPa。保温3小时后缓慢排气至釜内压力与外部大气压一致,,升温至320℃,恒温缩聚,然后开始抽真空,使釜内的绝对压力小于1000Pa,保持2小时,得到半芳香族聚酰胺树脂。结构简式如下:



[0084] 其中,n为124,k为32。

[0085] 对比例1

[0086] 称取0.5kg4-氨基苯甲酸、4.5kg己内酰胺和30g苯甲酸和300g去离子水加入10L的高压反应釜中,抽真空通氮气置换釜内空气3次,然后开启搅拌,加热反应釜至内温达220℃,釜内的绝对压力为2.4MPa。保温2小时后缓慢排气至釜内压力与外部大气压一致,并升温至280℃,然后开始抽真空,使釜内的绝对压力<1000Pa,保持2小时,得到半芳香族聚酰胺树脂。结构简式如下:

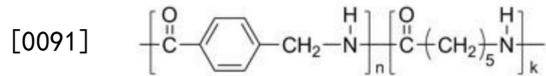


[0088] 其中,n为10,k为98。

[0089] 对比例2

[0090] 称取1kg 4-氨基苯甲酸、4kg己内酰胺和30g苯甲酸和280g去离子水加入10L的高压反应釜中,抽真空通氮气置换釜内空气3次,然后开启搅拌,加热反应釜至内温达220℃,釜内的绝对压力为2.4MPa。保温2小时后缓慢排气至釜内压力与外部大气压一致,并升

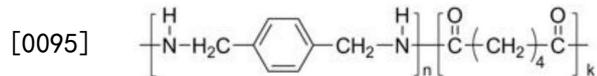
温至280℃,然后开始抽真空,使釜内的绝对压力<1000Pa,保持2小时,得到半芳香族聚酰胺树脂。结构简式如下:



[0092] 其中,n为20,k为82。

[0093] 对比例3

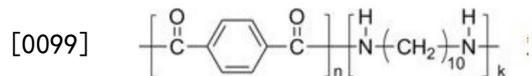
[0094] 称取2.41kg对苯二甲胺、2.59kg己二酸和30g对苯二甲酸和350g去离子水加入10L的高压反应釜中,抽真空通氮气置换釜内空气3次,然后开启搅拌,100℃下成盐反应2h,后升温至220℃,釜内的绝对压力为2.4MPa。保温3小时后缓慢排气至釜内压力与外部大气压一致,逐步升温至280℃,恒温缩聚,然后开始抽真空,使釜内的绝对压力小于1000Pa,保持2小时,得到半芳香族聚酰胺树脂。结构简式如下:



[0096] 其中,n为50,k为52。

[0097] 对比例4

[0098] 称取2.55kg癸二胺、2.45kg对苯二甲酸和30g苯甲酸和350g去离子水加入10L的高压反应釜中,抽真空通氮气置换釜内空气3次,然后开启搅拌,100℃下成盐反应2h,后升温至235℃,釜内的绝对压力为4MPa。保温3小时后缓慢排气至釜内压力与外部大气压一致,逐步升温至340℃,恒温缩聚,然后开始抽真空,使釜内的绝对压力小于1000Pa,保持2小时,得到半芳香族聚酰胺树脂。结构简式如下:



[0100] 其中,n为50,k为50。

[0101] 对实施例1~4及对比例1~4制备的半芳香族聚酰胺树脂进行性能测试,结果如表1和表2所示,其中测试标准如下:

[0102] 相对粘度测试条件及方法:选用浓硫酸作为溶剂,制备浓度为0.01g/mL的聚酰胺/浓硫酸溶液,在20±0.05℃的恒温水浴环境下,分别记录聚酰胺/浓硫酸溶液和浓硫酸溶液从乌氏粘度计上方刻度流至下方刻度所需时间,其比值即为对应聚酰胺树脂的相对粘度。

[0103] 熔点测试条件及方法:称取样品5~8mg,氮气保护下,样品升温至270℃熔融3min,用液氮淬冷,然后将淬冷的样品升温至350℃,降至常温,再升温至350℃,升温速率均为10℃/min。

[0104] 拉伸强度测试条件及方法:将拉伸样条置于恒温恒湿箱中处理24h,使用试验机进行测试,测试标准为GB/T 1040.2-2006。

[0105] 弯曲强度测试条件及方法:将弯曲样条置于恒温恒湿箱中处理24h,使用试验机进行测试,测试标准为GB/T 9341-2008。

[0106] 氧透率测试标准及方法:采用GB/T19789包装材料塑料薄膜和薄片氧气透过性试验库仑计检测法进行测试。

[0107] 表1实施例1~4制备的半芳香族聚酰胺树脂的性能测试结果

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6
相对粘度	2.61	2.55	2.51	2.43	2.67	2.84
熔点/°C	202	241	288	293	301	314
[0108] 拉伸强度/MPa	57	74	68	74	76	83
弯曲强度/MPa	94	105	105	130	135	139
氧气透过率 /cm <sup>3</sup> ·mm(m <sup>2</sup> ·d·MPa) <sup>-1</sup>	0.054	0.050	0.053	0.052	0.047	0.042

[0109] 表2对比例1~4制备的半芳香族聚酰胺树脂的性能测试结果

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4
相对粘度	2.78	2.65	2.68	2.27
熔点/°C	208	204	245	306
[0110] 拉伸强度/MPa	68	62	95	71
弯曲强度/MPa	100	97	124	125
氧气透过率	0.072	0.065	0.062	0.45

[0111] /cm <sup>3</sup> ·mm(m <sup>2</sup> ·d·MPa) <sup>-1</sup>				
--	--	--	--	--

[0112] 由表1和表2可知,本发明提供的半芳香族聚酰胺树脂的氧气透过率为0.050~0.054cm<sup>3</sup>·mm(m<sup>2</sup>·d·MPa)<sup>-1</sup>,其气体阻隔性得到了提升。并且随着聚酰胺树脂分子链中n的占比的增加,聚酰胺分子主链上苯环结构的含量也进一步增大,耐热性能得到了提升。

[0113] 尽管上述实施例对本发明做出了详尽的描述,但它仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部实施例,还可以根据本实施例在不经创造性前提下获得其他实施例,这些实施例都属于本发明保护范围。

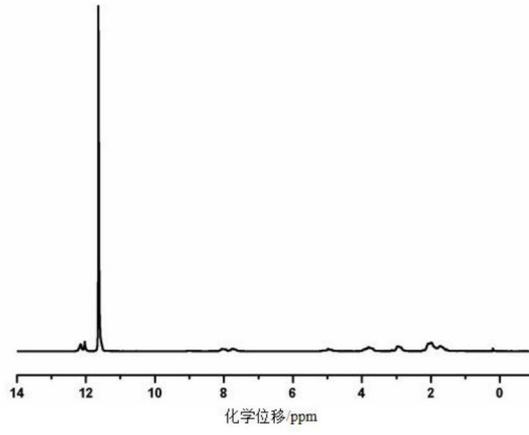


图1