

特种工程塑料

介绍：特种工程塑料也叫高性能工程塑料是指综合性能更高，长期使用温度在 150℃ 以上的工程塑料，主要用于高科技，军事和宇航、航空等工业。

特种工程塑料主要包括聚苯硫醚(PPS)，聚砜(PSF)，聚酰亚胺(PI)，聚芳酯(PAR)，液晶聚合物(LCP)，聚醚醚酮(PEEK)，含氟聚合物等，特种工程塑料种类多，性能优异价格昂贵。

聚苯硫醚 (PPS)

聚苯硫醚全称为聚苯基硫醚，是分子主链中带有苯硫基的热塑性树脂，英文名为 polyphenylene sulfide (简称 PPS)。

PPS 是结晶型 (结晶度 55%-65%) 的高刚性白色粉末聚合物，耐热性高 (连续使用温度达 240℃)、机械强度、刚性、难燃性、耐化学药品性，电气特性、尺寸稳定性都优良的树脂，耐磨、抗蠕变性优，阻燃性优。有自熄性。达 UL94V-0 级，高温、高湿下仍保持良好的电性能。流动性好，易成型，成型时几乎没有缩孔凹斑。与各种无机填料有良好的亲和性。增强改性后可提高其物理机械性能和耐热性 (热变形温度)，增强材料有玻璃纤维、碳纤维、聚芳酰胺纤维、金属纤维等，以玻璃纤维为主。无机填充料有滑

石、高岭土、碳酸钙、二氧化硅、二硫化钼等。

PPS/PTFE、PPS/PA、PPS/PPO 等合金已商品化，PPS/PTFE 合金改进了 PPS 的脆性、润滑性和耐腐蚀性，PPS/PA 合金为高韧性合金。

玻纤增强 PPS 具有优异的热稳定性、耐磨性、抗蠕变性、在宽范围（温度、湿度、频率）内有极佳的机械性能和电性能，介电常数小、介电损耗低。作为耐高温，防腐涂料，涂层可以在 180℃ 下长期使用；电子电器工业上作连接器，绝缘隔板，端子，开关；机械和粘密机械在做泵、齿轮、活塞环贮槽、叶片阀件，钟表零部件，照相机部件；汽车工业上汽化器。分配器部件，电子电气组等零件，批气阀气，传感器部件；家电部件有磁带录相机结构部件、晶体二极管、各种零件；另一个还用于宇航、航空工业，PPS/PTFE 可做防粘、耐磨部件及传动件，如轴泵。

聚砜类树脂是 20 世纪 60 年代中期以后出现的一类热塑性工程塑料，是一类主链上含有砜基和芳核的非结晶性热塑性工程塑料。

按其化学结构可分为脂族聚砜和芳族聚砜。脂族聚砜不耐碱，不耐热，无实用价值，而芳族聚砜中的双酚 A 聚砜及其改性产品——非双酚 A 的聚芳砜，以及聚醚砜，则有较广泛的用途，是业已商业化生产的高

分子量聚砒树脂。

双酚 A 聚砒树脂是美国联碳公司 (UCC) 于 1965 年开发成功的，商品名为 Udel polysulfone；

聚芳砒是美国 3M 公司在 1967 年开发成功的，商品名为 Astrel；

聚醚砒由英国卜内门公司 (ICI) 于 1972 年开发成功的，商品名为 Victrex。

聚砒类树脂结构中的氧都具有高度共振二芳基砒集团，硫原子处于完全氧化状态，砒基的高共振使聚砒类树脂具有极其出色的耐氧化性能和耐热性能，具有出色的熔融稳定性，这些都是高温模塑和挤出成型必须具备的加工性能。

聚砒

介绍：聚砒是分子主链中含有 $\text{--}\text{S}\text{--}$ 链节的热塑性树脂，英文名 Polysulfone (简称 PSF 或 PSU) 有普通双酚 A 型 PSF (即通常所说的 PSF)，聚芳砒和聚醚砒二种。

PSF 是略带琥珀色非晶型透明或半透明聚合物，力学性能优异，刚性大，耐磨、高强度，即使在高温下也保持优良的机械性能是其突出的优点，其范围为 $-100\sim 150^{\circ}\text{C}$ ，长期使用温度为 160°C ，短期使用温

度为 190℃, 热稳定性高, 耐水解, 尺寸稳定性好, 成型收缩率小, 无毒, 耐辐射, 耐燃, 有熄性。在宽广的温度和频率范围内有优良的电性能。化学稳定性好, 除浓硝酸、浓硫酸、卤代烃外, 能耐一般酸、碱、盐、在酮, 酯中溶胀。耐紫外线和耐候性较差。耐疲劳强度差是主要缺点。 PSF 成型前要预干燥至水份含量小于 0.05%。PSF 可进行注塑、模压、挤出、热成型、吹塑等成型加工, 熔体粘度高, 控制粘度是加工关键, 加工后宜进行热处理, 消除内应力。可做成精密尺寸制品。

PSF 主要用于电子电气、食品和日用品、汽车用、航空、医疗和一般工业等部门, 制作各种接触器、接插件、变压器绝缘件、可控硅帽, 绝缘套管、线圈骨架、接线柱, 印刷电路板、轴套、罩、电视系统零件、电容器薄膜, 电刷座, 碱性蓄电池盒、电线电缆包覆。PSF 还可做防护罩元件、电动齿轮、蓄电池盖、飞机内外部零配件、宇航器外部防护罩, 照相器档板, 灯具部件、传感器。代替玻璃和不锈钢做蒸汽餐盘, 咖啡盛器, 微波烹调器、牛奶盛器、挤奶器部件、饮料和食品分配器。卫生及医疗器械方面有外科手术盘、喷雾器、加湿器、牙科器械、流量控制器、起槽器和实验室器械, 还可用于镶牙, 粘接强度高, 还可做化

