

# 聚甲基丙烯酰亚胺 (PMI) 泡沫研制现状

赵飞明 安思彤 穆 晗

(航天材料及工艺研究所,北京 100076)

**文 摘** 综述了聚甲基丙烯酰亚胺 (PMI) 泡沫的性能、制备和运用。PMI 泡沫耐高温、高比强度、高比模量、具有很宽的高频稳定性、100% 闭孔, 非常适合于制备泡沫夹心结构。配方技术、分子结构控制技术是 PMI 泡沫制备的关键技术。泡沫配方与主原料 (甲基丙烯腈和甲基丙烯酸)、引发剂、发泡剂、交联剂、阻燃剂和其他添加剂有关, 其种类和用量需要通过试验仔细选择。阐述了反应原理。二步法工艺即低温预聚合和高温发泡, 适合于 PMI 泡沫的制备。预期了未来的发展方向。

**关键词** 聚甲基丙烯酰亚胺, 泡沫, 制备, 结构, 性能, 应用

## Present State of Art of Polymethacrylimide (PMI) Foam Research

Zhao Feiming An Sitong Mu Han

(Aerospace Research Institute of Materials and Processing Technology, Beijing 100076)

**Abstract** The properties, preparation and application of polymethacrylimide (PMI) foams are reviewed in this paper. PMI foams with the properties of high-temperature resistance, high specific strength and modulus, wide high frequencies stability and 100% closed cell are a type of materials having good properties and very suited to preparing foam sandwiches structures. For preparation of PMI foams, the recipes and molecular structures controls are two key techniques. The compositions of foams relates to main raw materials (methacrylic acid and methacrylonitrile), initiators, foaming agents, crosslinking agents, fire retardants and other additives whose types and quantities need selecting carefully by test. The reaction principles are elucidated. Two step methods, namely, prepolymering at low temperatures and foaming at high temperatures were applied to the foam preparation. PMI foams have widespread application to civil and military industries. The study of PMI foams just begins at home and the future research directions are expected.

**Key words** Polymethacrylimide, Foam, Preparation, Structure, Properties, Application

### 1 引言

PMI 泡沫材料最早是德国 Schröder 博士在 1961 年发明的<sup>[1]</sup>, 由德国 Röhm 和 Hass 股份有限公司在德国 Darmstadt 生产<sup>[2~4]</sup>。至今, PMI 泡沫已获得多项专利, 包括中国专利<sup>[5~7]</sup>。国内 PMI 泡沫已用作耐高温结构材料和透波材料, 主要从德国进口, 价格昂贵。国产 PMI 泡沫已用于无人机机翼的制备。航天材料及工艺研究所研制的耐高温、隔热、透波 PMI 泡沫材料, 一些性能已达 Rohacell 的水平。国内航空、航天、民品对 PMI 泡沫有较大的需求, PMI 泡沫耐高温、全闭孔, 具有热塑性, 本文对 PMI 泡沫性能、制

备方法、应用进行分析总结。

### 2 PMI 泡沫性能

PMI 泡沫材料在许多有机溶剂中不溶解不溶胀, 如在芳烃、脂肪烃、酮、卤代烃、酯、醇溶剂中 (甲醇除外); 在甲醇、四氢呋喃、甲酸、乙酸、二甲亚砜、二甲基甲酰胺溶剂中可溶胀。稀无机酸溶液不侵蚀 PMI 泡沫, 稀碱溶液达到一定浓度, 多少会使 PMI 泡沫皂化, 生成聚酰胺酸溶液。PMI 泡沫具有下列性能。

- (1) 100% 的闭孔结构, 且各向同性。
- (2) 耐热性能好, 热变形温度为 180 ~ 240 。
- (3) 优异的力学性能, 比强度高、比模量高, 在各

收稿日期: 2007 - 07 - 10

作者简介: 赵飞明, 1956 年出生, 研究员, 主要从事胶黏剂、涂料、泡沫等非金属材料的研究

宇航材料工艺 2008 年 第 1 期

— 1 —

种泡沫中是最高的,见表 1和表 2。PM I泡沫已形成美国军标<sup>[8]</sup>。标准中有 5种密度 PM I泡沫,见表 3。美国军标规定的力学性能比 Röhm和 Hass股份有限公司的要低。

(4)面接触,具有很好的压缩蠕变性能。

(5)可高温热压罐成型(180~230℃, 0.5~0.7 MPa),可真空包加热成型(180~230℃,几个 Pa),还可熔融注射成型,实现泡沫夹层与预浸料的一次性共固化。易机械加工,易弯曲,不需特殊的机械工具,可加工制成复杂几何形状的芯材,能弯曲制成蜂窝不能达到的高曲率构件。与铝蜂窝结构相比,PM I切削进刀速度可提高 10倍,可大大加快加工速度。综合性

能优异,适合制造复合材料夹层结构件<sup>[8-9]</sup>,承受苛刻性的物理和化学条件,包括高温、高压、化学溶剂等。

表 1 PM I聚氨酯(PU)和 PVC泡沫力学性能比较

Tab 1 Specific mechanical properties of PM I polyurethane (PU) and polyvinyl chloride(PVC) foams

