

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2012.11.023

高温尼龙研究进展

张传辉^{1,2}, 麦堪成¹, 曹民², 陈健², 史振国², 姜苏俊²

(1. 中山大学化学与化学工程学院, 广州 510275; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 510663)

摘要: 回顾了高温尼龙(PA)的发展历程, 介绍了 PA10T、PA4T、PXD10、PA12T、PA5T 和 PA6C 等新型高温 PA 的性能特点及主要生产厂商, 并指出高温 PA 的发展趋势。

关键词: 高温尼龙; 性能; 进展

中图分类号: TQ342.1

文献标识码: A

文章编号: 1001-3539(2012)11-0095-06

Research Progress in Heat-resistant Nylon

Zhang Chuanhui^{1,2}, Mai Kancheng¹, Cao Min², Chen Jian², Shi Zhenguo², Jiang Sujun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering of Sun Yat-Sen University, Guangzhou 510275, China;

2. Kingfa Sci.&Tech. Co. Ltd., Guangzhou 510663, China)

Abstract: Development history of heat-resistant nylon was reviewed. The properties and main manufacturers of newly developed heat-resistant nylon such as PA10T, PA4T, PXD10, PA12T, PA5T and PA6C were described. The trend of development of heat-resistant nylon was prospected at last.

Keywords: heat-resistant nylon; property; progress

尼龙(PA)是分子主链上含有重复酰胺基团的热塑性树脂总称, 具有优异的力学性能, 摩擦磨损性能, 自润滑性, 吸震消音, 耐油、碱、弱酸和一般有机溶剂等优点, 缺点是吸水性大, 从而影响尺寸稳定性和电性能。PA 是目前使用量最大的工程塑料品种之一, 广泛应用于电子电器、汽车、家电、体育用品等领域。近年来, 随着电子电器、汽车、航空航天、军工、化工等领域对塑料材料要求的提高, 具有优异性能和耐高温的 PA 市场需求急剧扩大。

轻量化、低油耗、降低有害气体排放是汽车工业发展的主题之一。提高汽车发动机的燃烧温度可以提高燃油的燃烧程度, 降低 CO₂ 排放量及耗油量, 使发动机周边空间的温度提高, 由此对发动机周边塑料件的耐温性要求提高。同时汽车工业致力于以耐高温塑料替代不能回收的热固性塑料和发动机附近的燃油系统、排气系统、冷却系统等零部件用金属材料, 以满足轻量化和环保的要求。因此, 高温 PA 越来越多地应用于引擎箱、燃油系统部件、动力换向装置(齿轮结构)、滚动轴承架、中间冷却器罐、发动机支架和要求低摩擦系数的滑动部件等。

随着电子电器设备的小型化、高频率化的迅速发展, 促进了电子元件密集化、微型化及高密度组装技术的发展, 对所用塑料件的耐温要求也不断提高。特别是采用表面安装工艺时, 继电器、连接器、电容器等各种元器件和线路板同时在红外加热装置中加热, 因此对所用塑料件的耐锡焊性、尺

寸稳定性提出更高要求。而且为适应环保要求, 不含铅的焊锡被普遍采用, 其熔点大大提高, 需要电子元器件承受回流焊接工艺中的峰值温度。因而高温 PA 越来越多地应用于微电子元器件。由于高温 PA 具有耐高温、耐磨、耐疲劳、高强度、高抗冲等优异性能, 在航空航天、军工、化工等特殊要求领域的应用前景广阔。

笔者回顾高温 PA 自 20 世纪六七十年代发展伊始至今的发展历程, 并介绍最近出现的一些高温 PA 品种。

1 发展历程

20 世纪六七十年代是 PA 蓬勃发展的时期, 在该阶段, PA 主要用于制备纤维。目前常见的高温 PA 产品, 如聚己二酰丁二胺(PA46)、聚对苯二甲酰己二胺(PA6T)和聚对苯二甲酰壬二胺(PA9T)等都在该时期申请了专利。但由于该时期 PA 并未作为工程塑料使用, 致使高温 PA 的发展没有得到足够重视。相反, 其高熔点反倒成为纺丝工艺的一个缺点。该阶段改进高温 PA 的专利内容主要在于降低其熔点。

