

# PMI 泡沫耐热性能试验研究

## Experimental Study on Heat Resistance Property of PMI Foam

常州天晟新材料股份有限公司 宋杰 贺晨 曹鑫  
中航复合材料有限责任公司 舒卫国 贾志刚 宋祚禹

**[摘要]** 对国产 PMI 泡沫与 ROHACELL 泡沫开展了耐热性能试验研究,得到了两种泡沫在常温与高温条件下力学性能,高温下尺寸稳定性、压缩蠕变等数据,为 PMI 泡沫的应用及国产 PMI 泡沫的发展提供技术基础。

**关键词:** PMI 泡沫 耐热性 力学性能 尺寸稳定性 蠕变性能

**[ABSTRACT]** Experimental study on heat resistance properties of TS-75WP foam and ROHACELL 71WF foam is conducted to obtain the mechanical properties both at room temperature and high temperature, dimensional stability at high temperatures and compression creep, providing technical basis for the research development of domestic PMI foam.

**Keywords:** PMI foam Heat resistance property Mechanical property Dimensional stability Creep property

DOI:10.16080/j.issn1671-833x.2015.S2.012

聚甲基丙烯酸酰胺(PMI)泡沫是一种交联型硬质泡沫材料,泡孔均匀,闭孔率较高,各向同性,具有良好的力学性能、介电性能及化学稳定性。PMI 泡沫具有聚合物泡沫材料中最高的比强度和比模量,因此广泛应用于航空、航天、航海等武器装备中。

PMI 泡沫的分子链上引入了酰亚胺环结构,提高了分子链刚性,从而具有了良好的耐热性能,能够适应高温树脂体系预浸料的高温高压成型工艺,同时,在高温环境中可正常工作。PMI 泡沫的耐热性能对泡沫夹层复合材料的共固化成型工艺和使用性能都有着重要意义。

国内 PMI 泡沫研究内容多为制备工艺、微观结构、常温力学性能,对耐热性能研究较少,而公开资料中的耐热性能研究对象又多为进口泡沫。

马立等<sup>[1]</sup>通过试验研究了 ROHACELL 51WF 与 71XT 两个型号的 PMI 泡沫材料的物理及力学性能,其中通过热压罐工艺条件分析材料的压缩蠕变率,验证使用前干燥(或干燥+高温)处理有助于改善 PMI 泡沫材料的压缩蠕变性能。

杨洋等<sup>[2]</sup>针对 PMI 泡沫/环氧碳纤维夹层结构复合材料的热压罐胶接成型工艺,研究了不同密度的 PMI 泡沫在 0.2MPa 与 0.3MPa 下的热稳定性、蠕变性能,分别考察了不同厚度、不同处理条件的 PMI 泡沫在热压罐中的压缩变形情况,总结了压力对泡沫的尺寸稳定性的影响规律。试验结果表明,密度大的泡沫抗蠕变性能好,泡沫的高温蠕变性能受压力影响敏感,随着压力增大,变形量迅速增大,经 130℃ 热处理 2h 后 PMI 泡沫的抗蠕变性有所提高。

米星宇等<sup>[3]</sup>比较了多种热性能测试方法在常见聚合物泡沫塑料中应用效果,认为 DSC、TG、TMA 等热分析仪反映了硬质泡沫塑料中聚合物部分的耐热性,不能反映硬质泡沫塑料的整体耐热性,依照 GB/T 8811-2008 测试的尺寸稳定性和依照 DIN 53424-1978 测试的 HDT 可以初步作为硬质泡沫塑料耐热性的表征方法;依照 GB/T 15048-1994 测试高温压缩蠕变的方法以及依据固化工艺条件测试均匀受压时的体积收缩率的方法能够更加准确地表征硬质泡沫塑料的实际耐热性。

