

# 耐高温尼龙 简介

## 1.0 概述

尼龙的应用已有相当久远的历史，从 1939 年杜邦公司开发成功以来，已历经 60 余年，其最早的应用是在纤维方面，具有多项优异特性，至 1950 年代以后，以工程塑胶取代金属的市场急速成长，使得各种规格的尼龙陆续被开发并实用化。

上个世纪末因电子、电机零件、汽车零件的塑料化，对其性能有进一步的要求，尤其是耐高温方面，1990 年 DSM 首次将高耐温尼龙 PA46 实现产业化，填补了在通用工程塑料如聚酰胺 6、聚酰胺 66、聚酯和超高性能材料如 LCP、聚砜和 PEEK 之间的空白，至此拉开了高温尼龙研发应用的高潮，近年来新品种 PA6T,PPA,HTN,PA9T 不断应运而生并走向市场成熟化。高温尼龙的优异性能带给客户许多重要的好处，如：成本降低、更长使用寿命和高可靠性，在汽车和电子电气工业上得到广泛的认可和应用。

耐高温尼龙由于其结构特点，存在如下优异的共性：

- 优良的短期和长期的耐热性
- 高温下的高刚性
- 高的抗蠕变性，尤其在高温条件下
- 突出的韧性
- 优异的耐疲劳性
- 良好的抗化学药品性
- 优异的流动性
- 较低的材料成本，因为优异的机械性能使得壁厚更薄并由此减轻重量和降低制件价格
- 使模具设备生产力提高 30%
- 由于优异的机械性能和充模性能，使设计具有更大的自由度

以下简单归纳一下耐高温尼龙的应用领域：

### 1.1 电子电气行业

### 1.1.1 电气工业

在某些条件下，由于电气设备微型化的趋势或工作电流的增加，造成其内部元件温度会上升得相当高。因而要求材料：

- 有较高的长期使用温度
- 较高的硬度
- 高温时较低的蠕变

在用于电动机部件、断路器的内部元件、绕线元件，如：骨架和开关等，高温尼龙具有经济实用的优点，在性价比方面可与 PPS、PEI、PES 和 LCP 材料相抗衡。由于其杰出的内在特性，高温尼龙已成功应用于以下领域和市场：

- 接插件
- 断路器
- 绕线
- SMD 元件
- 微动开关
- 电动机部件
- 计算机及其辅助设备
- 通讯业
- 电气产品及家用电器
- 消费类电子

### 1.1.2 电子工业

集成电路板的持续微型化趋势，导致更加薄壁的小型表面贴装元件。这些电子元件对于现代回流焊接工艺中的高峰值温度很敏感，要求使用具有高热变形温度的材料。特别是表面贴装技术(SurfaceMountTechnology 简称 SMT)的发展，连接器、开关、继电器、电容器等各种电器元件同时安装、连接在线路板上，促进了电子元件小型化、密集化，工程造价比以前的产品降低 20~30。但是，采用 SMT 技术，各个电器元件和线路基板要同时在红外加热装置中加热，对制成各个元件和线路板的材料的耐回流性和尺寸稳定性提出了更高的要求。为减少环境污染，现大力提倡使用不含铅的焊锡，广泛推行无铅制程。以前的铅—锡焊锡的熔点在 183℃，新型的焊锡为锡—铜—银焊锡，熔点为 215℃，熔点较以前的材料提高了 30℃，这时 PA66、PBT 等材料的耐热性就不能满足要求，因此开发耐热性更高的材料就成为必然。高温尼龙有较高的高温稳定性，又有杰出的韧性和极佳的流动性及高结晶性，因而能提供经济的材料方案并能满足所有此类最终市场的最新设计要求。

### 1.1.3 电子电气工业中典型应用列举

[表面贴装技术]