20 世纪 80 年代中期到 90 年代是高温 PA 发展的黄金时期。这一时期, 工业界已经意识到高温 PA 作为工程塑料的优势, 尤其是在电子电器部件的应用, 至今都是其主要市场, 相当数量的专利直接以“电子电器模塑用聚酰胺”作

联系人: 麦堪成, 主要从事高分子及其共混、填充复合材料的制备、结构与性能关系研究和应用开发工作

收稿日期: 2012-08-25

为专利名称。

2000年以后,高温PA的专利申请出现短暂的低潮。此时,在化学结构方面,基于传统单体的高温PA专利几乎没有空间再进行专利申请,各个公司基本上都有自己独特的产品,如帝斯曼公司的PA46、杜邦公司的PA6T、三菱公司的聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)、可乐丽公司的PA9T等。

最近3年,高温PA专利申请又出现了一个高峰。此时高峰的出现源于一些公司新近加入该领域,迫切需要专利保护自己的产品,并且,一些新的单体被开发出来。

2 新型高温PA

2000年以前,工业化的高温PA产品主要有3种:PA46, PA6T和PA9T。对于上述三者,已经有相当多的综述文献介绍^[1-5],在此不再详述。2000年以来,高温PA领域继续蓬勃发展,出现了一些新品种的高温PA,如聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T)、聚对苯二甲酰丁二胺(PA4T)、聚癸二酰对苯二甲胺(PXD10)、聚对苯二甲酰十二二胺(PA12T)、聚对苯二甲酰戊二胺(PA5T)和聚环己二酰己二胺(PA6C)等。

2.1 基于癸二胺的PA10T

目前,基于癸二胺的高温PA主要是聚对苯二甲酰癸二胺,即PA10T。它具有优异的耐热性(熔点为316℃)、耐化学性能和注塑加工性能,超低的吸水率,更好的尺寸稳定性,耐无铅焊锡温度280℃。并且,PA10T的原料癸二胺全部来源于生物基的蓖麻油,在目前全球低碳环保理念已经成为共识的今天,其相对于其他高温PA独特的生物基性质,进一步提高了其市场竞争力。

自2000年以来,PA10T相关合成专利数量逐渐增长。尤其是最近3年,专利数量快速增长,可知各大公司对该产品的重视。

目前,PA10T的生产商主要是金发科技股份有限公司、瑞士EMS公司和法国阿科玛公司三家。其中,金发科技股份有限公司在全球率先实现了PA10T的商业化。金发科技股份有限公司从2006年开始投入人力、物力开发PA10T^[6-11],形成了从树脂合成到改性的较为完整的产业链,已经在电子电器、汽车、家电和工具等领域得到了广泛的应用。

瑞士EMS公司主要生产不同6T含量的PA10T/6T产品。最近,又公开了有关PA10T/6T的合成和改性方面的专利^[12-19]。

2011年底,法国阿科玛公司收购了两家中国企业——苏州翰普高分子材料有限公司和河北凯德生物材料有限公司。前者致力于采用生物来源的技术生产PA1010,而后者专门生产从蓖麻油中提取的癸二酸,而癸二酸正是生产癸二胺的原料^[20]。阿科玛公司的这一动作显示了其在长碳链PA和PA10T领域扩展的意图。阿科玛公司目前主要生产基于

