



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108659254 A

(43)申请公布日 2018.10.16

(21)申请号 201710197119.6

(22)申请日 2017.03.29

(71)申请人 深圳市科聚新材料有限公司

地址 518103 广东省深圳市宝安区福永街  
道桥头富桥第三工业区二期C2、A19栋

(72)发明人 常健飞 徐永

(74)专利代理机构 深圳中一专利商标事务所  
44237

代理人 阳开亮

(51)Int.Cl.

C08J 9/224(2006.01)

C08J 9/236(2006.01)

C08L 79/08(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

### (54)发明名称

聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法

### (57)摘要

本发明属于热塑性材料技术领域,具体涉及一种聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法。该制备方法包括如下步骤:获得聚醚酰亚胺发泡粒子;将所述聚醚酰亚胺发泡粒子的表面涂覆胶粘剂;将涂有胶粘剂的所述聚醚酰亚胺发泡粒子注入模具中进行热压固化处理,得聚醚酰亚胺发泡成型体。本发明提供的聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,直接将胶粘剂均匀涂覆于聚醚酰亚胺发泡粒子表面,再将其注入模具,经压缩、加热固化得到,因此该方法简单易行,易于工业化生产,制备得到的热塑性聚醚酰亚胺发泡成型体材料具有密度低、尺寸形状可控、使用过程没有粉末脱落等优点,具有良好的应用前景。

1. 一种聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:  
获得聚醚酰亚胺发泡粒子;  
将所述聚醚酰亚胺发泡粒子的表面涂覆胶粘剂;  
将涂有胶粘剂的所述聚醚酰亚胺发泡粒子注入模具中进行热压固化处理,得聚醚酰亚胺发泡成型体。
2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述聚醚酰亚胺发泡粒子的制备过程为:采用熔融挤出法将聚醚酰亚胺原料挤成热塑性聚醚酰亚胺粒子;并将所述热塑性聚醚酰亚胺粒子注入由超临界流体二氧化碳和有机溶剂组成的高压混合流体,得聚醚酰亚胺发泡粒子。
3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述超临界流体二氧化碳和所述有机溶剂的体积比范围为(2:1)–(4:1)。
4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述有机溶剂包括乙醇、吡啶和四氢呋喃中的至少一种。
5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的胶粘剂为压敏胶粘剂或丙烯酸系胶粘剂。
6. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述聚醚酰亚胺发泡粒子的表面采用喷涂方式涂覆所述胶粘剂。
7. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述热压固化的温度范围为210℃–250℃。
8. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述模具为长方体模具、圆台形模具和半球形模具中的任意一种。

## 聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于热塑性材料技术领域,具体涉及一种聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法。

### 背景技术

[0002] 聚醚酰亚胺(Polyetherimide,简称PEI)是无定形聚醚酰亚胺所制造的超级工程塑料,聚醚酰亚胺泡沫具有优异的耐高低温性能、自阻燃性能、低烟无毒、耐辐射性能等特点,因而广泛应用于航空、航天、舰艇、轨道交通等高科技领域。聚醚酰亚胺泡沫的主要制备路线是小分子二酐和二胺单体经聚合得到聚醚酰亚胺酸,聚醚酰亚胺酸在随后的亚胺化过程中边发泡边交联,从而制备成聚醚酰亚胺泡沫。由于存在技术路线长、生产效率低、亚胺化不完全、高温溶剂不易脱除、产品掉渣严重等问题,聚醚酰亚胺泡沫材料的价格极高而且产品质量参差不齐。

[0003] 现有聚醚酰亚胺发泡材料的制备方法,主要包括糊发泡法、粉末发泡法以及微球发泡法。糊发泡法采用高固含量聚酰亚胺前驱体糊状物进行升温发泡,通过控制糊状物的固含量可以调节聚酰亚胺发泡材料的密度,该方法所制备的聚酰亚胺发泡材料的密度可以低至 $2\text{kg}/\text{m}^3$ 。粉末发泡法首先通过共混一定比例的芳香四酸、芳香多胺、二胺二硅氧醚制备聚酰亚胺前体粉末,然后加热聚酰亚胺前体粉末至 $300\sim 500^\circ\text{C}$ 制备表观密度低于 $70\text{kg}/\text{m}^3$ 的聚酰亚胺发泡材料。微球法首先要制备聚酰亚胺前驱体粉末,然后通过加热使聚酰亚胺粉末预发泡成部分酰亚胺化的微球,最后把部分酰亚胺化的微球在更高的温度下加热制备成聚酰亚胺发泡材料。

