

PMI 泡沫：夹层结构的芯材

胡 培

(德固萨太平洋有限公司上海代表处)

摘 要

文章介绍了闭孔 PMI (聚甲基丙烯酸酯亚氨) 硬质泡沫的性能特点和在轻质结构中的使用。PMI 泡沫具有良好的力学性能、热变形温度和化学稳定性。在许多使用条件要求较高的情况下, 可以使用 PMI 泡沫作为先进复合材料夹层结构的芯材, 例如, 航天、航空、铁路机车和船舶等。作者在泡沫各种应用的基础上, 论述了 PMI 泡沫的性能特点, 表明 PMI 泡沫能显著的减轻重量、降低成本。

1 前 言

从 1965 年开发出第一代聚甲基丙烯酸酯亚氨 PMI 泡沫, 距今已经有 32 年的历史。在发明三年以后, 即 1968 年, PMI 泡沫成功地使用在飞机项目中, 获得第一个飞机材料论证证书。现在, PMI 泡沫在世界各地通过了 162 个论证。

作为一种高性能结构型泡沫材料, 其性能指标主要有: 强度重量比性能, 热力学性能和抗热蠕变性能。

本文在介绍 PMI 泡沫基本用途的基础上, 证明 PMI 泡沫能够适用任何一种常见的制造工艺。工艺范围从室温固化到航天结构夹层材料 190℃, 0.7MPa 固化条件。同时, 使用 PMI 夹层结构泡沫芯材还能显著降低综合制造成本。

同时文章中还介绍最新的针对树脂注射工艺开发的前一类 PMI 泡沫的性能和特点。PMI 泡沫商标是 ROHACELL®。

1.1 主要性能

PMI 泡沫的主要性能特点:

- (1) 不含有氟里昂和卤素;
- (2) 易于机械加工, 不需要特殊的机具;
- (3) 热成形;
- (4) 100%闭孔泡沫, 且各向同性;
- (5) 和各种树脂系统兼容(湿法和预浸料), 以及热塑性树脂, 例如 PET 和 PA;
- (6) 高热变形温度(180~240℃);
- (7) 比强度高;
- (8) 高耐疲劳性能;
- (9) 在加工过程中, 具有很好的抗压缩蠕变性能;
- (10) 良好的防火性能(燃烧无毒, 低烟雾密度, 不释放有害物质)。