泡沫名称	比强度 /cm	比模量 /cm
PU	0.2	0.75
交联 PVC	0.22	0.78
PM I	0.30	1.35

表 2 一类 PM I泡沫性能数据(Röhm和 Hass股份有限公司)

Tab 2 Physical properties of a type of PM I foam s(Röhm and Hass GM BH)

泡沫	密度 /kg·m <sup>-3</sup>	压缩强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	弯曲强度 /MPa	剪切强度 /MPa	弹性模量 /MPa	剪切模量 /MPa	断裂伸长率 /%	热变形温度 /
Röhacell 51WF	52	0.8	1.6	1.6	0.8	75	24	3.0	205
Röhacell 71WF	75	1.7	2.2	2.9	1.3	105	42	3.0	200
Röhacell 110WF	110	3.6	3.7	5.2	2.4	180	70	3.0	200
Röhacell 200WF	205	9.0	6.8	12.0	5.0	350	150	3.5	200

表 3 美国军标规定的 PM I泡沫性能数据

Tab 3 Physical properties of PM I foam s specified by US military standard

类编号	密度 /kg·m <sup>-3</sup>	最大吸水率 /%(质量分数)	压缩强度 /MPa	拉伸强度 /MPa	拉伸模量 /MPa	剪切强度 /MPa	剪切模量 /MPa
1	51.3	10	0.4	0.88	0.045	0.496	13.8
2	75.3	10	1.0	1.57	0.011	1.00	24.1
3	110.5	10	2.2	2.54	0.134	1.74	40.0
4	205	10	6.4	5.38	0.270	2.94	100.0
5	299.5	10	7.9	8.14	0.300	5.24	200.0

(6)不含氟里昂和卤素。

(7)良好的防火性能,无毒,低烟。

(8)和各种树脂体系的相容性好。

(9)优良的介电性能:介电常数 1.05~1.13,损

耗角正切在(1~18)×10<sup>-3</sup>。在 2~26 GHz的频率范围内,其介电常数和介电损耗的变化很小,表现出很好的宽频稳定性,使之非常适于雷达及天线罩的制造。PM I泡沫介电性能数据见表 4。

表 4 PM I泡沫介电性能

Tab 4 Dielectric properties of PM I foam s

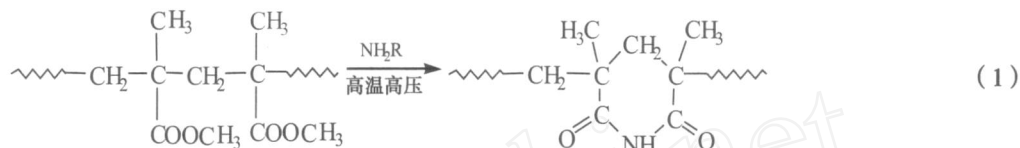
泡沫	密度 /kg·m <sup>-3</sup>	介电常数				损耗角正切 /10 <sup>-4</sup>			
		2.0 GHz	5.0 GHz	10.0 GHz	26.0 GHz	2.0 GHz	5.0 GHz	10.0 GHz	26.0 GHz
Röhacell 51WF	51	1.070	1.070	1.050	1.110	3	5	17	61
Röhacell 71WF	71	1.080	1.090	1.070	1.070	4	6	17	67
Röhacell 110WF	110	1.080	1.140	1.140	1.140	6	9	21	71
Röhacell 200WF	200	1.27	1.22	1.25	1.24	7	9	25	100

(10)没有铝蜂窝夹层结构的面板 - 蜂窝界面的湿热腐蚀。

PM I泡沫的缺点是吸水率较大,这可以通过合适的防护来减小。

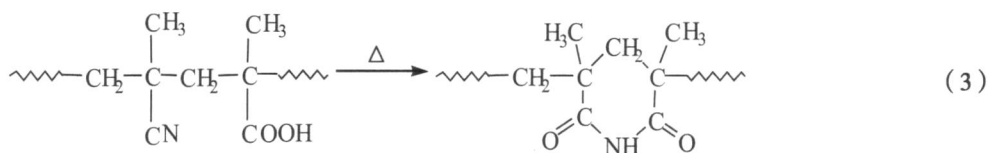
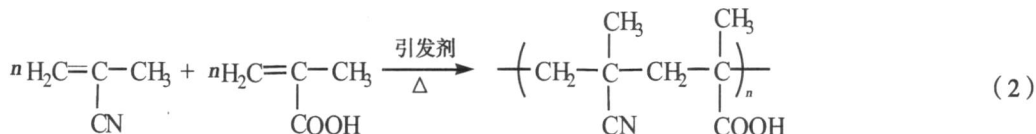
### 3 PM I泡沫制备方法

PM I泡沫制备方法主要有两种,即高温高压挤出法和自由基预聚体法。高温高压挤出法需要高温高



### 3.2 自由基预聚体法<sup>[11~20]</sup>

甲基丙烯腈和甲基丙烯酸在引发剂存在下低温预聚,然后高温反应环化异构化生成 PM I泡沫。反应方程见式(2)和式(3)。这类反应很奇特,是由氰基和羧基分子间重排环化生成酰亚胺结构的,这类反



