

耐高温聚酰胺研究进展

易庆锋¹ 张 勇¹ 陈 健² 龙杰明² 曹 明² 姜苏俊² 曾祥斌² 宁凯军²
(1. 上海交通大学化学化工学院, 上海 200240; 2. 金发科技股份有限公司, 广州 600143)

摘要 介绍了耐高温聚酰胺(PA)的应用领域,综述了近年来耐高温PA的研究进展情况,对耐高温PA的品种、特性进行了详细介绍,对耐高温PA的市场应用及目前的行业现状进行了分析,指出未来几年耐高温PA必将获得更加快速的发展。

关键词 聚酰胺 耐高温 汽车 电子电气

聚酰胺(PA)是分子主链上含有重复酰胺基团的热塑性树脂的总称,其具有优异的力学性能、摩擦磨损性能、自润滑性、吸震及消音等性能,耐油、碱、弱酸和一般有机溶剂,缺点是吸水性强,从而影响尺寸稳定性和电性能。共混改性可改善PA的性能,扩大其应用领域,如通过玻纤增强可以大幅度提高PA的刚性、强度和热变形温度,而添加阻燃剂可以使其达到很高的阻燃等级。PA是目前使用量最大的工程塑料品种,广泛应用于电子电气、汽车、家电、体育用品等领域。近年来,随着电子电气、汽车、航空航天、军工、化工等领域对塑料材料要求的提高,具有优异性能而耐热温度又大幅度提高的耐高温PA的市场需求急剧扩大。

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,降低二氧化碳排放量及耗油量,这也导致发动机周边空间温度的提高,因此对所用塑料材料的耐温要求也提高。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、冷却系统等金属零部件,以满足轻量化和环保的要求。耐高温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。

随着电子电气设备的小型化、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,对所用塑料材料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,因此对所用塑料材料的耐熔焊性、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高峰值温度。因而耐高温PA越来越多地应用于微电子器件。

由于耐高温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。如霍尼韦尔公司采用耐高温PA取代热固性材料制备飞机上控制气流的填充板,可完全满足其强度、刚度要求,同时具有更好的韧性和易加工性,可以制造形状复杂的零件,显著降低成本,而且大大降低发动机的噪音。

笔者现对耐高温PA的品种、特性进行介绍,并对其市场应用及行业现状进行分析。

1 耐高温PA的品种及特性

目前已经商品化的耐高温PA品种有DSM公司的PA46, Dupont、Amoco、EMS、Solvay等公司的共聚改性PA6T^[1],日本Kuraray公司的PA9T。全球耐高温PA的总量约8万t,约占PA总量的5%。表1列出部分PA品种的典型熔点及热变形温度。表2列出商品化耐高温PA的生产商及产能^[2]。

表1 部分PA品种的典型熔点及热变形温度¹⁾(玻纤增强改性品级)

项 目	PA6	PA66	PA46 ²⁾	PA6T ³⁾	PA9T ⁴⁾	PA10T
玻纤含量/%	30	30	30	30	30	30
熔点/℃	225	260	295	310	306	316
热变形温度/℃	200	250	290	283	285	295

注: 1) 测试条件为1.82MPa; 2) DSM公司产品Stanyl TE250F6; 3) Dupont公司产品Zytel HTN FR52G30BL; 4) Kuraray公司产品Genestar GN2330。

表2 商品化耐高温PA生产商及产能

公司	商品牌号	品种	(T_m/T_g)/℃	产能/t
DSM	Stanyl	PA46	290/78	15 000
Mitsui	Arlen A	PA6T/6I	330/125	10 000
	Arlen C	PA6T/66	310/85	
EMS	Grivory HT	PA6T/66	310/	15 000
		PA6T/6I	325/	
Dupont	Zytel HTN	PA6T/m-5T	305/135	15 000
	51G/52G/53G/54G	PA6T/66		
Solvay	Amodel	PA6T/6I/66	326/120	4 500
BASF	Ultramid T	PA6/6T	295/	
Kuraray	Genestar	PA9T	308/125	

1984年,DSM公司推出耐高温的脂肪族PA46,其熔点为295℃,结晶温度为265℃,热变形温度为190℃,玻纤改性品种的热变形温度可以达到280℃以上。PA46的分子链结构完整,结晶性能很好,具有高达45%的结晶度,因此具有良好的刚性、耐蠕变性、耐疲劳性和耐磨性,但玻璃化转变温度较低,吸水性强,从而尺寸稳定性差^[3]。

