

技术参考资料

99001 化—01

新型耐热性聚酰胺的开发和今后展开

中国纺织工业设计院

1999年3月

新型耐热性聚酰胺的开发和今后展开

1、前言

可乐丽公司在世界上首先开发了用碳数为9的二元胺和对苯二甲酸制造的新型耐热性聚酰胺树脂。由电气、电子、情报及汽车有关仪器的用户对成型性、耐热性、尺寸稳定性等其特长评价很高。现介绍该树脂开发的背景和该树脂的特长及具体用途。

2、新型树脂开发的背景

(1) 时代背景和用户需求

近年来的电气、电子、情报有关仪器的小型化、高性能化使人注目，随着今后的进一步进展，同时低价格化、预测该领域的市场将继续高增长。支持其增长的重要技术是“表面实装技术(SMT: Surface Mount Technology)”，是以半导体芯片为代表的电子部件和线路基板的新搭接、连接法。由于该技术的开发，完成了电子仪器的小型化、精密化，而且可将成本比以往方法降低20~30%。关于SMT，其制造工艺上，对使用于部件的有机材料需要有以往以上的钎焊耐热性、精密成型性、尺寸稳定性这种特性，对更高性能的工程塑料要求逐步增强。

作为高性能工程塑料，已部分使用聚苯硫醚(PPS)、液晶

聚合物(LCP)、聚酰胺46和6T等耐热聚酰胺(PA)等,各有长短,在性能、成型性、价格方面没有能够满足的材料(表1)

表1 已有超级工程塑料的问题点(SMT领域)

树脂	PPS	LCP	PA46	改性PA6T
问题点	成型性不良(溢料)	接合部强度不足	尺寸稳定性不良	熔融稳定性不良
	金属模腐蚀(气体)	价格高	耐钎焊性不足	金属模腐蚀(气体)
				韧性不足

因此,现在,用户一方面不满足,一方面不得不根据部件的种类将各种材料分别使用。SMT适应的工程塑料的日本国内需求,1996年约6000t,估计2000年将急增到约14000t。

另一方面,在汽车产业领域也对新的高性能耐热工程塑料的要求高,即现在汽车称做行驶电子仪器的,多采用高度电子控制技术,与上述电气、电子领域同样,多使用高度的电子仪器。而且,在汽车产业,对CO₂排出量的削减、燃费改善这种环境的适应正成为重要课题。为此,发动机的燃烧温度上升是有力的方策,发动机室内的温度比以前增加、上升,要求对此

所使用的材料高性能化。以往的通用工程塑料，例如PA66，开始指出耐热性、耐久性、耐药品性等性能不足。

作为替代的材料，开始采用PPS和PA46、改性PA6T等耐热性聚酰胺，但现在仍不能满足要求(表2)。

表2 已有超级工程塑料的问题点(汽车领域)

树脂	PPS	PA46	改性PA6T
问题点	成型性不良 (溢料)	尺寸稳定性 不良	熔融稳定性不良
	金属模腐蚀 (气体)	耐药品性不 足	金属模腐蚀(气 体)
	韧性不足		韧性不足
	比重高		

1) 汽车用途的估计需求:全世界约1.2万t,日本国内约3000t。另外,电气、电子、汽车领域,用户都因采取工艺合理化及废产品再循环的环境适应措施对材料统一化的要求变得非常强烈,希望能够满足要求的新型耐热性工程塑料。

这样,对支持电气、电子、汽车有关产业增长、能够适应变得更严格的环境问题的新型高性能工程塑料的社会要求非常强烈,可以说适应这种要求是材料生产厂家的责任。

(2) 新型耐热性聚酰胺的开发

可乐丽公司作为适应上述要求的材料成功地开发了新型耐热性聚酰胺树脂(以下简称PA9T)。PA9T是可乐丽公司独自采用作为单体的壬撑二胺和对苯二甲酸的缩聚反应制造的。可乐丽以廉价的石化基础原料丁二烯为引发物质采用独自の合成技术积极进行各种化学品的开发和事业化。这些在可乐丽公司鹿岛工厂从1988年生产, 该其一系列的制造技术, 作为独创性优秀的工业技术获得1991年度的日本化学会化学技术奖。作为该技术的延伸, 使还原氨基化反应工艺, 在世界上首先确立了壬撑二胺工业化制造方法(图1)。

