

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2024.05.027

半芳香族尼龙材料研究进展

贺春尧

(中国石化扬子石油化工有限公司,南京 210048)

摘要:介绍了半芳香族尼龙材料的性能特点和应用领域,综述了在汽车、电子电器等领域的应用。分析总结了半芳香族尼龙材料的市场概况,涵盖了国内外主要的生产厂家。针对半芳香族尼龙材料不同应用场景,重点分析了改性材料的研究进展和改性方向,并指出合理调控性能、开发新单体,开发尼龙聚合绿色新工艺是目前国内企业的主要发展方向。

关键词: 半芳香族尼龙;研究进展;性能特点;尼龙改性;产品开发

中图分类号: TQ322.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-3539(2024)05-0181-07

Research progress in semi-aromatic nylon materials

HE Chunyao

(Sinopec Yangzi Petrochemical Co., Ltd., Nanjing 210048, China)

Abstract : The performance characteristics and application fields of semi-aromatic nylon materials were introduced, and the applications in automotive, electronic and electrical fields was summarized. The market status of semi aromatic nylon materials was analyzed, covering the major domestic and foreign manufacturers. Focusing on different application scenarios of semi aromatic nylon materials, the research progress and modification direction of modified materials were analyzed. It is pointed out that reasonable regulation of performance, development of new monomers, and development of green processes for nylon polymerization are currently the main development directions of domestic enterprises.

Keywords : semi-aromatic nylon ; research progress ; performance characteristics ; nylon modification ; product development

尼龙是一种力学性能、热性能和化学性能优异的工程塑料,在电子电器、汽车、航空航天、军工等领域被广泛应用^[1]。尼龙根据聚合单体(二元酸和二元胺)的不同可以分为四个类型:脂肪族尼龙、脂环族尼龙、半芳香族尼龙和全芳香族尼龙,其中脂肪族尼龙的应用最广。然而,脂肪族尼龙由于其结构的特殊性,存在一些如吸水性较高的缺点,限制了其在某些领域的应用。半芳香族尼龙同时具有脂肪族尼龙和全芳香族尼龙的特点,已成为尼龙领域研究的重点方向之一^[2-3]。

鉴于国内缺少核心关键单体生产以及聚合条件的苛刻,半芳香族尼龙的生产技术门槛高,国内的半芳香尼龙生产企业相对较少。加之该行业项目投资大、生产工艺复杂,因此国际化工巨头如 Dupont、Solvay、DSM、BASF、EMS、Kuraray、Mitsui 等主导了国内高端市场的半芳香尼龙产品。随着我国经济的高速发展,特别是航空航天、高铁、汽车、电子电器的快速发展,对高端材料的需求越来越迫切,为了摆脱对

国外高端尼龙材料的依赖,国内高校、企业等积极投入研发及工业化,逐渐形成了一定的产能,主要企业有金发科技、杰事杰、三力本诺、新和成等,国内半芳香尼龙的进口替代能力显著增强。

1 半芳香族尼龙的特点

半芳香族尼龙是由二元酸与二元胺进行缩聚反应生成的高分子化合物,其聚合单体为二元酸与二元胺。其中,一种单体的碳链为脂肪族,另一种单体的碳链为芳香族^[4-5],常见的半芳香族尼龙品种有:MXD6, PA6T, PA9T, PA10T 等,其主要结构单元见图 1^[6]。

半芳香族尼龙的分子链中既含芳香环又含脂肪族链,芳香环赋予材料具有良好的耐候性和耐老化性,脂肪族链使材料具有优良的可加工性。因此,半芳香族尼龙同时具备了芳香族尼龙和脂肪族尼龙出色的性能^[7-8]:

(1) 耐高温性能好:熔点通常高于 250 °C,耐热稳定性和高温力学性能优良。

通信作者: 贺春尧,工程师,主要研究方向为石油化工领域投资与发展规划

收稿日期: 2024-03-07

引用格式: 贺春尧. 半芳香族尼龙材料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2024, 52(5): 181-187.

HE Chunyao. Research progress in semi-aromatic nylon materials[J]. Engineering Plastics Application, 2024, 52(5): 181-187.

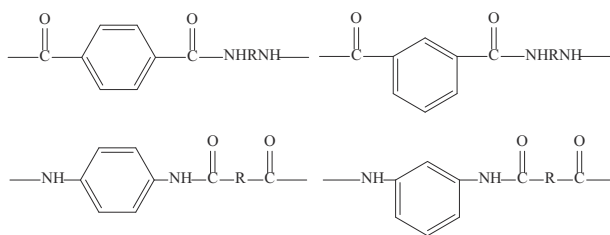


图1 半芳香族尼龙主要结构单元(R为脂肪族链)

Fig. 1 Main structural units of semi aromatic nylon
(R is an aliphatic chain)