PA46由于在很高的温度下也能保持其力学性能,世界

主要的水壶控制器供应商 Strix 公司选用 DSM 公司的 Stanyl TE250F6 PA46(30% 玻纤增强)来生产蒸馏咖啡壶的热连接器^[4]。该热连接器靠近咖啡壶的热源,因此必须在 140℃ 下具有很高的表面电阻率、体积电阻率、刚度、强度及耐疲劳性能。

PA6T 是脂肪族二元胺和芳香族二元酸的缩聚物,具有非常优异的热性能,熔点为 370℃。商品化的 PA6T 实际上都是共聚改性品种,由于共聚单体的引入,熔点降至低于 320℃,同时结晶度和结晶能力降低,导致尺寸稳定性、耐化学药品性降低。Dupont、Mistu Chemical、Amoco、EMS、Solvay 等公司生产不同类型的 PA6T 共聚物^[5-6]。

PA6T 生产商不断推出性能改善的新品种,如 Dupont 公司推出耐 250~260℃ 的 Zytel HTN LX 系列 PA,适用于电路板装配时的无铅焊接(这种焊接比传统铅焊温度高 20~30℃),它比 PA6T 和 PA46 能承受更高的热熔峰温。LX 系列 PA 比 Kuraray 公司的 PA9T 和聚苯醚(PPS)的韧性更高,焊接强度也高于 PA9T、PPS 或其它 PA6T。该 LX 系列 PA 还具有更好的流动性,在水加热模具中可生产全结晶制品。20%~45% 的玻纤增强该 LX 系列 PA 的阻燃级别达到 UL 94 V-0 级。

1998 年,日本 Kuraray 公司开发出 PA9T。PA9T 的韧性高于 PA6T,高温下的韧性高于 PA46;耐燃油、醇、酸、二氯化钙,对燃油的阻隔性是 PA12 的 10 倍,接近(乙烯/四氟乙烯)共聚物(ETFE)的水平。PA9T 的吸水率低,大大低于 PA66、PA46、共聚改性 PA6T;由于没有共聚大比例第三单体,因此其结晶度高,结晶速度快,可快速成型。

金发科技股份有限公司从 2006 年开始投入人力、物力开发聚对苯二甲酰癸二胺(PA10T),目前已经达到中试规模,年产 PA10T 达 1000 t。PA10T 具有较大的性能优势,是对苯二甲酸与长链癸二胺的均聚物,基本物理性能与 PA9T 相当,熔点比 PA9T 略高。PA10T 的典型特点为:

(1) 耐高温 熔点为 316℃,玻璃化转变温度为 135℃,玻璃纤维增强后的热变形温度高于 290℃,耐焊接温度 270℃,与 PA9T 相当,优于 PA46、PA6T,非常适合表面安装工艺。

(2) 吸水性低 吸水性远低于 PA6、PA66、PA6T,只比 PA11、PA12 略高,尺寸稳定性好。

(3) 耐化学药品 耐燃油、醇、酸、二氯化钙、热水和其它流体,具有与 PA9T 相似的耐化学药品性,几乎超过所有其它 PA,而对燃油的阻隔性是 PA12 的 10 倍,接近 ETFE 的水平。

(4) 尺寸稳定 与 PA46、PA6T、PA9T 相比具有更好的尺寸稳定性。

(5) 优异的加工性能 具有高流动性,适用于薄壁注塑。其高结晶性适用于快速成型工艺。

PA10T 由于具有高熔点、低吸水性等特点,在电子电气、汽车等领域具有广阔的应用前景。目前市场上耐高温

PA10T 主要应用于电子电气和汽车领域:

(1) 电子电气 PA10T 适用于对耐热性要求较高的移动电话、个人电脑和智能通讯产品中的连接器、插座、开关、继电器设施和各种电子接插件等。

(2) 汽车 PA10T 适用于对耐热性和耐化学药品性要求较高的汽车部件,如引擎箱、燃油系统部件、动力换向装置、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。