制备 PM I泡沫的两主要单体是甲基丙烯腈和甲基丙烯酸,但是,根据 PM I的分子结构及反应原理,利用甲基丙烯腈和丙烯酸、甲基丙烯腈和丙烯腈、丙烯酸和丙烯腈也可分别制备出含有酰亚胺环结构的泡沫,其反应式见式(4)~(6)。根据我们的研制经验,使用丙烯腈制备 PM I泡沫时,某些配方容易引起

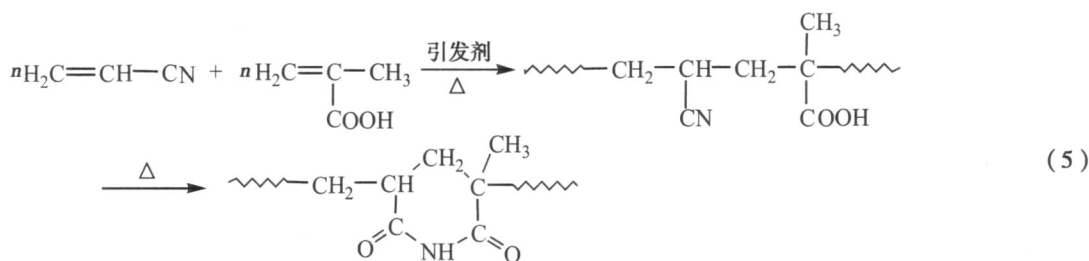
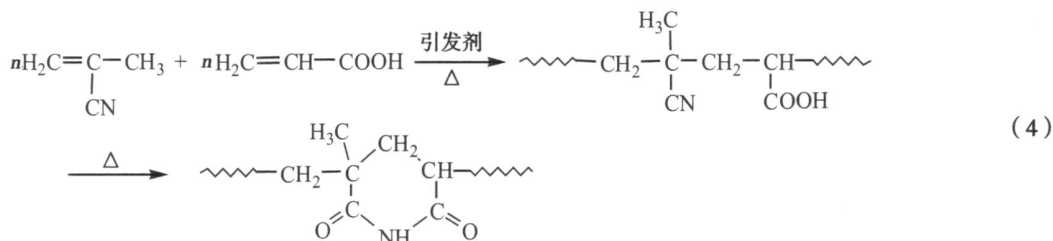
压设备,成本较高;自由基预聚体法简单易行,投资少,工业生产目前使用这种方法。

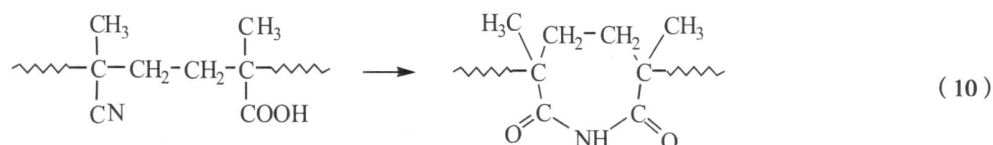
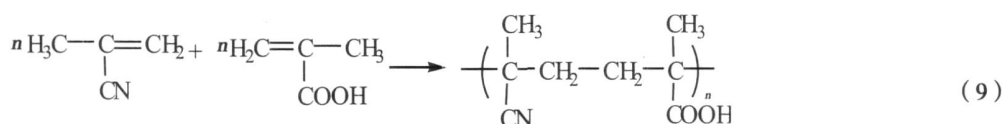
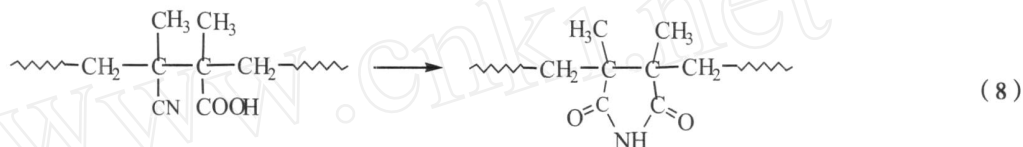
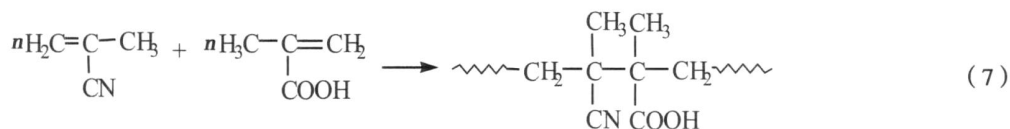
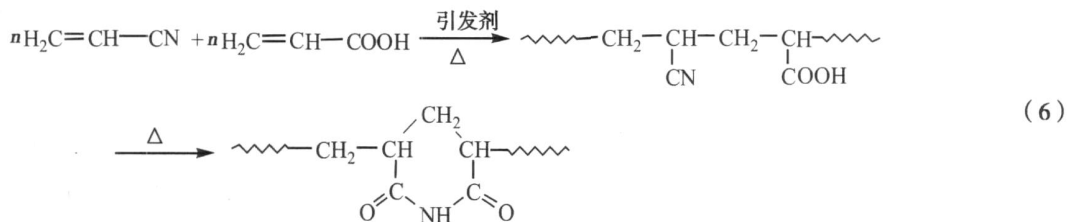
### 3.1 高温高压挤出法<sup>[9~10]</sup>