图 1 ROHACELL 的特点

1.2 在室温下泡沫塑料的比力学性能

首先,在图 2 中,比较了常用的硬质泡沫:PU、PVC 和 PMI 在室温下的比拉伸力学性能。可以看出,PMI 泡沫的比拉伸强度和模量都高于其它的硬质泡沫塑料。

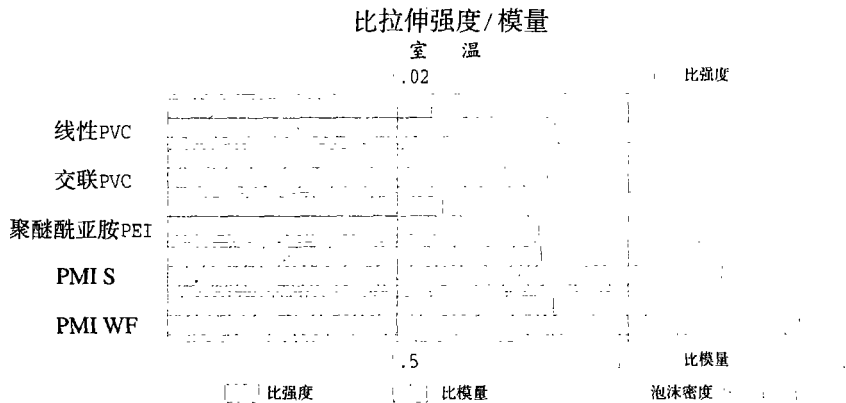


图 2 比拉伸性能的比较

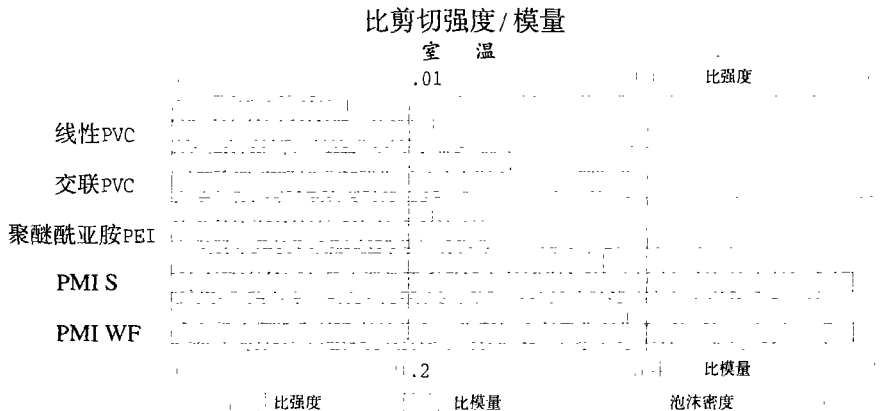


图 3 比剪切模量的比较

另外,图 3 中比剪切模量的比较也能得到相同的结论。

因为 PMI 泡沫具有最好的强度重量比,所以设计人员使用 PMI 泡沫可以最大可能地优化设计轻质夹层结构。

1.3 温度升高后的性能

除了室温下的力学性能,还需要考虑到温度升高以后夹层结构构件的整体性。这里采用动态剪切模量和温度之间的曲线来比较泡沫的热力学性能。图 4 可见,PMI、PU 和 PVC 在温度升高的情况下,性能有显著差异。

几种刚性泡沫的动载剪切模量

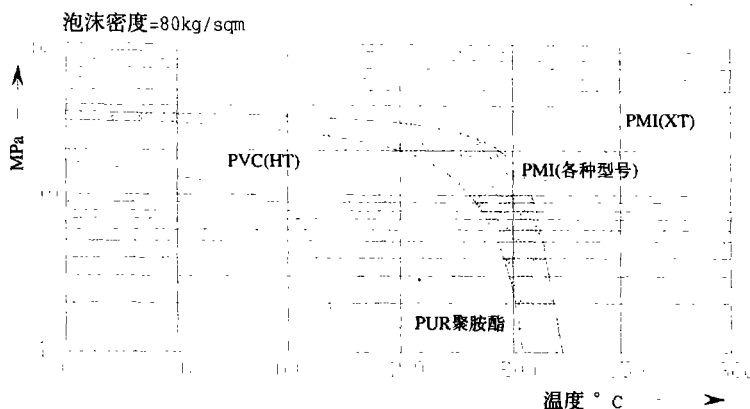


图 4 动态剪切模量和温度之间的关系曲线

我们得出以下结论：只有 PMI 系列泡沫，也就是图中的网格部分，才能作为 130℃ 以上使用的夹层结构芯材。在 180℃ 时，PMI 泡沫的性能才发生明显的降低。

1.4 耐蠕变压缩性能

除了前面讲述的物理性能以外，还需要确认泡沫芯材能不能满足特殊的制造工艺的要求。在夹层结构固化过程中，泡沫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重复性的重要指标。

德国罗姆公司进行了一系列的试验，在对几种常见的泡沫塑料测试的基础上得出以下结论：

固化工艺 1		固化工艺 2	
125℃, 0.3MPa, 2 小时		180℃, 0.7MPa, 2 小时	
泡沫类型	蠕变 (%)	泡沫类型	蠕变 (%)
PU 聚氨酯	>12 或材料压溃	PU 聚氨酯	不能适用
PVC HT (高温型)	10	PVC HT (高温型)	不能适用
PMI WF	1.5	PMI WF-HT*	3.5
		PMI WF-HT**	1.5

