

doi:10.3969/j.issn.1001-3539.2018.04.021

夹层结构用泡沫芯材的耐水性能

刘永涛, 杨杰, 刘新东

(西安航天复合材料研究所, 西安 710025)

摘要: 通过长时间常温水浴浸泡实验研究了夹层结构常用的三种泡沫芯材——聚氯乙烯(PVC)泡沫、聚甲基丙烯酸酯(PMI)泡沫、聚氨酯(PUR)泡沫在常温下的吸水率随浸泡时间变化的情况, 分析了其吸水机理, 并对其吸水后压缩强度进行了测试。结果表明, 相同密度下, 分别与 PMI 泡沫和 PUR 泡沫相比, PVC 泡沫的饱和吸水率最低、压缩强度保持率最高; 密度为 60 kg/m^3 时, PMI 泡沫饱和吸水率达到 395%, 远高于 PVC 泡沫的饱和吸水率 (47%)。在此基础上进一步研究了密度对 PVC 泡沫耐水性能的影响, 结果表明, 随着密度的降低, PVC 泡沫的饱和吸水率逐渐升高, 吸水 90 d 时的压缩强度保持率有所降低, 但均保持在 90% 以上。当密度为 100 kg/m^3 时, PVC 泡沫饱和吸水率仅为 10%, 吸水 90 d 时的压缩强度保持率为 99.6%, 适宜应用于水下或航海等领域。

关键词: 夹层结构; 泡沫芯材; 聚氯乙烯泡沫; 聚甲基丙烯酸酯泡沫; 聚氨酯泡沫; 耐水性能; 饱和吸水率; 压缩强度

中图分类号: TQ328.2 文献标识码: A 文章编号: 1001-3539(2018)04-0108-05

Water Durability of Foam Core Used in Sandwich Structure

Liu Yongtao, Yang Jie, Liu Xindong

(Xi'an Aerospace Composite Institute, Xi'an 710025, China)

Abstract: An experimental study was undertaken to investigate the water absorption change with immersion time at room temperature of three kinds of foams [polyvinyl chloride (PVC) foam, polymethacrylimide (PMI) foam and polyurethane (PUR) foam] frequently used in sandwich structure by water bath immersion in a long time. The water absorption mechanism was analyzed, and compressive property after water immersion was studied. The results indicate that, compared with PMI foam and PUR foam respectively at the same density, the water absorption of PVC foam is lowest and the compressive property retention is highest. The saturated water absorption of PMI foam is 395%, which is much higher than that of PVC foam (47%) at the density of 60 kg/m^3 . The influences of foam density on water durability of PVC foam was studied further on that basis. The test results show that, with the density decreasing, the water absorption of PVC foam decreases gradually and the compressive strength retention decreased after 90 d immersion, while the retention is over 90%. The saturated water absorption of PVC foam is just 10% at the density of 100 kg/m^3 , the compressive strength retention is 99.6% after 90 d immersion, which is suitable for application in marine areas.

Keywords: sandwich structure; foam core; polyvinyl chloride foam; polymethacrylimide foam; polyurethane foam; water durability; saturated water absorption; compressive strength

与传统金属结构相比, 泡沫夹层结构具有以下优点: 比强度高、质量轻、自身无磁性, 同时具有一系列综合特性, 如隔热、隔音与能量吸收特性, 因此越来越受到航天、航海及航空等领域的重视^[1-3], 如瑞典海军的 YS2000 Visby 级“隐身”反潜轻型巡洋舰, 舰上的部件如船体、甲板 and 上层建筑均采用复合

材料夹层结构制造, 较同级钢质舰艇轻一半。由于以上应用, 尤其是在航海等领域, 泡沫夹层结构会经常暴露在潮湿环境甚至浸泡在水中, 所以泡沫夹层结构的耐水性能是目前研究的一个主要问题。航空航天领域关于泡沫夹层蒙皮所用复合材料的耐水及湿热性能已经有较深入的研究^[4-7], 但关于泡沫夹层

通讯作者: 刘永涛, 主要从事泡沫夹层复合材料耐水及防水研究 E-mail: liuyongtao2006@126.com

收稿日期: 2018-01-19

引用格式: 刘永涛, 杨杰, 刘新东. 夹层结构用泡沫芯材的耐水性能[J]. 工程塑料应用, 2018, 46(4): 108-112.

