

聚甲基丙烯酰亚胺泡沫的研究和应用进展

郑逸良¹ 顾铭茜¹ 程世婧² 聂赫然^{3*} 周光远³

(1.常州天晟新材料研究院有限公司,常州 213000;2.中国科学院,北京 100864;
3.中国科学院长春应用化学研究所,长春 130000)

摘 要 聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫是一种耐温 180~240℃且闭孔率大于 90%的刚性发泡材料。配方组成、分子结构控制和相关发泡工艺步骤是制备 PMI 泡沫的关键技术。该种泡沫材料具有比强度高、比模量高和耐高温等特点,由于其良好的力学性能、介电性能、成型加工性能和化学稳定性,可以作为高性能夹层结构复合材料的理想芯材,在优化性能、降低成本和减轻质量等方面具备明显的优势。综述了目前国内外关于 PMI 泡沫材料的研究成果、应用现状以及国内研发单位和生产概况。

关键词 聚甲基丙烯酰亚胺,结构泡沫,聚甲基丙烯酰亚胺应用与生产

Research and application progress of polymethacrylimide foam

Zheng Yiliang¹ Gu Mingxi¹ Cheng Shijing² Nie Heran³ Zhou Guangyuan³

(1.Changzhou Tiansheng New Materials Research Institute Co.,Ltd.,Changzhou 213000;
2.Chinese Academy of Sciences,Beijing 100864;3.Changchun Institute of Applied
Chemistry,Chinese Academy of Sciences,Changchun 130000)

Abstract The PMI (polymethacrylimide) foam was one of the rigid polyimide foam materials which had heat resistance of 180~240℃ and greater than 90% closed cells. For preparation of PMI foams, the formula composition, molecular structure controls and the process of foaming are three key techniques. This kind of foam materials has high specific strengths, high modulus and high temperature resistant characteristics. The PMI foams are ideal core materials for high-performance composites with sandwich structure because of their excellent properties including dielectric properties, processing performance and chemical stability. The PMI foams has obvious advantages for optimum performance, reducing cost, reducing weight and so on. The researches, applications and production status of PMI foams in recent years were summarized.

Key words polymethacrylimide, structural foam, application and production of PMI

1961 年德国 Schröder 博士发明了聚甲基丙烯酰亚胺(PMI)泡沫塑料。随后由德国罗姆公司(现赢创工业集团)率先开发研制出商品化的 PMI 泡沫材料,以商品名 ROHACELL 进入市场。PMI 泡沫是以甲基丙烯腈(MAN)和甲基丙烯酸(MAA)作为主要共聚单体,通过添加发泡剂、引发剂及其他助剂,反应得到共聚物树脂基体,然后经过高温发泡、热处理以及其他后处理等工艺,制得一类闭孔率大于 90%结构的轻质、各向同性、刚性泡沫。相比聚氨酯(PU)、聚氯乙烯(PVC)等硬质泡沫,PMI 泡沫具备更高的比模量[ROHACELL® WIND-F:1262~1641MPa/(g/cm³)]、比强度[ROHACELL® WIND-F:27~35MPa/(g/cm³)]和抗蠕变性(固化

条件:125℃、0.3MPa、2h,蠕变 1.5%~3.5%),并且耐温性可达 180~240℃,在适当的高温处理以后,能够承受与面板共固化时的苛刻条件(温度高达 200℃)。另外,PMI 泡沫易机械加工成结构复杂的芯材,可制成弯曲程度大的构件,能与热固性树脂兼容,是高性能夹层结构复合材料的理想芯材,在优化性能、降低成本和减轻质量等方面具备明显的优势,可广泛应用于交通运输、航空航天、风电叶片和雷达天线等相关领域。

1 PMI 泡沫的制备

目前 PMI 泡沫的制备方法主要为 2 种:高温高压挤出法,该方法需要相应设备,成本较高;自由基

基金项目:国家自然科学基金青年科学基金(51503197);吉林省青年基金(20160520119JH)