工设备（泵外罩、塔外保护层、耐酸喷嘴、管道、阀门容器）、食品加工设备，奶制品加工设备、环保控制传染设备。

聚芳砜（PASF）和聚醚砜（PES）耐热性更好，在高温下仍保持优良机械性能。

学名：聚芳砜，聚苯醚砜

英文名：Polyarylsulfone, 简称 PAS

1、发展史

聚芳砜于 1967 年由美国 3M 公司开发并以 Astrel360 牌号出售，后将生产及销售权转让给 Carborundum 公司，目前由该公司在世界范围内仍以 Astrel360 牌号生产销售。

2、主要生产方法

Astrel 360 聚芳砜是由 4、4'-二碳酰二氯二苯醚与联苯的 Friedel-Crafts 聚合反应来制备。

3、理化性能

Astrel 360 聚芳砜典型特性为耐热，能在空气中温度 260°C 条件下长期老化。

4、加工成型

聚芳砜可采用注射、挤出或压缩成型技术加工成制品。但聚芳砜具有高的熔融粘度，所以对加工设备有特殊的要求，一般采用专用的加工设备以满足加工

温度 400~425℃。压力要求为 140~210MPa(20300~30450psi)，模具温度为 230~280℃。

5、应用领域

聚芳砜主要应用于电气、电子工业领域，多为军工产品的多插头的接触器、印刷电路板的基板及插座。这些制件要求具有良好的机械性能、热性能和耐化学性能。

在美国市场上除 Astrel 牌号外，还有一种 Radel 型号的聚芳砜产品，其性能指标如表(略)

学 名：聚醚砜、聚芳醚砜

英 文 名：polyethersulfone, 简称 PES

1、发展史

聚醚砜由卜内门 (ICI) 公司于 1972 年开发并以 Victrex 商品牌号销售于全世界。德国巴斯夫 (BASF) 公司以 Ultrason E 商品牌号生产并销售。近几年来，世界各国工程热塑树脂的生产和销售一直处于低谷状态，其中以聚醚砜尤为突出。卜内门公司已于 1991 年将其生产能力为 5000 吨/年的聚醚砜装置关闭。目前最大生产商为巴斯夫公司。国内吉林大学中试化工厂、长春应用化学研究所和徐州工程塑料厂有少量试产品种。

2、主要生产方法

PES 的生产路线有两条，即双酚路线和单酚路线。这两条路线均为亲核高温置换反应、聚合反应过程中添加强碱、采用高沸点惰性溶剂。

3、理化性能

由于聚醚砜分子结构中不存在任何酯类结构的单元，聚醚砜具有出色的热性能和氧化稳定性。经 UL 确认聚醚砜连续使用温度为 180℃，并满足 UL94V-0 级阻燃要求，（厚度为 0.51mm）。聚醚砜耐应力开裂，不溶于极性溶剂如酮类和一些含卤碳氢化合物。耐水解，耐极大多数酸、碱、脂类碳氢化合物、醇、油及脂类。可以通过对其分子量的控制或添加各种增强材料、各种纤维，以提高聚合物的性能。该树脂满足美国 FDA 要求可适用于与食品接触的制件。

4、加工成型

聚醚砜虽然是一种高温工程热塑树脂，但仍可以按常规热塑加工技术进行加工。可采用注射成型、挤出成型、吹塑成型、压缩成型或真空成型。高模温有助于成型和减小成型引起的应力。一般注射成型温度为 310~390℃，模温为 140~180℃。PES 是一种无定形树脂，模收缩率很小，可加工成对容限要求高及薄壁的制品。

5、改性产品

典型改性聚醚砜品种有玻璃纤维增强及碳纤维改性的导电型树脂。

6、应用领域

聚醚砜具有特有的设计性能，包括：宽温度范围内（ $-100\sim 200^{\circ}\text{C}$ ）高机械性能；高热变形温度及良好耐热老化性能；长期使用温度达 180°C ；制品耐侯性好；阻燃及低烟密度性；良好电性能；透明等。因此 PES 制品大量应用于电气、电子、机械、医疗、食品及航空航天领域。

电气及电子工业中的应用，主要包括线圈骨架、接触器、二维及三维空间结构的印刷电路板、开关零件、灯架基座、电池及蓄电池外罩、电容器薄模等。由于 PES 制品长期使用温度达 180°C ，属 UL94V-0 级材料，具有高尺寸稳定性能、良好的电绝缘性能，因而使其成为电气工程结构材料的首选材料。

机械工业中的应用，主要选用玻璃纤维增强牌号，制件具有耐蠕变、坚硬、尺寸稳定等特性。适合制作轴承支架及机械件的外壳等。

汽车制造工业中的应用，主要有照明灯的反光件，峰值温度达 200°C ，并且可制成铝合金反光器件。还有汽车的电器连接器、电子、电-机械控制元件、座架、窗、面罩、水泵及油泵等。

航空领域的应用，已通过联邦航空规范条款 25·853 及客机技术标准条款 1000·001，用于飞机内部装饰件包括支架、门、窗等，以提高安全性。聚醚砜对雷达射线透过率极佳，目前雷达天线罩已用其代替过去的环氧制件。

医疗卫生领域的应用。聚醚砜制件耐水解，耐消毒溶剂。制品包括钳、罩、手术室照明组件离心泵外科手术器械的手柄、热水器、热水管、温度计等。

厨房用具的应用，包括咖啡器、煮蛋器、微波器、热水泵等。

照明及光学领域的应用，包括反光器、信号灯。聚醚砜制件有着色透明、对 UV 稳定、可长期在室外环境下使用等特性。

聚醚砜可通过溶剂技术制备成各种具有高机械强度的超滤膜、渗透膜、反渗透膜及中孔纤维。其制品用于节能、水处理等领域。

由于聚醚砜属于无定形树脂范畴，可以作为涂层材料应用于金属表面的涂覆。

7、开发动向

聚醚砜开发以共聚改性为主，其目的是提高其综合性能和加工性能，以满足市场的需求。卜内门公司开发出聚醚砜/聚砜的共聚物，其组份百分含量不同，

树脂性能也有不同的同性能产品。该共聚物具有比聚砜更高的热变形温度，比聚醚砜更低的吸水性，具有更佳的流动加工性能，并可以用 GF 增强。

卜内门公司最近开发出牌号为 Super-Shield 的聚醚砜涂料。可与 Fluon-one-Coat 一起使用于厨房器具，形成不粘复合涂层。

巴斯夫公司最近开发出聚醚砜热塑硬质泡沫材料。该材料具有高热变形温度、耐热老化、低烟挥发密度、低毒性、耐水解、耐酸和碱等特性。这种硬质泡沫材料与聚醚砜树脂的复合材料一起用于航空航天领域前途广阔。由于该材料具有坚硬、质轻的特性，还可以用于造船、火车、医疗及体育用品的制件。