(3) 其它 由于 PA10T 具有耐高温、耐磨、耐疲劳、高强度、高抗冲、低吸水性、耐化学药品性等优异性能,在航空航天、军工、化工、大型机器部件等领域的应用前景广阔。

3 市场状况

据公开的信息统计分析,目前全球耐高温 PA 树脂(含 PA46、PA6T、PA9T)的年产能约为 50 000~60 000 t,改性料产能则为 10 万 t 左右。

Dupont、EMS、DSM 等公司均预测全球耐高温 PA 市场的年增长率为 15%~25%,因此几乎所有耐高温 PA 生产商均有扩充产能的计划。根据各公司的扩产计划估计,到 2009 年年底全球耐高温 PA 的年产能约为 100 000~110 000 t。

2006 年,我国 PA 工程塑料需求量为 25.64 万 t,其中 PA6 占 63%,PA66 占 29%,长碳链 PA 和耐高温 PA 占 7%。其中长碳链 PA 约 5 000 t,耐高温 PA 约 13 000 t。国内耐高温 PA 主要应用于电子电气行业。

Kuraray 公司估计 2015 年 Genestar PA9T 在电子电气市场的年消费量为 68 700 t。

4 行业现状

目前商品化生产耐高温 PA 的公司主要有 DSM、Dupont、Mistu Chemical、EMS、Solvay(原 Amoco)、Kuraray 等 6 家公司,年产能约为 50 000~60 000 t。

DSM 公司计划大幅度扩大 Stanyl 品级 PA 产能,2007 年已在荷兰 Geleen 新建一座 Stanyl 品级 PA 生产装置。同时公司还对现有的 Stanyl 品级 PA 生产装置进行了扩能。2006 年 DSM 公司 PA46 的销量为 20 000~30 000 t。

Dupont 公司于 2005 年 12 月宣布选定新加坡作为产能 15 000 t 的 Zytel HTN PA6T 的新工厂地址,计划于 2009 年投入运营。Zytel HTN PA6T 包括两个系列:其中大部分属于 Zytel HTN PPA 半芳香族高温 PA 系列,均具有优异的耐高温、耐化学药品性和防潮性能,而且易于加工;另一系列为 Zytel HTN 超级结构产品,不但硬度和强度非常高,而且易于加工。Zytel HTN 组件和型材共有五大系列,这些部件和型材大多采用耐高温 PA 制造,应用范围广泛,包括密封圈、连接器、引擎夹具等,并用以代替金属及瓷制部件,其主要市场为航天科技、半导体、工业、运输、办公室器材和泵具等。对 Zytel HTN 的需求中约 60% 来自汽车行业,主要包括燃油供给阀和冷却系统部件等。

EMS Grivory 公司将其位于瑞士的 Grivory HT PA6T 聚合和配混产能扩大一倍,扩能计划已经在 2007 年底完成。

Kuraray 公司 1998 年推出 Genestar PA9T, 产能为 1 000 t/a; 2003 年扩产为 3 000 t/a, 2008 年 8 月总产能达到 11 000 t/a, 2010 年第二阶段扩产后将达到 12 500 t/a。

Mitsui Chemical 公司目前在 Lwakuni - Ohtake 工厂的 Arlen PA6T 产能为 5 500 t/a, 计划 2009 年增加到 10 000 t/a。

为适应市场需求, 各公司均在积极改进耐高温 PA 的性能, 扩展其应用领域, 同时不断进行技术改造, 扩大产能。

5 结语

由于近年来电子电气、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。随着我国电子电气、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 必将在电子电气、汽车、机械、电动工具、化工、家电等行业得到更广泛的应用。

ADVANCE ON HEAT-RESISTING POLYAMIDE

Yi Qingfeng¹, Zhang Yong¹, Chen Jian², Long Jieming², Cao Ming², Jiang Sujun², Zeng Xiangbin², Ning Kaijun²

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai 200240, China;

2. Kingfa Science and Technology Co. Ltd., Guangzhou 600143, China)

ABSTRACT The application field, current development situation, category and characterization of heat-resisting polyamide are thoroughly described. It is pointed that heat-resisting polyamide must be developed faster by analysing its market application and status.