聚甲基丙烯酸甲酯与伯胺(酰亚胺试剂)在双螺杆挤出机中高温高压下反应生成 PM I泡沫,发泡温度 200~300,压力 2~50 MPa,反应方程见式(1)。

应最初是由 Gautier在 1868年发明的,后来由其他化学工作者做了详细的研究<sup>[21~23]</sup>。这类反应本身不产生小分子,发泡剂是外加的。本文所综述的 PM I泡沫材料都是用这种方法生产的。

爆聚,甚至爆炸。这 3类泡沫比甲基丙烯腈和甲基丙烯酸泡沫有更大的吸水性。一般 PM I泡沫都是由甲基丙烯腈和甲基丙烯酸制备的,这类泡沫综合性能更优异。制备 PM I泡沫的过程中,有可能生成五元和七元酰亚胺环结构,见式(7)~(10)。

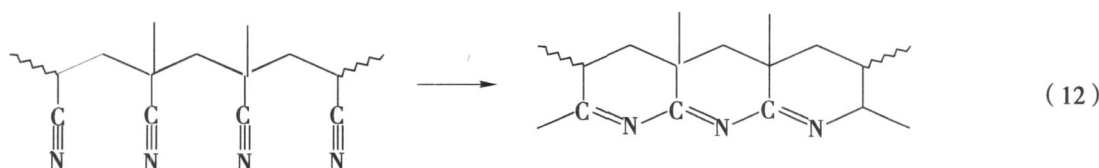
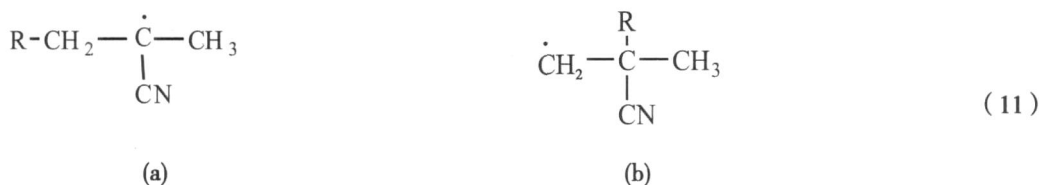




在自由基的基元反应中,甲基丙烯腈自由基有 2 种可能结构 (a)和 (b),见式 (11)。叔碳自由基的稳定性大于伯碳自由基,氰基的  $\pi$  键与相邻的自由基碳上的 p 电子形成的 p- $\pi$  共轭有利于自由基的稳定,所以式 (11) (a)的稳定性大于 (b),甲基丙烯腈自

由基以 (a)为主。同理,甲基丙烯酸的自由基也是叔碳自由基稳定。

当发泡温度或热处理温度达到 200 左右,并且氰基过量时,能够发生氰基环化反应,见式 (12)。



在 PM I 泡沫预聚体中含有氨基、酰胺基、羧基、酸酐基时,相互之间还可能发生多种反应。

#### 4 PM I 泡沫配方

制备 PM I 泡沫的主要原料为甲基丙烯腈和甲基丙烯酸,还包括聚合引发剂、发泡剂、交联剂、阻燃剂、

成核剂等,这些成分是相互影响的,需要研究其性能及配方。

##### 4.1 引发剂

聚合引发剂通常使用偶氮化合物或过氧化物。偶氮化合物如偶氮二异丁腈;过氧化物如过氧化二苯甲

酰、过氧化月桂酰、过氧化辛酸叔丁酯或过氧化二缩酮。还可包括氧化还原引发剂<sup>[24]</sup>,这类引发剂引发太快,很少使用。另外,可根据引发剂的不同分解温度,同时使用多种引发剂,使其在不同的时间和温度下分别发挥作用。如同时使用过新戊酸叔丁酯、过苯甲酸叔丁酯和过 2-乙基己酸叔丁酯,或同时使用过苯甲酸叔丁酯、2,2'-偶氮二异戊腈、2,2'-偶氮二异丁腈和过氧化二叔丁基作为引发体系。总之,引发剂可使用偶氮化合物或过氧化物,它们可单独使用,也可混合使用,用量不宜过多,以免反应太快或爆聚,用量也不宜太少,否则反应不能进行或泡沫性能不好。

#### 4.2 发泡剂

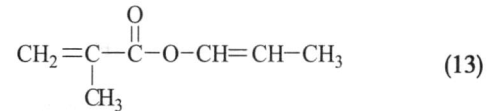
发泡剂要能在 150~250 °C 下通过分解或蒸发形成气相,使预聚体在转化成含酰亚胺基的泡沫期间发泡。发泡剂<sup>[25~26]</sup>有许多种,其中有包含酰胺结构的发泡剂,如脲、一甲基脲、N,N'-二甲基脲和甲酰胺等。此类发泡剂可释放出能与羧基形成酰亚胺基团的氨或胺,对人体有一定毒性。另一类为无氮发泡剂,如甲酸、水和含有 3~8 个碳原子的脂族醇,如 1-丙醇、2-丙醇、1-丁醇、异丁醇、叔丁醇、戊醇和己醇。发泡剂主要是这两大类。其他许多 200 °C 以下能分解或气化的小分子物质都可以作为发泡剂。