(2) 耐腐蚀性强:能长时间应用于酸、碱、盐等环境中,可用于制造化工设备和管道等。

(3) 力学强度高:拉伸强度、弯曲强度和冲击强度高,可用于制造高强度机械零件和结构件。

(4) 电性能优良:具有良好的电绝缘性能和高频电性能,可用于制造电子元件和高频电缆等。

(5) 高流动性和结晶性:能够充分填充制造中微小且复杂的零件的模具空腔,保证零件的精确性、准确性和耐久性。

2 半芳香族尼龙的生产概况

2.1 国外生产概况

聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)是一种典型半芳香族尼龙树脂,其由己二酸和间苯二甲胺缩聚而成,是一种结晶性树脂,熔点 237 °C,玻璃化转变温度 85 °C,便于成型和加工。MXD6 还具有优异的阻隔性能、力学性能和低吸水性能等,广泛用作包装材料和作为工程结构材料中金属材料的替代品^[9]。由于技术、设备和成本等原因,日本的东洋纺织公司、三菱瓦斯化学等国外企业垄断了 MXD6 的工业化生产技术。国内山东广垠、神马、浙江新和成、万华化学等公司正积极进行技术研究,个别企业已经具备少量产能,不久的将来有望打破国外企业垄断,实现国产化。

目前,Dopont公司在半芳香族尼龙领域的产能约为5万 t/a,其主要产品系列为 Zytel®HTN 系列^[10]。其中,Zytel®HTN51G 是一种 PA6T/MPMDT 共聚材料,可以在 150 °C 下长期使用,具有出色的耐热性能。Zytel®HTN52G 是一种 PA6T/66 共聚材料,热变形温度高达 280 °C,在保证耐热性能的同时,还兼顾了良好的加工性能。Zytel®HTN53G 低于 65 °C 时具有较高的硬度和韧性。Zytel®HTN54G 是 PA6T/XT 和 PA6T/66 共聚的产品,可以在潮湿条件下保持优异的力学性能。

EMS 公司的半芳香族尼龙产能为 1 万 t/a,该公司的产品系列为 Grivory 系列,主要包括 PA6T/66, PA6T/6I 和 PA10T/X,主要特点为使用玻璃纤维(GF)增强尼龙树脂后用于代替金属,一般加工方式为压铸,主要包含 Grivory GV, Grivory GVX, Grivory HT 等系列,例如 GrivoryGV-5HL 就是用 50%GF 来增强的 6I/6T 共聚物制备而成,可用于通信设备外壳、园艺围栏和草坪等制品。

Mitsui 公司的半芳香族尼龙产能为 5 000 t/a。该公司的产品为 ARLENHTPA 系列,主要包括 PA6T/66 和 PA6T/6I。

ARLEN 系列产品在高温刚性、强度和尺寸稳定性等方面性能优异,适用于表面黏合技术用电子连接器,也可作为高附加值的超级工程塑胶,在接触汽油或高温引擎油的环境中可以取代铝铸件。

BASF 公司的半芳香族尼龙产品为 Ultramid T 系列,其中包括 Ultramid® Advanced N, Ultramid® Advanced T1000 和 Ultramid® Advanced T2000,分别对应的基础树脂为 PA9T, PA6T/6I 和 PA6T/66。该系列产品具有出色的尺寸稳定性、耐化学性和耐水解性,同时还具有高强度和高模量特性。此外,BASF 公司还推出了全新的 Ultramid® Advanced 碳纤维(CF)增强型高温尼龙牌号,包含了 20%至 40%的 CF 填充量。这些增强材料非常轻,具有优异的导电性能,并且具备稳定的刚度和强度,可以替代铝镁等金属材料。

Kuraray 公司具有 2 万 t/a 半芳香族尼龙产能和 1.3 万 t/a 的在建产能,产品牌号为 Genestar^[11],该系列产品主要组成是其开发的新型及其配混料。PA9T 树脂以壬二胺和对苯二甲酸为原料,经熔融缩聚而成。与其他尼龙材料相比,它具有吸水率低的特点,仅为 0.17%,大约是 PA6T 的三分之一,在潮湿环境中具有很好的尺寸稳定性。此外,PA9T 的玻璃化转变温度高达 125 °C,熔点在 260 °C 以上,在高温环境下依然保持有效的强度和良好的韧性,此外其还具有高结晶性、低翘曲度、良好的耐腐蚀性和尺寸稳定性等特点,广泛应用于汽车机罩、电子产品等领域。

2.2 国内生产概况

我国的半芳香族尼龙产业起步较晚,并且核心技术主要由国外化工巨头掌握,导致市场对进口依赖较高。然而,随着电子和汽车业务市场的迅速发展,越来越多的企业开始将目光聚焦在这一领域上^[12]。