代文平等<sup>[4]</sup>在总结研究现状后,分析了 PMI 泡沫耐高温压缩蠕变性能的材料和环境影响因素,认为 PMI 泡沫耐高温压缩蠕变性能的影响因素主要有 PMI 泡沫塑料的密度、厚度和含水率以及测试压力、温度和时间等,其中吸湿状态的影响最为明显;PMI 泡沫耐高温压缩蠕变在影响因素和选用标准都一致的情况下才具有可比性,PMI 泡沫高温压缩蠕变试验应根据工程需要确定测试条件。

## 1 试验

### 1.1 研究内容

本文研究对象为国产 TS-75WP 泡沫及国际上广泛采用的 ROHACELL 71WF 泡沫,使用统一的试验方法和试样尺寸,研究了两种泡沫的耐热性,包括常温条件下的力学性能,高温条件下的力学性能及尺寸变化率,高温高压条件下的压缩蠕变性能等。

高温试验条件根据 PMI 泡沫夹层复合材料共固化工艺确定。其中,高温性能试验采用 120℃ 和 180℃ 两个条件;尺寸稳定性试验采用 90℃、120℃ 和 180℃ 3 个

条件;压缩蠕变试验采用 120℃和 180℃两个温度条件,0.2MPa、0.3MPa 与 0.4MPa 3 个压力条件,蠕变时间为 2h。

试验前,国产 TS-75WP 泡沫和 ROHACELL 71WF 泡沫板材均经过 130℃干燥处理,之后按照试验要求制备成试样。

### 1.2 仪器设备

微机控制电子万能试验机(CMT5105,深圳新三思计量有限公司);高低温试验箱(SGDYSJS,吉林省三度试验设备有限公司)。

## 2 研究结果与分析

### 2.1 常温力学性能

PMI 泡沫常温力学性能主要包括了压缩性能、拉伸性能与剪切性能,其中,泡沫压缩性能试验方法采用 GB/T 8813-2008《硬质泡沫塑料 压缩性能的测定》<sup>[5]</sup>,拉伸性能试验方法采用 GB/T 1040.2-2006《塑料拉伸性能的测定 第 2 部分:模塑和挤塑塑料的试验条件》<sup>[6]</sup>,剪切性能试验方法采用 GB/T 1455-2005《夹层结构或芯子剪切性能试验方法》<sup>[7]</sup>。常温试验装置如图 1 所示。

常温性能试验结果如表 1 所示。结果显示,国产 TS-75WP 泡沫的常温下力学性能与 ROHACELL 71WF 泡沫相当。其中,与 ROHACELL 泡沫相比,TS-75WP 泡沫的强度均略高,拉伸模量与剪切模量略低。

### 2.2 高温力学性能

PMI 泡沫高温力学性能主要包括压缩性能、拉伸性能与剪切性能。高温试验按照 GJB 1585A-2004《聚氨酯硬质泡沫塑料力学性能试验方法》<sup>[8]</sup>中规定:做高温试验时,将高温箱固定在试验机上,然后升温。当箱内温度达到试验温度后,将试样置于箱内试验平台中央,待箱内温度重新达到试验温度并恒温 0.5h 后,按照常

温试验步骤进行试验。高温试验装置如图 2 所示。

表1 常温力学性能

性能	TS-75WP	ROHACELL 71WF
压缩强度 /MPa	2.0	1.53
压缩模量 /MPa	81.8	71.9
拉伸强度 /MPa	2.34	2.29
拉伸模量 /MPa	106	122
拉伸断裂伸长率 /%	3.24	2.60
剪切强度 /MPa	1.26	1.17
剪切模量 /MPa	48.5	51.9
剪切应变 /%	4.27	3.11



图2 高温性能测试装置

Fig.2 Property testing device at high temperature

根据高温测试结果与常温测试结果计算高温性能保持率,结果见表 2~3。结果显示,随着试验温度的增加,PMI 泡沫力学性能逐渐衰减。120℃条件下,PMI 泡沫的力学性能损失较少;180℃条件下,PMI 泡沫仍总体保持 50% 以上的力学性能。与 ROHACELL 泡沫相比,TS-75WP 泡沫在高温条件下力学性能保持率更高。