作者简介:郑逸良(1987-),男,硕士,工程师,主要从事高分子发泡材料、复合材料的加工应用及相关管理工作。

联系人:聂赫然(1984-),男,副研究员,主要从事高性能高分子材料的应用研究及相关管理工作。

预聚体法,该方法简单易实施,目前工业上普遍使用的即为该工艺。

1.1 高温高压挤出法

在发泡温度为 200~300℃,压力为 2~50MPa 的高温高压条件下,在双螺杆挤出机中,聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)和伯胺(酰亚胺试剂)反应生成 PMI 泡沫^[1]。

1.2 自由基预聚体法

MAN 和 MAA 为制备 PMI 泡沫的主要单体,先进行低温预聚,再经高温环化、异构化反应得到 PMI 泡沫。反应本身不生成小分子,需添加发泡剂,酰亚胺结构由氰基和羧基进行分子间重排环化得到^[2]。根据 PMI 分子结构和发泡机理,也可利用丙烯腈(AN)和丙烯酸(AA)作为单体分别制备 PMI 衍生物泡沫。此外,当反应物中氰基过量时,且热处理温度或发泡温度达到 200℃时,会发生氰基环化反应。为提高共聚物的力学和耐热性能,常在聚合过程中加入第 3 种共聚单体(如甲基丙烯酸胺),可通过促进分子内成环和分子间交联实现^[3]。

2 PMI 泡沫的合成与改性

2.1 原料配方组成对 PMI 泡沫性能的影响

Scherble 等^[4]通过使用 0.01%~15%(wt,质量分数,下同)的甲基丙烯酸叔丁酯(TBMA)或丙烯酸叔丁酯(*t*-BA),在不添加不溶性成核剂的条件下,制备得到孔径分布均匀且孔尺寸非常小的泡沫,且该泡沫具有优异的热-机械性能和高摩尔质量。

Tang 等^[5-6]以 $Mg(OH)_2$ 和丙烯酸(AA)为交联剂,通过自由基共聚制备 PMI 泡沫。泡孔直径随着 $Mg(OH)_2$ /AA 配比增加而降低,这是由于交联度增加,泡沫强度提高,气泡膨胀难度增大,导致泡孔直径减小。提高交联度有利于改善泡沫机械性能,但交联度过高,泡沫会变脆。

赵飞明等^[7]使用具有合适引发温度和半衰期的引发剂偶氮-双(4-氰基戊酸),容易形成规整结构,最终获得的 PMI 泡沫孔径可达 0.1~0.3mm。Servaty 等^[8]使用至少 3 种具有不同半衰期的混合引发剂,制得的 PMI 泡沫厚度可控制在 80~300mm。

Yang 等^[9]通过添加反应型阻燃剂 *N*-(2,4,6-三溴苯基)马来酰亚胺(TBPMI)提高 PMI 泡沫的阻燃性能,结果表明,添加该阻燃剂使得极限氧指数从 26 升高到 28,垂直火焰燃烧实验中熄灭时间减

少为 3.8s,而压缩强度无明显下降。另外,Stein 等^[10-12]使用聚磷酸铵、硫化锌、环氧树脂等不同种类的阻燃剂来制备 PMI 泡沫,以满足应用需求。

蔡啟明等^[13]采用价格便宜的 AN 代替通用的 MAN,通过工艺方法优化得到了厚度大于 100mm,拉伸强度 2.4MPa、剪切强度 1.2MPa 的 PMI 泡沫,到达了 ROHACELL 同类产品水平。

综上,在体系中加入交联剂有助于改善 PMI 泡沫的耐热性能,并改变泡沫密度,提高产品力学性能;通过调整阻燃剂种类和添加量来制备阻燃性能良好的泡沫,应用于不同领域;采用低成本的 AN 代替 MAN,通过一定配方设计和工艺优化可得到厚度 100mm 且性能良好的 PMI 泡沫;选择具有合适引发温度和半衰期的混合引发剂或者成核剂,能制备泡孔微小的泡沫。通过改变发泡剂、交联剂、引发剂和工艺等方式可以进行分子结构设计,控制反应速率,进而提高 PMI 泡沫的厚度及性能。