PA10T/11的PA产品^[21-28],并且试图开发相对高端应用的PA10T,如用于骨缝合材料的PA10T等^[29-30]。

2.2 基于丁二胺的PA4T

作为全球领先的高温PA(PA46)生产商^[31-33],荷兰帝斯曼公司拥有全球唯一的丁二胺工业化方案。正如可乐丽公司癸二胺原料的垄断优势一样,帝斯曼公司同样拥有原料丁二胺合成的关键技术,这样的技术优势也使得帝斯曼公司率先研发出了以此作为原料的PA4T产品。PA6T的熔点高达370℃以上,而PA4T的熔点高达430℃。但二者共同的问题都在于熔点高于分解温度,必须通过共聚改性将其熔点降低才能获得使用价值^[34-35]。共聚改性往往通过向其中加入一些降低熔点的单体,如己二胺、己二酸以及其它长链二胺、二酸等。2002年,帝斯曼公司公开了PA4T/6T的专利^[36]。PA4T/6T的熔点大大降低,低于PA6T的熔点,最低可达330℃。不同于PA6T共聚改性经常遇到的熔点降低的同时结晶度降低的情况,PA4T/6T熔点降低的同时仍然表现出高结晶性。而且,该聚合物的吸水率也很低。不过,由于所得PA4T/6T的相对黏度低于2.0,难以进行工业应用。针对上述问题,帝斯曼公司通过进一步改进,将丁二胺、己二酸、己二胺和癸二胺等单体加入4T/6T体系,解决了分子量低的问题^[31,37]。同时,仍然保持了PA4T/6T的高结晶性和低吸水率,这种低吸水率甚至可以同PA9T媲美,这可能与高结晶度有关。

另外值得一提的是,日本东丽公司最近公开了两篇专利,涉及PA49、PA410等产品^[38-39]。上述产品的熔点不超过250℃,难以归入高温PA的范畴。不过,据称该产品具有优良的冲击性和耐水解性。阿科玛公司也制得了PA4T,但强调其原料丁二胺来自可再生资源^[40],并且,PA4T的其它共聚单体如壬二酸、癸二酸等也来自可再生资源。

2.3 基于对苯二甲胺的PXD10

日本三菱公司长期以来一直关注MXD6的生产^[41-50],并且将其定位为“气体阻隔材料”。实际上,有相当多数量的MXD6的原料为间苯二甲胺(MXD)和对苯二甲胺(PXD)的混合物(MXD含量较高)。在相当长的一段时间里,PXD都是作为MXD的改性单体使用,其含量低于MXD。只在高温PA发展初期的20世纪六七十年代有部分研究性质的专利文献声称得到了以PXD为主的PA。2008年以来,三菱公司公开了一批以PXD为主要成分的PA的相关专利,并提出该材料的应用领域为汽车部件、电气电子部件、机械部件等,这正是传统高温PA的领地^[51-59]。

三菱公司合成的PXD10熔点为288℃,重均分子量可达4万,完全可以满足普通高温PA的应用要求^[57]。PXD10的合成工艺主要基于三菱公司传统的熔融聚合工艺,但是为

了控制 PXD 的流失,将压力稍微提高至 0.3~0.5 MPa,在非常压下进行聚合反应。不过,鉴于 PXD10 同 MXD6 迥异的性质,三菱公司也尝试了其它工艺,如熔融预聚后固相增黏工艺^[58]。

2.4 基于长链二元胺的 PA12T

基于长链二元胺的高温 PA 的典型代表是 PA12T。有关 PA12T 的专利从高温 PA 开始发展的 20 世纪 60 年代就一直存在,但一直困扰其工业化生产的是十二二胺的原料来源。长链二元胺可由长链二元酸制得,但长链二元酸的大规模生产长期依靠化学合成法,合成路线复杂,污染严重,成本一直居高不下。2000 年以来,山东凯赛生物科技材料有限公司以炼油厂生产的副料液体石蜡为原料,采用生物发酵法生产二元酸,并解决了二元酸生产中关键的纯化工艺问题,最终以低成本生产出聚合级长链二元酸,实现了长链二元酸的工业化生产,这给 PA12T 和其他长链二元胺高温 PA 的发展带来了希望^[60-61]。

PA12T 的熔点为 301℃,由于极低的酰胺键含量,PA12T 的吸水率是目前已知的高温 PA 中最低的,甚至低于 PA12,这是其应用的一大优点。另外,由于十二二胺超长的烷基,其冲击性能也较好。

目前,由于十二二胺的价格相对较高,所以其产业化发展仍存在一定困难。相信随着长链二元酸生物规模化的合成,十二二胺价格的下降指日可待。在 PA12T 这一产品上,并没有出现一家独大的局面。东丽公司在该领域断断续续申请了一些专利^[62-67],国内郑州大学也在这方面做了一些研究工作^[68-69]。