芳族聚酰胺（Polyamide Aromatic，简称 PARA）的纤维及其复合材料具有高拉伸强度高模量较低的伸长率、耐燃烧、耐高温、耐有机溶剂和燃料、润滑剂等特性，因此在工程方面有广泛用途，目前已开发在工业上应用的有 PPTA、MPIA、PBA 等。

一、聚对苯酰胺

学名 聚对苯甲酰胺

英文名 Poly(p-benzamide)，简称 PBA

化学结构

（一）发展史

美国杜邦公司于 1916 年首先介绍芳族聚酰胺-聚间苯二甲酰间苯二胺 (Nomex) 纤维, 1970 年介绍了聚对苯酰胺 (Fibre B 或 PRD-49), 1972 年又介绍了较韧性的聚 1,4-苯撑对苯二酰胺 (Kevlar 49) 纤维, 分析表明 Kevlar 纤维为代表。

1977 年我国开始研制聚对苯酰胺, 1990 年上海市合成树脂研究所完成年产 3 吨中试鉴定。

(二) 主要生产方法

1. 树脂生产

以对氨基苯甲酸为单位、N-甲基吡咯烷酮为溶剂, 在催化剂、助催化剂存在和 80~90℃ 的条件下, 反应 3 小时。然后, 将物料沉析到酒精中, 用水洗涤树脂, 干燥, 即可得到纺丝用树脂。树脂的特性粘度控制在 1.8~2.2 范围内。

2. 液晶浆液的制备

将芳纶-I 树脂溶解在含有 4~6% 助溶剂的有机溶剂 (二甲基乙酰胺或 N-甲基吡咯烷酮) 中, 聚合物浓度控制在 9~10% 左右, 即可得到光学上各向异性的液晶浆液。

3. 湿法纺丝

将上述液晶浆液过滤, 置于贮料筒中脱泡 24 小时, 纺丝液经纺丝计量泵计量后, 再经过滤器送至

喷丝头，通过 $\Phi 0.05 \sim 0.08 \times 500 \sim 1000$ 孔纺丝帽，以每分钟 10~20 米的速度从喷丝孔喷入到凝固浴中。凝固浴为 20~40% 的有机溶剂水溶液，温度为 40~50℃。从凝固出来的纤维经水充分洗净，干燥后，即得芳纶-I 原丝。原丝在惰性气体中（3~5 升/分，500~550℃）热处理 3~5 秒，即得到芳纶-I 纤维。

（三）理化性能

1. 物理性能

纤维色泽：淡黄色

相对密度：1.4655g/cm³

复丝旦度：1000~1500 旦

细度：1.0~1.5 旦

复丝强度：2337~2585Mpa

伸长率：1.5~2.5%

弹性模量：>147Gpa

芳纶-I 性能接近 Kevlar-149 的性能，两者比较如表

2. 热性能

芳纶-I 与 Kevlar-49 浸渍环氧树脂后耐热稳定性相近，未涂环氧树脂则芳纶-I 的热稳定性优于 Kevlar-49。

芳纶-I 在 280℃ 空气中恒温老化 100 小时，

性能基本没有变化。

芳纶-I 在 320°C 的恒温热老化性能见表

(四) 应用领域

聚对苯酰胺纤维是一种高强度、高模量、低密度的芳核酰胺纤维。其纤维密度 (1.42~1.46g/cm³ 为玻璃纤维的 60%，为碳纤维的 80%，拉伸强度 3.4~4.1Gpa，拉伸模量 82.7~137.9Gpa，压缩强度仅为拉伸强度的 20%，显示出延展性，可以压缩和弯曲，能够吸收能量。它广泛用于热塑性塑料和热固性塑料的增强，是尖端复合材料的高效增强剂。典型应用包括：

1. 导弹、核武器、宇航等军用复合材料。可大幅度减轻自重，提高射程和载荷能力。
2. 利用其超刚性、低密度性能，用其复合材料作雷达罩及天线骨架。
3. 用其复合材料做飞机的地板材料、整流罩、机体门窗、内装饰等结构材料。
4. 利用其高强度和低伸长率特性作光缆、电缆、海洋电缆等的增强骨架材料。
5. 体育器材。成功地用以制作赛艇、桨、羽毛球拍等。
6. 各种高温、耐磨的盘根、刹车片等。

7. 橡胶制品。用以制作超高压管、齿型带、三角带等。

学名 聚对苯二甲酰对苯二胺

英文名 Poly(P-Phenylene terephthalamide)，简称 PPTA

化学结构

(一) 发展史

美国杜邦公司最早开发出聚间苯二甲酰间二胺(Nomex)纤维，1972年又成功地开发了聚对苯酰胺(Kevlar-29)和聚对苯二甲酰对苯二胺(Kevlar-49)纤维。1979年美国消费芳族聚酰胺的数量7000吨。目前，美国杜邦公司拥有三大家Kevlar纤维生产厂家，即：美国里满德工厂年产能力2万吨；英国梅唐工厂年产能力7000吨；东丽·杜邦公司的日本东海工厂年产能力2.5万吨。