2.2 PMI 泡沫的改性

鲁平才等^[14]通过引入纳米级 SiO_2 ,利用纳米粒子小尺寸和良好的界面特性,同时起到成核剂的作用,使得泡孔减小,密度增加,从而提升泡沫的力学性能,添加 10% 纳米 SiO_2 ,可制得密度 92kg/m³、压缩强度 2.1MPa 的 PMI 泡沫。另外,添加 10% 石墨烯作为增强材料,泡沫的压缩强度和剪切强度分别提高了 233% 和 180%^[15]。

袁杰等^[16]使用磁化晶须和磁化纤维组成的宽频吸波剂,大大提高了吸波频段在 2~40GHz 频段内的电磁波吸收,当宽频吸波剂添加量为 8.9% 时,在 S、C、X、Ku 和 Ka 波段反射率均值分别为 -17.56dB、-25.35dB、-28.31dB、-22.18dB 和 -16.14dB。

除了通过在 PMI 泡沫中添加增强材料进行改性,也可在结构工艺方面进行改性。目前成熟的工艺是利用完全固化的纤维/树脂针(Z-Fiber)技术^[17-18],将夹层结构的能力在厚度方向进行增强,其各项力学指标均获得改善,尤其是损伤容限值。PMI 泡沫夹层结构板具有表面平整,无脱粘、鼓包等特点,其力学性能无方向性,与传统的铝蜂窝夹层结构相比具有明显的优势,为 PMI 泡沫在航天产品上的应用奠定了技术基础^[19]。

综上,PMI 泡沫除具有良好的耐热性和力学性能外,通过添加增强材料可制备得到功能性泡沫。在体系中引入磁化晶须或磁化纤维等可以制备得到吸波性能良好的 PMI 泡沫。加入纳米 SiO_2 或石墨

烯可以增强材料的刚性,提高产品的力学性能,也可通过夹层结构的改进提高 PMI 泡沫夹层板的整体性能。

2.3 其他因素对 PMI 泡沫性能的影响

Qiu 等^[20-21]着重对 PMI 泡沫绝缘材料的热传递性能进行了研究,尤其是导热系数与温度、密度的关系,随着温度升高导热系数呈线性增加,泡沫导热性由固体气体相比决定,密度控制在 $6\sim 20\text{kg/m}^3$ 之间,固体占比适中,泡沫导热系数较小。

Grace 等^[22]研究了 PMI 固体泡沫在不同加载速度和温度下,非平稳压缩荷载的响应能力。然而结果表明,即使加载速度的微小波动也可能导致明显的质量效应变化,尤其当样品温度低于 20°C 时,发生尖峰负载下降。

Juho 等^[23]在 30°C 、 60°C 和 80°C 下对 PMI 泡沫进行单轴压缩应力测试,测试前将样品分别在干燥、阴暗和潮湿的环境下进行处理。结果表明,泡沫的力学性能随着温度和湿度的增加而下降,且两种因素的综合效应强于单独影响,这是由于高温和潮湿环境导致泡沫软化和塑化。

Pilipchuk 等^[24]对 PMI 泡沫在低温压缩条件下可能发生隐蔽损伤进行了研究,主要形成原因是在临界温度 $-20\sim -30^\circ\text{C}$ 之间发生了低温脆裂,压缩强度达到最大应变对损伤面积有很大的影响,当压力增大时,被破坏的结构使得加载更难进行。

由此可见,PMI 泡沫性能会受到温度、湿度等环境因素的影响,在过高、过低的温度或潮湿环境中,泡沫易发生微量损伤,长此以往导致性能降低,使用年限减少,因此泡沫储存环境应尽量保持常温和干燥,另外可以在泡沫表面加上蒙皮,形成三明治式多层复合材料,提高材料的使用耐久性。