表2 TS-75WP泡沫高温力学性能

性能	120℃		180℃	
	试验结果 /MPa	性能保持率 /%	试验结果 /MPa	性能保持率 /%
压缩强度	1.62	81	1.04	52
压缩模量	78.3	96	46.2	56
拉伸强度	1.60	68	1.26	54
剪切强度	1.05	83	0.93	74

表3 ROHACELL 71WF泡沫高温力学性能

性能	120℃		180℃	
	试验结果 /MPa	性能保持率 /%	试验结果 /MPa	性能保持率 /%
压缩强度	1.11	73	0.884	58
压缩模量	52.8	73	43.9	61
拉伸强度	1.78	78	1.05	46
剪切强度	0.92	85	0.73	68

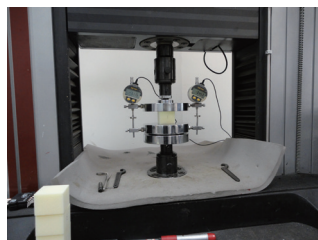


图1 常温性能测试装置

Fig.1 Property testing device at room temperature

2.3 高温尺寸稳定性试验

泡沫尺寸稳定性测试按照 GB/T 8811-2008《硬质泡沫塑料 尺寸稳定性试验方法》<sup>[9]</sup>。将试样在规定的试验条件下放置一定的时间,并在标准环境下进行状态调节后,测定其尺寸发生的变化。

尺寸变化率计算公式如下:

$$\begin{aligned} \varepsilon_L &= \frac{L_t - L_0}{L_0} \times 100 \\ \varepsilon_w &= \frac{W_t - W_0}{W_0} \times 100 \\ \varepsilon_T &= \frac{T_t - T_0}{T_0} \times 100 \end{aligned} \quad (1)$$

式中:  $\varepsilon_L$ 、 $\varepsilon_w$ 、 $\varepsilon_T$  分别为试样的长度、宽度及厚度的尺寸变化率,%;  $L_t$ 、 $W_t$ 、 $T_t$  分别为试样试验后的平均长度、宽度和厚度, mm;  $L_0$ 、 $W_0$ 、 $T_0$  分别为试样试验前的平均长度、宽度和厚度, mm。

TS-75WP 泡沫、ROHACELL 71WF 泡沫的尺寸变化率见表 4-5。结果显示, PMI 泡沫经过高温静置后恢复至常温条件下, 尺寸稳定性好, 尺寸变化率小。随着静置温度的升高, 尺寸变化逐渐变大。与 ROHACELL 泡沫相比, TS-75WP 泡沫在较低温度下尺寸变化较大, 180℃ 的尺寸变化较小。

表4 TS-75WP泡沫尺寸变化率

试验温度 /℃	尺寸变化率 /%		
	长度	宽度	厚度
90	-0.07	-0.12	-0.82
120	-0.18	-0.16	0.27
180	-0.25	-0.23	-0.40

表5 ROHACELL 71WF泡沫尺寸变化率

试验温度 /℃	尺寸变化率 /%		
	长度	宽度	厚度
90	-0.02	0	-0.18
120	-0.31	-0.19	-0.20
180	-0.45	-0.46	-0.84

2.4 高温蠕变性能

高温蠕变试验按照 GB/T 15048-1994《硬质泡沫塑料压缩蠕变试验方法》<sup>[10]</sup> 规定方法: 状态调节后, 测量试样厚度, 将未加压力的试样和加载装置放入选定温度和相对湿度的试验箱中, 24h 后将试样放在加载装置中均匀无冲击地施加选定的压力, 并在 (60 ± 10) s 内测量受压试样的厚度  $H_2$ , 在选定时间达到时, 测量试样的厚度  $H_3$ 。

压缩蠕变百分率按以下公式计算:

$$D_c = \frac{H_2 - H_3}{H_3} \times 100 \quad (2)$$

式中:  $D_c$  为由于压缩蠕变引起的形变百分率, %;  $H_2$  为在规定的试验条件下施加压力 (60 ± 10) s 内试样的厚度, mm;  $H_3$  为规定的试验条件下, 达到选定时间时的试样厚度, mm。