[0004] 聚醚酰亚胺是非晶聚合物,聚醚酰亚胺发泡粒子的热变形温度极高,需达到 $250^\circ\text{C}\sim 350^\circ\text{C}$ ,因此很难采用水蒸气为加热介质实现对聚醚酰亚胺发泡粒子的成型。另外,实验发现,聚醚酰亚胺发泡粒子在受热时不会发生外表面软化,而是发生快速收缩,这也不利于发泡粒子间粘结的形成。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服现有技术的上述不足,提供一种聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,旨在解决现有聚醚酰亚胺发泡成型体性能不稳定、聚醚酰亚胺发泡成型体在使用过程中容易产生大量粉末脱落,影响施工的技术问题。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 本发明提供一种聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0008] 获得聚醚酰亚胺发泡粒子;

[0009] 将所述聚醚酰亚胺发泡粒子的表面涂覆胶粘剂;

[0010] 将涂有胶粘剂的所述聚醚酰亚胺发泡粒子注入模具中进行热压固化处理,得聚醚酰亚胺发泡成型体。

[0011] 本发明提供的聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,直接将胶粘剂均匀涂覆于聚醚

酰亚胺发泡粒子表面,再将其注入模具,经压缩、加热固化得到,一方面因具有良好力学性能的轻质聚醚酰亚胺发泡粒子使聚醚酰亚胺发泡成型体性能稳定,另一方面聚醚酰亚胺发泡成型体的尺寸、形状可控。因此,本发明的聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法简单易行,易于工业化生产,制备得到的热塑性聚醚酰亚胺发泡成型体材料具有密度低、尺寸形状可控、使用过程没有粉末脱落等优点,具有良好的应用前景。

### 具体实施方式

[0012] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0013] 一方面,本发明实施例提供了一种聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0014] S01:获得聚醚酰亚胺发泡粒子;

[0015] S02:将上述聚醚酰亚胺发泡粒子的表面涂覆胶粘剂;

[0016] S03:将涂有胶粘剂的上述聚醚酰亚胺发泡粒子注入模具中进行热压固化处理,得聚醚酰亚胺发泡成型体。

[0017] 该制备方法直接将胶粘剂均匀涂覆于聚醚酰亚胺发泡粒子表面,再将其注入模具,经压缩、加热固化得到,一方面因具有良好力学性能的轻质聚醚酰亚胺发泡粒子使聚醚酰亚胺发泡成型体性能稳定,另一方面聚醚酰亚胺发泡成型体的尺寸、形状可控。因此,本发明的聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法简单易行,易于工业化生产,制备得到的热塑性聚醚酰亚胺发泡成型体材料具有密度低、尺寸形状可控、使用过程没有粉末脱落等优点,具有良好的应用前景。

[0018] 具体地,在上述步骤S01中,聚醚酰亚胺发泡粒子的制备过程为:采用熔融挤出法将聚醚酰亚胺原料挤成热塑性聚醚酰亚胺粒子;并将热塑性聚醚酰亚胺粒子注入由超临界流体二氧化碳和有机溶剂组成的高压混合流体,得聚醚酰亚胺发泡粒子。