3 PMI 泡沫的应用

PMI 泡沫具有密度小、强度高、耐高温以及优异的加工性能等特点,使用 PMI 泡沫有助于构件的设计与制备,拥有广泛的应用前景。赢创工业集团从多方面考察了 PMI 泡沫在交通运输、航空航天和风力发电等领域的应用情况,证实其能在以上领域进行可行和安全的运用^[25-26]。

3.1 交通运输

雷诺 ESPACE 的发动机罩(第三代)以及车顶加强筋部位(第四代)、Mercedes-Benz McLaren SLR 的车门槛板与后保险杠部位和 Schindler Technik 自承载式货车车体均使用 PMI 泡沫。

UMOEO Mandal 公司的 MTB 高速船船体和 Duewag 公司的有轨电车也都应用 PMI 泡沫当作复合材料的芯材^[27]。另外,PMI 泡沫被大量应用于船体隔板、主甲板和船身等部位,高温/高负荷实验已证明其非常适用于海洋工业^[28]。

赢创工业集团将含有 PMI 泡沫芯层与纤维增强外表面的材料制备成复合材料构件。与强度相当的金属构件相比,密度更低,从而非常适合用作交通工具的构件,比如外部壳体^[29]。

3.2 航空航天

PMI 泡沫在直升机中主要应用在主桨叶、尾桨叶和机身壁板等部位,还可用于大型客机的后压力框。中国首架自行研发的新型支线飞机 ARJ21 的机翼和翼片,国产 C919 大型客机及未来大型运输机的机身、机翼和压力框,MD11 襟翼导流片、进气道,RAH-66“科曼奇”旋翼等均应用 PMI 泡沫当作芯材的复合材料。Dornier 728 机的起落架舱门以及 EMBRAER 145 飞机平尾后缘都使用了全高度 PMI 泡沫芯材^[30]。

Delta II、III、IV 系列运载火箭中有效载荷整流罩、级间段和推进器鼻锥等结构中均运用了 PMI 泡沫夹层结构。日本 H-II A 级间段使用 PMI 泡沫比之前使用铝合金不但大大减少了质量,而且节约成本 30%。新一代运载火箭整流罩,锥段为冯·卡门外形,由两个半罩组成,采用 1.2mm 厚玻璃钢面板、28mm 厚 ROHACEL 110WF 泡沫夹层结构,该组成拥有较好的气动外形、隔热性及吸声降噪能力。这是国内第一次将泡沫夹层结构复合材料运用到整流罩冯·卡门锥段中^[31]。

3.3 雷达天线

在雷达罩内外铺设吸波材料可以减少电磁干扰,防止造成天线罩透波率下降等严重后果。PMI 泡沫具有良好的介电性能,可作为制造雷达罩和天线的合适材料。

中国兵器工业第 206 研究所在内外导体之间排列 PMI 泡沫介质支撑层,克服了传统带状波导阵列天线结构复杂、密封性能差、难加工和质量大等问题^[32]。四川天源机械有限公司制备了一种 PMI 泡沫夹层飞机雷达罩,PMI 泡沫夹层采用分块成型工艺,有效杜绝了因整体成型后泡沫密度和厚度变化量大,进而导致透波性能变差的问题^[33-34]。

3.4 风电叶片

PMI 泡沫的 100% 闭孔结构,能阻止聚合物进入泡孔中导致叶片质量增加,良好的耐疲劳性能够

提升叶片的运用周期,因此为加强构件强度,减小质量,以防部分结构稳定性不好,提升叶片整体抗载荷能力,于叶片前后缘和剪切肋等部分使用 PMI 泡沫芯材。丹麦 Vestas 公司和国内中航惠腾风电设备公司均已将 PMI 泡沫应用于风电叶片中。

3.5 其他应用

挪威 MADSHUS 公司运用了 ROHACELL IG110 泡沫生产性能优异的雪橇,法国 Corima 公司使用 ROHACELL IG51 泡沫制造自行车的车架与轮辐。由于 PMI 泡沫吸收 X 射线量微乎其微,能用其制备 X 射线检查的卧板和 CT 床板等医疗器材。PMI 泡沫作为无人机首选芯材,通常通过环氧树脂复合碳纤、玻纤,形成具有良好性能、较复杂外观、轻量化的多旋翼无人机机体结构^[35]。晶须改性制备得到的低可燃性和烟密度的 PMI 泡沫,已成功运用于飞机旋翼、无人机和发射装置盖体等,同时由于可提供浮力,当作构件运用在鱼雷领域^[36]。