荷兰阿克苏公司和杜邦公司的专利纠纷解决后，阿克苏公司积极开发芳族聚酰胺Twaron纤维，建有5000吨生产装置。计划1992年扩大到7000吨。该公司还打算和住友化学公司合作在日本建设芳族聚酰胺工厂。日本帝人公司在松山工厂生产Technora芳酰胺纤维，该公司准备与德国赫斯特公司合作在德国生产芳酰胺纤维。目前全世界聚对苯二甲酰对苯二胺纤维

产量约 6 万吨。

(二) 要生产方法

1. 树脂生产

在装有 N-甲基吡咯烷酮的聚合釜中, 加入氯化铝 (为投料量的 1.2~1.8%) 及吡咯 (吡咯/对苯二胺 = 0.6~1.2 摩尔), 然后加入对苯二胺, 溶解后分两步加入对苯二甲酰氯粉末 (对苯二胺浓度为 0.20~0.45 摩尔/升, 酰氯过量 0.30~2.5%), 在氮气保护、常压下进行搅拌反应, 反应温度维持在 $-5^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$, 聚合物特性粘度为 5.5~6.0。

2. 纺丝

Kevlar 纤维是采用聚对苯二甲酰对苯二胺 (PPTA) 漆制备而成。PPTA 是对-苯二酰胺和-苯二酰氯缩合反应的产品。将 PPTA 溶解于热浓硫酸中, 直到液晶固体浓度达 20 重量%止。PPTA-硫酸溶液通过干喷丝醉喷到凝浴中 (干喷-湿纺)。然后, 用氢氧化钠水溶液中和纤维, 继之水洗, 干燥, 制成 Kevlar 纤维。

(三) 理化性能

1. 树脂性能

特性粘度 ≥ 4.5

灰分 $\leq 500\text{ppm}$

色泽 淡黄

2. 纤维性能

原丝 热处理丝

拉伸强度 2.8Gpa 2.8GPa

伸长率 5.76% 3.5%

弹性模量 51~64Gpa $\geq 96\text{GPa}$

相对密度 1.44 1.45

3. 热性能

聚对苯二甲酰对苯二胺具有超高强度、超高模量、耐高温和低密度等特性。其原丝及热处理丝的热失重情况见表

（四）应用领域

聚对苯二甲酰对苯二胺纤维可用作船舶和气球的系留绳、渔具和采集资源用的牵引绳、游艇帆布、滑翔回收飞船、防弹西装背心和赛马服等防护服。还可用于复合材料的增强纤维，如用作轮胎帘布和皮带帘布等。此外，还可用于飞机、汽车、体育用品等。我国生产的聚对苯二甲酰对苯二胺纤维已成功用于导弹、飞机、汽车、光缆加强件、赛艇、弓箭、羽毛球等体育器材。

（五）开发动向

高强度、高模量、低密度芳酰胺纤维，今后仍将向超高强度、超高模量、低密度的方向发展。就

聚合体制备而言，连续挤出聚合是发展方向，但需要解决分子量控制问题。如何做得分子量分布均匀的聚合体仍是需要努力解决的问题。此外，降低原料成本，降低纤维价格，也是当务之急。只有降低价格，提高质量，才更具有竞争能力。

我国的芳纶-II型、美国杜邦公司的 Kevlar、荷兰阿克苏公司的 Twaron 和日本帝人公司的 Technora，产品性能的比较见表

聚酰亚胺

介绍：聚酰亚胺是分子结构含有 $\text{-}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C}\text{-N-C}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{-}$ 酰亚胺基链节的芳杂环高分子化合物，英文名 Polyimide(简称 PI)，可分为均苯型 PI，可溶性 PI，聚酰胺-酰亚胺 (PAI) 和聚醚亚胺 (PEI) 四类。

PI 是目前工程塑料中耐热性最好的品种之一，有的品种可长期承受 290℃ 高温短时间承受 490℃ 的高温，另外力学性能、耐疲劳性能、难燃性、尺寸稳定性、电性能都好，成型收缩率小，耐油、一般酸和有机溶剂，不耐碱，有优良的耐摩擦，磨耗性能。

PI 成型方法包括压缩模塑、浸渍、注塑、挤出、压铸、涂覆、流延、层合、发泡、传递模塑。

PI 在航空、汽车、电子电器、工业机械等方面均有应用，可作发动机供燃系统零件、喷气发动机元件、

压缩机和发电机零件、扣件、花键接头和电子联络器，还可做汽车发动机部件、轴承、活塞套、定时齿轮，电子工业上做印刷线路板、绝缘材料、耐热性电缆、接线柱、插座、机械工业上做耐高温自润滑轴承、压缩机叶片和活塞机、密封圈、设备隔热罩、止推垫圈、轴衬等。

学 名 聚均苯四甲酰亚胺

英 文 名 Polypyromellitimide, 简称 PMMI

1、发展史

1980年首次成功合成芳族聚酰亚胺，五十年代末期制备得到高分子量的芳族聚酰亚胺。1961年杜邦公司生产出聚均苯四甲酰亚胺薄膜（Kapton）。1964年开发生产聚均苯四甲酰亚胺膜塑料（Vespels）。1965年公开报道该聚合物的薄膜和模塑料，之后，粘合剂、涂料、泡沫和纤维相继问世。六十年代中期，大量文献涉及该聚合物的各有关方面。1977~1979年就有一千多篇有关稿件登载于美国化学文献中，100多篇文献向美国国家技术服务局登记。随着电器、电子机器的小型化、轻量化，对耐热性优良的、电性能优异的聚酰亚胺的需要量越来越多。1979年，美国消费聚酰亚胺2200吨。就薄膜而言，东丽·杜邦公司的Kapton年生产能力为565吨，钟渊化学公司在日本的Apical

年生产能力为 170 吨，该公司与 Allied-signal 公司合作在美国有一年产 150 吨 Apical 生产装置，还准备在瑞士建设百吨级生产装置。俄国报道不详，从技术交流得悉，目前该国有一年产 200 多吨的生产装置。美国年生产能力近 2000 吨。全世界拥有聚均苯四甲酰亚胺薄膜年生产能力近 4000 吨。日本对膜塑料的年需要量为 20 吨，估计美国年需要量 200 多吨。全世界总需要量为每年 300 多吨，预测今后将以每年 10% 的速度递增。