2.5 基于戊二胺的 PA5T

戊二胺同己二胺仅差一个碳原子,二者性质比较接近。但 PA5T 一直没有发展起来,2000 年后才逐渐有专利涉及 PA5T 的合成,这其中的原因是显而易见的——戊二胺的合成非常困难。通常,戊二胺通过赖氨酸脱羧得到,而赖氨酸的脱羧反应一般是通过生物化学方法进行,即使到今天,这一反应也处于研究阶段^[70-72]。

PA5T 相关的专利主要为东丽公司所有。2000 年前,东丽公司主要致力于 PA66/6T 的合成。其中,还有少量专利涉及长链二胺高温 PA 的合成,但并非其主流。2000 年后,东丽公司继续在 PA66/6T 合成领域发展,但同时也开发了一种新的高温 PA 品种——基于戊二胺的高温 PA,东丽公司相继开发出聚己二酰戊二胺(PA56)、PA5T/6T 等高温 PA 新品种^[73-77]。

在其它共聚单体含量相同的情况下,PA5T 的熔点相对于 PA6T 更低,而玻璃化转变温度较高,这对于其实际使用是一个良好的特征,并且其耐酸性和热滞留稳定性高于 PA

6T。其缺点在于酰胺基含量较高,吸水率较高。总体而言,PA5T 的性能相对于 PA6T 无大差别。唯一困扰其应用的因素是戊二胺的来源,只有戊二胺的成本大幅度降低到普通二胺如己二胺等的程度,PA5T 的产业化才有希望。

2.6 基于脂环酸的 PA6C

帝斯曼公司首先尝试以不超过 40% 比例的 1,4-环己烷二甲酸取代己二酸,评价这种取代对 PA46 和 PA66 的影响。以 30% 的 1,4-环己烷二甲酸取代己二酸所得 PA66/6C 的熔点为 298℃,吸水率也较低(5.5%),是一种值得发展的高温 PA^[78-79]。

其后,日本旭化成公司介入该领域,深入研究了 1,4-环己烷二甲酸的构型对聚合物性质的影响,发现 1,4-环己烷二甲酸两种构型(顺、反式)比例对高温 PA 各方面性质有较大影响^[80],最终选定顺、反式两种构型的比例为 75/25 进行聚合反应。

旭化成公司得到了含有不同单体如 2-甲基戊二胺、己二胺、己二酸、癸二酸、十二二酸等共聚的 PA6C^[81-88]。PA6C 的熔点在 250~350℃之间高度可调;玻璃化转变温度高达 140℃以上,吸水率可低至 2% 以内(较 PA6T 低)。

基于脂环酸的高温 PA 的合成工艺,旭化成公司普遍采用预聚熔融—锅法。所谓预聚熔融—锅法是指预聚阶段采用高温 PA 典型预聚合工艺,预聚结束后并不放料,而是继续升高温度至预聚物熔融,同时泄压至常压。维持温度不变,接上真空装置保持一段时间,待黏度达到要求后充入氮气,将聚合物熔体压出造粒、切粒后得到高温 PA 产品。该工艺实验室研究合成采用较多,而工业化方案较难实施。其关键在于放料阶段熔融的高温 PA 很容易附在反应釜内壁,极难清理。如果这些附着物不能清理干净,随着时间的延长,逐渐炭化,会造成树脂品质的严重下降。

2.7 其它高温 PA 品种

日本宇部兴产公司在 20 世纪 90 年代申请了一些与 PA6T 相关的专利,但内容繁杂,没有特别针对的产品。最近几年,该公司申请了相当数量的与乙二酸相关的 PA 合成专利,得到聚乙二酰壬/己二胺(PA92/62)^[89-95]。单纯的 PA62 熔点可达 320℃以上,不过由于其分解温度仅为 310℃左右,所以 PA62 需要共聚改性。宇部兴产公司已经得到了熔点最高达 276℃的 PA92/62,并且其相对黏度在 3.0 以上,完全适合实际应用。另外值得关注的一点是,PA92/62 在饱和吸水率、耐溶剂性方面具有出色的性能。其饱和吸水率远低于 PA6 和 PA66,而耐酸和耐水性远超过 PA6 和 PA66,甚至强于 PA12,考虑到其高的酰胺基含量,这一性质值得关注。