2006 年金发科技开始对半芳香族尼龙进行研发,其以癸二胺和对苯二甲酸为原料通过缩聚反应制备尼龙 10T (PA10T),并在 2009 年推出了 Vicnyl 特种工程塑料产品,成为全球首家实现 PA10T 商业化的公司,填补了我国自主研发高温尼龙新材料的空白^[13-14]。经过多年的发展,公司的产能已扩展至 1.5 万 t/a。合成 PA10T 的单体是对苯二甲酸和癸二胺,其中癸二胺来源于蓖麻油,因此是一种部分生物基半芳香族尼龙,属于生物基环保材料。PA10T 在刚性、耐热性、尺寸稳定性、加工性能和低吸水率方面具有显著优势,可以应用于汽车、电子电器等领域,目前在国内已形成了以蓖麻油为原料生产癸二酸,进一步生产癸二腈和癸二胺,最终生产尼龙聚合产品的产业链。

上海杰事杰新材料有限公司自 2004 年开始致力于高温尼龙技术的开发,现已成功建成了千吨级的高温尼龙中试装置。该公司于 2006 年自主研发了 HPN 系列的半芳香族尼龙产品,打破了国内高温尼龙市场被少数国外公司垄断的局面。HPN 系列以对苯二甲酸和 1,6-己二胺为原料经缩聚而制备的半芳香族尼龙。该系列产品的热变形温度可达到 265 °C,而增强改性产品的热变形温度更高,可达到 295 °C。HPN 系

列具有出色的力学性能、卓越的韧性以及极佳的流动性,完全能够满足表面组装工艺对元器件性能的要求。此外,他们通过进行不同共聚单体的聚合试验和下游尼龙改性产品的开发,已经成功开发了多款高温尼龙树脂、增强改性产品以及增强阻燃产品。可以制造汽车发动机周边部件、电子电器产品中的接插件、连接器、断路器等部件。

江门德众泰工程塑胶科技有限公司自主开发的PANT半芳香族尼龙材料,目前的产能约为0.2 t/a。该产品包括D系列(PA6T/66)、I系列(PA6T/6I)和T系列(PA12T)。D系列采用PA6T/66作为原料,在力学性能和耐化学性能方面表现出色。I系列使用PA6T/6I,具有出色的高温性能和韧性。而T系列则采用PA12T,可在高温和潮湿环境下保持强度和韧性。值得注意的是,PA12T产品目前全球只有个别企业能够实现产业化,而德众泰公司拥有从成盐到聚合以及改性的整个产业链的自主知识产权^[15],使得他们能够掌握材料的质量和稳定性,并提供客户所需的定制解决方案。

浙江新和成股份有限公司目前已建成年产1 000吨的高温尼龙生产线,牌号为NHU-PPA,产品主要包括PA6T/66, PA6T/6I, PA6T/6I/66。高温下NHU-PPA系列产品比普通尼龙树脂的具有更高的强度和刚度,120 °C到185 °C能够长时间使用。此外,它还具有良好的熔融流动性和易加工性以及出色的耐化学性能。可以替代传统的金属材料,用作汽车耐高温部件。

目前,广东优巨先进新材料股份有限公司产能约2 500 t/a,其产品品牌为PARYLS®。该产品系列包括50%的PA10T和50%的PA6T。据报道,公司计划在后期将产能扩展至每年2万t。

青岛三力本诺新材料股份有限公司正在建设年产1万t生物基尼龙项目。该项目包括6 000 t/a的PA5T、2 000 t/a的PA9T和2 000 t/a的PA10T。按照原计划,该项目预计在2023年5月投产。

3 半芳香族尼龙的功能化改性研究

半芳香族尼龙树脂具有良好的耐高温性能,在耐高温材料领域得到了广泛的应用,但为了满足市场对更高性能的需求,科研人员进行了深入研究和改进。通过物理改性,例如添加填充剂、纤维增强剂等,能够显著提高材料的耐高温性能和力学性能。通过化学改性,例如引入交联剂、改变材料分子结构等措施,也能够提高材料的耐高温性能和稳定性。这些改性手段的广泛应用使得半芳香族尼龙材料在耐高温材料行业中得到了更广泛的应用。通过物理改性或化学改性的方式对半芳香族尼龙树脂进行改性,改善材料的热稳定性、强度和维度稳定性等关键性能,以满足不同工况下对耐高温材料的不同需求,成为近年来研究的热点。

3.1 聚己二酰间苯二甲胺(MXD6)

作为一种结晶性半芳香尼龙,MXD6有许多优良的性能,如:较高的力学强度,对氧气、二氧化碳具有良好的气体阻隔性能。

Zhao等^[16]将合成的DOPO衍生物(DT)和P22作为二元改性剂,当DT和P22加入的比例分别为11.0%和0.1%时,MXD6的结晶温度提高了19.7 °C,且结晶度提高60%。