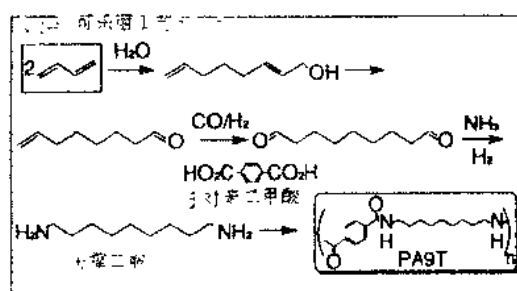


图1 壬撑二胺, PA9T制造工艺

这种制造技术背景, 加上确立了高质量的聚合物制造技术及各种牌号的产品制造技术, 开始了市场开发。

2) 酰胺基浓度: 表示每单位重量聚合物所含的酰胺基(聚合物的重复单位)摩尔数。即各单体(二胺、二羧酸)的官能基间的碳链越长酰胺基浓度越低。

使耐热性提高、吸水率降低的方法, 使用了替代脂肪族酸的芳香族酸对苯二甲酸, 有被称做所谓半芳香族聚酰胺的一群聚酰胺。图3表示二元胺的碳数和聚酰胺熔点的关系。

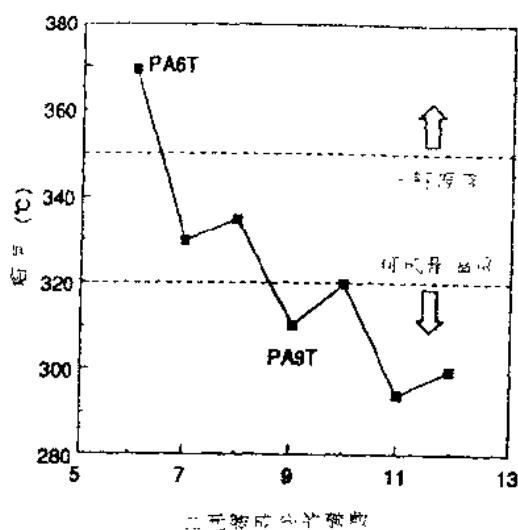


图3 二元胺碳数不同的聚对苯二甲酰胺的熔点

一般, 聚酰胺从350°C附近显著热分解, 可能成型温度为320°C以下。碳数为6时表示370°C的熔点, 熔融成型是不可能的。随着碳数的增加, 熔点降低, 在碳数为9以上可以熔融成型。如果变成11以上则熔点变得太低, 耐热性降低。从成型性

和耐热性的观点来看，碳数9和10是最佳结构。

但是，碳数10的二元胺工艺制法至今没有提出，可以理解PA9T是兼备熔融成型性和耐热性的最佳结构。

如上所述，PA6T因为是均聚物结构，具有约370℃的熔点，采取将第三(第四)成分进行共聚，以低熔点化到320℃以下的可能成型温度的组成已被实用化。这是PA6T类聚酰胺被叫做“改性”PA6T的理由。

代表性的共聚成分使用己二酸和间苯二酸。因为是半芳香族结构，酰胺基浓度低，聚酰胺表示低吸水率。但是，因为是第三(第四)成分，结晶损坏，尺寸稳定性、高温时物性降低成问题。

PA9T化学结构上的特长主要有以下三点，由于这些原因发现了优良的各种物性。

- ①均聚物(与PA46共同)
- ②半芳香族结构(与PA6T共同)
- ③长链二元胺结构(PA9T独自)

(2) 聚合物物性上的特长

将PA9T(基本树脂)的诸项物性与其他聚酰胺比较，表示如下：

①吸水性(图4)

PA9T的吸水率为0.17%。这是PA46(1.8%)的约十分之一，

是PA6T(0.55%)的约三分之一，作为聚酰胺为最低的吸水性。与以往的“聚酰胺=吸水”这种印象不同，在各种用途的实用评价中，对吸水引起的不良情况一概不会发生。

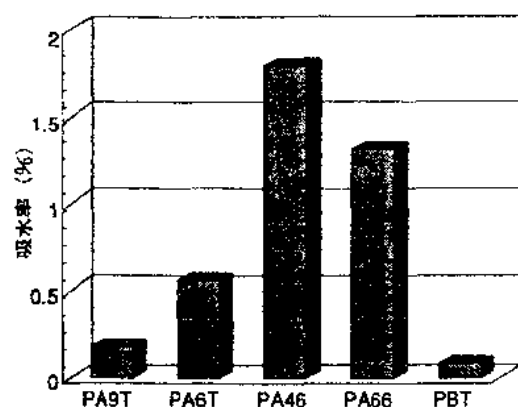


图4 ASTM D570的吸水率(试片厚3mm)