制备 PM I 泡沫要求发泡剂能溶于混合单体中,并在预聚合过程中保持均匀,不发生析出、分解。发

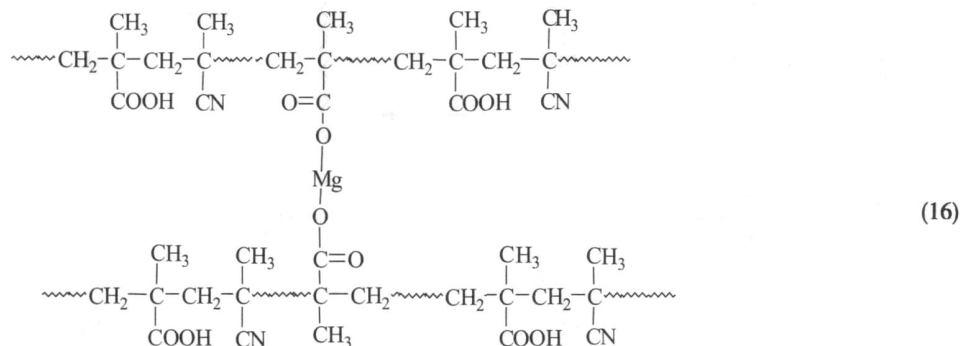
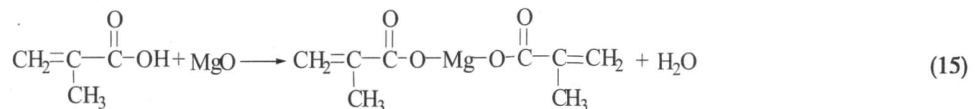
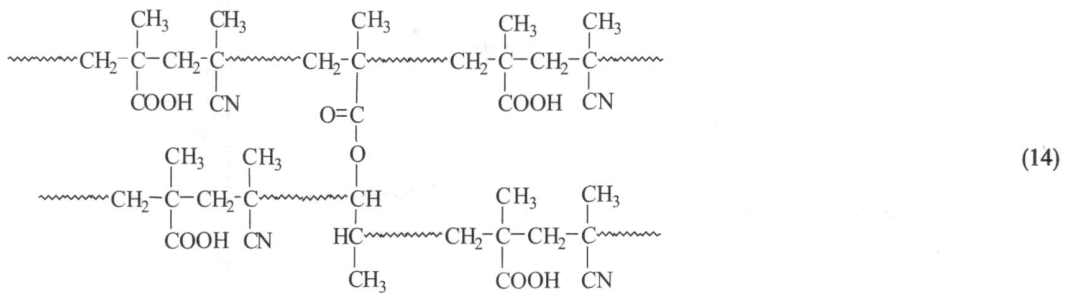
泡过程中成核阶段为均相成核,发泡剂的气化或分解温度要低于或等于预聚体的软化温度;发泡剂分子要足够小,能在发泡过程中良好的成核。偶氮二甲酰胺,即 AC 发泡剂;N,N'-二亚硝基五次甲基四胺,即 H 发泡剂;对-(对-磺酰肼)二苯醚,即 OBSH 发泡剂。AC 发泡剂、OBSH 发泡剂不溶于混合单体,泡发不起来。H 发泡剂虽然能部分溶于混合单体中,但是 H 发泡剂在酸性环境下分解放出气体,PM I 泡沫中夹杂大量气泡。AC 发泡剂、OBSH 发泡剂和 H 发泡剂不适合作为发泡剂。

#### 4.3 交联剂

交联剂一般是分子中含有多个双键的有机化合物。例如<sup>[27~28]</sup>丙烯酸烯丙酯,甲基丙烯酸烯丙酯,二丙烯酸或二甲基丙烯酸乙二醇酯;丙烯酸或甲基丙烯酸的多价金属盐,如甲基丙烯酸镁和甲基丙烯酸钙。加交联剂的目的是使 PM I 预聚体分子之间产生交联,使分子结构由线型转变成网型或体型,提高 PM I 泡沫的物理力学性能。甲基丙烯酸烯丙酯分子式见式(13),其交联反应见式(14)。