旭化成公司曾公开一篇专利称,将熔点 279℃、热变形

温度 220℃ 的普通 PA6T/66 经热处理(氮气保护熔融),可将熔点和热变形温度分别提高至 306℃ 和 260℃^[96]。PA6 和 PA66 经同样过程处理后,熔点和热变形温度也稍有提高。由于 PA6T/66 的熔点可以方便地通过调整配方比例而得到调节,上述专利的意义也就没那么大了。

三菱公司在 1994 年公开一篇专利称,将普通的 PA6 和 PA66 分别在 15 MPa 和 235℃ 或 265℃ 的氮气条件下热处理 24 h,可以使二者的熔点和结晶度发生惊人的增加:原熔点 225℃、结晶度 30% 的 PA6 经处理后,熔点和结晶度分别提高到 270℃ 和 90%;原熔点 255℃、结晶度 30% 的 PA66 经处理后,熔点和结晶度分别提高到 300℃ 和 95%。尤其是 PA66 处理后的熔点已经是普通高温 PA 的熔点^[97]。不过由于上述处理方法过于苛刻,该专利的实用意义并不大。无独有偶,在 2007 年的德国 K 展上,法国罗地亚公司推出了高温环境下 PPA 的替代材料 PA66[牌号为 TECHN YL®Heat Performance (HP)],这种 PA66 能够满足汽车发动机罩内高温环境下的性能要求^[98]。据称,该材料还在 PA66 的成本水平维持着 PA66 的加工性能,这项技术给 PA66 在耐高温领域的应用带来了新发展。但目前只有罗地亚公司掌握该技术,对该技术的细节问题目前外界还不清楚。

3 结语

理论上,从两个碳原子的乙二胺一直到十三碳原子以上的长链二胺,只要其聚合产物的熔点超过 280℃ 并且分子量达到一定程度,都可以作为高温 PA 应用。但由于二元胺单体成本所限,目前实际应用的高温 PA 只有少量的几种。因此,高温 PA 新产品开发的关键在于二元胺单体的合成。同时,共混改性也需要进一步发展以适应各种需求。