高热变形温度使得塑料元件在焊接过程中能保持尺寸的稳定性。高温尼龙连接器能在高达 260℃ 的焊接温度下维持它们的尺寸一致性，而其它高性能塑料却发生形。

### [连接器]

模块式接插件、屏蔽头、电源连接器、小间距连接器、分离式连接器、超小型 D-连接器、存储卡连接器、SIMM 插座、边缘穿孔卡连接器和电话手机连接器。

### [电动机]

如果将同等功率或更大功率的电机微型化，依据设计的不同，其温度可能会显著上升。过载或转子锁死时会引起温度急剧上升，超过 250°C。为了能充分发挥功效，要求电动机有一定的安全度。高温尼龙能确保它能承受电动机正常运行和过载状况下所产生的热量，成功应用于电动机的各种部件，包括：端叠片、电刷托架、齿轮和端支架。

## 1.2 汽车工业

在汽车工业，耐热塑料正在很快地替代传统的工程塑料。这一发展的背后推动力，主要是源于适合汽车工业上的三大发展趋势的要求：

一为提高安全、舒适和电机管理，而更多地采用新型电子系统

-要求更长的保用期和使用寿命

-发动机区域温度的提高，这是因为：

\*较低滑动摩擦系数，空气流量减少

\*美观和/或隔声要求，发动机加了罩盖

\*引入涡轮增压器催化转换系统，它释放很多的热量

\*发动机的尺寸减小，因为设计更紧凑

特别是对应于在汽车产业 CO<sub>2</sub> 排放量的削减、耗油量的改进等环境问题的解决方法就是提高发动机的燃烧温度，使燃油充分燃烧，这样势必会提高发动机室内温度，提高所用塑料材料的耐热要求。同时发动机附近的燃料系统、排气系统、冷却系统等金属部件的塑料化，以及为了回收利用为目的的热固性树脂的取代，对材料的要求就更为严格。以前的通用工程塑料的耐热性、耐久性、耐药品性已达不到要求。

从经济角度考虑，高温尼龙系列被证明是很理想的金属替代材料。它具有非常好的抗蠕变、机械强度、刚性和高温下抗疲劳，同时还保持众所周知的塑料优点。即加工容易，有限的后修整要求和自由开发设计复杂和集成功能的零部件，减轻重量和降低噪音及耐腐蚀。

高温尼龙系列已经被所有的主要汽车制造商认可。它能承受高强度和高负载、耐高温和在恶劣环境下工作，因此非常适合于发动机区域的应用。

-发动机上(链条张紧器、滤油器、发动机盖)

-传动系统(离合器环、轴叉、止推垫片、轴承保持架、液力变矩器部件)

-电机管理系统

-空气系统(排气控制系统、中压增冷器的端盖、涡轮增压器部件)

-管子

-发动机区域的传感器、开关和连接器

-进气装置

-线缆固定槽

-发电机和起动机零部件

-排气控制和第二空气供给系统中的阀和泵的外壳

## 2.0 高温尼龙的现有主要种类及市场概况

### 2.1 PA46

DSM 凭借对 PA46 先行一步的研发及专利保护,1990 年首先实现了 PA46 的工业化生产,并一直占据耐高温聚酰胺材料上的全球市场领导地位,市场占有率远高于其它高温尼龙.除电子电气行业外,在汽车塑料上也取得重大成功并得到广泛认可。

DSM 高温尼龙荷兰本土年产能只有 2 万吨,近年在全球加大扩张力度,仅在中国大陆工厂就已达达到年产能 2 万吨的规模,2006 年及 2007 年在中国年销售量均在 1 万吨以上.亚太其它地区,年销售量在 5000 吨以上。DSM 在中国 2008 年 1 月至 10 月每月保持 900 吨以上的销售量,受经济危机影响 11 月份有所下降。但 DSM 并没有放慢扩张产能的步伐,为因应部分产业无卤环保要求及追求更高的热稳定性,开发成功无卤阻燃 PA4T,正积极推向市场。

### 2.2 HTN

HTN 属于杜邦尼龙家族。杜邦 HTN 分为 51G、52G、53G 和 54G 四个系列,其中 51G、52G 和 54G 是属于 6T 的改性产品,可归属于半芳香族尼龙 PPA,而 53G 系列因分子中苯环含量较少杜邦把它归为高性能尼龙。