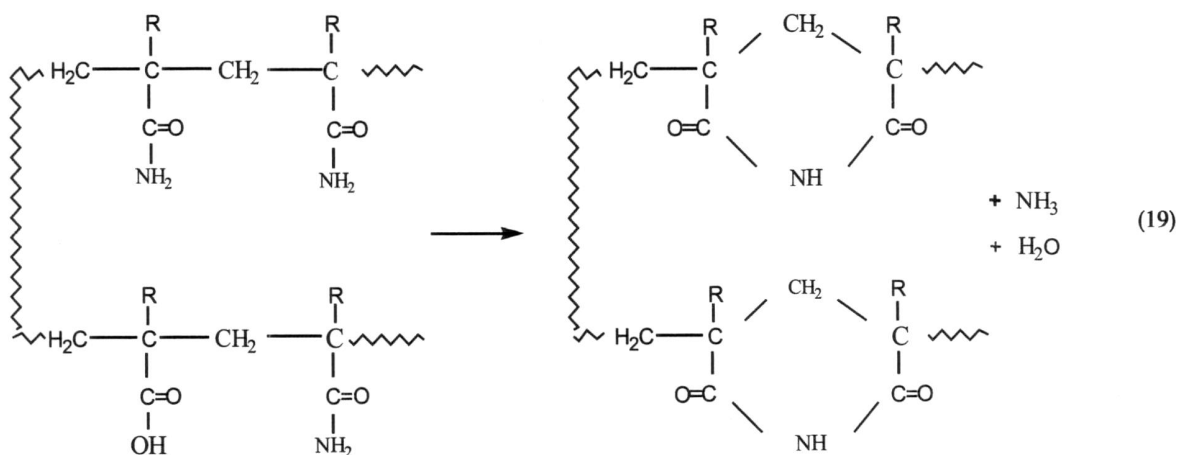
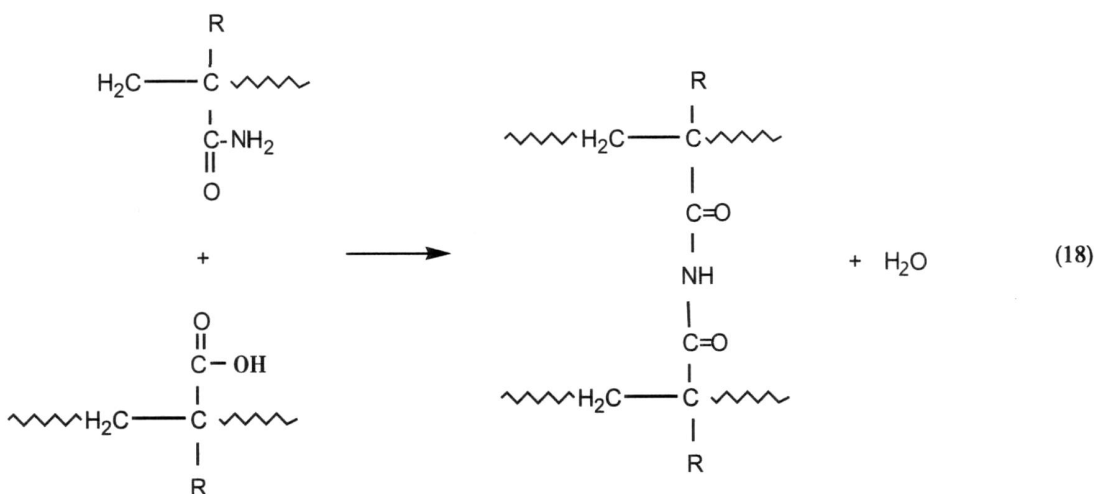
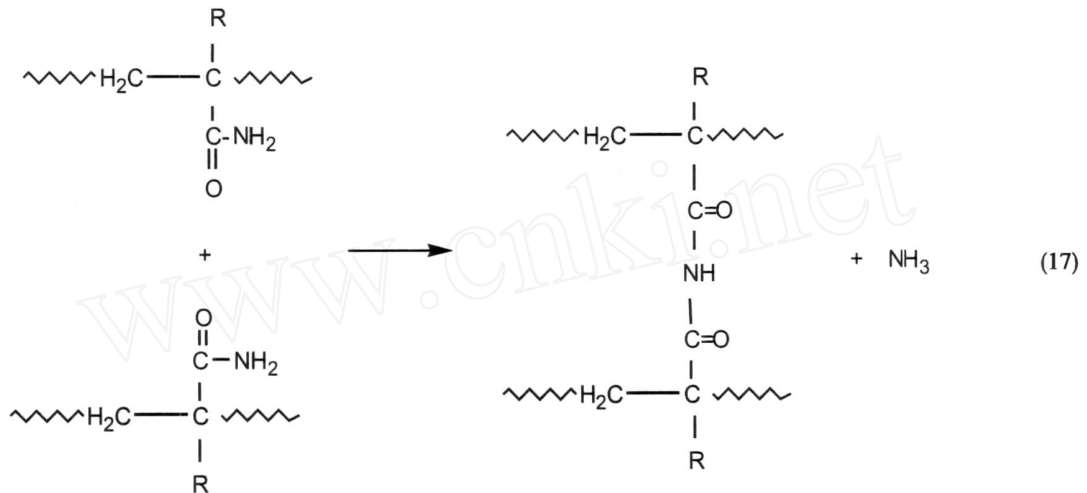
氧化镁作为交联剂,起到交联作用的实际是甲基丙烯酸镁,其作用机理见式(15)~(16)。