[0019] 根据聚合物微发泡理论,要实现聚醚酰亚胺树脂的高膨胀发泡,必须提供高的发泡剂浓度。但是,二氧化碳在热塑性聚醚酰亚胺基体中表现出低的溶解度,另外,聚醚酰亚胺树脂具有高的基体模量和高的玻璃化转变温度,这些因素给低密度热塑性聚醚酰亚胺微发泡材料的制备带来了技术难题。压力为5MPa时,二氧化碳在热塑性聚醚酰亚胺中的溶解度为3~5wt%;但是,在常温常压下,四氢呋喃在热塑性聚醚酰亚胺中的溶解度为18wt%、吡啶在热塑性聚醚酰亚胺中的溶解度为23wt%。而本发明实施例中,创造性地以超临界流体二氧化碳为物理发泡剂对热塑性聚醚酰亚胺进行物理发泡,同时添加了有机溶剂,与常规方法相比,可显著提高聚醚酰亚胺对该物理发泡剂的溶解度,得到低密度热塑性聚醚酰亚胺发泡粒子材料;同时,本发明能够显著提高聚醚酰亚胺对物理发泡剂的溶解度,并且降低发泡温度,从而使聚醚酰亚胺可以在较低的发泡温度下实现高倍率膨胀,得到膨胀程度高、表面光洁、质地柔软、泡孔结构均匀、泡孔密度大、拉伸性能优异的聚醚酰亚胺发泡粒子材料,进而为后续制备的聚醚酰亚胺发泡成型体的性能稳定提供坚实的基础。

[0020] 进一步优选地,上述超临界流体二氧化碳和有机溶剂的体积比范围为(2:1)~(4:1),优选2:1。在本发明实施例提供的超临界流体二氧化碳和有机溶剂的体积比条件下,聚

醚酰亚胺对二氧化碳的溶解度显著提高,并且显著降低发泡温度,因此,聚醚酰亚胺发泡粒子膨胀和泡孔密度达到最佳状态。

[0021] 进一步优选地,上述有机溶剂包括乙醇、吡啶和四氢呋喃中的至少一种。本发明实施例提供的有机溶剂为有机溶剂发泡热塑性聚醚酰亚胺制备中常用的有机溶剂。

[0022] 优选地,上述步骤S02中,胶粘剂为压敏胶粘剂或丙烯酸系胶粘剂。胶粘剂为能与热塑性聚醚酰亚胺发泡粒子形成化学键的且可喷涂的胶粘剂。压敏胶粘剂一种主要由有机硅基聚合物组成的组合物,优选包括聚二甲基硅氧烷和聚硅氧烷树脂橡胶的溶液。丙烯酸系胶粘剂,包括丙烯酸异辛基酯或丙烯酸2-乙基己基酯与丙烯酰胺或丙烯酸、丙烯酸丁酯和异丁烯酸丁酯的共混物。本发明实施例提供的胶粘剂,不仅可以效提高聚醚酰亚胺发泡成型体的粘结性,而且可以进一步防止聚醚酰亚胺发泡成型体的内的粉末脱落,进一步提高聚醚酰亚胺发泡成型体的方便性。

[0023] 优选地,上述步骤S02中,聚醚酰亚胺发泡粒子的表面采用喷涂方式涂上胶粘剂。喷涂方式不仅便捷提高工作效率,而且可以提高涂覆效果,使胶粘剂更好涂于聚醚酰亚胺发泡粒子的表面。

[0024] 优选地,上述步骤S03中,热压固化的温度范围为210℃-250℃。在本发明实施例提供的温度范围内进行热压固化,可以更好地发挥胶粘剂的胶粘性能,使聚醚酰亚胺发泡粒子更好的粘结在一起。

[0025] 具体地,上述步骤S03中,模具为长方体模具、圆台形模具和半球形模具中的任意一种。模具的选择根据聚醚酰亚胺发泡成型体的具体应用情况而定,可以是各种几何体(包括异形,如带有双曲面的模腔)。在本发明实施例中,优选尺寸为500mm×500mm×100mm的长方体模具,或直径为300mm的半球形模具,亦或直径为300mm、高为100mm的圆台形。

[0026] 本发明先后进行过多次试验,现举一部分试验结果作为参考对发明进行进一步详细描述,下面结合具体实施例进行详细说明。

[0027] 实施例1

[0028] 一种聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0029] S11:获得聚醚酰亚胺发泡粒子。