Liu Yongtao, Yang Jie, Liu Xindong. Water durability of foam core used in sandwich structure[J]. Engineering Plastics Application, 2018, 46(4): 108-112.

结构芯材的耐水性能目前国内外很少涉及,虽然夹层结构面板及防水涂层可在一定程度上防止水进入泡沫芯材,但泡沫芯材自身的耐水性能对于夹层结构的整体耐水性能也有着非常重要的影响,因而不可忽视。另外,在泡沫芯材耐水及湿热性能方面,目前不同研究的测试条件(水温、湿度等)以及泡沫尺寸和泡沫密度不尽相同^[8-11],使得不同泡沫芯材耐水性能数据之间不具可比性。

在泡沫夹层结构中,聚合物泡沫是一种最常见的芯材,最常用的聚合物泡沫有聚氨酯(PUR)泡沫、聚氯乙烯(PVC)泡沫和聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)泡沫等。其中PUR泡沫发泡工艺较简单,吸声性能好,耐热温度较高(150℃左右),但机械加工过程易碎或掉渣,且力学性能一般;PVC泡沫力学性能优异,并且耐苯等溶剂,所以能够和聚酯树脂共同使用,但其热变形温度较低;PMI泡沫具有热变形温度高、抗压缩蠕变性能良好、各向同性及二次加工性能优异等特点^[12-13]。

笔者综合研究了目前泡沫夹层结构常用的3种泡沫芯材(PUR泡沫、PVC泡沫和PMI泡沫)在相同密度和条件下的吸水率及吸水后力学性能变化,从中优选出一种泡沫芯材,进一步研究了密度对其耐水性能的影响,为低吸水泡沫芯材的制备和研究提供参考。

1 实验部分

1.1 主要原材料

PVC泡沫:密度分别为45,60,80,100 kg/m³,戴泊复合材料科技(昆山)有限公司;

PMI泡沫:密度60 kg/m³,保定美沃科技开发有限公司;

PUR泡沫:密度100 kg/m³,西安康本材料有限公司。

1.2 仪器及设备

电热鼓风干燥箱:S.C.101-A型,浙江省嘉兴市丰乐烘箱厂;

电加热板:Mb-3型,北京科伟仪器有限公司;

电子万能试验机:4505型,美国英斯特朗公司;

扫描电子显微镜(SEM):JSSM-6460型,日本电子株式会社;

电子天平:AB204-S型,精度0.1 mg,瑞士梅特勒仪器有限公司。

1.3 试样制备

分别将PVC泡沫、PMI泡沫和PUR泡沫去除

表皮,机加工成尺寸为60 mm×60 mm×25 mm的试样备用。

1.4 测试与表征

吸水率测试:将试样在干燥箱中加热至50℃保温干燥24 h,移至干燥器中冷却至室温,取出后随即称重,测得质量记为 m_0 ,然后将试样放入常温水浴中浸泡,按照GB/T 14207-2008夹层结构或芯子吸水性实验方法,每隔 t 时间取出试样称重,测得质量记为 m_t ,每次称重取3个试样的平均值。泡沫在 t 时间内的吸水率可用式(1)计算。

