

航空用国产高性能 PMI 泡沫塑料性能研究

查 萌 张 璋 杨 利

(中国航空工业集团公司第一飞机设计研究院,西安 710089)

摘 要 阐述了 PMI 泡沫塑料的特性及国内外研究现状,对国产和进口 PMI 泡沫开展了物理、力学、耐高温性能测试,分析对比了国内外 PMI 泡沫性能测试结果。结果表明,国产 PMI 泡沫与国外同类产品性能相当,并且能够满足某型飞机的使用要求。

关键词 PMI 泡沫塑料,物理性能,力学性能,耐高温性能

Study on property of domestic high-performance PMI foam plastic in the airplane

Zha Meng Zhang Zhang Yang Li

(The First Aircraft Institute of AVIC, Xi'an 710089)

Abstract The feature of PMI foam plastic and the current status of research in domestic and overseas were introduced, the physical and mechanical properties, as well as high temperature performance of domestic and imported PMI were tested. The results were discussed and compared, which indicated performance of domestic PMI were comparable to foreign product and can meet the requirement of airplane application.

Key words PMI foam plastic, physical property, mechanical property, high temperature performance

聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)泡沫是由 MAA(甲基丙烯酸)与 MAN(甲基丙烯腈)共聚物发泡得到的闭孔、刚性硬质泡沫^[1],是目前综合性能最优的新型高分子结构泡沫材料^[2]。天然颜色是白色或淡黄色,具有良好的力学性能、热稳定性和耐化学性能。与蜂窝芯材相比,具有密度低、易于加工、便于成型复杂型面、耐水性优良等特点,主要用于复合材料各种夹层结构。PMI 泡沫孔隙基本一致,100%闭孔泡沫结构,且各向同性、吸水率低。PMI 泡沫材料比其他聚合物泡沫材料具有更高的强度和耐热性,比蜂窝材料在侧压强度、降低使用维护成本等方面具有明显优势。PMI 泡沫疲劳加载后,模量和强度等性能指标差异不是很大。在加工过程中,具有很好的抗压缩蠕变性能^[3],可以在高达 180℃/0.7MPa 的苛刻工艺环境下,实现芯材和蒙皮的一次性共固化成型,大大降低了复合材料的制造成本,同时还可用作透波、隔热等集结构与功能为一体的夹芯复合材料。

国外典型的高性能泡沫材料是德国 Degussa 公

司于 1972 年研制及生产的 PMI 泡沫,商品名为 ROHACEL。新一代的“虎”式直升机的发动机短舱使用 PMI 泡沫 ROHACELL 71XT-HT 作为芯材,与双马预浸料面层材料进行共固化,在降低成本的同时减轻了质量。空中客车 A340-500 和 A340-600 飞机均选择 PMI 泡沫用于机舱的加强气密球面框^[4],泡沫夹层的加强筋大幅度提高球面框的稳定性。A380 飞机后压力框及内外副翼均采用 PMI 泡沫,这是 PMI 泡沫首次用于主承力结构件,是其在飞机应用上的重要里程碑^[5]。IAI 公司生产的翼身整流罩结构是 ROHACELL RIST 泡沫夹层材料,采用真空辅助树脂注射和预成型体缝合工艺,整个结构已经通过了 FAA 适航认证。

近年来,泡沫夹层结构在国内航空领域中也得到了一定的应用。直升机旋翼及 ARJ21 飞机翼梢小翼、襟翼子翼等部位均采用了 PMI 泡沫塑料夹层结构。由于当时国内没有符合相应要求的材料,因此采用的泡沫塑料芯材为进口材料,德国 Degussa 公司生产的 ROHACELL 71WF-HT 和 ROHA-

CELL 110WF-HT 两种规格。国内在泡沫芯材研制及应用研究方面主要由中国直升机设计研究所(602 所)、第一飞机设计研究院(603 所)、成都飞机设计研究所(611 所)等单位提出论证、项目需求及目标。此外,还有中科院化学所、湖南兆恒、中科恒泰、西北工业大学、航天 703 所、复材中心、保定美沃科技开发有限公司等单位参与并开展了相应的材料研制、应用研究及材料产业化等工作。目前国产 PMI 泡沫塑料已经在航空结构、火箭筒体整流罩、风力发电机叶片等部位获得应用。