[0030] 具体过程:将聚醚酰亚胺原料放入挤出机中,采用熔融挤出法,将该聚醚酰亚胺原料挤成热塑性聚醚酰亚胺粒子;然后将热塑性聚醚酰亚胺粒子放入高压釜中,压强为12MPa,注入超临界流体二氧化碳和乙醇组成的高压混合流体,得聚醚酰亚胺发泡粒子;其中,高压混合流体为超临界流体二氧化碳和乙醇的体积比为3:1组成的饱和状态高压混合流体。

[0031] S12:将上述聚醚酰亚胺发泡粒子的表面喷涂胶粘剂。

[0032] S13:将涂有胶粘剂的上述聚醚酰亚胺发泡粒子注入500mm×500mm×100mm长方体模具中,在温度为210℃的条件下进行热压固化处理,得聚醚酰亚胺发泡成型体。

[0033] 实施例2

[0034] 一种聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0035] S21:获得聚醚酰亚胺发泡粒子。

[0036] 具体过程:将聚醚酰亚胺原料放入挤出机中,采用熔融挤出法,将该聚醚酰亚胺原料挤成热塑性聚醚酰亚胺粒子;然后将热塑性聚醚酰亚胺粒子放入高压釜中,压强为

16MPa,注入超临界流体二氧化碳和四氢呋喃组成的高压混合流体,得聚醚酰亚胺发泡粒子;其中,高压混合流体为超临界流体二氧化碳和四氢呋喃的体积比为4:1组成的饱和状态高压混合流体。

[0037] S22:将上述聚醚酰亚胺发泡粒子的表面喷涂胶粘剂。

[0038] S23:将涂有胶粘剂的上述聚醚酰亚胺发泡粒子注入500mm×500mm×100mm长方体模具中,在温度为230℃的条件下进行热压固化处理,得聚醚酰亚胺发泡成型体。

[0039] 实施例3

[0040] 一种聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0041] S31:获得聚醚酰亚胺发泡粒子。

[0042] 具体过程:将聚醚酰亚胺原料放入挤出机中,采用熔融挤出法,将该聚醚酰亚胺原料挤成热塑性聚醚酰亚胺粒子;然后将热塑性聚醚酰亚胺粒子放入高压釜中,压强为12MPa,注入超临界流体二氧化碳和四氢呋喃组成的高压混合流体,得聚醚酰亚胺发泡粒子;其中,高压混合流体为超临界流体二氧化碳和四氢呋喃的体积比为2:1组成的饱和状态高压混合流体。

[0043] S32:将上述聚醚酰亚胺发泡粒子的表面喷涂胶粘剂。

[0044] S33:将涂有胶粘剂的上述聚醚酰亚胺发泡粒子注入直径为300mm的半球形模具中,在温度为250℃的条件下进行热压固化处理,得聚醚酰亚胺发泡成型体。

[0045] 实施例4

[0046] 一种聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,该制备方法包括如下步骤:

[0047] S41:获得聚醚酰亚胺发泡粒子。

[0048] 具体过程:将上聚醚酰亚胺原料放入挤出机中,采用熔融挤出法,将该聚醚酰亚胺原料挤成热塑性聚醚酰亚胺粒子;然后将热塑性聚醚酰亚胺粒子放入高压釜中,压强为17MPa,注入超临界流体二氧化碳和吡啶组成的高压混合流体,得聚醚酰亚胺发泡粒子;其中,高压混合流体为超临界流体二氧化碳和吡啶的体积比为3:1组成的饱和状态高压混合流体。

[0049] S42:将上述聚醚酰亚胺发泡粒子的表面喷涂胶粘剂。

[0050] S33:将涂有胶粘剂的上述聚醚酰亚胺发泡粒子注入直径为300mm、高为100mm的圆台形模具,在温度为240℃的条件下进行热压固化处理,得聚醚酰亚胺发泡成型体。

[0051] 上述实施例提供的聚醚酰亚胺发泡成型体的制备方法,直接将胶粘剂均匀涂覆于聚醚酰亚胺发泡粒子表面,再将其注入模具,经压缩、加热固化得到,因此,该制备方法简单易行,易于工业化生产,制备得到的热塑性聚醚酰亚胺发泡成型体材料具有密度低、尺寸形状可控、使用过程没有粉末脱落等优点,具有良好的应用前景。

[0052] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。