4 PMI 泡沫的国内研发单位和生产概况

目前我国的 PMI 泡沫主要从赢创工业集团进口,该公司历经 50 多年的不断发展与完善,已研发出拥有不同性能及用途的相关系列产品,比较具有代表性的如工业级 IG、航空应用型 WF 和 XT 以及高频应用型 HF 等^[37-38]。

使用进口 ROHACELL 泡沫,不仅成本高,而且当国际形势发生改变时,很难保证军工用品制备所需的原材料正常供应。从长远角度考虑,我们必须拥有独立自主研究、开发和生产 PMI 泡沫的能力,打破长时间依赖进口产品的格局,方能促进国内复合材料行业的整体发展。

近年来我国高校和研究院等相关单位进行了 PMI 泡沫的研究工作,取得了富有成效的结果。例如,西北工业大学张广成等、国防科技大学刘钧等、浙江理工大学唐红艳等^[39],中国科学院化学研究所毛敏梁等^[40],航天材料及工艺研究所赵飞明等都对 PMI 泡沫的合成与改性以及相关工艺做了深入研究,带动了国内 PMI 泡沫行业的发展。

受限于 MAN 的原料供应,且 AN 成本相比 MAN 更低,国内在 AN/MAA 泡沫体系方面进行了更多的研究。目前,在 PMI 泡沫生产配方组成、聚合、发泡和后处理等核心工艺技术基础上,现国内企业已能够稳定生产 1m×2m 的 PMI 泡沫板材,且低成本 AN/MAA 泡沫已大量运用于风机叶片中,年产值可达到两亿多元^[41]。

江苏常州天晟新材料股份有限公司开发的 TS-75WP 型号 PMI 泡沫,在室温下,力学性能与 ROHACELL 71WF 泡沫类似,和 ROHACELL 泡沫相比较而言,TS-75WP 泡沫的强度略有优势,而拉伸和剪切模量略小,耐温性达到了同等水平^[42]。另外,TS-75WP 与 ROHACELL 71HF 泡沫相比,介电常数基本相当^[43]。

此外,浩博(福建)新材料科技有限公司、湖南兆恒材料科技有限公司、浙江中科恒泰新材料有限公司、江苏兆鋈新材料股份有限公司、威海维赛新材料科技有限公司、天津苔藓新材料有限公司等公司都通过优化改进工艺、设备、管理和加工运输等方式大幅降低了 PMI 泡沫的生产成本,加速了 PMI 泡沫材料的民用化。同时,该材料可以同玻璃纤维、玄武岩纤维、碳纤维等复合后获得更高的抗扭曲性能和比强度,促进了轻量化材料的发展。

5 结语与展望

由于 PMI 泡沫具有优异的综合性能,使其无论在传统的民用领域还是高科技航空航天领域都有巨大的应用价值,近几年国内外研究者都开展了大量的相关研究、开发、生产和应用工作,促使 PMI 泡沫得到了较快发展,产品性能获得了很大的提升,产品种类也日益丰富。

目前国内 PMI 泡沫产品已大量应用于音响振膜、无人机、雷达天线、碳纤维复合制品、浮力材料和医疗运动器材等方面,在材料轻量化方向有较大的应用前景。

当然,未来国内 PMI 泡沫的发展仍需从成本控制、优化原料配方、改善生产工艺、提高产品性能和扩大应用领域等多方面不断努力,来实现国内高性能和低成本 PMI 泡沫系列化产品的生产与推广。

参考文献

- [1] 赵飞明,安思彤,穆哈.聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)泡沫研究现状[J].宇航材料工艺,2008(1):1-9.
- [2] Krieg M, Geyer W, Pip W, et al. Flame-resistant polymethacrylimide foams;US,5698605[P].1997-12-16.
- [3] Pip W, Winter K. Laminates comprising a foamed polyimide layer;US,4205111[P].1980-04-25.
- [4] Scherble J, Geyer W, Seibert H, et al. Thermostable microporous polymethacrylimide foams;DE,2005047377[P].2005-05-26.
- [5] Tang H Y, Rao X B. Effects of multiple crosslinking agents on structure and properties of polymethacrylimide (PMI) foams [J]. Materials Research Innovations, 2014, 18(2): 473-477.