由于近年来电子电器、汽车等应用市场的技术更新,使耐高温 PA 得到快速发展,跨国公司基于其高利润及市场潜力巨大的原因,纷纷实行扩产计划。随着我国电子电器和汽车等行业的发展,对耐高温热塑性塑料要求的日益提高,耐高温 PA 必将在电子电器、汽车、机械、电动工具、化工和家电等行业得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] 王佩刚,等.合成技术及应用,2006,21(4):29-33.
- [2] 张红荣,等.精细化工中间体,2002,32(6):1-4.
- [3] 易庆峰,等.耐高温聚酰胺研究进展[J].工程塑料应用,2009,37(11):80-82.
- [4] 李小伟,等.化工新型材料,2009,37(8):38-40.
- [5] 马建民,等.现代塑料加工应用,2003,15(2):41-44.
- [6] 曹民,等.半芳香族聚酰胺及其低废水排放量的制备方法:中国,101463130B[P].2009-06-24.
- [7] 罗湘安,等.一种半芳香族聚酰胺的制备方法:中国,101492534B[P].2009-07-29.
- [8] 罗湘安,等.半芳香族聚酰胺的制备方法:中国,101759852A[P].2010-06-30.
- [9] 罗湘安,等.半芳香族聚酰胺及其制备方法:中国,101503512A[P].2009-08-12.
- [10] 龙杰明,等.一种高填充良表面的增强聚酰胺组合物:中国,CN102153857A[P].2011-08-17.
- [11] 曹民,等.石油化工,2008,37(7):714-717.
- [12] Hewel M. Semiaromatic polyamide molding compositions and their use:US,7927710B2[P].2011-04-19.
- [13] Bayer A, et al. Partially aromatic polyamide moulding compositions and their uses:US,20120022194A[P].2011-07-08.
- [14] Hewel M, et al. Partially aromatic moulding compositions and their uses:US,20110184099AU[P].2011-01-26.
- [15] Severin B F, et al. Use of UV absorbers in the production of transparent polyamide molded parts:US,8138243B2[P].2012-03-20.
- [16] Andreas B, et al. Polyamide elastomer:EP,2252647B1[P].2010-11-24.
- [17] Manfred H, et al. Semiaromatic moulding compositions and uses of these:US,20110123749AU[P].2011-05-26.
- [18] Manfred H. Semiaromatic polyamide molding compositions and their use:US,7927710B2[P].2011-04-19.
- [19] Philipp H, et al. High temperature polyamide moulding composition reinforced with flat glass fibres:EP,2314644AU[P].2011-04-27.
- [20] Julien J, et al. Polyamides, composition comprenant un tel polyamide et leurs utilisations:FR,2945811A[P].2010-11-26.
- [21] Thierry B, et al. Copolyamides:WO,2012032249AU[P].2012-03-15.
- [22] Thierry B, et al. Copolyamides:FR,2964383AU[P].2012-03-09.
- [23] Benjamin S, et al. Copolyamide, composition comprising such a copolyamide and their uses:US,20110171408AU[P].2011-07-14.
- [24] Thibaut M, et al. Use of a microcrystalline polyamide to obtain a particular surface finish:US,20110033665AU[P].2011-02-10.
- [25] Annett L, et al. Blends of transparent amorphous polyamides based on diamines and on tetradecanedioic acid and semicrystalline polyamides:US,20110135860AU[P].2011-06-09.
- [26] Thierry B, et al. Semi-aromatic copolyamide and process for preparing same:US,20110195215AU[P].2011-08-11.
- [27] Thierry B, et al. Semiaromatic polyamide comprising a chain ending:US,20110206881AU[P].2011-08-25.
- [28] Philippe B, et al. Copolyamide, composition containing such copolyamide and use thereof:US,20100105812AU[P].2010-04-29.
- [29] Sender C, et al. Biomaterial for osteosynthesis:US,20090175920[P].2009-07-09.
- [30] Briffaud T, et al. Polyamide semi-aromatique, son procede de