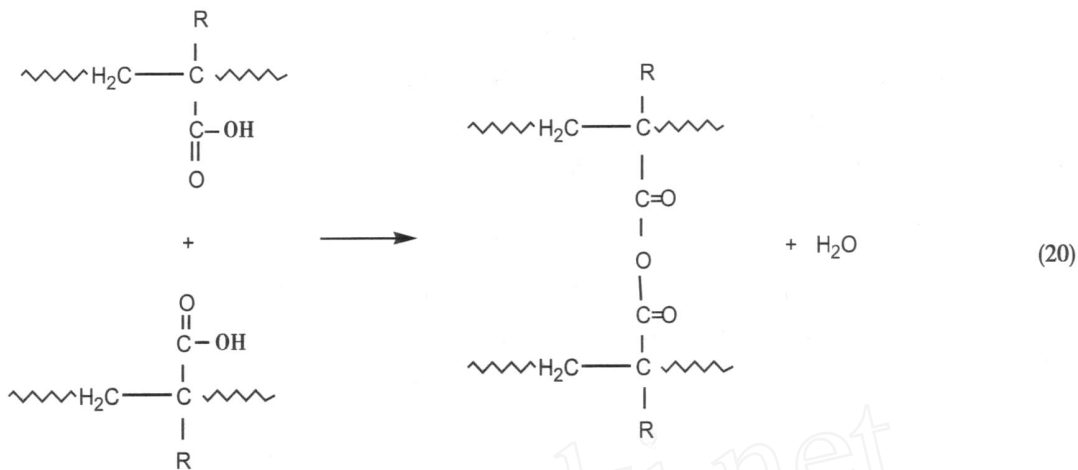


交联剂的加入量如果太多,交联网络太密,泡沫发得很小或发不起来,在有些配方体系中造成预聚体黏度太大,不易排泡;交联剂多,泡沫压缩、拉伸强度高,但也容易发脆。所以,合适的交联剂用量对泡沫的成型和提高泡沫的性能都很重要。

另一种交联方法是交联剂在预聚体制备过程中

不发生分子链交联,而在发泡和后处理过程使分子链交联。在 PM 预聚体中,甲基丙烯酸链节的—COOH 可以发生酯化和酰胺化反应。同时,甲基丙烯酰胺链节的—CONH<sub>2</sub> 还能与相邻链节的—CONH<sub>2</sub> 或—COOH 发生环化反应,提高分子链刚性。甲基丙烯酰胺交联反应见式(17)~(20)。





#### 4.4 阻燃剂

阻燃剂<sup>[29-30]</sup>一般为含有卤素或磷的物质,含卤素的阻燃剂,其阻燃效果很好,但因其对环境的危害,除专用配方外,不宜采用。含磷的阻燃剂有无机物和有机物。多磷酸铵 $(\text{NH}_4\text{PO}_3)_n$ 是无机磷系阻燃剂中重要品种之一<sup>[31]</sup>,当聚合度大于1000时,它的分解温度大于250,在PMI泡沫的制备中不宜采用,一般使用聚合度小于1000的多磷酸铵。有机磷系阻燃剂包括磷、氧化磷、磷酸一酯、磷酸二酯[甲磷酸二甲酯(DMMP)、甲磷酸二乙酯、氯甲磷酸二甲酯、氯甲磷酸二乙酯、羟甲磷酸二甲酯、羟甲磷酸二乙酯、甲氧基羰基甲磷酸二甲酯和乙氧基羰基甲磷酸二乙酯]等。有机磷系阻燃剂因其溶解性好,在制备PMI泡沫中较多采用。磷系阻燃剂用量占反应物总质量的1%~15%。当阻燃剂的用量增加时,阻燃性能提高,但泡沫的其他热和力学性能,例如压缩强度、弯曲强度和热变形温度等会降低。

#### 4.5 成核剂

成核剂也叫抗沉降剂,能使反应体系处于均相,同时起到气化中心的作用,它包括Aerosil(高分散硅胶)、炭黑和高分子量聚甲基丙烯酸甲酯等。

#### 4.6 其他常规添加剂

其他常规添加剂包括抗氧化剂、脱模剂、润滑剂、流动改进剂、光稳定剂、颜料、防老化剂和增塑剂。防静电剂可根据需要添加,如金属粉和炭黑粒子,也可以是10nm~10mm的纤维<sup>[32]</sup>。

以上每类材料都有很多种,排列组合工作量很大,工作很复杂,需要认真研究。

### 5 PMI泡沫制备工艺

自由基预聚体法工艺分为一步法和两步法,在一步法中,单体聚合反应和发泡一步完成,操作简便,但是一步法一旦引发,瞬间聚合,放热太快,难以控制,发泡效果不理想,泡沫容易产生裂纹和缺陷,无法制备较厚的泡沫,这种方法一般不使用。两步法<sup>[33-35]</sup>的第一步是预聚合,第二步是发泡。两步法简单易

行,适合于批量生产。两步法的工艺流程见图1。

第一步:预聚。将两主要单体甲基丙烯酸、甲基丙烯腈与聚合引发剂、发泡剂和其他添加剂充分混合搅拌均匀,倒入密封的模具中,放在水浴箱中进行聚合反应,形成均匀的共聚物基体树脂。聚合温度为30~60,聚合时间为48~96h。

第二步:发泡。将共聚物基体树脂板脱模,放入烘箱中预热,然后进行自由发泡,形成泡沫。然后可根据需求对泡沫进行后热处理和干燥处理,用以提高泡沫的交联程度,提高泡沫的性能。预热温度为90~110,时间为1~3h,发泡温度为180~230,发泡时间为15min~2h。