我国对聚均苯四甲酰亚胺的研究始于 1962 年，1963 年用于漆包线，1966 年后薄膜、模塑料、粘合剂相继问世，目前产量已达 200 多吨。

2、生产方法

加入一定量的二甲基乙酰胺到反应釜内，然后再加入 4,4'-二氨基联苯醚，待基本溶解后，加入均苯四甲酸二酐，反应温度控制在 50℃ 左右，得到透明的聚酰胺酸预聚物溶液。预聚物脱除溶剂后，经 300 高温脱水环化或加醋酐（脱水剂）、三乙胺（中和剂）成盐沉淀，分离得到聚酰亚胺。

3、理化性能

模塑粉和模压塑料的性能如下：

3.1 模塑粉

外观：淡黄色粉末

细度： $\leq 250 \mu\text{m}$

表观密度： ≥ 0.35 (克/ cm^3)

(0.5%邻甲酚溶液，温度 35°C 时测定)

3.2 模压塑料

外观：琥珀色半透明

表面电阻率： $\geq 10^{15} \Omega$

体积电阻率： $\geq 10^{16} \Omega \cdot \text{cm}$

压缩强度： $\geq 160 \text{MPa}$

弯曲强度： $\geq 180 \text{MPa}$

冲击强度： $\geq 100 \text{kJ/m}^2$

介电损耗角正切 (106 赫兹) $1 \times 10^{-3} \sim 5 \times 10^{-3}$

介电常数 (106 赫兹) 3.0~3.5

4、加工成型

4.1 薄膜

目前国内有两种成型方法，即连续浸渍法和流延法。先在二甲基乙酰胺溶液中，制得浓度为 15%~16%、比浓粘度 20~50 秒的聚酰胺酸溶液。然后，以多程浸胶机进行浸渍操作，用 0.05mm 厚的铝箔作连续载体。每浸一次都经过烘烤干燥 (180°C 以下)，除去溶剂，浸渍速度为 3.5~6.5m/min。然后，在 350°C 下处理 30~60 分钟，使聚酰胺酸膜脱水环化。待冷却后，将

聚酰亚胺化的薄膜从铝箔上剥下，即得成品。若将聚酰胺酸溶液流延在连续运转的不锈钢基带上，通过烘烤和高温脱水环化，即可制取聚酰亚胺薄膜。

4.2 模压塑料

苯四甲酸二酐和 4,4'-二氨基联苯醚等摩尔反应制备的 15~20% 高粘度聚酰胺酸溶液，再加入叔胺催化剂，加热沉淀，除去溶剂，再经 300°C 高温处理，制成高比表面的模塑粉。最后，采用类似粉末冶金法，聚酰亚胺粉末加入模子中于 300°C 维持 10 分钟，再加压 (275MPa) 2 分钟，在保持压力的条件下吹风冷却，至温度低于 200°C 后，解除压力，出模即可。

4.3 纤维

聚均苯四甲酰亚胺纤维是由它的先母料聚酰胺酸的 DMAC(二甲基乙酰胺)溶液,在气态环境中干纺成聚酰胺酸纤维,在充分拉伸的情况下转化成聚酰亚胺纤维,热转化后于 550°C 完成纤维拉伸。这样制成的纤维其拉伸强度为 0.45GPa,伸长率为 11.7%,模量为 6.4GPa。

4.4 涂料

聚酰胺酸可用作涂料材料。将其涂布到电线上，热转化成聚酰亚胺，即可产生一种重要的线缆涂料。前述的 Pyre ML 和 Pyralin 均属此类聚均苯四甲酰亚

胺涂料。

5、应用领域

聚均苯四甲酰亚胺薄膜可用于电动机、变压器线圈的绝缘层和绝缘槽衬。与氟树脂复合的薄膜，可用于航空电缆、扁平软性电缆和电导体的包封材料。与铜箔复合的复铜板，可用作挠性印刷电缆、单层板和多层板、计算机打印头上的软带、应变片上的接线柱等。

模塑料可用于特种条件下的精密零件、耐高温自润滑轴承、压缩机活塞环、密封圈、鼓风机叶轮等。还可用于液氮接触的阀门零件、喷气发动机供应燃料系统的零件。

聚酰亚胺粘合剂可用于火箭、喷气机翼的粘接以及金刚砂磨轮的粘接。

轻质耐燃弹性泡沫塑料可用于飞机座垫。

纤维可做中空纤维，用于分离混合气体。

6、开发动向

聚均苯四甲酰亚胺薄膜占其用途的 75%。今后不仅用作绝缘薄膜，而且功能膜尤其是气体分离膜将会有大的发展。复铜箔应用也越来越广泛，应用比例将逐渐增加。

膜塑料将进一步提高高温的强度、伸长率和冲击强度，以满足苛刻环境中的应用要求。

学名 聚酰胺-酰亚胺

英文名 Poly(amide-Imide)，简称 PAI

1、发展史

1964 年 Amoco 公司开发了电器绝缘用清漆 (AI)，1967 年日立化成公司开发了 HI-400 系列清漆，1972 年 Amoco 公司开发了模制材料 (Torlon)，1976 年 Torlon 商品化。1979 年美国聚酰胺-酰亚胺的消费量为 1000 吨，1988 年美国的需要量为 2000 吨。目前世界有六家公司研制生产聚酰胺-酰亚胺。这些公司的商品：是美国 Amoco 公司的 Torlon 模塑料，日本东丽公司的 TI-5000 模塑料，TI-1000 模塑料（热固性），Amoco/三菱化成公司的 Torlon，Amoco/GE 公司的 AI 线缆涂料，日立化成公司的 HI-400 系列线缆涂料，Amoco 公司的 AmocoA-I 涂料，法国 Rhone-Poulenc 公司的 Kermel 纤维。