$$\text{吸水率} = [(m_t - m_0) / m_0] \times 100\% \quad (1)$$

力学性能测试:压缩强度按ASTM D 1621-2016测试,压缩速度为2.5 mm/min。

SEM测试:对泡沫试样机加工面及折断面进行喷金,用SEM观察其形貌并拍照。

2 结果与讨论

2.1 PMI泡沫与PVC泡沫耐水性能对比

图1示出密度为60 kg/m³的PMI泡沫与PVC泡沫在常温下的吸水率曲线。从图1可以看出,两种泡沫的吸水率曲线走势相似,大致分为3个阶段:第1阶段,吸水率快速增加,吸水速率最大;第2阶段,吸水速率较第1阶段开始逐渐下降,吸水率继续增加;第3阶段,吸水率趋于饱和,达到平衡,此时的吸水率为泡沫的饱和吸水率。PVC泡沫(密度60 kg/m³)的饱和吸水率为47%,PMI泡沫(密度60 kg/m³)的饱和吸水率为395%,可以看出,在相同密度情况下,PVC泡沫的饱和吸水率更低。这些现象主要与泡沫的泡孔结构和分子极性有关。

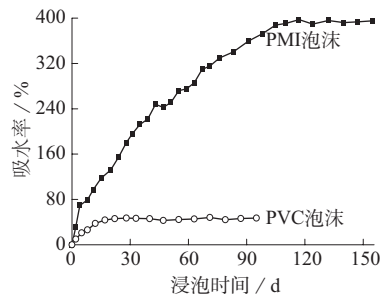
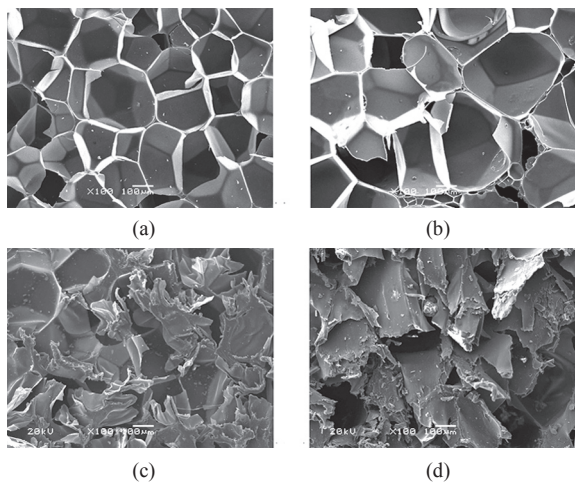


图1 PMI泡沫与PVC泡沫在常温下的吸水率曲线

图2为PMI泡沫与PVC泡沫机加工面及折断面的SEM照片。从图2a和图2b两种泡沫的断面可以看出,每个孔穴都与相邻孔穴相互封闭隔离,因而两种泡沫均为闭孔泡沫^[14]。但泡沫芯材在使用过程中经常需要进行机加工,从图2c和图2d可以看出,经机加工成相同尺寸后,两种泡沫的表面均形成开孔结构,这使得泡沫的表面积大幅度增大,由于



a—PMI 泡沫断面; b—PVC 泡沫断面;
c—PMI 泡沫机加工面; d—PVC 泡沫机加工面

图2 PMI及PVC泡沫的断面及机加工面SEM照片

吸水率与表面积成正比,因而在吸水率曲线第1阶段中,水分子很快被吸附,之后主要是水分子逐渐缓慢向内扩散,而内部泡沫闭孔结构比较完好,因而吸水速率逐渐变慢,并最终达到平衡。

在图1中PMI泡沫的饱和吸水率(395%)远高于同密度下的PVC泡沫(47%),这主要是由于所用的PMI泡沫以丙烯腈和甲基丙烯酸为主要单体,而使用丙烯腈制备PMI泡沫时,比甲基丙烯酸和甲基丙烯酸泡沫有更大的吸水性^[15],另外PMI泡沫分子结构中的主体分子链包括聚甲基丙烯酸嵌段、聚丙烯腈嵌段和六元酰亚胺环结构^[16],羧基、腈基、酰亚胺基团为强极性基团,容易与水形成氢键,因而PMI泡沫的饱和吸水率远高于PVC泡沫。