针对国内外同类型 PMI 泡沫塑料的物理、力学及耐高温性能进行了研究和对比分析,给出了国产 PMI 泡沫在飞机上的装机结论。

1 实验部分

1.1 材料

国产 PMI 泡沫塑料,Cascell® 75WH-HT;进口 PMI 泡沫塑料,ROHACELL 71WF-HT。

1.2 主要仪器设备

开闭孔率测定仪(UltraFoam1200e 型);吸水率测定仪(JA21002P);显微镜(DMM-300C);试验机(SANS CMT5105);试验机(SANS CMT7204);试验机(CMT6303);压力加热釜(SHW30L-00);马丁耐热箱(110A);鼓风式干燥箱(DHG9078A);超级恒温槽(SC-30A)。

1.3 性能测试

对国产 PMI 泡沫和进口 PMI 泡沫塑料进行了物理、力学及耐高温性能测试,每组测试 5 个数据,取平均值。分别按 GB/T 10799—2008、ASTM D 1622、GB/T 8810—2005 测试泡沫的闭孔率、密度和吸水率,按 ASTM D1621、GB/T 15048—1994、ASTM D638、ASTM C273、GB/T 8812—2007 测试泡沫的压缩性能、压缩蠕变、拉伸性能、剪切性能和弯曲性能,按 GB/T 8811—2008、DIN53424 测试泡沫的尺寸稳定性和热变形温度。固化成型收缩率测试条件为:温度 $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、压力 $0.65 \sim 0.7\text{MPa}$ 、时间 $(120 \pm 10)\text{min}$,实验样品尺寸为 $300\text{mm} \times 300\text{mm} \times 15\text{mm}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物理性能

图 1(a)为国产 PMI 泡沫外观,图 1(b)为进口 PMI 泡沫外观。可以清楚地看到国产 PMI 泡沫颜色为白色,与进口 PMI 颜色接近。

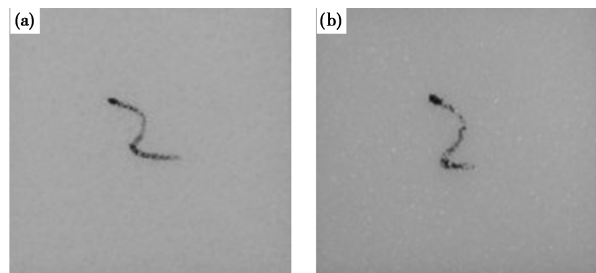


图 1 国产(a)与进口(b)PMI 泡沫塑料外观

表 1 列出了国产和进口 PMI 泡沫的物理性能测试结果。由表 1 可知,国产和进口 PMI 泡沫的密度分别为 $75.07\text{kg}/\text{m}^3$ 和 $76.56\text{kg}/\text{m}^3$ 。PMI 泡沫的密度与其力学性能密切相关,密度越大,强度和模量越高。在飞机选材中,除了考虑材料的优异性能,更要兼顾飞机减重的问题。其次,在实际生产应用中,材料的批次稳定性也是至关重要的。因此,在研究过程中,对比国外同类型 PMI 泡沫,波音材料规范中密度指标为 $(75 \pm 15)\text{kg}/\text{m}^3$,国产 PMI 泡沫密度指标更改为 $(75 \pm 7)\text{kg}/\text{m}^3$,缩小了密度指标的范围,有利于工程应用。

表 1 PMI 泡沫物理性能

物理性能	国产泡沫	进口泡沫
外观	白色	白色
密度/ $(\text{kg} \cdot \text{m}^{-3})$	75.07	76.56
闭孔率/%	88.48	86.25
吸水率/%	1.60	0.31

表 1 中国产 PMI 泡沫塑料的闭孔率为 88.48%,优于进口材料的闭孔率 86.25%。闭孔率是指泡沫塑料中空气不可进入体积占泡沫体积的百分比,是描述泡沫塑料泡孔结构的重要指标。泡沫塑料的力学性能不仅与基体的力学性能及泡沫塑料的密度有关,而且与其泡孔结构有密切关系。