李政奥等^[17]通过熔融共混和双向拉伸制备了聚对苯二甲酸乙二酯(PET)/MXD6复合材料,并研究了对气体阻隔、力学性能和结晶性能的影响。结果显示,MXD6分散相在PET基体中的形态从零维球形变为高长径比的二维片状,使双轴拉伸复合材料的阻气性能和力学性能显著升高,当拉伸比为3×3时,20%PET/MXD6复合膜材料比纯PET提高了2.3倍。

Youm等^[18]以MXD6为基体,有机纳米黏土(MMT)为填料,通过双螺杆挤出机制备了有机/无机纳米复合薄膜。研究结果表明,MXD6/5%MMT纳米复合膜经电子束辐照、双轴拉伸和退火的工艺,其拉伸强度提高了56%,热收缩率降低了26%,光学透明度损失最小。纳米黏土含量和拉伸比的增加导致氧阻隔性能也大大改善。

Guo等^[19]通过熔融共混的方法制备了MXD6/EG(膨胀石墨)/CNTs(多壁碳纳米管)三元复合材料,相比MXD6样品,电导率高出9个数量级,热导率提高了477%。同时,在总填料负载仅为18%的情况下,三元复合材料的电磁屏蔽效率达到~50 dB,显著提高了导热性、导电性和电磁干扰屏蔽效果。

3.2 PA6T

PA6T熔点为370 °C,分解温度350 °C,熔点高于分解温度,因此无法进行熔融加工,需要经过改性,使其熔点低于分解温度,从而便于加工成型。尹红等^[20-21]采用水作为溶剂,通过成盐、预聚和固相缩聚成功制得了PA6T/66,利用红外、核磁共振、凝胶渗透色谱和热重等方法对聚合产物进行了详细表征。研究结果显示,总胺酸的物质的量比在1.03~1.05之间,反应温度250 °C,反应时间2.0 h,制备的PA6T/66具有适宜的熔点和良好的热稳定性,能够用来制作电子元件、机械零件、电绝缘材料等。

李鹤飞^[22]通过优选成盐过程,同样成功制备出了PA6T/66共聚物,还对单体配比、胺酸总比和减压时间等因素进行了详细研究。此外,还研究了覆盖剂的类型对聚合物性能的影响。研究结果表明,PA6T/66共聚物PA6T的含量是影响聚合物耐热性的主要因素。当PA6T质量分数为57.5%时,制得的聚合物的熔融温度最高,可以达到308.4 °C,并且综合性能最佳。

李建伟等^[23]利用现有的预聚-固相增黏技术,成功合成了以PA6T为基材的PA66的共聚物,并对不同类型的封端剂进行了研究。研究结果表明,苯甲酸、乙酸、硬脂酸和四甲基哌啶胺都可以成功封端,且封端剂的种类和用量对聚合物的熔点的影响不大。以四甲基哌啶胺作为封端剂制备的聚合物在色板烘烤前后的白度值更高。此外,随着封端剂用量的增加,经过烘烤后的色板颜色越白。

杨汇鑫等^[24]使用半芳香族尼龙聚对苯二甲酸/间苯二甲

酸己二胺(PA6T/6I)作为基体,并以铜-铬酸盐作为激光剂,成功开发出一种基于PA6T/6I的激光直写功能材料。研究结果显示,向PA6T/6I体系中添加偶联剂可以增强激光辅助材料在体系中的分散性。但随着增加激光辅助材料的用量的增加,材料的拉伸强度、弯曲强度和冲击强度等力学性能会有所降低,热分解温度也会降低,因此需要根据需要综合考虑助剂的用量。当激光镭射助剂用量为8%时,预镀铜材料的预镀时间和覆盖时间最短。

姜苏俊等^[25]以35%GF增强的PA6T/6I复合材料为基础,利用双螺杆挤出机和毛细管流变仪研究了不同添加剂对挤出加工特性和流变流动行为的影响。研究结果显示,外混铜盐抗氧化剂样品的毛细管流变流动曲线与挤出加工改性颗粒的流动曲线基本一致。

叶少勇等^[26]利用双螺杆挤出机制备了基于PA6T/6I的可激光焊接的增强复合材料,并研究了成核剂和少量PA66对材料的激光透过性、热稳定性、力学和流动性能的影响。研究结果表明,成核剂和PA66的加入对材料的热稳定性和力学性能影响不大,但成核剂的加入会降低材料的透光率,而PA66的加入能够显著提高透光率。

张其等^[27]以CF为物理改性剂,通过双螺杆挤出机熔融共混的方法制备了不同CF含量PA6T/66/CF复合材料。结果显示,通过CF改性后,材料的起始分解温度显著提升,高达400℃,熔点约在300℃左右,可以进行熔融加工。复合材料的力学性能随着CF含量的增而增加,当CF的质量分数为40%时,拉伸强度、弯曲强度和冲击强度等力学性能最好。