* HT 表示经过热处理以后的材料：130℃/2hrs; 190℃/48hrs

** 密度 110kg/m³

如果使用 Hexel 的 RTM 6 或 3M 的 PR500 树脂的先进 RTM 工艺，注射压力和温度：0.6MPa/180℃，后固化温度：180℃。

泡沫类型	蠕变 (%)
聚氨酯和 PVC	不能适用
PMI (WF 型)	1.5

1.5 结论

在 125℃, 0.3MPa, 2 小时固化条件下, MPI 泡沫 (密度 $>70\text{kg/m}^3$) 是最好的芯材材料。如果固化压力降低到 0.2MPa, 80kg/m^3 , PVC HT 也能适用。对于使用压力罐固化, 固化温度在 130℃以上的环氧预浸料夹层结构, 只有 PMI 泡沫能满足要求。密度大于 110kg/m^3 的 PMI WF-HT 类型泡沫能够满足 180℃/0.7MPa/2 小时的固化工艺, 压缩蠕变低于 1.5%。针对航天结构, 如果采用 RTM 工艺, 密度 $\geq 70\text{kg/m}^3$ 的 PMI WF 类型的泡沫完全能满足工艺要求。由于聚氨酯和 PVC 耐蠕变性能的局限性, 工艺过程的温度不能高于 130℃或采用先进 RTM 工艺。新的 ROHACELL® XT 类型的 PMI 泡沫甚至可以在 190℃, 0.7MPa 和 BMI 树脂共固化, 后固化温度达到 230℃, 充分利用 BMI 树脂的玻璃化转变温度。

2 硬质泡沫的疲劳性能比较

夹层结构和单片结构相比, 具有很多优点, 例如, 夹层结构的比刚度性能要比单片结构好。这些优点使得夹层结构在应用中迅速增加。但是, 在动力荷载下, 例如机车、高速船、航空和风力发电叶片等构件, 需要对夹层结构的耐疲劳性能进行研究、测试和比较。

在 Stockholm 的 Royal Institute of Technology KTH 进行了 X-PVC, PEI 和 PMI 夹心结构梁的四点疲劳试验, 得到了疲劳断裂荷载、位移、剪切强度和 S/N 图。选择适当的试验荷载使得梁在 1×10^3 - 5×10^6 次荷载循环内, 发生疲劳断裂。在 5×10^6 循环以后, 对未发生破坏的梁, 使用静力测试方法 (根据 ASTM C393-62), 测试样件的残余剪切强度。

在试验的基础上, 比较了不同密度的 PMI, 交联 PVC 和 PEI 泡沫的疲劳性能。夹层结构梁, GRP 面层厚度 3.7mm, 芯材厚度 40mm。样件的长度 500mm, 宽度 40mm。通过四点弯曲机具的设计, 使得夹层结构发生破坏的形式是芯材发生剪切破坏。首先, 进行准静力试验得出剪切强度。选择疲劳加载的荷载值, 使得疲劳破坏发生在 1000 至 500 万次荷载循环之间。

对于在 500 万次加载循环以后, 不发生破坏的样件, 使用先前测试准静力性能相同的方法, 测出残余强度。疲劳试验是按照 ASTM C393-62 标准进行。实际上 ASTM C393-62 是针对静力试验的, 但是实践证明在剪切荷载作用下泡沫夹心材料的疲劳试验中仍然适用。四点弯曲试验最大的优点是不会在试验中出现明显的应力集中, 结构 (面层-联接-芯材) 在加载过程中相对独立, 和实际结构的荷载情况相同。弯矩和剪切如图 5 所示, 其中,

内截面弯矩是一个常量 (也是最大值), 同时剪力为零, 在内外支点之间剪力是常量。

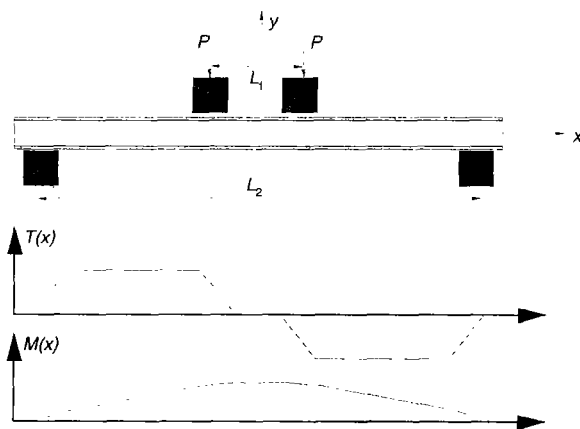


图 5 弯矩和剪力图

疲劳试验结果

	RC 51 S	RC 71 WF	RC 71 IG	RC 71 FX	X-PVC 60 kg/m ³	X-PVC 80kg/m ³	PEI 80kg/m ³
τ / τ_{crit}	0.58	0.50	0.52	0.52	0.30	0.33	0.25
f (Hz)	4	4	4	4	4	4	3