表 1 中国产 PMI 泡沫吸水率为 1.60%,高于进口 PMI 泡沫吸水率 0.31%。实际生产中希望吸水率越低越好,因为 PMI 泡沫吸水率不但影响材料的力学性能,还会影响材料的加工性能。PMI 化学分子式中存在有亲水的对位酰亚胺基团,因此会吸潮。PMI 泡沫吸潮以后,水分子扩散进入孔隙结构在分子链中占据一定的空间,引起分子链加宽,材料体积增加,尺寸发生变化。其作用类似于增塑剂添加进共聚物中发生反应,最终导致材料变软,从而对 PMI 泡沫加工过程产生影响,尺寸稳定性降低^[6]。其次,高温条件下可能会产生水蒸汽。如果水蒸汽的压力值很高,会导致夹层结构面板和芯材之间的

结构破坏和分离,如果局部水蒸气不能扩散出去,甚至会在局部形成气泡。吸潮降低了 PMI 泡沫的压缩蠕变,吸水率越高,压缩蠕变越大,严重影响材料的尺寸稳定性。因此,在实际生产中,PMI 泡沫在使用前必须在烘箱中进行干燥处理。理论上高闭孔率有利于吸水率的降低。表 1 结果显示,具有较高闭孔率的国产 PMI 泡沫吸水率反而高于进口 PMI 泡沫。泡沫材料的性能取决于两方面因素,一方面是泡沫体的几何结构,如密度、闭孔率等,孔穴的大小和形状决定了物质在孔棱和空面之间的分配方式;另一方面是泡沫孔壁材料的内在性质,与泡沫聚合的原材料及工艺过程有关。因此,造成国产 PMI 泡沫吸水率高于进口 PMI 泡沫的原因可能跟泡沫聚合的工艺过程有关。

2.2 力学性能

表 2 列出了国产和进口 PMI 泡沫的力学性能测试结果。由表 2 可知,国产 PMI 泡沫的拉伸性能和弯曲性能均优于进口 PMI 泡沫塑料,剪切性能略低于进口 PMI 泡沫。根据 PMI 泡沫在飞机应用中的主要受载形式及潜在接触介质,测试了材料在不同介质环境中的压缩强度。由表 2 可以看出,国产 PMI 泡沫在 5 种介质环境中浸泡了 1500h 后,压缩性能没有明显变化,基本与浸介质前相同,说明国产 PMI 泡沫具有良好的耐介质性能,能够满足飞机各部位的使用要求,例如舱内、整流罩及其他结构件。国产 PMI 泡沫的压缩性能均优于进口 PMI 泡沫。

表 2 PMI 泡沫力学性能

力学性能	测试条件	国产泡沫	进口泡沫
拉伸强度/MPa	室温干态	1.81	1.80
弹性模量/MPa	室温干态	114.30	101.10
断裂延伸率/%	室温干态	1.27	2.01
剪切强度/MPa	室温干态	1.00	1.03
剪切模量/MPa	室温干态	45.42	38.74
弯曲强度/MPa	室温干态	2.56	1.85
压缩强度/MPa	室温干态	1.72	1.41
压缩强度/MPa	120# 汽油/1500h	1.68	1.44
压缩强度/MPa	RP-3 喷气燃料/1500h	1.65	1.40
压缩强度/MPa	23℃/15# 航空液压/1500h	1.72	1.48
压缩强度/MPa	70℃/15# 航空液压/1500h	1.67	1.50
压缩强度/MPa	4109 航空润滑油/1500h	1.73	1.45
压缩蠕变/%	150kPa/180℃/48h	1.11	1.10

大部分高分子材料在经受长时间加载后会出现蠕变现象,尤其在高温环境下,蠕变现象加剧,可能导致泡沫塑料尺寸变化严重或失效。通常在夹层结

构固化过程中,泡沫材料必须能够在一段时间内承受温度和压力的综合作用。耐蠕变性能是决定夹层结构构件制造过程可靠性和可重复性的重要指标,压缩蠕变率越低越好。因此,测定硬质泡沫塑料的高温压缩蠕变性能对于泡沫塑料长期承载具有十分重要的意义。在加温加压时,为了保证在共固化以后,泡沫夹层结构不发生变形,设计时需要考虑泡沫材料的蠕变。从表 2 的实验结果来看,国产 PMI 泡沫压缩蠕变 1.11% 完全满足飞机设计要求,并且与进口 PMI 泡沫压缩蠕变性能基本相当。