表1为PMI泡沫与PVC泡沫吸水前后压缩强度变化情况。从表1可以看出,随着浸泡时间的增加,两种泡沫的压缩强度都有所下降;在密度均为 60 kg/m^3 条件下,PVC泡沫在吸水90d时的压缩强度保持率(94.1%)高于PMI泡沫(72.3%)。这主要是由于PMI泡沫饱和吸水率很大,约为自身质量的4倍,大量水分子使PMI泡沫分子结构间距增大,严重地削弱了分子间的化学键作用,因而压缩性能下降最大;而PVC泡沫吸水率低,且泡孔比较均匀,无明显裂纹等缺陷,因而PVC泡沫性能更加稳定。

表1 PMI泡沫和PVC泡沫吸水前后的压缩强度 MPa

浸泡时间/d	PMI 泡沫	PVC 泡沫
0	0.689	0.965
40	0.519	0.927
90	0.498	0.908

2.2 PUR泡沫与PVC泡沫耐水性能对比

图3示出密度为 100 kg/m^3 的PUR泡沫与

PVC泡沫在常温下的吸水率曲线。从图3可以看出,两种泡沫的吸水率曲线变化趋势与图1相似。PVC泡沫(密度 100 kg/m^3)的饱和吸水率为10%,PUR泡沫(密度 100 kg/m^3)的饱和吸水率为17%,在相同密度情况下,PVC泡沫的饱和吸水率相对较低。这主要是由于水对PUR泡沫具有增塑作用^[17],破坏了分子间的结合键,导致部分泡孔壁破裂(如图4所示),从而引起水分进一步进入内层泡孔,故相同密度下PUR泡沫的饱和吸水率高于PVC泡沫。

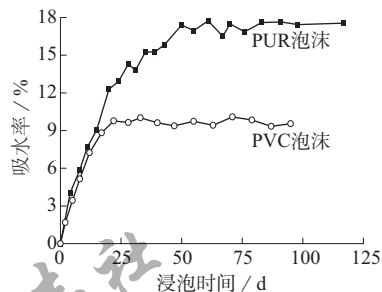


图3 PUR泡沫与PVC泡沫在常温下的吸水率曲线

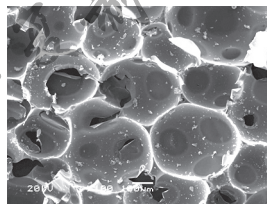


图4 PUR泡沫机加工面SEM照片

表2为PUR泡沫与PVC泡沫吸水前后压缩强度变化情况。从表2可以看出,随着浸泡时间的增加,两种泡沫的压缩性能都有所下降,在密度均为 100 kg/m^3 条件下,PVC泡沫在吸水90d时的压缩强度保持率(99.6%)高于PUR泡沫(78.9%)。这主要是由于水对PUR泡沫的增塑作用容易使PUR泡沫内部产生微小的裂缝等缺陷,故其压缩性能保持率低于PVC泡沫。

表2 PUR泡沫和PVC泡沫吸水前后的压缩强度 MPa

浸泡时间/d	PUR 泡沫	PVC 泡沫
0	1.150	2.40
40	0.932	2.39
90	0.907	2.39

2.3 密度对PVC泡沫耐水性能的影响

由上述分析可知,在3种泡沫芯材中,PVC泡沫的吸水率最低,吸水90d时的压缩强度保持率最高,因此最终选用PVC泡沫,研究了密度对其耐水性能的影响。通常在泡沫夹层复合材料中,使用的泡沫芯材密度为 $40\sim 200\text{ kg/m}^3$,故测试了密度分别为 $45, 60, 80, 100\text{ kg/m}^3$ 的PVC泡沫在常温下的吸水率曲线,结果如图5为所示。从图5可以看

出,不同密度下的 PVC 泡沫吸水率曲线变化趋势基本与图 1 相似,且随着密度的增大, PVC 泡沫的吸水率逐渐降低,密度分别为 45,60,80,100 kg/m³ 时, PVC 泡沫的饱和吸水率分别 149%,47%,35% 和 10%。这主要与泡沫的泡孔结构和孔隙率有关,图 6 为不同密度未经浸泡的 PVC 泡沫断面的 SEM 照片。从图 6 可以看出,随着密度的增大,泡沫的泡孔壁之间逐渐被基体材料所填充,泡沫内部变得更加密实,减小了水分子向内部扩散的几率。另外泡沫密度与孔隙率存在以下关系^[8]:

$$\rho_f = \rho_m(1-f) \quad (2)$$

式中: ρ_f ——泡沫材料的密度, g/cm³;