- [6] Tang H Y, Wei F X, Ding H Y. Transformation of the molecular structure of butylmethacrylate/acrylamide/acrylic acid copolymers during heat treatment[J]. Materials and Design, 2016, 96: 304-313.
- [7] 赵飞明, 陈江涛, 赵云峰. 高热变形温度小孔聚甲基丙烯酸酰胺泡沫及其制备方法: CN, 201510472532.X[P]. 2015-08-04.
- [8] Servaty S, Geyer W, Rau N, et al. Method for producing block-shaped polymethacrylimide foamed materials; EP, 1175458[P]. 2002-01-30.
- [9] Yang Y, Yuan X, Liu W P, et al. Preparation and characterization of modified polymethacrylimide (PMI) foams derived from reactive flame retardant *N*-(2, 4, 6-tribromophenyl) maleimide[J]. Shanghai Plastics, 2015(1): 21-26.
- [10] Stein P, Geyer W, Barthel T. Polymethacrylimide plastic foam materials with reduced inflammability in addition to a method for the production thereof; US, 2005090568[P]. 2005-04-28.
- [11] Baumgartner E, Besecke S, Gaenzler W. Flame-retarded polyacrylamide or polymethacrylimide synthetic resin foam; US, 4576971[P]. 1986-03-18.
- [12] Krieg M, Geyer H, Pip W. Polymethacrylimide foam having an epoxy resin as flame-retardant additive; EP, 0791621[P]. 1997-08-27.
- [13] 蔡啟明, 高平. 聚甲基丙烯酸酰胺泡沫的一种制备方法: CN, 201310672625.8[P]. 2013-12-12.
- [14] 鲁平才, 魏涛, 赵钊. 一种纳米级二氧化硅改性聚甲基丙烯酸酰胺泡沫的制备方法: CN, 201310501865.1[P]. 2013-10-23.
- [15] 鲁平才, 魏涛, 赵钊. 一种石墨烯增强聚甲基丙烯酸酰胺泡沫材料的制备方法: CN, 201310502487.9[P]. 2013-10-23.
- [16] 袁杰, 王春齐, 黄小忠, 等. 一种轻质宽频吸波 PMI 泡沫及其制备方法: CN, 201710250796.X[P]. 2017-04-18.
- [17] Chen L W, Chen L Y. Thermal postbuckling behaviors of laminated composite plates with temperature-dependent properties[J]. Composite Structures, 1991, 19(3): 267-283.
- [18] Barrett D J. The mechanics of fiber reinforcement[J]. Composite Structures, 1996, 36(1-2): 23-32.
- [19] Papka S D, Kyriakides S. Experiments and full-scale numerical simulations of in-plane crushing of a honeycomb[J]. Acta Materialia, 1998, 46(8): 2765-2776.
- [20] Qiu L, Zheng X H, Zhu J, et al. Thermal transport in high-strength polymethacrylimide (PMI) foam insulations[J]. International Journal of Thermophysics, 2015, 36(10-11): 2523-2534.
- [21] Yue P, Qiu L, Zheng X H, et al. The effective thermal conductivity of porous polymethacrylimide foams[J]. Key Engineering Materials, 2014, 3122(609): 196-200.
- [22] Grace I, Pilipchuk V N, Ibrahim R A, et al. Temperature effect on non-stationary compressive loading response of polymethacrylimide solid foam[J]. Composite Structures, 2012, 94(10): 3052-3063.