PMI 泡沫高温压缩蠕变试验结果如表 6 所示。

表6 高温压缩蠕变试验结果

材料	压缩应力 /MPa	120℃ 下形变率 /%	180℃ 下形变率 /%
TS-75WP	0.2	0.25	0.25
	0.3	0.30	0.38
	0.4	0.44	0.51
ROHACELL 71WF	0.2	0.10	0.16
	0.3	0.15	0.26
	0.4	0.34	0.55

结果显示, 随着温度升高、压力增大, PMI 泡沫蠕变形变随之变大。与 ROHACELL 泡沫相比, TS-75WP 泡沫抗蠕变性能基本相当, 对热压共固化工艺影响较小。

3 结论

(1) 国产 TS-75WP 泡沫的常温下力学性能与 ROHACELL 71WF 泡沫相当。其中, 与 ROHACELL 泡沫相比, TS-75WP 泡沫的强度均略高, 拉伸模量与剪切模量略低。

(2) 随着试验温度的增加, PMI 泡沫力学性能逐渐衰减。120℃ 条件下, PMI 泡沫的力学性能损失较少; 180℃ 条件下, PMI 泡沫仍总体保持 50% 以上的力学性能。与 ROHACELL 泡沫相比, TS-75WP 泡沫抗蠕变性能基本相当, 对热压共固化工艺影响较小。

(3) PMI 泡沫经过高温静置后恢复至常温条件下, 尺寸稳定性好, 尺寸变化率小。随着静置温度的升高, 尺寸变化逐渐变大。与 ROHACELL 泡沫相比, TS-75WP 泡沫在较低温度下尺寸变化较大, 120℃ 下尺寸变化率基本相当, 180℃ 下尺寸变化较小。

(4) 随着温度升高、压力增大, PMI 泡沫蠕变形变随之变大。与 ROHACELL 泡沫相比, TS-75WP 泡沫蠕变形变较大, 但形变率绝对值较小, 对热压共固化工艺影响较小。

(5) 国产 TS-75WP 泡沫的耐热性达到了 ROHACELL 泡沫水平, 能够满足泡沫夹层复合材料共固化工艺要求, 可适用于共固化工艺。

(下转第 19 页)

可迅速发现工艺过程中由特殊原因引起的变化。以CuNiIn涂层的喷涂工艺为例,标准要求的涂层结合强度为40MPa以上,通过对涂层的结合强度定期进行检测,得到统计数据如表3所示。

应用统计软件分析,生成控制图如图2所示,结合统计学的判稳法则和工艺经验,可判断工艺过程是否存在异常,对工艺过程进行预警。

表3 CuNiIn涂层结合强度(MPa)统计

子样号	结合强度 /MPa	子样号	结合强度 /MPa	子样号	结合强度 /MPa
1	42.7	12	47.1	23	46.0
2	43.8	13	51.2	24	47.6
3	48.3	14	52.1	25	49.9
4	47.5	15	54.5	26	49.3
5	58.1	16	55.8	27	52.6
6	52.7	17	50.5	28	44.7
7	50.1	18	43.1	29	48.1
8	47.1	19	47.7	30	46.5
9	49.1	20	46.4	31	51.8
10	53.9	21	49.9	32	53.7
11	49.8	22	53.3	33	50.4