ρ_m ——基体材料的密度, g/cm³;

f ——泡沫材料的孔隙率, %。

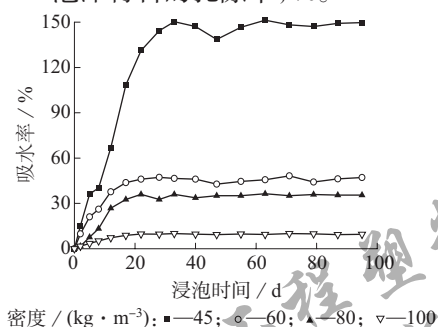
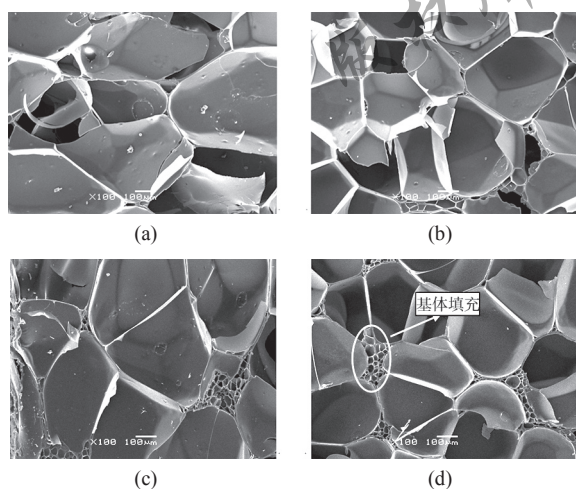


图 5 不同密度 PVC 泡沫在常温下的吸水率曲线



密度/(kg·m⁻³): a—45; b—60; c—80; d—100

图 6 不同密度 PVC 泡沫断面 SEM 照片

对于 PVC 泡沫,基体材料密度一定,故由式(2)可明显看出,泡沫材料的密度越大,孔隙率就越小,水分子就更难向内部扩散,因而吸水率随密度增大逐渐降低。

表 3 为不同密度 PVC 泡沫吸水前后压缩强度变化情况。从表 3 可以看出,随着浸泡时间的增加,不同密度的 PVC 泡沫的压缩性能都有所下降;随着

密度的降低, PVC 泡沫吸水 90 d 时的压缩强度保持率略有下降,但均高于 90%,当密度达到 100 kg/m³ 时,吸水 90 d 时的压缩强度保持率为 99.6%,可以认为在此密度下,将 PVC 泡沫长期浸泡于水中基本不会影响其压缩强度。这主要是由于密度越大,泡沫泡孔壁结构越强,水对泡孔结构的影响越小,因而压缩强度保持率越高。

表 3 不同密度 PVC 泡沫吸水前后的压缩强度及其保持率

密度 / (kg·m ⁻³)	压缩强度 /MPa			压缩强度保 持率 /%
	浸泡 0 d	浸泡 40 d	浸泡 90 d	
45	0.602	0.581	0.560	93.0
60	0.965	0.927	0.908	94.1
80	1.40	1.35	1.33	95.0
100	2.40	2.39	2.39	99.6

3 结论

(1) PMI 泡沫、PUR 泡沫和 PVC 泡沫经水浸泡后,其吸水率曲线均经过快速增加、缓慢增加和达到饱和 3 个阶段,且压缩性能都有所下降。相同密度下,分别与 PMI 泡沫和 PUR 泡沫相比, PVC 泡沫的饱和吸水率最低,压缩强度保持率最高。在密度均为 60 kg/m³ 条件下, PMI 泡沫的饱和吸水率为 395%,远高于 PVC 泡沫的吸水率(47%),吸水 90 d 时的压缩强度保持率仅为 72.3%,因而低密度 PMI 泡沫不适宜用在高湿环境中。