②轻量化

比重为1.14，具有与PA66同等的轻量化。由于含有长链二元胺，引起仿聚烯烃的结构。

③结晶性(图5)

因为是均聚物，结晶化速度大，高重复性、热尺寸稳定性、高温刚性优良。柔软的长链二元胺成分给予膨松芳香环的适度易动性(移动性)也认为高结晶化速度的一个原因。

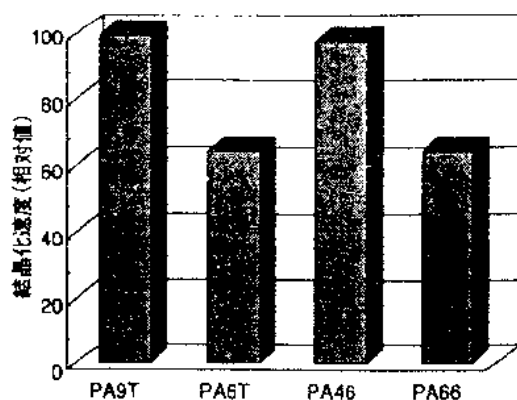


图5 结晶化速度(相对值)

④耐热性(高温时物性:图6、图7, 钎焊耐热性:表3)

与PA46、改性PA6T比较, PA9T如以下所归纳, 具有特征高温下的力学强度(弯曲强度、弯曲弹性模量)的保持率。

i) PA46因为是脂肪族结构, 玻璃转移温度低(80℃), 从50℃附近强度、弹性模量都开始降低, 但因为结晶化度高, 在其后升温过程中的物性降低小。

ii) 改性PA6T因为是半芳香族结构, 玻璃转移温度高(125℃), 强度、弹性模量保持到100℃附近, 但因为结晶化速度低, 在其后升温过程中的物性降低显著。

iii) PA9T是半芳香族结构, 而且为均聚物, 兼有上述PA46和改性PA6T的长处。即强度、弹性模量的降低开始温度高, 在玻璃转移温度以上领域的保持率也高。

并且，对钎焊耐热性也发现PA9T优良的性能。不用说试料干燥状态，即使在实际使用状态的吸湿状态也是性能降低非常小。对改性PA6T 260℃达到PA46，钎焊耐热性消失，保持290℃的钎焊耐热性。

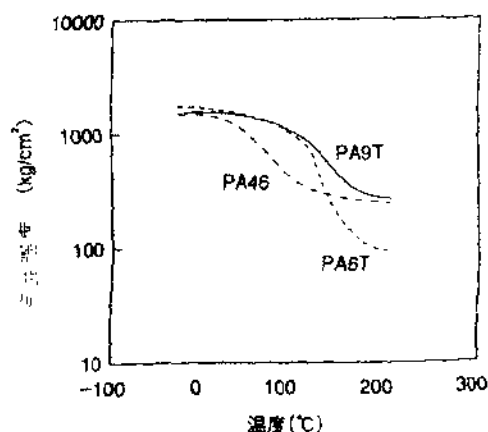


图6 弯曲强度的温度依存性(绝干状态)

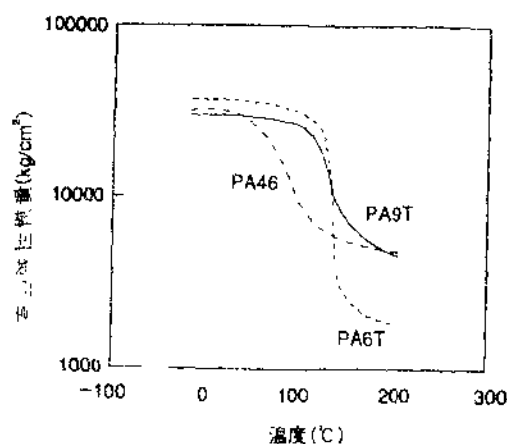


图7 弯曲弹性模量的温度依存性(绝干状态)