黄佳等^[28]利用原位固相缩聚法成功合成了聚对苯二甲酰己二胺、聚己内酰胺、有机蒙脱土纳米复合材料(PA6T-co-PA6/OMMT),该材料相对分子质量高,因此具有很好的力学性能。研究发现,通过固相缩聚可以显著增加产物的特性黏度,改性剂OMMT的添加能够有效改善材料的热稳定性和材料的力学性能。添加0.5%的OMMT材料的热稳定性最佳,添加1%的OMMT材料的拉伸强度从84.3 MPa提高到114.4 MPa。

杨军辉等^[29]以PA66和PA6T/6I作为基体树脂,通过熔融共混改性制备了PA66/PA6T/6I/GF复合材料。30%GF、PA6T/6I的含量不超过基体树脂的20%时,改性复合材料的熔融结晶行为类似于纯PA66复合材料。此外,与未改性的PA6T/6I相比,改性材料的拉伸强度和弯曲强度分别提高了27%和40%。同时,简支梁和悬臂梁的缺口冲击强度分别提高了26%和40%。此外,吸水率也提高了30%,显示了材料的优异综合性能和尺寸稳定性。

3.3 PA9T

尼龙9T(PA9T)作为半芳香族尼龙的代表,最早由日本可乐丽公司开发,其具有高强度、高模量、低吸水性的特点,可以代替部分有色金属材料。PA9T虽然性能优良,但为了满足不同应用场景的需求,PA9T仍需进一步改性。

陈列^[30]采用扁平GF增强PA9T树脂,并研究了对复合材

料的力学性能、流动性、翘曲形变量和结晶性能的影响。为了改善复合材料的翘曲性能,研究人员还采用硅灰石优化配方。结果显示,在扁平GF的添加量为65%时,复合材料的弯曲强度和缺口冲击性能可达到328.4 MPa

余海翔^[31]以GF和海泡石对PA9T进行改性,并研究了对符合核材料的力学性能、结晶性能和尺寸稳定性的影响。研究结果表明,GF和海泡石对PA9T的杨氏模量有协同增强效果,但对拉伸强度的增强影响并不明显。当海泡石和GF的含量分别为5%和35%时,PA9T的拉伸力学性能最佳。此外,PA9T的结晶度、模塑收缩率以及横纵方向模塑收缩率的差值随着海泡石含量的增加而降低,这表明在改善PA9T的尺寸稳定性方面,海泡石的效果比GF更强。

刘虎^[32]以PA66对PA9T进行改性,研究了原料配比、反应温度和反应时间对酰胺交换反应的影响。研究结果表明,随着PA9T含量的增加,酰胺交换程度也相应提高。具体而言,当PA9T/PA66比例为50/50时,酰胺交换程度达到最大,同时体系的耐热性能也增强。在此情况下,尽管酰胺交换反应仍然存在,但主要受到PA9T上的刚性苯环的影响。在共混过程中,随着PA9T含量的增加,PA66的结晶控制能力降低,导致结晶不完善,此外,酰胺交换会导致熔点降低。

3.4 PA10T

胡国胜、肖伟等^[33-34]以通过共聚改性的方法对PA10T进行改性,以对苯二甲酸、癸二胺和氨基十一酸为原料,通过一步法熔融缩聚法制备出了PA10T/11共聚酰胺。考察了预聚反应和熔融增粘反应工艺条件对产物特性黏度的影响,在最佳的工艺条件下制备的PA10T/11不仅能够满足耐热性的要求,而且拉伸强度提高30%,断裂伸长率提高400%。

郝现红^[35-36]用GF改性尼龙(PA)10T/1010,制备GF增强的PA10T/1010复合材料。研究结果显示,复合材料的伸强度、弯曲强度和冲击强度等力学性能随着GF含量的增加而增强,且热稳定性也显著提高,但结晶性能没有改变。GF改性的PA10T/1010可以应用于汽车行业、电子行业和航空航天等领域。

邹光继^[37]用十四烷二酸作为第三共聚单体对PA10T进行改性,以提高其韧性,其通过预聚合和固相增粘的方法成功合成了一系列1014片段含量不同的PA10T/1014共聚物。随着1014片段含量的增加,产物的熔融温度、结晶温度、玻璃化转变温度和热分解温度均下降,而拉伸强度逐渐减小。当1014片段含量增至20 mol%时,共聚物的断裂伸长率提高了约300%,材料的韧性得到明显改善。

任中来^[38]进行了第三方阻燃单体的共聚改性研究,系统研究了预聚合工艺条件、增黏反应工艺条件和阻燃单体加入量等因素对预聚物和终聚物特性黏度的影响。通过这些研究,成功地得到了具有较好综合性能的本体阻燃型PA10T聚合物。

李彤辉^[39]通过CF、CNTs两种材料对PA10T进行改性,制备了PA10T/CF、PA10T/CNTs/CF复合材料。CF在PA10T

中能够得到有效分散,与基体具有较好的相容性,CF的加入可以改善复合材料的力学性能、热性能和电性能。添加少量CNTs能够与CF协同增强了复合材料的各项性能。添加3% CNTs的PA10T/CNTs/CF复合材料拉伸强度、冲击强度、热变形温度、导热系数、电导率较PA10T材料分别提升了79.1%,42.6%,51.7%,89.9%,9个数量级。