(2) 随着密度的增大, PVC 泡沫的饱和吸水率逐渐降低,且不同密度下的压缩强度保持率均高于 90%,当密度达到 100 kg/m³ 时,饱和吸水率仅为 10%,吸水 90 d 时的压缩强度保持率达到 99.6%,更适宜应用在水下或航海等领域。

参考文献

- [1] 周翔,蒋金云,薛平,等. 聚合物夹层复合板材性能及成型技术研究进展[J]. 当代化工,2014,43(5):829-837.
Zhou Xiang, Jiang Jinyun, Xue Ping, et al. Research progress in performance and molding technology of polymer sandwich plates[J]. Contemporary Chemical Industry, 2014, 43(5):829-837.
- [2] 胡培. 航天航空泡沫夹层结构的设计[J]. 玻璃钢,2013(4):1-14.
Hu Pei. Design of aerospace foam sandwich structure[J]. Fiber Reinforced Plastics, 2013(4):1-14.
- [3] 李娟,邓京兰,王继辉. 聚氨酯泡沫夹层复合材料的制备及其吸波性能研究[J]. 高科技纤维与应用,2010,35(2):19-22.
Li Juan, Deng Jinglan, Wang Jihui. Preparation and wave absorbing characteristics of polyurethane foam core sandwich composites[J]. Hi-Tech Fiber & Application, 2010, 35(2):19-22.
- [4] 王晓洁,梁国正,张炜,等. 湿热老化对高性能复合材料性能的影响[J]. 固体火箭技术,2006,29(3):301-304.
Wang Xiaojie, Liang Guozheng, Zhang Wei, et al. Effect