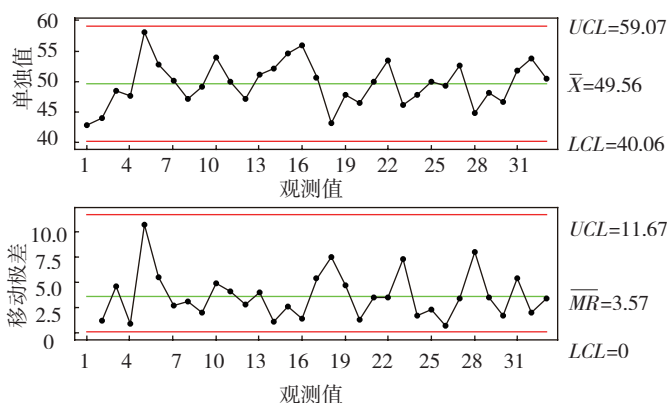


图2 CuNiIn涂层结合强度的控制图

Fig.2 Control chart for CuNiIn coating bonding strength

#### 4 结束语

不论是制定特种工艺的控制要求,还是对特种工艺资格、对特种工艺的工艺规程及对特种工艺的批产控制方法进行审批,都需要较强的专业技能才能有效实施。国外航空发动机公司都建立了专业的特种工艺控制专业队伍,成立了专门的组织机构,对保证其产品制造质量发挥关键作用。与此同时,国外航空发动机公司建立了完善的特种工艺的控制方法,并推动成立了第三方特种工艺认证组织NADCAP,制定了标准化、规范化的特种工艺控制流程,开发了专业化、数字化的辅助工具。

特种工艺控制是商用航空发动机产品质量的重要保障,我国在商用航空发动机研制项目中可借鉴国外航空发动机公司的特种工艺控制方法,同时应加快形成特种工艺的技术管控能力,集聚特种工艺技术管控的专家队伍,才能有效提升特种工艺的控制能力,保证商用航空发动机的产品制造质量。国内主要的航空发动机制造厂通过与国际知名的航空发动机公司的转包合作项目,已按商用航空发动机的产品要求建立了较系统的特种工艺控制体系,为我国商用航空发动机研制项目奠定了基础。

#### 参考文献

- [1] U.S. Department of Defense. MIL-Q-9858A quality program requirement //US Military Specification, 1959.
- [2] U.S. Federal Aviation Administration. Guidelines to minimize manufacturing induced anomalies in critical rotating parts. Washington, D.C.: Office of Aviation Research and Development, 2006.
- [3] U.S. National Transportation Safety Board. Uncontained engine failure, delta air lines flight 1288, aircraft accident report. Washington, DC.: National Transportation Safety Board, 1996.
- [4] 庄洪兴. 型号合格审定中的特种工艺评审. 中国民用航空, 2011 (4): 78-79.

(责编 玲犀)

(上接第14页)

#### 参考文献

- [1] 马立, 刘梵, 胡培. PMI泡沫材料在航天器机构中应用的可行性研究. 航天器环境工程, 2010, 27(2):164-168.
- [2] 杨洋, 刘军, 卢鑫, 等. 固化压力对PMI泡沫/高温固化环氧碳纤维夹层复合材料胶接性能影响的研究. 高科技纤维与应用, 2012, 37(1):18-20.
- [3] 米星宇, 张广成, 张乐, 等. 硬质泡沫塑料耐热性测试方法研究. 工程塑料应用, 2012, 40(8):71-76.
- [4] 代文平, 李文晓. PMI泡沫的耐高温压缩蠕变性能. 玻璃钢/复合材料, 2014(11):71-76.
- [5] 高学礼, 孙林, 陈倩. GB/T 8813-2008 硬质泡沫塑料压缩性能的测定. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2008.
- [6] 施雅芳, 王永明, 李健军, 等. GB/T 1040.2-2006 塑料拉伸性能的测定 第2部分: 模塑和挤塑塑料的试验条件. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2006.
- [7] 周祝林, 王亚熊, 王彬如, 等. GB/T 1455-2005 夹层结构或芯子剪切性能试验方法. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2005.
- [8] 王立平, 严杰, 楼天地, 等. GJB 1585A-2004 聚氨酯硬质泡沫塑料力学性能试验方法. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2004.
- [9] 朱吴兰, 陈倩. GB/T 8811-2008 硬质泡沫塑料尺寸稳定性试验方法. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 2008.
- [10] 曾新榕, 杨林, 陈倩. GB/T 15048-1994 硬质泡沫塑料压缩蠕变试验方法. 北京: 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局, 1994.

(责编 大漠)