τ / τ_{crit} = 加载 500 万次, 芯材不发生破坏的最大承载力。

结果表明, ROHACELL® 芯材能够在高动力荷载的夹层结构中使用, 最大承载力和其它的硬质泡沫相比, 明显要高。除了比强度的优势以外, PMI 泡沫的抗疲劳性能使得设计人员能够设计重量更加优化的夹层结构。

3 硬质泡沫之间的性能和成本比较

通过对聚氨酯、PVC 和 PMI 的价格进行简单的比较, 可以看出它们之间的价格存在明显的差异, 可能会对设计人员或用户产生误导。在相同密度的情况下, PMI 泡沫是聚氨酯的 3~4 倍, PVC 的 1.8~2.5 倍。但是更加合理的成本上的比较是: 在一定价格情况下的综合性能的比较, 包括制造成本的降低, 运输费用的降低-也就是性价比。由于 PMI 泡沫和聚氨酯、PVC 相比, 具有更好的比力学性能, 在密度很小的情况下, 就能满足结构要求。PMI 泡沫的弹性模量和剪切模量是 PVC 的 2 倍, 是聚氨酯的 3 倍。减少密度就是降低成本。重量上的降低减少船舶、机车、火箭、飞机等在运行行驶过程中消耗的能源, 增加了有效载荷。PMI 泡沫的优点缩小了在相同密度情况下存在的价格差距。PMI 泡沫是一种 100% 的闭孔结构, 内部泡沫孔隙不吸收树脂。表面无需处理 (封闭或打平)。同时, 利用 PMI 耐高温性我们可以缩短固化时间, 提高固化温度。

4 ROHACELL®的应用现状

4.1 新干线的火车头

PMI 泡沫卓越的强度和重量比, 良好的耐蠕变性能决定了日本新干线 E4 高速火车的火车头中使用 PMI 泡沫作为芯材。

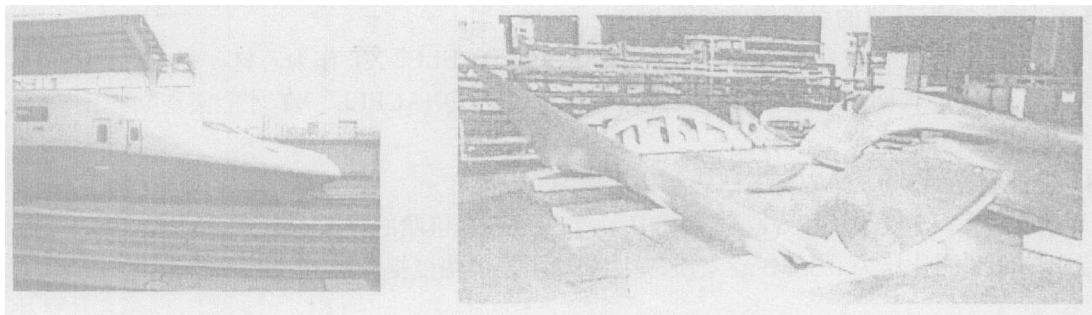


图 6 日本新干线火车 E4 的车头

车头长约 5m, 碳/环氧面材复合材料, 采用制造成本最低的一步固化工艺完成。除了 PMI 泡沫, 没有其它的任何泡沫能在 50kg/m^3 的密度条件下, 满足压力罐工艺需要的压力和压力下的蠕变指标。PMI 泡沫芯材热成形的性能降低了制造成本, 减少了芯材成型的工作量。和原先手工成形的铝蜂窝相比, 大幅度降低了制造成本。在日本标志一个新的机车制造理念的产生, 实际上, 这也是日本政府第一次允许在新干线上使用复合材料结构。ROHACELL® 复合材料将在其它新干线型号中使用, 而且极有可能用在日本的磁悬浮机车上。