- preparation, composition comprenant un tel polyamide et leurs utilisations : WO,2011077032A [P].2011-06-30.
- [31] Rulkens R. Semi-aromatic polyamide : WO,2011135018A [P].2011-11-03.
- [32] Jan N A, et al. Cooking bag and use of the cooking bag for cooking food : WO,2011036051AU [P].2011-03-31.
- [33] Lee S H, et al. Polymer optical interconnect component : TW, 201035240A [P].2010-10-01.
- [34] Gaymans R J. Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, 1985, 23 (5) : 1599-1605.
- [35] Gaymans R J, et al. Journal of Polymer Science Part A : Polymer Chemistry, 1989, 27 (2) : 423-430.
- [36] Rulkens R, et al. Copolyamide based on tetramethylene terephthalamide and hexamethylene terephthalamide : US, 6747120B [P].2004-06-08.
- [37] Rulkens R. Semi-crystalline semi-aromatic polyamide : US, US20100063245A [P].2010-03-11.
- [38] Kato K, et al. Method for producing polyamide resin : US, 20110301290AU [P].2011-12-08.
- [39] Kato K, et al. Polyamide resin composition and molded product formed of the same : JP,2011132519A [P].2011-07-07.
- [40] Le G, et al. Polyamide, composition comprising such a polyamide and their uses : US,20110189419AU [P].2011-08-04.
- [41] Shinichi Y, et al. Amine epoxy resin curing agent, gas barrier epoxy resin composition comprising the curing agent, coating agent, and adhesive agent for laminate : US,8128782B2 [P].2012-03-06.
- [42] Kentaro V, et al. Polyamide : EP,2468796AU [P].2012-06-27.
- [43] Takafumi O, et al. Method for producing container : US, 20120146266AU [P].2012-06-14.
- [44] Jun M, et al. Polyamide resin composition and molded product : US,20120076964AU [P].2012-03-29.
- [45] Mitadera A, et al. Method for producing composite material and molded product : JP,2012021062A [P].2012-02-02.
- [46] Takashi Y, et al. Polyamide resin composition : WO, 2011145497AU [P].2011-11-24.
- [47] Okada S, et al. Method for preserving flvhery product : JP, 2011135867A [P].2011-07-14.
- [48] Takafumi O, et al. Polyamide compound : WO,2011081099AU [P].2011-07-07.
- [49] Takafumi O, et al. Method for producing container : WO, 2011016491AU [P].2011-02-10.
- [50] Oda H. Container excellent in sealing property and flavor holding property and multi-layer molding body : JP, P2011057237A [P].2011-03-24.
- [51] Kanda T, et al. Polyamide resin : JP,2010070638A [P].2010-04-02.
- [52] Kanda T, et al. Polyamide resin : JP,2010070637A [P].2010-04-02.
- [53] Kurose H, et al. Process for producing polyamide : US, 20090299027AU [P].2009-12-03.
- [54] Shinohara K, et al. Process and apparatus for producing thermoplastic resin pellets : US,20090295016AU [P].2009-12-03.
- [55] Kikuchi M, et al. Process for producing polyamide : US, 20090299028AU [P].2009-12-03.
- [56] Mitadera A. Polyamide resin composition excellent in conductivity and heat-resvltance : JP,2010280875A [P].2010-12-16.
- [57] Kuwahara H, et al. Method for producing polyamide : US, 20110245454AU [P].2011-10-06.
- [58] Kanda T, et al. Polyamide resin : US,20110224370AU [P].2011-09-15.
- [59] Mitadera J, et al. Polyamide resin : WO,2012014772AU [P].2012-02-02.
- [60] 邱勇隼,等.一种正长链二元酸的生产方法:中国,1570124A [P].2005-01-26.
- [61] 李卫华,等.基于生物发酵的长链二元羧酸的共聚酰胺及其制备方法:中国,1279087C [P].2005-07-06.
- [62] Tsuda Y, et al. Copolyamide from (a) dodecamethylene diamine, (b) hexamethylene diamine, (c) terephthalie acid and (d) adipic acid : US,3696074A [P].1972-10-03.
- [63] Togashi O, et al. Production of polyamide resin : JP,02515915B2 [P].1996-07-10.
- [64] Onvlhi K, et al. Production of polyamide : JP,7126381A [P].1995-05-16.
- [65] Murakami M, et al. Production of polyamide resin : JP,7126380A [P].1995-05-16.
- [66] Miyamoto K, et al. Production of polyamide resin : JP,7224164A [P].1995-08-22.
- [67] 曹晓秀.一种含有生物质基的聚酰胺树脂:中国,102260375A [P].2011-11-30.
- [68] 刘民英,等.一种半芳香尼龙的制备方法:中国,101768266B[P]. 2011-10-05.
- [69] 高丽君,等.高分子材料科学与工程,2002,18 (6) : 129-132.
- [70] Tateno T, et al. Applied Microbiology and Biotechnology, 2009, 82 (1) : 115-121.
- [71] Mimitsuka T, et al. Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry, 2007, 71 (9) : 2130-2135.
- [72] 牛涛,等.中国生物工程杂志,2010,30 (8) : 93-99.
- [73] Akita M, et al. Method for producing polyamide resin : JP, 2004075962A [P].2004-03-11.
- [74] Masunaga A, et al. Flame-retardant polyamide resin composition, and molded article made of the same : JP,2011052034A [P].2011-03-17.
- [75] Kato K, et al. Polyamide resin, composition containing the polyamide resin, and molded articles of the polyamide resin and