- [23] Juho T S, Shu M, Nobuo T. Effect of temperature and humidity conditions on polymethacrylimide (PMI) foam core material and indentation response of its sandwich structures[J]. Journal of Sandwich Structures and Materials, 2015, 17(4): 335-358.
- [24] Pilipchuk V N, Ibrahim R A, Grace I. Low temperature brittle debond damage under normal compression of sandwich plates: analytical modeling and experimental validation[J]. Composite Structures, 2013, 98: 24-33.
- [25] Seibert H F. Applications for PMI foams in aerospace sandwich structures[J]. Reinforced Plastics, 2006, 50(1): 44-48.
- [26] Seibert H F. PMI foam cores find further applications[J]. Reinforced Plastics, 2000, 44(1): 44-48.
- [27] Ozawa H, Yamanoto S. Aromatic polyimide foam; US, 2003065044[P]. 2003-04-03.
- [28] Roosen D. PMI foams for the marine industry[M]. UK: FRC 2000; Composites for the millennium, 2000, 99-104.
- [29] R·卫乐满, 孔倩雯, 李欣欣, 等. 含泡沫芯层的纤维增强热塑性复合材料构件及其制备方法: CN, 201410175827.6[P]. 2014-04-29.
- [30] 贾欲明, 韩全民, 李巧, 等. 泡沫夹层结构在飞机次承力结构中的应用[J]. 航空制造技术, 2009(s1): 8-12.
- [31] 赵锐霞, 尹亮, 潘玲英. PMI 泡沫夹层结构整流罩冯卡门锥段成型技术研究[J]. 宇航材料工艺, 2012(4): 58-60.
- [32] 张军, 宗耀, 张雪芹, 等. 复合材料带状线波导阵列天线: CN, 102117968A[P]. 2010-12-28.
- [33] 赵晓东, 罗小敏, 林静, 等. PMI 泡沫夹层飞机雷达罩及其制造方法: CN, 201710159027.9[P]. 2017-03-17.
- [34] 赵晓东, 罗小敏, 林静, 等. PMI 泡沫夹层飞机雷达罩: CN, 201720260230.0[P]. 2017-03-17.
- [35] 谢一星, 周洪, 彭海珍, 等. 全高度泡沫结构多旋翼无人机制造方法: CN, 201611250999.0[P]. 2016-12-29.
- [36] 杨勇, 马晓雄, 何斌. 一种晶须改性聚甲基丙烯酸酰胺泡沫塑料及其制备方法: CN, 201010564433.1[P]. 2010-11-30.
- [37] Huch P, Schroeder G. Verfahren zur herstellung von durch erhitzen schaumbaren kunststoffen; DE, 1595214[P]. 1970.
- [38] Ganzler W, Schroeder G, Huch P. Verfahren zur herstellung von schaumbarer kunststoffen; DE, 1595250[P]. 1970.
- [39] 丁虹耀, 张毅, 唐红艳. 甲基丙烯酸丁酯/丙烯酸胺共聚物泡沫塑料的交联改性研究[J]. 浙江理工大学学报(自然科学版), 2016, 35(3): 361-366.
- [40] 毛敏梁, 彭昆, 郑翻番, 等. 聚甲基丙烯酸酰胺 (PMI) 泡沫夹芯复合材料的滚筒剥离性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(11): 62-65.
- [41] 赵飞明, 王昕, 赵云峰. 聚甲基丙烯酸酰胺 (PMI) 泡沫制备和性能[C]. 泉州: 第九届中国塑料工业高新技术及产业化研讨会暨 2014 中国塑协塑料技术协作委员会年会, 2014.
- [42] 宋杰, 贺晨, 曹鑫. PMI 泡沫耐热性能试验研究[J]. 航空制造技术, 2015, 495(s2): 12-14.
- [43] 宋祚禹, 候军生, 舒卫国. 国产 PMI 泡沫与 DEGUSSA RO-HACELL 泡沫电性能对比研究[C]. 北京: 全国复合材料学术会议, 2012.

收稿日期: 2018-12-03

修稿日期: 2019-02-11