4.2 MTB 高速船 (如图 7)

通过目前最先进的船舶制造实践证明, PMI 泡沫也能满足船舶制造要求。UMOE Mandal 公司在长度 45m 的 MTB 高速船中大量使用了 PMI 泡沫。

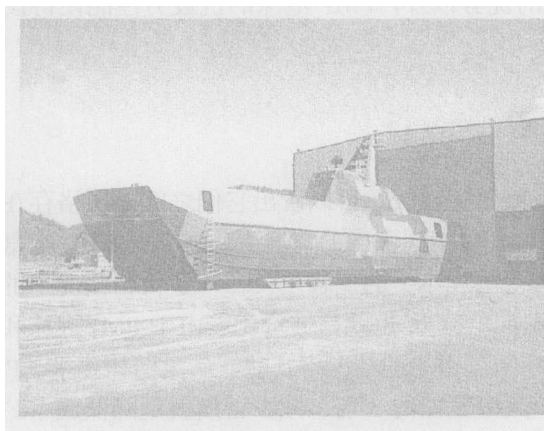


图 7 MTB 高速船, “Skjold”



图 8 “虎” 直升机

这个双体船的最大设计速度是 60kn, 一个重要的课题是如何减轻重量。经过比较, 选择了 PMI 泡沫作为隔板、主甲板、上部结构、船身部分和排水口部分, 其中排出管的使用温度较高。因为 PVC 泡沫不能在高温下使用, 不能适用。使用 PMI 泡沫, 重量减轻了 2000 多公斤。通过这个项目, 证明 PMI 芯材的夹层结构剥离强度和 PVC 芯材的夹层结构相比要好。除了重量减轻以外, 该项目还充分利用了 PMI 泡沫的防火性能。PMI 泡沫燃烧时, 不会产生有毒的气体, 释放的烟雾和 PVC 相比要小, 不产生具有腐蚀性的物质, 例如 HCl, 损坏价格不菲的电子设备。

4.3 “虎” 式直升机的引擎罩 (如图 8)

新一代的“虎”式直升机的引擎罩是使用 ROHACELL® XT 作为芯材, 和 BMI 预浸料共固化。构件的长期使用温度达到 160°C 。只有使用 ROHACELL® XT 才能实现共固化, 降低成本的同时减轻重量。

4.4 空中客车 A340-500/600 的一级结构 (如图 9)

空中客车 A340-500 和 600 选择 PMI 泡沫加强气密机舱的隔板。泡沫密度 75kg/m^3 , 固化温度 180°C 固化压力 0.35MPa , 泡沫夹层的加强筋大幅度提高隔板的屈服性能。



图9 宽体机身的气密隔舱

4.5 运载火箭的主要结构 (如图 10, 11)

图 10 是 Delta II 运载火箭半个有效载荷整流罩。

第一步, 先热成形泡沫芯材。第二步, 铺设外面的预浸料, 180℃ 条件下固化。由于泡沫具备良好的抗蠕变性能, 在固化过程中, 泡沫芯能够承受预浸料的固化压力, 使层板完全固化, 同时构件表面平整光滑。Delta III 火箭的级间段部分也是采用 PMI WF 类型泡沫, 共固化方法制造。和铝蜂窝相比, 制造成本降低了 25% 左右。这主要有两个方面的原因:

首先, 常规的铝蜂窝技术需要多个固化周期, 但是 PMI 泡沫可以使用一个模具共固化, 减少了加工的费用。另外, 和铝蜂窝相比, PMI 泡沫可以支撑预浸料, 表面不会产生局部不平整。因而, 减少了预浸料的层数和面层的厚度, 确保层合板的质量, 提高了屈服强度和表面平整度, 大幅度降低了材料的成本。

从节约成本考虑, 在波音公司新的 Delta IV 系列运载火箭中, 在有效载荷整流罩、级间段、中间体、隔热罩和推进器鼻锥结构中都是采用了 ROHACELL® 芯材夹层结构的设计方案。Delta IV 大载荷运载火箭的整流罩长 25m, 直径 5.5m, 是目前使用共固化工艺制作的最大的泡沫夹层构件。