Zytel®HTN51G=PA6T/MPMDT.....PPA

Zytel®HTN52G=PA6T/66.....PPA

Zytel®HTN53G=PA.....HPPA

Zytel®HTN54G=PA6T/XT+PA6T/66...PPA

作为老牌尼龙制造商,拥有强劲开发实力的杜邦实现 HTN 的工业化也比较早,并最先推出高温尼龙的无卤阻燃系列。杜邦高温尼龙目前在市场上表现平平,后期在无卤规格上可能会有所作为。

### 2.3 ARLEN™ PA6T

ARLEN™为日本三井化学公司(MitsuiChemicals,Inc)所开发出的一种耐高温尼龙,是基于对苯二甲酸,己二酸及己二胺的改性尼龙 6T,其熔点高达 310℃。ARLEN™主要应用于电子零件用 ARLEN 為一種基於對苯二甲酸,己二酸及己二胺的改質尼龍 6T,其熔點高達 310℃。电子零件。ARLEN 的主要特性为优异的高温刚性,尺寸安定性以及耐化学品性。優異的特性使 ARLEN 在許多領域包括汽車零件,機械零件以及電氣/電子零件上有廣泛的應用。ARLEN 在许多领域包括汽车零件,机械零件以及电气/电子零件上有广泛的应用,ARLEN 為日本三井化學公司(Mitsui Chemicals,Inc)所開發出的一種耐熱性尼龍尤其是表面贴装技术(SMT)用电子连接器。

### 2.4 PA9T

PA9T 由 KURARAY 公司首度开发成功并实现工业化。商品名为 Genestar,是由碳数 9 的直链脂肪族二酰胺的对苯二酸聚合而得。

Genestar 的吸水率是 PA46 的 1/10, 是 PA6T 的 1/3, 也是各种聚酰胺中最低的, 大幅扭转了尼龙为吸水性塑胶的观念, 在多种用途的实用性评估上, 均不会发生因吸水导致的尺寸变化、物性下降或膨胀起泡等异常, 并在高温环境中有更安全的稳定性。所以作为后起之秀的 PA9T 一面世就显示出强劲的市场潜力, 初期用量就在数千吨的规模。而随着其它市场的开发, 用量增大, 成本下降, 汽车产业将成为其另一主要市场。

## 2.5 PPA

聚对苯二酐对苯二胺, 上述杜邦的 HTN 即属于此类。另外形成产能的 PPA 生产商有苏威-阿莫科及 EMS., 都有一定的市场占有率, 但与前面几种高温聚酰胺比尚有一定的差距。值得一提的是 SOLVAY (苏威) 公司推出的 AMDEL® 无卤阻燃规格 FR-4133 市场反映较佳。EMS 最近也隆重推出无卤 PA10T, 市场接受情况不得而知。

## 2.6 比较

可以说, 以 PA46 为首的高温聚酰胺的市场开发在初期抢占的是性价比比较接近的 PPS 和 LCP 的市场, 经过多年来的发展和完善逐渐形成了自己独到的使用价值。而在高温尼龙领域, PA46 之后的几个种类如 PA6T, PA9T, PPA 等, 开发初期也是对 PA46 市场的瓜分。PA46 因吸水率过大, 在某些高温场合稳定性和可靠性受到怀疑, 6T, 9T, PPA 很合时地填补了这个地带, 并很快在市场上获得可观的成就, 且挟在电子领域快速成功的余威, 正在向汽车领域进军。

PA46 和 PA9T 在注塑成型上, 工艺较易掌控, 加工段温度控制有比较大的空间, 而 6T 的 HDT 值和熔点很接近, HDT 在 305, 而熔点在 320, 成型时温度比较难以掌控(相对 9T 和 46 而言), 且 PA6T 的模温须设定到 120 度以上。PA6T 其性能介于 46 和 9T 之间, 属于一个中庸的产品, 基本上 6T 能用在 46 和 9T 的市场。特别是在替代 9T 这一块, 6T 都有不同的规格去对应。譬如 PA6T 的超低翘曲规格 EW630N 可以替换 9T 的 GW2458HF, PA6T 的普通规格 E430NT5 和 E630N 可以替换 PA9T 的 GN2330 等等。对于 46 做的一些连接器等产品, 6T 也可以相应的替换。