表3

PA9T钎焊耐热性

	250℃		260℃		270℃		280℃		290℃		300℃	
	10s	60s	10s	60s	10s	60s	10s	60s	10s	60s	10s	60s
绝干状态												
PA9T	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
PA6T	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
PA46	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×		
PPS	○	○	○	△	△	×	×					
吸湿状态(23℃, 50%RH)												
PA9T	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△	×
PA6T	○	○	○	○	△	×	×					
PA46	×	×										

将注塑成型片(100×40×1mm)在钎锡浴中浸渍规定时间, 确认变形的有无。
○: 无变形, △: 稍变形, ×: 变形。

⑤耐药品性(表4, 耐LLC性: 图8)

对以往的聚酰胺来讲, PA9T对酒精、热水、酸、碱、氯化钙水溶液等的耐性显著提高。

作为实用的具体例子是汽车发动机室内部件, 表现出不可缺少的耐LLC(不冻液: 酒精+水)性评价结果。对PA66不用说, 即使与改性PA6T相比也具有很大优良性能。

表4

PA9T的耐药品性

(单位: %)

	PA9T	PA6T	PA46	PA66	PPS
汽油	◎ 86	◎ 86	○ 71	◎ 86	◎ 98
油(发动机油)	◎ 89	◎ 88	△ 67	◎ 81	◎ 97
酒精(甲醇)	◎ 72	× 35	× 54	× 39	◎ 98
芳香族碳化氢(甲苯)	◎ 82	○ 77	○ 74	△ 68	◎ 95
卤化碳化氢(氯仿)	◎ 87	◎ 85	○ 71	△ 68	◎ 87
热水(80℃)	◎ 90	△ 63	× 40	× 44	◎ 96
酸(10%硫酸)	◎ 81	× 52	× 42	× 39	◎ 98
碱(50%NaOH水溶液)	◎ 85	△ 62	× 59	○ 71	◎ 92
氯化钙(50%水溶液)	◎ 92	△ 64	× 52	○ 73	◎ 97

以在23℃的药品(热水除外)中浸渍7天后的拉伸强度保持率(厚度0.2mm)进行评价。

◎:80%以上, ○:70%以上, △:60%以上, ×:60%未滿

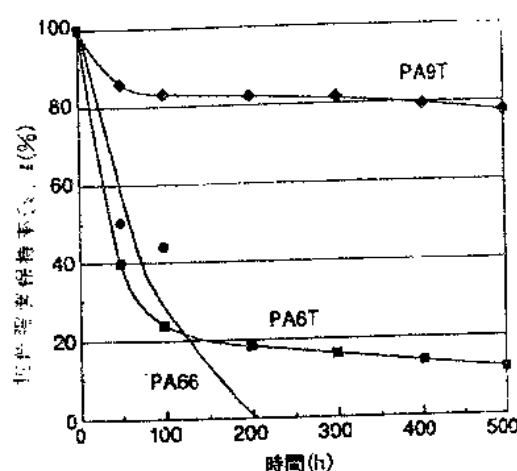


图3 LLC处理时间和拉伸强度保持率的关系
(非强化品, 处理温度130℃)

⑥韧性(表5、表6)

PA9T与改性PA6T相比,对拉伸强度、弯曲变形、艾化冲击强度等韧性具有优良的性能。

表5 拉伸伸长和弯曲变形

	拉伸伸长	弯曲变形
PA9T	15%	N. B
改性PA6T	6%	10%

表6 艾氏冲击强度

	23℃		-40℃	
	有刻痕	无刻痕	有刻痕	无刻痕
PA9T	6.4	N. B	5.5	N. B
改性PA6T	2.9	130~ N. B	2.5	175

⑦尺寸稳定性(图9)