- of hydrothermal ageing on properties of high-performance composites[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2006, 29(3):301-304.
- [5] 过梅丽,肇研,谢令. 航空航天结构复合材料湿热老化机理的研究[J]. 宇航材料工艺, 2002(4):51-54.
- Guo Meili, Zhao Yan, Xie Ling. Study on hydrothermal ageing mechanisms of aerospace structural composites[J]. Aerospace Materials & Technology, 2002(4):51-54.
- [6] 张亚娟,成竹,刘海燕. 环境因素对石英纤维增强氰酸酯树脂基复合材料力学性能的影响[J]. 工程塑料应用, 2013, 41(11):81-87.
- Zhang Yajuan, Cheng Zhu, Liu Haiyan. Effect of environment factors on mechanical properties of quartz fiber reinforced cyanate ester composites[J]. Engineering Plastics Application, 2013, 41(11):81-87.
- [7] 赵培仲,魏华凯,戴京涛,等. 光固化碳纤维增强树脂基复合材料的研究[J]. 工程塑料应用, 2015, 43(9):26-30.
- Zhao Peizhong, Wei Huakai, Dai Jingtao, et al. Study on carbon fiber reinforced resin matrix composites cured by UV radiation[J]. Engineering Plastics Application, 2015, 43(9):26-30.
- [8] 陈晓丽,王彤伟,蒋荣峰,等. 三种泡沫材料的吸水性及微观结构[J]. 塑料, 2003, 32(4):37-40.
- Chen Xiaoli, Wang Tongwei, Jiang Rongfeng, et al. Water absorption-desorption and microstructure of three types of foam materials[J]. Plastics, 2003, 32(4):37-40.
- [9] 马立,刘芾,胡培. PMI泡沫材料在航天器结构中的应用的可行性研究[J]. 航天器环境工程, 2010, 27(2):164-169.
- Ma Li, Liu Peng, Hu Pei. Feasibility research of PMI foam in spacecraft structure[J]. Spacecraft Environment Engineering, 2010, 27(2):164-169.
- [10] 尹亮,郑国栋,丁常方,等. PMI泡沫夹芯复合材料湿热老化性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2015(8):5-9.
- Yin Liang, Zheng Guodong, Ding Changfang, et al. Study on hydrothermal ageing of PMI foam cored sandwich composite[J]. Fiber Reinforced Plastics/Composite, 2015(8):5-9.
- [11] 董安琪,段跃新,肇研,等. 湿热环境对PMI泡沫夹芯复合材料性能的影响[J]. 复合材料学报, 2012, 29(2):46-52.
- Dong Anqi, Duan Yuexin, Zhao Yan, et al. Effects of hydrothermal condition on properties of polymethacrylimide (PMI) foam cored sandwich structure[J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2012, 29(2):46-52.
- [12] 赵锐霞,尹亮,潘玲英. PMI泡沫夹层结构在航空航天工业的应用[J]. 宇航材料工艺, 2011(2):13-16.
- Zhao Ruixia, Yin Liang, Pan Lingying. Application of PMI foam cored sandwich structure in aerospace industry[J]. Aerospace Materials & Technology, 2011(2):13-16.
- [13] 王宝春,郑威,袁秀梅. 泡沫塑料研究进展[J]. 工程塑料应用, 2009, 37(10):77-82.
- Wang Baochun, Zheng Wei, Yuan Xiumei. Research situation of foam plastic[J]. Engineering Plastics Application, 2009, 37(10):77-82.
- [14] 吉布森,阿比什. 多孔固体结构与性能[M]. 刘培生,译. 北京:清华大学出版社, 2003:2-8.
- Gibson J, Ashby F. Cellular solids:Structure and properties[M]. Liu Peisheng, Translate. Beijing:Tsinghua University Press, 2003:2-8.
- [15] 赵飞明,安思彤,穆哈. 聚甲基丙烯酸酯亚胺(PMI)泡沫研制现状[J]. 宇航材料工艺, 2008(1):1-9.
- Zhao Feiming, An Sitong, Mu Han. Present state of art of polymethacrylimide (PMI) foam research[J]. Aerospace Materials & Technology, 2008(1):1-9.
- [16] 马瑛剑. 聚甲基丙烯酸酯泡沫塑料[J]. 化学与粘合, 2010, 32(4):44-47.
- Ma Yingjian. Polymethacrylimide foam plastics[J]. Chemistry and Adhesion, 2010, 32(4):44-47.
- [17] Jacqueline S. The influence of hygrothermal ageing on polymeric composite sandwich materials and structure[D]. Southampton: University of Southampton, 2001.

(上接第102页)

- [15] 王海花,孙成林,费贵强,等. *N*-甲基二乙醇胺用量对水性阳-非离子聚氨酯溶液性能的影响[J]. 高分子学报, 2015(12):1456-1463.
- Wang Haihua, Sun Chenglin, Fei Guiqiang, et al. Effects of *N*-methyl-diethanolamine concentration on solution properties of waterborne cationic-nonionic polyurethane surfactants[J]. Acta Polymerica Sinica, 2015(12):1456-1463.
- [16] 曹梦,王标兵. PAI/羧基化MWCNTs复合材料的制备及流变学特性[J]. 工程塑料应用, 2017, 45(1):80-85.
- Cao Meng, Wang Biaobing. Preparation and rheological properties of polyamide-imide/MWCNTs-COOH nanocomposites[J]. Engineering Plastics Application, 2017, 45(1):80-85.
- [17] Landa M, Canales J, Fernández M, et al. Effect of MWCNTs and graphene on the crystallization of polyurethane based nanocomposites, analyzed via calorimetry, rheology and AFM microscopy[J]. Polymer Testing, 2014, 35(6):101-108.
- [18] Pötschke P, Villmow T, Krause B. Melt mixed PCL/MWCNT composites prepared at different rotation speeds:Characterization of rheological, thermal, and electrical properties, molecular weight, MWCNT macrodispersion, and MWCNT length distribution[J]. Polymer, 2013, 54(12):3071-3078.
- [19] Wang Kejian. Quantitative study of extrudate swell for polymer blends[J]. Current Physical Chemistry, 2011, 1(1):2-6.