欧盟无铅制程的推行, 使 PA66、PBT, PPS 等材料的耐热性因不能满足回流焊的要求而退出 SMT 产业, 这给了高温尼龙一段黄金发展时期, 使得 06 年至 08 年间各大高温尼龙均一直处于供不应求的态势。现在正在紧张推进的无卤限制, 使得高温尼龙市场又在经历一次动荡。

PA46 吸水率太大, 容易起泡, 尽管改用了真空包装, 日本 DSM 生产的 TS 级对此进行了有效的吸水改良, 但其结构特性决定其难以作出大的改观; 所以 DSM 又开发出超低吸水的 PA4T, 并且直接用于开发无卤的阻燃产品, 已开始在市场推广。

PA9T 刚性强, 脆性大, 产能有限。6T 因为其注塑工艺方面的要求, 在同等要求下市场更容易接受 PA9T, 但现在随着无卤阻燃技术不断发展。以三井化学的强劲研发能力和目前的表现, 6T 可望拿回自己以前的市场。

PA6T,46,9T, PPA,HTN 等市场都会保持比较长期的上升趋势,即使在经济严重下滑时期,市场对高温尼龙的需求都未能受太大的影响,但随着营运因素和无卤化进程的洗牌,以及新的耐温聚酰胺品种不断被研发出来,将来这几种材料市场格局如何,难以判断。

### 3.0 国内耐高温聚酰胺发展现状

国内部分耐高温尼龙的研究在实验室里几乎是和世界同步的,由于种种客观原因一直无法实现产业化。近年高速发展的市场的催化,使很多企业把目光投向这一领域,比如神马等企业一直在积极寻找有关关键性技术,首先宣布取得突破的是上海杰事杰新材料股份有限公司。杰事杰称之为 HPN,是一种通过对苯二甲酸和 1,6-己二胺发生缩聚作用而制成的半芳香族聚酰胺,热变形温度达到 265℃,吸水性只有 PA46 的 50%,并宣称机械性能要优于现有耐高温尼龙品种。

品名	规格	产地	市场参考价 (RMB/KG)	备注
PA46	TW300	DSM	60.00	
	TE250F6/F8		90.00	增强阻燃
	TS250F6/F8		90.00	
PA6T	CH230N	三井	75.00	
	C430N		75.00	
PA9T	GN2330	可乐丽	85.00	
	GW2458HF		90.00	高流动,低翘曲
PPA	4122	苏威	50.00	
	4133		60.00	无卤阻燃
HTN	HTN52G45HSLR	杜邦	60.00	
PPS	R4	雪佛龙菲利普	60.00	
	1140A6	宝理	55.00	

LCP	7130L	杜邦	120.00	
	16130		130.00	
	E6008	住友	110.00	
	E130I	宝理	100.00	

据报道，2008年6月18日上午，杰事杰签署了年产30000吨耐高温尼龙工程塑料项目协议书。该项目的实施将填补国内耐高温尼龙工程塑料产业的空白。项目整体分三期规划建设，其中一期占地约50亩，总投资2.28亿元，主营耐高温尼龙工程塑料的研发、生产和销售，计划于2008年10月份开工，2009年5月份前竣工，一期达产后每年可生产5000吨耐高温尼龙工程塑料。

有消息表明金发科技也已开发成功无卤阻燃的PA10T，单体原料与PA1010一样来自于蓖麻油。现在量产化进展如何没有更详细的资料。金发科技近年来在战略上将耐高温尼龙列为发展重点，并写在财务报告上，凭借其实力和网络，应该会在这个领域有不俗的表现。

另有一些企业也投入到无卤阻燃高温尼龙开发中，并于PA6T和PPA已取得有效成绩，但仅限于混炼改性，基体树脂来源于海外供应商，不从树脂聚合制备出发，原料时刻受制于人，难以取得生存和发展空间，此种情形不在本报告之列。