Zhu等^[40]在PA10T基体中添加了抗静电剂(AA)和30%GF,通过一步熔融共混制备了具有优异热性能、平衡韧性和缺口冲击强度的PA10T/GF抗静电复合材料,结果表明,材料的抗静电性能随着AA含量的增加而增加,当AA含量为25%时,复合材料的抗静电效果最好。

Zhu等^[41]对不同比例的MoS₂和聚氟烷氧基(PFA)填料对PA10T性能的影响进行了研究,并通过一步挤出共混法成功制备了一系列填充含量为0~10%的稳定耐磨复合材料。研究表明,这些复合材料除了具有卓越的耐磨性外,其耐热性和力学性能也与纯PA10T相当。特别值得注意的是,当添加了4%的PFA和6%的MoS₂时,相较于纯PA10T(0.0116 mg/min),PA10T-F4M6(0.0016 mg/min)的比磨损率显著降低了86.2%。因此,这些复合材料在未来的应用中具有巨大的潜力,可以作为耐热工程热塑性塑料。

Dong等^[42]提出了一种通过预分散和一步原位聚合法制备PA10T/1012/氧化石墨烯(GO)复合材料的有效方法。在缩聚过程中,利用PA10T/1012链的末端氨基与GO的含氧官能团之间的缩合使尼龙接枝到石墨烯薄片上。由于PA10T/1012接枝石墨烯片与其基体之间的相互作用,GO很好地分散在PA10T/1012基体中,形成聚合物桥接GO的交联网络结构,从而获得增强的拉伸强度、拉伸弹性模量和冲击强度,复合材料的热变形温度从77.3℃大大提高到144.2℃。

4 半芳香族尼龙的应用

4.1 汽车领域

汽车工业发展的方向指引是轻量化、低油耗和降低有害气体排放等。为了降低油耗,提高发动机的燃烧温度促进燃油的充分燃烧是一种有效的途径。因此,对耐高温的汽车零部件的要求也不断提高,需要部分部件能够在100℃左右能够长期使用,甚至是能够在高于150℃环境中长期使用。同时,为了满足轻量化和环境保护的要求,汽车的燃料系统、排气系统和冷却系统等部件也希望采用塑料材料。

半芳香族尼龙由于其出色的力学性能、耐高温性、耐腐蚀性和轻质化等优点,成为了一种汽车行业的理想材料。它可以有效地减轻汽车的重量并降低噪声,因此,越来越多的半芳香族尼龙被应用于燃油系统部件、底盘与热控制部件、发动机支架等汽车部件的制造中。

巴斯夫公司推出的Ultramid T牌号半芳香族尼龙材料具有优秀的力学性能和耐高温性,能够满足汽车零部件对性能和耐久性的要求,被广泛应用于汽车领域,可以用来制造前灯反光器、轴承座、皮带轮、传感器壳体、燃料管线元件和电气元件等。可乐丽公司推出的Genestar牌号产品的特点是

长期耐热性和燃料阻隔性,能够在高温和恶劣环境下保持优异的性能,它不仅可以用于齿轮和轴承等传动部件中,还在管道和中冷器箱等行业中得到越来越广泛的应用。德国大众公司Zyltel HTNPPA牌号的半芳香族尼龙,具有良好的耐热性和耐腐蚀性,能够在汽车发动机等高温和高压环境下保持稳定的性能,被用来制造加热器循环阀等部件。阿莫科公司Amodel牌号的半芳香族尼龙材料具有优异的耐热性和力学性能,能够在极端温度和高压环境下保持稳定的性能,确保汽车的可靠性和安全性,可以用来制造汽车恒温器外壳、启动齿轮等关键部件。

4.2 电子电气领域

随着电子电器行业集成度的进一步提高,对零件精密化的要求也在不断增加,无铅焊锡表面贴装技术(SMT)的应用越来越广泛。SMT要求材料能够在高温条件下保持其稳定性,不会发生变形或损失性能,半芳香族尼龙凭借其出色的耐热性能、高流动性和高结晶性,成为SMT的电子连接器和无卤阻燃的低压电器精密零件等领域的理想选择。材料的阻燃性能是低压电器精密零件一个重要指标,半芳香族尼龙材料具有无卤阻燃性能,通过添加阻燃剂,可以满足无卤阻燃要求,保证低压电器精密零件的安全性,可以用来制造低压电器精密零件。