因为吸水率低，结晶化度高，所以对吸水、加热都发现出高的尺寸稳定性。

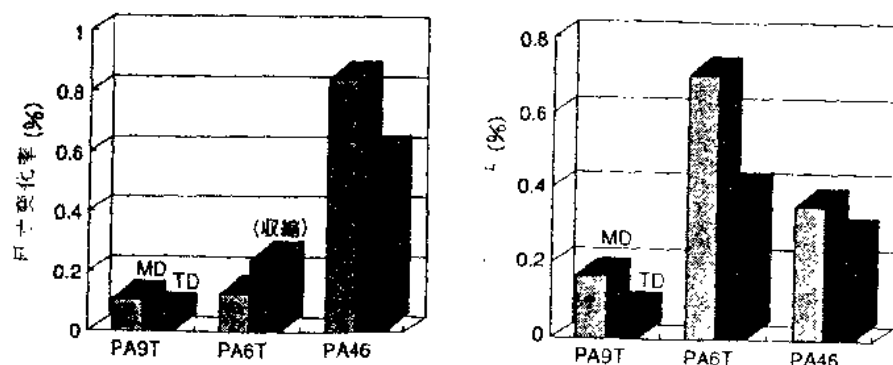


图9 PA9T的尺寸稳定性
(80×80×3mm厚注射成型板)

⑧滑动性(界限PV值:图10, 滑动摩擦性:图11)

PA9T滑动性优良，表现出高界限和低摩擦量。

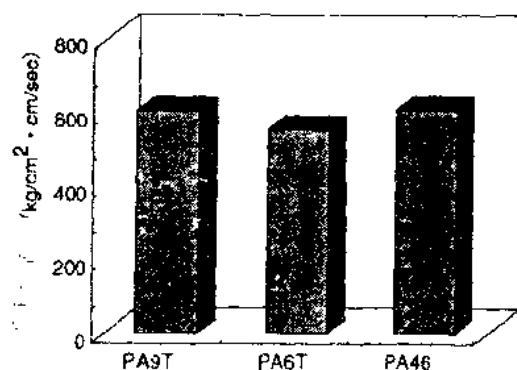


图10 PA9T的界限PV值(23℃, 绝干状态)

对方材料: 钢S45C #600砂纸加工
面 压: 5.0 kg/cm²
滑动速度: 50~200 cm/sec

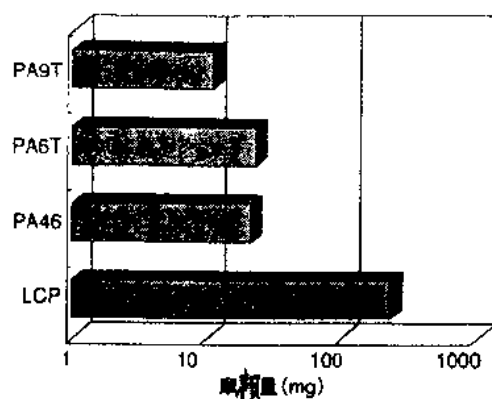


图11 PA9T的滑动磨损 (23°C, 50%RH)

按JIS K-7311:
 磨损轮: H 22
 荷重: 1kg
 磨损次数: 1000次

以上, PA9T优良的各项物性, 从与上述化学结构上特长的
 相关整理如下(表7)。

表7 PA9T各性能与化学结构的关系

化学结构上的特长	长链二元胺结构	半芳香族结构	均聚物
低吸水性			
高结晶性			
轻量性			
耐热性			
耐药品性			
强韧性			
尺寸稳定性			
滑动性			

4、用途开发和今后展开

(1) 用途开发

迄今，以SMT适应的连接器开始的电气、电子产业领域为中心实施实例研究的结果，PA9T上述各项性能优良，受到无缺点树脂的评价。

本用途在世界上没有适应于标准材料，PA9T具有能够成为标准材料的可能性。

而且，从环境问题考虑，估计今后进一步要求高涨的铅自由钎焊，PA9T因为具有优良的耐热性，是能够适应的。至今，PA9T一直以其特长使其最活用的电气、电子产业领域为中心推进市场开拓。PA9T不仅具有优良的性能，而且估计随着规模的扩大还有接近普通聚酰胺的成本，因比预测将来能够成为适应汽车产业需要的新材料。

另外，作为以优良的滑动性为特长的用途，正寻求向流动轴承保持架、齿轮等方面展开。

还有，在工程塑料用途以外，还正进行驱使该公司纤维化技术的纤维开发，耐热性不用说，由于确认了优良的染色性、坚牢性，正寻求向衣料、产业资材的各用途展开。

(2) 今后展开

该公司从本年度开始PA9T的供给。首先，以向电气、电子产业领域的展开为主体，计划2000年代初期为几千吨~1万吨