KEYWORDS polyamide, heat-resisting, auto, electrical and electronic

巴斯夫积极生产车用聚酰胺材料

用塑料来减轻车重、减少排放和降低成本是巴斯夫新品的特点。将汽车金属进气歧管替换成由巴斯夫 Ultramid 工程塑料制成的进气歧管后, 该部件质量减轻了 40%, 功率提高超过 3%, 实现了节能减排。

为了提高车辆的安全性, 巴斯夫推出采用经优化的聚酰胺材料制成的 Ultramid CR 产品, 适用于与碰撞相关的零部件; 行人防撞保护便是采用集成模拟设计部件的实例。

此外, 在生产发动机舱内大型部件、汽车前照灯和天窗框架等多个领域, 巴斯夫工程塑料都可为客户提供度身定制的解决方案, 让车辆更具节能性和安全性。

欧洲每辆汽车用聚酰胺 25 kg, 韩国的汽车只用 15 kg, 日本的汽车用 7 kg, 而中国和印度的汽车用量不到 7 kg, 所以用工程塑料取代金属制造零部件有很大的空间。(中聚)

我国模具工业稳步快速发展

我国经济的高速发展对模具工业提出了越来越高的要求, 也为其发展提供了巨大的动力。近 10 年来, 我国模具工业一直以每年 15% 左右的增长速度快速发展。

据模具行业专家初步统计, 目前我国有模具生产厂点 2 万余家, 从业人员有 50 多万人, 全年模具产值达 534 亿元人民币。近年来, 模具行业结构调整步伐加快, 主要表现为大型、精密、复杂、长寿命模具标准件, 如模具标准件发展速度高于行业的总体发展速度; 塑料模和压铸模比例增大; 面向

参考文献

- [1] E·N·布兰查德, J·D·科恩, J·M·伊瓦斯克, 等. 聚酰胺的制备方法: 中国, CN98808444. 9[P]. 2000-09-27.
- [2] H·G·J·哈文尼斯, W·J·M·索尔, J·蒂森, 等. 电子用途高熔点聚酰胺组合物: 中国, CN99805482. 8[P]. 2001-06-06.
- [3] 保罗·施维特, 乔治·施特佩尔曼, 亚历克斯·斯托拉日. 具有改善的流动性的聚酰胺模塑材料及其制备和用途: 中国, CN200680017293. 8[P]. 2008-06-04.
- [4] 马建民, 宋诗文, 郭健. 新型耐热尼龙[J]. 新技术与新产品, 2003, 15(2): 41-44.
- [5] 冯美平, 吴雷. 耐热性聚酰胺新品种 PA9T[J]. 工程塑料应用, 2002, 30(2): 58-60.
- [6] 松冈秀治, 冈秀明, 内田光一. 聚酰胺树脂组合物: 中国, CN03110454. 1[P]. 2003-10-29.

市场的专业模具厂家数量及能力增加较快; 随着经济体制改革的不断深入, “三资”及民营企业的发展很快。

但我国模具工业的发展在地域分布上存在不平衡性, 东南沿海地区发展快于中西部地区, 南方的发展快于北方。模具生产较集中的地区在珠江三角洲和长江三角洲地区, 其模具产值约占全国产值的 2/3 以上。

专家认为, 我国模具工业今后将以每年 15% 以上的速度增长。(慧网)

朗盛通过添加染料解决 PET 产品黄变问题

特殊化学品集团朗盛公司旗下功能化学品业务部为解决 PET 塑料包装瓶黄变问题, 通过在产品聚合过程中过加入 Macrolex 染料, 获得清澈透明、无色或淡蓝色透明 PET。同时, Macrolex 染料不会从 PET 迁移至液体中, 这意味着该染料可十分安全地应用在消费类产品。该染料用于食品包装及食品接触应用领域时, 符合世界各国在高纯度及安全性方面制定的法规, 并得到包括美国食品药品监督管理局在内的机构的核准。啤酒及果汁包装需要具有防紫外线的特点, 所用 PET 瓶一般被着染成绿色或深褐色。朗盛提供的 PET 色母粒包括不同 Macrolex 染料组合, 使生产商能根据所需应用, 最优化 PET 材料的颜色。Macrolex 染料有包括微粒在内的多种形式, 其中, 中空球形微粒容易压碎, 能在塑料中迅速均匀溶解。此外, 该染料具有出色的流动性, 能确保计量精确, 色彩一致, 无结块, 同时可去除容器中的残留成分。(中色)