我国上海市合成树脂研究所、长春应用化学研究所、上海电磁线厂、哈尔滨油漆颜料总厂和天津绝缘材料厂，于 70 年代中期就开始对聚酰胺亚胺进行研究开发。目前薄膜、油漆均有产品销售。

2、主要生产方法

- (1) 酰氯法
- (2) 异氰酸酯法
- (3) 直接聚合法
- (4) 亚胺二炭酸法

苯三酸酐的酰氯与芳族二胺反应制备聚酰胺-酰亚胺是一种重要的方法，其工艺如下：

反应釜内加入定量的 4,4'-二氨基联苯醚、二甲基乙酰胺、二甲苯，启动搅拌。待物料全部溶解后，再加入 1,2,4-偏苯三甲酸酰氯。反应温度控制在 25~35℃。当粘度达最大值时，用二甲基乙酰胺和二甲苯稀释。然后，用环氧乙烷中和反应副产出盐酸，可得到可溶性的聚酰胺-酰胺酸预聚体。若将此预聚体在高温下脱水环化，即可制得不熔不溶的聚酰胺-酰亚胺。

3、理化性能

聚酰胺-酰亚胺的强度是当今世界上任何工业未增强塑料不可比拟的，其拉伸强度超过 172MPa，在 1.8MPa 负荷下热变形温度为 274℃。

Torlon 聚合物在制造后还可能进行固态聚合物，通过后固化增加分子量提供更优良的性能。后固化在 260℃ 下发生，固化所需的时间和温度主要取决于零件的厚度和形状。

它可在 220℃ 下长期使用，300℃ 下不失重，450

°C左右开始分解。其粘接性、柔韧性及耐碱性更佳，可与环氧树脂互混交联固化，耐磨性良好。

4、加工成型

(1)模塑

注射成型前应将料进行预干燥。干燥条件为 150°C、8 小时。料筒温度上限为 360°C，模加工温度为 200°C。注射压力尽量大，关闭增压泵后降至保压 14~28MPa，背压为 0.3MPa。后固化时间，在 170~260°C 条件下，约三天左右。

(2)薄膜

聚酰胺-酰亚胺薄膜采用连续浸渍法制备。用 400mm 宽、0.05mm 厚的铝箔作连续载体。浸有预聚体溶液的铝箔进入立式烘炉，于 190°C 下烘干，以除去溶剂。然后，于 200~210°C 下处理 2~4 小时，使预聚体膜脱水环化。待冷却后，将薄膜由铝箔上剥下即可。

(3)漆包线

一般大规格的漆包圆线与漆包扁线均在立式漆包机上涂制，而细线则在卧式漆包机上涂制，均采用毛毡涂线法。炉温与浸渍速度随漆包线的规格不同而变化。如 1mm 漆包线，炉温控制在 200~300°C，浸渍速度为每分钟 4~6 米。

5、应用领域

聚酰胺-酰亚胺具有优良的机械性能，本色料拉伸强度为 190MPa。模制塑料主要用于齿轮、辊子、轴承和复印机分离爪等。它具有良好的耐烧蚀性能和高温、高频下的电磁性，可作飞行器的烧蚀材料、透磁材料和结构材料。它对金属和其它材料有很好的粘接性能，适用作漆包线漆、浸渍漆、薄膜、层压板材、涂层和粘合剂。例如：用它制作的漆包线已用于 II 级深水潜水电机上；层压板用于印刷线路板和插座；薄膜作绝缘包扎材料。

6、开发动向

取酰胺-酰亚胺与聚均苯四甲酰亚胺比较，有较低的软化点和热变形温度，有较高的吸水率、相对介电常数和介质损耗角正切性能。今后发展方向是增强改性，同其它塑料进行合金化，以改善其不利的性能，满足更多用途的需要。学名 聚氨基双马来酰亚胺

英文名 Polyamino-bis-mieimide，简称 PABM

1、发展史

1969 年法国 Rhone-Poulenc 公司首先开发成功凯里末德 (Kerimid 601) 双马来酰亚胺预聚体。该聚合物在固化时不发生副产物气体，容易成型加工，制品无气孔。它是先进复合材料的理想母体树脂和层压材

料用树脂 (Kerimid)。该公司以这种树脂为基础，制备了压缩和传递模塑成型用材料(Kinel)。聚氨基双马来酰亚胺具有良好的综合平衡性能，其耐热温度高，在 350℃下也不发生分解，加上原料来源广泛，价格便宜，因此，近年来发展了许多品种。目前，正在开发交联型材料，以丙烯型增韧剂改性提高机械强度，用双马来酰亚胺酸酐脱醇环化制备双马来酰亚胺单体，改善工艺，降低成本，加速聚氨基双马来酰亚胺的发展。预测到 20 世纪末前，该树脂要求将以每年 15% 的速度递增。我国对聚氨基双马来酰亚胺的研究开发，从 20 世纪 70 年代中期开始，目前仍处于试制开发阶段。

2、主要生产方法

聚氨基双马来酰亚胺的生产方法有两种：一是以顺丁烯二酸酐与芳族二元胺反应合成双马来酰亚胺中间体，然后与芳族二胺反应制备而成，此种方法一般称为间接合成法；二是以顺丁烯二酸酐与芳族二胺一步反应制备而成，一般称为直接法制备聚氨基双马来酰亚胺。

间接法制备聚氨基双马来酰亚胺的过程如下：

马来酸与 4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MDA) 在氯仿和二甲基甲酰胺(DMF)存在下，反应生成双马来酰亚

胺，经加热或化学转换，脱水或脱醋酸环化，制取双马来酰亚胺(MBI)。然后，MBI和MDA加成反应制备而成聚氨基双马来酰亚胺。

1970年以来用直接法合成聚氨基双马来酰亚胺逐渐增多。西德、日本相继发表了不少这方面的文献。归纳起来大致有三种方法。

(1) 氨基酰胺酸法：

顺丁烯二酸酐与芳族二胺作用生成聚氨基双马来酰亚酸，再用聚氨基双马来酰亚酸分子上的羧基和酰胺基反应，在加热情况下，通过与氨基的氢离子移位加成反应，制得聚氨基酰胺酸，然后，加热脱水闭环生成聚氨基双马来酰亚胺。