4.6 平面扬声器 ROHACELL® LS

ROHACELL® LS 将扬声器的设计带进一个目前看来未知的领域。

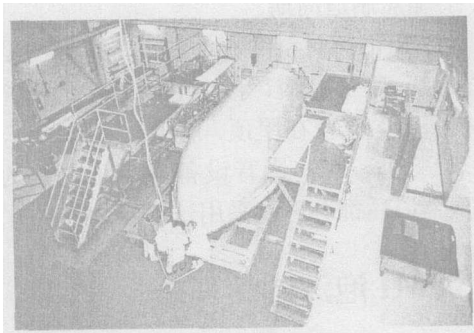


图 10 Delta II 的有效载荷整流罩

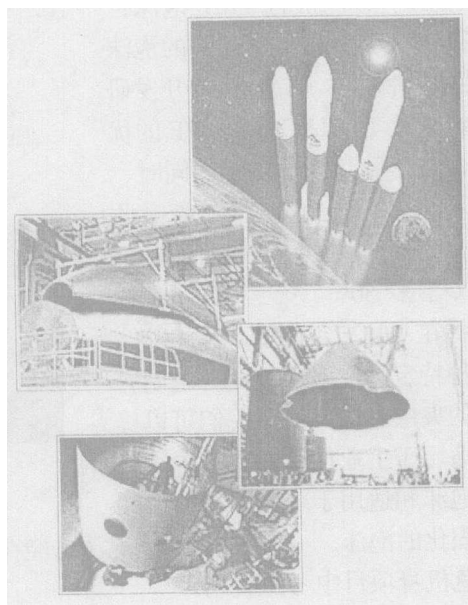


图 11 Delta IV 系列运载火箭

- 左半个有效载荷整流罩
- 隔热罩, 中间体和级间段
- 级间段

由于 Rohacell®具有的高刚度和低密度特性,所以在平面扬声器的振膜中可以用来作芯材,生产超薄的平面扬声器单元。扬声器单元可以象一幅画隐蔽在墙面,或简单的作为平板和其它的单元集成。另外 ROHACELL® LS 的一个显著的优点是能够根据设计,加工出最优刚度,有选择性的调节声音的效果。依据 PMI 泡沫的热温度性特征,能和纤维增强面板在室温下层合-缩短制造周期。

PMI 泡沫材料的特点带来了全新的设计理念。掌上电脑、移动电话和演示系统的扬声器,以及在屋顶、门上、太阳眼镜、汽车/飞机音响,影音设备和家用电器的扬声器以后都有可能采用这个新的设计方案。

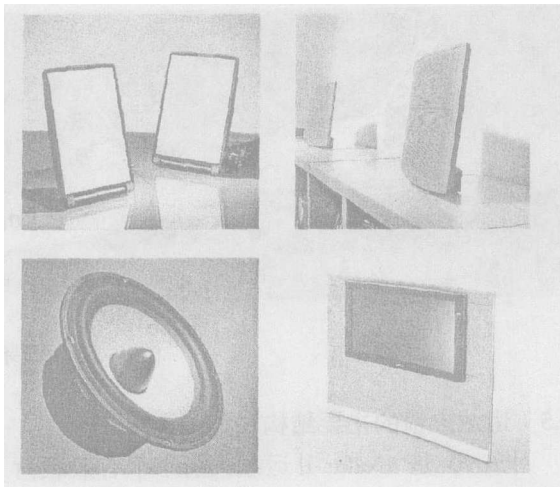


图 12

5 PMI 泡沫的新发展

罗姆公司经过持续研究,最近推出了一种新的 PMI 泡沫: ROHACELL® RI。这种新的泡沫类型是专门为 RTM 工艺开发研制,它集 ROHACELL® WF 的优秀的力学和热力学特点的同时,还大幅度降低了表面树脂吸收量,表面树脂的实际吸收量降低了差不多 50%。第二代的 RI 泡沫将在 2003 年推出,它将能为某种特定的注射工艺度身定制合适的夹层芯材。那时我们可以提供适用于工业使用的在常温固化的泡沫和适用于航天结构的 180℃固化的泡沫。一些新的 PMI 泡沫已经在很多新型构件中使用,以后还将在 EADS 将来的黑色机身项目中考虑使用。