2.3 耐高温性能

表 3 列出了国产和进口 PMI 泡沫的耐高温性能测试结果。由表 3 可知,在高温 180℃ 测试 48h 条件下,国产和进口 PMI 泡沫尺寸稳定性分别为 0.11% 和 0.10%。尺寸稳定性是考核材料耐热性的一项重要指标,反映了泡沫塑料在无载荷高温条件下,闭孔泡沫内气体压力与泡沫树脂部分(即泡壁和泡棱)强度的关系。随着温度升高,气体不断膨胀并作用于泡棱与泡壁,泡棱与泡壁也不断软化,当温度升至某一区间时,气体膨胀力大于泡棱和泡壁的承受能力,即产生尺寸变形。在工程应用中,飞机结构件成型通常需要较高温度,因此对作为夹层结构芯材的 PMI 泡沫提出了严格的尺寸稳定性要求。表 3 中国产 PMI 泡沫的尺寸稳定性与国外同类材料相当,能够满足某型号飞机的要求。

表 3 PMI 泡沫力学性能

力学性能	测试条件	国产泡沫	进口泡沫
尺寸稳定性/%	180℃/48h	0.11	0.10
热变形温度/℃	—	237	238.5
	(180±5)℃,		
固化成型收缩率/%	0.65~0.7MPa,	1.01	0.96
	(120±10)min		

热变形温度实验是在一定的压缩加载条件下等速升温,记录泡沫试样的形变达到 2mm 时的温度,即为热变形温度。热变形温度不能作为塑料实际使用条件下的工作温度上限,其反映的是硬质泡沫塑料在一定载荷条件下的耐热性,可评价塑料受热时的变形情况。图 2 为国产 PMI 泡沫热变形与温度关系曲线图。从图中可以看出,曲线分为 3 个阶段:第一阶段,220℃ 前,泡孔内气体发生热膨胀,压缩载荷小于泡沫膨胀力,厚度略有上升;第二阶段,220℃ 时,泡壁、泡棱达到玻璃化转变温度 T_g 并处于高弹态,其泡孔中气体通过泡壁溢出,泡沫厚度迅速下

降;第三阶段,当温度达到 230℃ 以后,泡沫厚度又由减小变为缓慢增大,这可能与泡壁、泡棱在高温下长时间进一步交联环化强度增加,使泡孔中气体不能溢出产生膨胀有关。在实际生产中,高温固化复合材料的固化温度一般为 180℃,从表 3 可以看出,国产 PMI 泡沫的热变形温度为 237℃,能够满足某型飞机的使用要求。

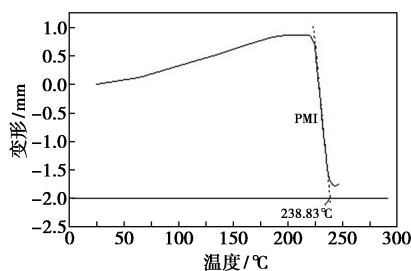


图2 国产 PMI 泡沫热变形与温度变化关系

在飞机结构应用中,PMI 泡沫作为结构芯材往往需要满足特殊的制造工艺要求。目前先进的制备 PMI 泡沫夹层结构的固化成型方法主要有 RTM 成型和热压罐成型两种。在成型过程中,泡沫塑料必须能够经受住一段时间的高温、高压作用。因此,PMI 泡沫的固化成型收缩率是评价其在夹层结构件制造过程中可靠性的评价指标。从表 3 可以看出,将国产 PMI 泡沫置于 $(180 \pm 5)^\circ\text{C}$ 、0.65 ~ 0.7MPa 的固化条件下 120min,其固化成型收缩率为 1.01%,满足实际生产中小于 2% 的要求。

3 结论

通过对国产 PMI 泡沫开展物理性能、力学性

能、耐高温性能研究,可以得到以下结论:

(1) 国产 PMI 泡沫塑料密度和闭孔率分别为 75.07kg/m^3 和 88.48%,均达到国外同类材料性能水平,且国产材料密度控制非常稳定,为材料指标的更改提供了技术支持,国产 PMI 泡沫吸水率为 1.60%,高于进口 PMI 泡沫吸水率 0.31%,但也完全满足指标要求。

(2) 国产 PMI 泡沫塑料拉伸性能和弯曲性能为 1.81MPa 和 2.56MPa,均优于进口 PMI 泡沫塑料,剪切性能为 1.00MPa,并且在 5 种介质环境中浸泡了 1500h 后,压缩性能没有明显变化,均优于进口材料,说明国产 PMI 泡沫力学性能优异且具有良好的耐介质性能,能够满足飞机各部位的使用要求。

(3) 国产 PMI 泡沫塑料尺寸稳定性、热变形温度和固化成型收缩率分别为 0.11%、237℃ 和 1.01%,与国外材料耐热性能相当,能够满足某型飞机的设计要求,可以替代进口材料。

参考文献

- [1] 斯特恩 P,瑟比尔特 H,麦尔 L,等.聚甲基丙烯酸酯泡沫材料的制备方法:中国,1561361[P].2005.
- [2] 赵飞明,安思彤,穆哈.聚甲基丙烯酸酯胺(PMI)泡沫研制现状[J].宇航材料工艺,2008,48(1):1-9.
- [3] 沈坤元.PMI 泡沫芯的新用途[J].玻璃钢,2000,21(1):35-37.
- [4] 窦润龙,胡培.复合材料泡沫夹层结构在民机中的应用[J].民用飞机设计与研究,2004,32(3):42-45.
- [5] 胡培,陈秀华.PMI 泡沫夹芯结构在 A380 后压力框上的应用[J].航空制造技术,2009,61(15):46-49.
- [6] 胡培.ROHACELL 技术手册[M].上海:德国萨(中国)投资有限公司上海分公司,2005:59.

收稿日期:2018-03-01

(上接第 69 页)

- [20] Meng X Q,Zhao D X,Zhang J Y,et al.Wettability conversion on ZnO nanowire arrays surface modified by oxygen Plasma treatment and annealing[J].Chemical Physics Letters,2005,413:450-453.
- [21] Sarkar S,Patra S,Bera S K,et al. Water repellent ZnO nanowire arrays synthesized by simple solvothermal technique [J].Materials Letters,2010,64:460-462.
- [22] 宋明玉,李继军,吴耀德.制备金属铜基底超疏水性表面试验研究[J].长江大学学报,2009,6(1):29-30.
- [23] Xu Deng,Mammen L,Butt H J,et al.Candle soot as a template for a transparent robust superhydrophobic coating[J].Science,2012,335(6):67-70.
- [24] Gao Dahai,Jia Mengqiu.Hierarchical ZnO particles grafting by fluorocarbon polymer derivative: preparation and superhydrophobic behavior[J].Applied Surface Science,2015,343:172-180.
- [25] Gao Dahai,Jia Mengqiu.Preparation of hierarchical porous Zn-

salt particles and their superhydrophobic performance[J].Applied Surface Science,2015,359:89-97.

- [26] Xu Q F,Wang J N,Smith I H,et al.Directing the transportation of a water droplet on a patterned superhydrophobic surface[J].Applied Physics Letters,2008,93(23):233112.
- [27] Badre C,T Pauporte,Turmine M,et al.Water-repellent ZnO nanowires films obtained by octadecylsilane self-assembled monolayers[J].Physica,2008,40(7):2454-2456.
- [28] Sommers A D,Jacobi A M.Creating micro-scale surface topology to achieve anisotropic wettability on an aluminum surface [J].Journal of Micromechanics and Microengineering,2006,16(8):1571.
- [29] La D D,TA Nguyen, Lee S,et al.A stable superhydrophobic and superoleophilic Cu mesh based on copper hydroxide nanoneedle arrays [J].Applied Surface Science,2011,257(13):5705-5710.

收稿日期:2017-03-03

修稿日期:2018-03-13