(2) 酯胺盐法：

顺丁烯二酸酐与甲醇反应制取顺丁烯二酸单甲酯，接着与芳族二胺作用生成氨基酯铵盐，经加热脱水生成单甲酯酰胺盐，然后，氢离子位移加成反应，生成聚单甲酯酰胺，脱醋酸闭环化，最后制得聚氨基双马来酰亚胺。

(3) 醋酸催化法：

此法是以醋酸作催化剂和反应介质，让顺丁烯二酸酐与芳族二胺直接反应，制备聚氨基双马来酰亚胺。

3、理化性能

用这种聚合物制备的混料和层压制品，耐热性高，能在 200℃ 下长期使用，在 200℃ 老化一年仍保持过半的力学性能，的确是良好的 H 级绝缘材料。它的电性能良好，在宽温度范围内和各种频率下其介质损耗角正切没有变化。磨耗和摩擦系数小，摩擦系数为 0.1~0.25，磨耗量为 0.002~0.04mm（低 PV 值情况）。它的耐化学药品性和辐射性能优良，可耐 108 戈瑞辐照，燃烧性能可达 UL94 V-0 级。

4、加工成型

Kinel 成型材料大致可分成构造用共混料和滑动零件用混料两类。前者掺混了不同长度的玻璃纤维；后者掺混了石墨或石墨和二硫化钼或聚四氟乙烯粉末。

构造用混料的成型加工性和成型条件如下：

Kinel5504 含有长度为 6mm 的玻璃纤维，其体积因素高达 8.3（密度 0.25g/cm³），通过压缩成型可以得到力学性能优良的成型品。造粒条件为 120~130℃ 和 20~40MPa，成型条件是加工温度 230~250℃，压力 10~30MPa，固化时间 1mm 厚/2 分钟，成型时预热温度为 200℃ 左右，成型品放在干燥炉中于 250℃ 后固化 24 小时。

为了改善其脱模性，可用硅油或聚四氟乙烯气溶

胶仔细涂布模子，模型表面要求镀铬。

Kinel5514 所含玻璃纤维量稍低，且玻纤长度为 3mm，体积因素为 4.7（密度 0.25g/cm^3 ），可压缩成型制小型精密零件。成型条件同 Kinel5504 一样。

Kinel5515 流动性好，固化速度快，用传递成型加工制品。造粒和预热条件和前述品种一样。传递模塑的成型温度、固化时间和注入压力分别为 200°C ，1mm 厚/1 分钟，30~60MPa。后固化条件以 200°C ，24 小时为适宜。

滑动零件用共混料的成型条件，虽因品种而异，但大体相同。

Kinel5505、Kinel5508, 前者含 25%粉状石墨，后者含 40%粉状石墨均系压缩成型材料。体积因素分别为 4.0（密度 0.36g/cm^3 ）和 4.6（密度 0.34g/cm^3 ）。造粒和预热条件和其它品种相同，但在造粒时可利用冷压缩或造粒机，造粒压力为 10~40MPa。成型温度、成型压力和固化时间分别为 $220\sim 260^\circ\text{C}$ ，10~30MPa，1mm 厚/2~4 分钟，后固化条件是 250°C ，24hr。

Kinel5518 是含聚四氟乙烯粉末的微粉状压缩成型用材料，可用于泡沫薄片。成型条件和加石墨的品种相同。唯后固化温度采用 200°C 为好。

Kinel5517 是含石墨和二硫化钼的品种，可用于

减摩擦零件. 可进行压缩成型和烧结成型. 体积因素为 5.0(密度 $0.3\text{g}/\text{cm}^3$)。压缩成型条件和其它化滑动零件用材料相同。

在烧结成型时，首先将粉末成型材料加入冷模具内，以 $100\sim 200\text{MPa}$ 的压力进行高压成型。打开模具取出成型物移入加热炉中，以程序控制于 $180\sim 250^\circ\text{C}$ 加热制品(例如 $180\sim 185^\circ\text{C}$,30min , $185\sim 200^\circ\text{C}/1\text{hr}$, 200°C , 4hr , $200\sim 250^\circ\text{C}$, 1hr , 250°C , 4hr , 共约 11 小时)。将成型品冷却到室温，从炉中取出成型品。没有必要进行后固化。

5、应用领域

聚氨基双马来酰亚胺 (PAMB) 的力学性能、耐热性、电绝缘性、耐辐照特性和热碱水溶液性良好，作为构造材料应用适用于电机、航空机、汽车零件和耐辐照材料等。滑动零件用 Kinel 材料的主要用途是止推轴承，轴颈轴承、活塞环、止推垫圈、导向器、套管和阀片等。

在汽车领域，可用于发动机零件、齿轮箱、车轮、发动机部件、悬架干轴衬、轴杆、液力循环路线和电器零件等。

在电器领域，可用于电子计算机印刷基板、耐热仪表板、二极管、半导体开关元件外壳、底板和接插

件等。

在航空航天领域，可用于喷气发动机的管套、导弹壳体等。

在机械领域，可用以制作齿轮、轴承、轴承保持架、插口、推进器、压缩环和垫片等。

在其它领域，可用以制作原子能机器零件、砂轮粘合剂等。

6、开发动向

Kinel 成型材料和其它聚酰亚胺树脂材料相比，成型加工较容易，而性能相当。然而其成型加工性比一般热固性树脂差些。今后应重点开发成型性能更好的品种，以满足用户的需要。

学名 聚醚酰亚胺

英文名 Polyetherimide, 简称 PEI

1、发展史

1972 年美国 GE 公司开始研究开发 PEI，经过 10 年时间试制、试用，于 1982 年建成 5000 吨生产装置，并正式以商品 Ultem 在市场销售。目前，全世界年需要量为 10000 吨左右。以后，为提高产品的耐热性，GE 公司还开发了 ULtem II。由于 ULtem II 中含有对苯二胺结构，致使玻璃化温度 (t_g) 从 215° 提高到 227° ，因而适应电子零件超小型电子管表面粘贴技术 (SMT)