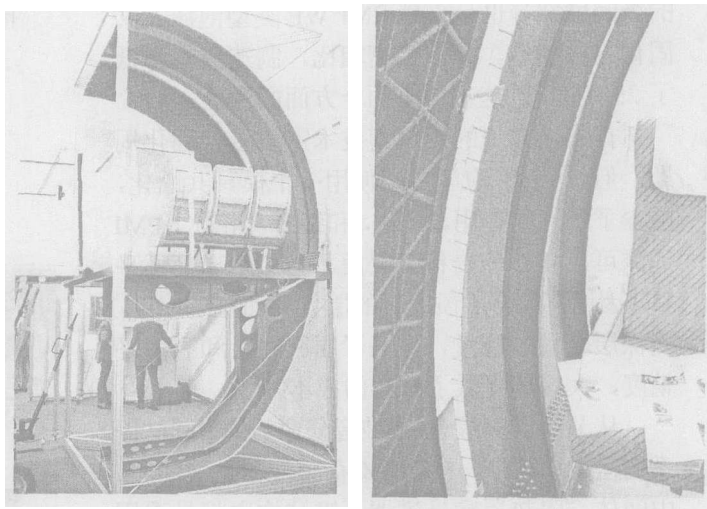


图 13 大型宽体客机机身的演示断面

6 系统开发

军船方面:在船舶结构中出于严格的防火要求和安全考虑,罗姆公司提出了优化的夹层结构设计方案,通过了 IMO 60 规范要求。

PMI 泡沫良好的强度重量比使它能够最大程度减轻重量,减少使用的燃料,增加有效载荷。因为 PMI 泡沫夹心的夹层构件具有的高温性能,即使夹层结构在室温下也能保持良好的结构整体性,这样可以降低隔热保护层的厚度,增加航运能力。DNV 还论证通过了高速船特殊部位的设计方案。

7 结 论

30 年以来,在多个项目中证明了 PMI 泡沫的可靠性,不论是在航天航空还是其它领域。因为 PMI 泡沫具有的耐高温性能和耐蠕变性能,降低了制造成本。出色的强度重量比使得设计人员能够按照最好重量优化结构设计,减少能源消耗,增加运输中的有效载荷。PMI 高性能泡沫的类型得到了进一步的拓宽,为迅速发展的树脂注射夹层构件的应用提供了新的选择。这样就保证了对任何一种常用的制造工艺,在更多的夹层结构使用领域,都有合适的 PMI 泡沫可供选择。

用于汽车板材的新技术

BASF 公司已经推出许多用于汽车内部板材薄膜装饰的技术和材料。

该公司目前正在其 Münster 的涂料部开发一种油漆涂膜的薄膜。公司期望于今年年底将该薄膜生产规模扩大至工业生产。其目的是达到与汽车车身板材颜色的匹配。

最近在 Mannheim 举行的 VDI (德国工程师协会) 汽车塑料大会上, BASF 公司薄膜装饰项目经理 Achim Grefenstein 告诉代表们:“该薄膜可以满足将来对汽车车体外部蒙皮的要求”。

他说,目前仅仅小规模试验生产的样品是有效的。

BASF 公司还在实验室生产和测试使用一种 SAN(苯乙烯- α -甲基苯乙烯共聚物)材料。这种材料可与用于高光泽度的车顶部件的 PMMA (有机玻璃) 相媲美。PMMA 已成功的应用于 Smart City Coupé, 但据 Grefenstein 称, SAN 材料可以提供比 PMMA 更好的抗刮伤性。

该公司可激光透明焊接的黑材料系列也增添了一种新级别的尼龙 6 材料。

增加 Ultramid B 尼龙 6 材料表明该公司目前可以提供激光焊接的尼龙 6、尼龙 66 (Ultramid A) 和 PBT。

BASF 公司确信该材料将为该公司估计每年增长 10% 的 70000tpa 欧洲汽车电子市场做出重大贡献。BASF 公司称, PBT 和尼龙是该市场领域使用的主要材料, 其中 PBT 占 39%, 尼龙 6.6 占 28%, 尼龙 6 占 24%。

新级别材料将使 BASF 公司能够开发无接触焊接的进一步应用, 例如, 油压传感器和一系列机电应用, 以及发动机进气管, 这些目前均是使用振动焊接的。