- the composition : US,20110105683AU [P].2011-05-05.
- [76] Shikamata A, et al. Method for manufacturing poly (pentamethylene adipamide) resin : JP,2004075932A [P].2004-03-11.
- [77] Kato K, et al. Polyamide resin : JP,2003292613A [P].2005-02-03.
- [78] Koning C E, et al. Electrical or electronic component for surface mounting technique comprising polyamide compsn.of units derived from aliphatic di : carboxylic acid (s) and di : amine (s) or alpha, omega-aminoacid (s) : JP,11512476 [P].1999-10-26.
- [79] Koning C E, et al. Car part made from a polyamide composition. incorporating cycloaliphatic chain units has a good balance of properties, including improved tenacity and flow behaviour during processing : JP,2001514695 [P].2001-09-11.
- [80] Aramaki M, et al. Polyamide : WO,2002048239 [P].2002-06-20.
- [81] Kano Y, et al. Polyamide and method for producing polyamide : JP,2010111843A [P].2010-05-20.
- [82] Kano Y. Polyamide composition : JP,2011016913A [P].2011-01-27.
- [83] Kano Y, et al. Copolyamide highly heat-stabilized : JP,2010195930A [P].2010-09-09.
- [84] Kano Y, et al. Heat-stabilized copolyamide : JP,2010195931A [P].2010-09-09.
- [85] Terada K, et al. Polyamide composition and molding composed of the polyamide composition : JP,2011219697A [P].2011-11-04.
- [86] Terada K, et al. Low moisture-absorptive polyamide composition : JP,2011057976A [P].2011-03-24.
- [87] Ieda S, et al. Automobile part containing polyamide composition : JP,2011074363A [P].2011-04-14.
- [88] Terada K. Polyamide composition : JP,2011046939A [P].2011-03-10.
- [89] Maeda S, et al. Composite material containing polyamide resin and layered silicate : JP,2009298854A [P].2009-12-24.
- [90] Maeda S, et al. Heat-resvlant agent-containing resin composition and molded article formed from the heat-resvlant agent-containing resin composition : JP,2009298856A [P].2009-12-24.
- [91] Maeda S, et al. Polyamide resin composition and molded article : JP,2009298868A [P].2009-12-24.
- [92] Maeda S, et al. Joint for fuel pipe, quick connector for fuel pipe and fuel piping component : JP,2009299722A [P].2009-12-24.
- [93] Maeda S, et al. Polyamide resin composition : JP,2010077205A [P].2010-04-08.
- [94] Maeda S, et al. Resin composition containing heat-resistant agent, and molded product formed from the resin composition containing heat-resvlant agent : JP,2010077208A [P].2010-04-08.
- [95] Maeda S, et al. Novel polyamide resin composition and polyamide resin-containing product : WO,2009151145AU [P].2009-12-17.
- [96] Watanabe K, et al. Production of crystalline polyamide molded product : JP,5104650A [P].1993-04-27.
- [97] Kakita H, et al. Rod of highly crystalline nylon having high melting point : JP,8151464A [P].1996-06-11.
- [98] 佚名. 罗地亚推出高温环境下 PPA 替代材料 [J]. 国外塑料, 2008, 26 (5) : 16-17.

鞍山君利工程塑料有限公司

鞍山君利工程塑料有限公司是股份制企业,生产以工程塑料为主的改性材料。由教授级高级工程师、中国塑料加工工业协会专家委员会专家负责生产技术。可为用户提供增强、增韧、复合、阻燃、环保阻燃、抗静电、耐磨、塑料合金类系列改性工程塑料。公司竭诚为用户“量身订做个性化需求的产品,为客户创造价值”。公司通过 ISO9001:2000 国际质量管理体系认证。公司宗旨:信誉第一;质量第一。

欢迎新老客户前来指导、合作!

- 改性品种:PA66、PA6、PP、PE、ABS、AS、HIPS、POM、PC、PC/ABS、PBT、PET、PVC 等系列改性塑料。
- 适用行业:家电、汽车、机械、铁路、纺织、石油化工、煤矿、农业等。

经理:徐长旭 13604228259, xuchangxu315@163.com

总工:赵文聘 13804910274, zhaowenpin315@163.com

地址:辽宁省鞍山市腾鳌镇黄县 邮编:114225 电话:0412-8935903 传真:0412-8935803 网址:www.asjls.com