的需要。近年来，该公司以开发了耐化学药品品级 CRS5000、电线被覆用品级有机硅共聚合体 D9000。为了进一步提高耐热性、耐化学药品性和流动性，该公司还开发了特种式程塑料合金，如 PEI/PPS 合金 JD8901、PEI/PC 合金 D8001、D8007 和 SPEI/PA 合金等。

上海市合成树脂研究所对聚醚酰亚胺的研究开发工作始于 20 世纪 80 年代初，现有 10t/aPEI 装置一套，目前处于供不应求状态。该所正准备建设 100t/a PEI 生产装置，以满足国防军工的需要。该所的聚醚酰亚胺 YS30，结构中含有二苯醚二胺，其产品耐水解性能更佳。

2、主要生产方法

聚醚酰亚胺是由 4,4'-二氨基二苯醚或间（或对）苯二胺与 2,2'-双[4-(3,4-二羧基苯氧基)苯基]丙烷二酐在二甲基乙酰胺溶剂中经加热缩聚、成粉、亚胺化而制得。

在上述方法中，又可分成多硝基取代法和多环缩聚过程。前者首先进行环化反应，生成酰亚胺环，然后进行芳族亲核硝基取代反应，形成柔性醚"铰链"。后者是先进行环化反应，然后进行环化反应，聚合物的生成工序是多环缩聚过程。

PEI 可用熔融缩聚法制备。这一方法从经济上，生态和技术的观点来看，都是有发展前途的。由于该法不使用溶剂，聚合物中不会含有溶剂，这对加工和使用都有重要意义。

PEI 还可用连续法直接在挤出机制造。该法操作步骤是：起始化合物的混合物依次通过挤出机内具有不同温度的区域，由单体混合的低温区移向最终产品熔融的高温区。环化反应生成的水，经适当的口孔从挤出机中不断排出，通常在挤出机的最后区域借助真空减压抽出。从挤出机的出料口可得到聚合物粒料或片材。还可在挤出机内直接使 PEI 和各种填料混合，制得以 PEI 为主的配混料。

在这些方法中，溶液聚合是目前工业生产的方法。然而挤出机连续挤出聚合方法已由上海市合成树脂研究所在小型装置上开发成功，可以推向工业生产。

3、理化性能

聚醚酰亚胺具有优良的机械性能、电绝缘性能、耐辐照性能、耐高低温及耐磨性能，并可透过微波。加入玻璃纤维、碳纤维或其他填料可达到增强改性的目的。也可和其它工程塑料组成耐热高分子合金，可在 $-160\sim 180^{\circ}\text{C}$ 使用。上海市合成树脂研究所企业标准 SR-7001-86《YS30 注塑型聚醚酰亚胺塑料》，主要性

能指标见表 3-47。

4、加工成型

聚醚酰亚胺可用注塑和挤出成型，且易后处理和用胶粘剂与各种焊接法同其它材料接合。由于熔融流动性好，通过注塑成型可以制取形状复杂的零件。加工前须在 150℃充分干燥 4 小时，注塑温度为 337~427℃，模具温度为 65~117℃。YS30 的注塑条件如下：

预热 150℃，4 小时

料筒温度：

前段 300~320℃

后段 330~410℃

注塑压力 60~100MPa

保压时间 5~30 秒

冷却时间 5~30 秒。

5、应用领域

聚醚酰亚胺具有优良的综合平衡性能，卓有成效地应用于电子、电机和航空等工业部门，并用作传统产品和文化生活用品的金属代用材料。

在电器、电子工业部门，聚醚酰亚胺材料制造的零部件获得了广泛的应用，包括强度高和尺寸稳定的连接件、普通和微型继电器外壳、电路板、线圈、软性电路、反射镜、高精度密光纤元件。特别引人注目

的是，用它取代金属制造光纤连接器，可使元件结构最佳化，简化其制造和装配步骤，保持更精确的尺寸，从而保证最终产品的成本降低约 40%。

耐冲击性板材 Ultem1613 用于制飞机的各种零部件，如舷窗、机头部部件、座件靠背、内壁板、门覆盖层以及供乘客使用的各种物件。PEI 和碳纤维组成的复合材料已用于最新直升飞机各种部件的结构。

利用其优良的机械特性、耐热特性和耐化学药品特性，PEI 被用于汽车领域，如用以制造高温连接件、高功率车灯和指示灯、控制汽车舱室外部温度的传感器（空调温度传感器）和控制空气和燃料混合物温度的传感器（有效燃烧温度传感器）。此外，PEI 还可用作耐高温润滑油侵蚀的真空泵叶轮、在 180°C 操作的蒸馏器的磨口玻璃接头（承接口）、非照明的防雾灯的反射镜。

聚醚酰亚胺泡沫塑料，用作运输机械飞机等的绝热和隔音材料。

PEI 耐水解性优良，因此用作医疗外科手术器械的手柄、托盘、夹具、假肢、医用灯反射镜和牙科用具。

在食品工业中，用作产品包装和微波炉的托盘。

PEI 兼具优良的高温机械性能和耐磨性，故可用

于制造输水管转向阀的阀件。由于具有很高的强度、柔韧性和耐热性，PEI 是优良的涂层和成膜材料，能形成适用于电子工业的涂层和薄膜，并可用于制造孔径 $< 0.1 \mu\text{m}$ 、具有高渗透性的微孔隔膜。还可用作耐高温胶粘剂和高强度纤维等。

6、开发动向

国外聚醚酰亚胺主要是美国通用电器公司生产销售。目前发展趋势在于提高耐热性，为此引入对苯二胺结构和与其它特种工程塑料组成合金，为提高 PEI 机械强度，而采用 PC、PA 等工程塑料组成合金。聚合工艺方面正在开发双螺杆连续挤出聚合反应技术，预计不久将会实现工业化生产。