可乐丽公司Genestar牌号的产品具有卓越的耐热性、出色的电性能、滑动性能、燃烧特性、可模塑性、力学性能和抗回流性,适用于制造包括SMT连接件在内的各种电子部件。此外可乐丽公司提供不同等级的产品,以满足用户对SMT连接器和电子元件(如薄壁和窄间距部件)性能的要求。金发科技公司Vicnyl牌号产品具有良好的耐高温性、强度和耐磨性,可以满足LED反射支架对材料性能的要求。被广泛应用于LED反射支架中,例如显示屏的黑料以及中低功率LED照明的白料。

随着电子电气领域市场规模的不断扩大,对半芳香族尼龙复合材料的需求也将相应提升。这些材料不仅具有优秀的耐热性能,还满足了电子部件对力学性能、耐磨性和电性能的要求。此外,还能通过改性等手段,根据用户的要求提供不同等级的产品,从而满足不同型号和性状的SMT连接器和电子元件的要求。

5 结论

近年来,随着市场对材料耐高温性能的要求不断提高,研究人员对半芳香族尼龙材料进行了物理和化学改性,以实现高性能化,推动了耐高温材料行业的进步与发展。

目前国内生产高温尼龙的企业较少,且产品种类相对单一。因此,应该根据下游客户的不同需求,加快自主研发的步伐,对现有材料进行功能化改性,开发出具备新性能或跨领域应用的产品,推动高温尼龙行业的创新和发展。

其次,应提前布局生物基尼龙市场。使用生物基戊二胺代替传统的己二胺来制备生物基尼龙材料,一方面可以有效加速尼龙国产化的进程,另一方面也将为国内生物基尼龙市

场打开新的空间。生物基尼龙具有可再生性和环境友好性,符合绿色可持续发展的趋势。

最后,通过研发更加环保和节能的生产工艺,减少对环境的负面影响,降低能源消耗和碳排放,实现废物资源的有效再利用,降低生产成本,对半芳香族尼龙材料产业的可持续发展也具有重要的意义。

参考文献

- [1] 王萍丽,等.化工新型材料,2016,44(6):233-234,239.
WANG Pingli, et al. New Chemical Materials, 2016, 44(6): 233-234, 239.
- [2] 赵勋,等.化工设计通讯,2022,48(12):52-54.
ZHAO Xun, et al. Chemical Engineering Design Communications, 2022, 48(12): 52-54.
- [3] 郑林.中氮肥,2023(3):76-80.
ZHENG Lin, et al. Nitrogenous Fertilizer Progress, 2023(3): 76-80.
- [4] 王敏,等.工程塑料应用,2022(3):170-175.
WANG Min, et al. Engineering Plastics Application, 2022(3): 170-175.
- [5] 曹民,等.工程塑料应用,2016,44(11):1-6.
CAO Min, et al. Engineering Plastics Application, 2016, 44(11): 1-6.
- [6] 黄如注.化工新型材料,1994,22(6):14-17.
HUANG Ruzhu. New Chemical Materials 1994, 22(6): 14-17.
- [7] 王义亮,等.塑料科技,2013,41(3):90-95.
WANG Yiliang, et al. Plastics Science and Technology, 2013, 41(3): 90-95.
- [8] 杨冬,等.广州化工,2019(2):31-33,77.
YANG Dong, et al. Guangzhou Chemical Industry, 2019(2): 31-33, 77.
- [9] 蒋爱云,等.工程塑料应用,2023,51(1):17-21.
JIANG Aiyun, et al. Engineering Plastics Application, 2023, 51(1): 17-21.
- [10] 谈恩铭.化工新型材料,2002,30(6):52-53.
TAN Enming. New Chemical Materials, 2002, 30(6): 52-53.
- [11] 毅佳.工程塑料应用,2005,8:21-22.
YI Jia. Engineering Plastics Application, 2005, 8: 21-22.
- [12] 郑天成,等.材料导报,2023,37(S1):541-544.
ZHENG Tiancheng, et al. Materials Reports, 2023, 37(S1): 541-544.
- [13] 曹民,夏世勇,黄险波,等.半芳香族聚酰胺及其低废水排放量的制备方法:CN 101463130[P].2008-07-10.
CAO Min, XIA Shiyong, HUANG Xianbo, et al. Preparation method of semi aromatic polyamide and its low wastewater discharge: CN 101463130[P].2008-07-10.
- [14] 罗湘安,夏世勇,蔡彤晏,等.半芳香族聚酰胺的制备方法:CN 101759852A[P].2008-12-26.
LUO Xiang'an, XIA Shiyong, CAI Tongmin, et al. Preparation method of semi aromatic polyamide: CN101759852A[P]. 2008-12-26.
- [15] 李卫华,张荣福,吕永彬,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:CN 1635013[P]. 2004-11-12.
LI Weihua, ZHANG Rongfu, LYU Yongbin, et al. Long chain dicarboxylic acid copolymer amide based on biological fermentation and its preparation method: CN 1635013[P]. 2004-11-12.
- [16] ZHAO Z F, et al. Polymers, 2022, 14(17): 3 626-3 640.
- [17] 李政奥,等.高分子材料科学与工程,2021,37(8):125-130.
LI Zhengao, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2021, 37(8): 125-130.
- [18] YOUM J S, et al. Macromolecular Research, 2020, 28(10): 925-931.
- [19] GUO Y L, et al. Chinese Journal of Polymer Science, 2017, 35(12): 1 497-1 507.
- [20] 尹红,等.高校化学工程学报,2022,36(5):617-624.
YIN Hong, et al. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2022, 36(5): 617-624.
- [21] 尹红,等.材料科学与工程学报,2022,40(1):1-5,10.
YIN Hong, et al. Journal of Materials Science and Engineering, 2022, 40(1): 1-5, 10.
- [22] 李鹤飞.半芳香族耐高温尼龙 PA6T-66 的制备与性能研究[D].上海:东华大学,2022.
LI Hefei. Preparation and properties of semi aromatic high-temperature resistant nylon PA6T-66[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.
- [23] 李建伟,等.工程塑料应用,2020,48(11):1-7.
LI Jianwei, et al. Engineering Plastics Application, 2020, 48(11): 1-7.
- [24] 杨汇鑫,等.工程塑料应用,2021,49(1):1-5.
YANG Huixin, et al. Engineering Plastics Application, 2021, 49(1): 1-5.
- [25] 姜苏俊,等.塑料工业,2020,48(11):129-133,158.
JIANG Sujun, et al. China Plastics Industry, 2020, 48(11): 129-133, 158.
- [26] 叶少勇,等.塑料工业,2019,47(4):147-151.
YE Shaoyong, et al. China Plastics Industry, 2019, 47(4): 147-151.
- [27] 张其,等.塑料工业,2015,43(4):124-126,134.
ZHANG Qi, et al. China Plastics Industry, 2015, 43(4): 124-126, 134.
- [28] 黄佳,等.高分子材料科学与工程,2020,36(8):51-57.
HUANG Jia, et al. Polymer Materials Science & Engineering, 2020, 36(8): 51-57.
- [29] 杨军辉,等.塑料工业,2020,48(5):40-43.
YANG Junhui, et al. China Plastics Industry, 2020, 48(5): 40-43.
- [30] 陈列.扁平玻纤增强 PA9T 复合材料的制备与性能研究[D].广州:华南理工大学,2018.
CHEN Lie. Preparation and performance study of flat glass fiber reinforced PA9T composite materials[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2018.
- [31] 余海翔.高杨氏模量 PA9T 复合材料制备与性能研究[D].湘潭:

- 湘潭大学, 2020.
- YU Haixiang. Preparation and performance study of high young's modulus PA9T composite materials[D]. Xiangtan: Xiangtan University, 2020.
- [32] 刘虎. PA66与PA9T熔融共混加工的酰胺交换研究[D]. 上海: 东华大学, 2022.
- LIU Hu. Research on amide exchange in melt blending processing of PA66 and PA9T[D]. Shanghai: Donghua University, 2022.
- [33] 曲振, 等. 化工新型材料, 2014, 42(1):137-139.
- QU Zhen, et al. New Chemical Materials, 2014, 42(1):137-139.
- [34] 肖伟, 等. 塑料科技, 2019, 47(8):61-64.
- XIAO Wei, et al. Plastics Science and Technology, 2019, 47(8): 61-64.
- [35] 郝现红. 玻纤增强耐高温PA10T/1010的制备与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2018.
- HAO Xianhong. Preparation and performance study of fiberglass reinforced high-temperature resistant PA10T/1010[D]. Taiyuan: North University of China, 2018.
- [36] 郝现红, 等. 工程塑料应用, 2018, 46(2):31-35.
- HAO Xianhong, et al. Engineering Plastics Application, 2018, 46 (2):31-35.
- [37] 邹光继. 耐高温半芳香族PA10T及其共聚物的制备与性能研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2023.
- ZOU Guangji. Preparation and properties of high-temperature resistant semi aromatic PA10T and its copolymers[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2023.
- [38] 任中来. 聚合型阻燃聚对苯二甲酰癸二胺材料的合成与表征[D]. 北京: 北京化工大学, 2023.
- REN Zhonglai. Synthesis and characterization of polymeric flame-retardant poly (p-phenylenediamine) materials[D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2023.
- [39] 李彤辉. CNTs/CF/PA10T复合材料的制备与性能研究[D]. 太原: 中北大学, 2022.
- LI Tonghui. Preparation and performance study of CNTs/CF/PA10T composite materials, taiyuan: central north university[D]. Taiyuan: North University of China, 2022.
- [40] ZHU R L, et al. Journal of Applied Polymer Science, 2023, 140 (10): e53603-e53611.
- [41] ZHU R L, et al. Polymer Composites, 2024, 1(1):10-15.
- [42] DONG Y C, et al. Molecules, 2023, 28(4). DOI:10.3390/molecules 28041960.