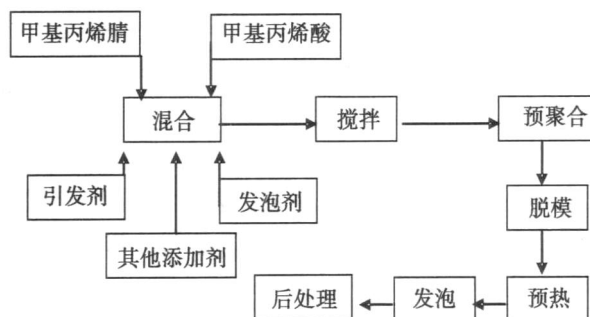


图1 制备PMI泡沫的工艺流程图

Fig 1 Flow chart of PMI foam technology

发泡工艺举例。美国专利4187353<sup>[36]</sup>使用两步法制备PMI泡沫,使用甲基丙烯酸的金属盐来改善泡沫的性能,甲基丙烯酸的金属盐<sup>[31]</sup>可以是镁盐、铬盐、钴盐、锌盐、铋盐、钛盐、铅盐等。配方为86质量份的甲基丙烯酸,53质量份的甲基丙烯腈,3.6质量份的甲基丙烯酸的金属盐,9.5质量份的异丙醇,3质量份的水,0.12质量份的过新戊酸叔丁酯,0.06质量份的过氧化苯甲酰。金属盐的作用原理是金属离子在甲基丙烯酸单元之间形成可逆的离子键,产生交联结构;同时起成核剂和均相剂的作用。美国专利USP4665104<sup>[37]</sup>利用两步法制备PMI泡沫,使用甲酰胺和脂肪醇混合发泡剂,可提高泡沫的抗蠕变能力,提高

泡沫性能。单独使用甲酰胺为发泡剂时,泡沫的耐水性不好,而单独使用脂肪醇会导致泡沫结构粗糙,而采用混合发泡剂泡沫综合性能提高。泡沫配方为:50质量份的甲基丙烯酸,50质量份的甲基丙烯腈,1质量份甲酰胺,1质量份异丙醇,1质量份甲基丙烯酸镁,0.2质量份过氧化特戊酸叔丁酯。

## 6 PM I泡沫材料的应用

PM I泡沫主要用作复合夹层结构的芯材。按其用途不同,现已开发了12个型号。PM I泡沫的各种型号与用途见表5。

表5 PM I泡沫的各种型号与用途  
Tab 5 Types and uses of PM I foams

型号	用途
Röhacell IG	工业用
Röhacell P	压制成型,非均质
Röhacell A	航空用
Röhacell WF	要求较高热变形温度的航空用制品
Röhacell XT	弹道导弹截击机(BMT)应用的航空制品
Röhacell HF	高频应用
Röhacell FX	要求高断裂伸长率的制品
Röhacell S	自熄性品种
Röhacell LS	扬声器应用
Röhacell EC	导电型
Röhacell R IST	熔融注射(传递模塑),表皮薄
Röhacell R	熔融注射(传递模塑),表皮更薄

PM I夹层芯材能保证夹层和面层牢固的结合,以及有均匀、光滑的表面。这对于航空和宇航飞行是非常重要的。各种型号的泡沫密度在 $30 \sim 300 \text{ kg/m}^3$ 之间。

### 6.1 运载火箭

Delta II有效载荷整流罩由2个半圆组成,长9 m,与碳/环氧外皮共固化成型。使用2种泡沫,Röhacell 110 WF和200 WF。Delta IV大载荷运载火箭的整流罩长25 m,直径5.5 m,是目前使用共固化工艺制作的最大尺寸的复合材料PM I泡沫夹层结构件。

日本H-1A级间段长7 m,直径4 m,在一个圆筒上先铺层碳环氧预浸料,其上放置精确成型的WF型PM I泡沫,利用预浸料的黏性使用弹性带原位固定,外面再铺层碳环氧预浸料,真空包180 共固化。级间段以前由铝合金制造,采用PM I泡沫后质量大大减轻,降低成本30%,节省了制造时间。

### 6.2 车辆

交通运输上,PM I泡沫塑料已经用于日本新干线E4列车车头、欧洲快速列车车头、瑞士Schindler

Techni公司自承载式货车车体、德国Duewag公司的有轨电车车体中段、意大利法拉利跑车、F1赛车的车体等。

日本新干线E4型高速列车车头长5 m,采用碳/环氧复合材料PM I泡沫夹层结构,一步共固化工艺制造。除了PM I泡沫,没有其他的泡沫材料能在 $50 \text{ kg/m}^3$ 的低密度条件下,承受热压罐成型工艺所施加的压力,并且在该压力下蠕变最小。碳/环氧复合材料PM I泡沫夹层结构在日本标志着一个新的机车制造理念的产生。在加压釜中185、3 kPa压力下一次成形部件,是日本铁路车辆制造业取得的一次重大技术进展。用来制造铁路车辆的PM I材质是自熄型的。

PM I泡沫质量很轻,能使车辆构架及其部件的质量达到理想的最佳状态。PM I泡沫复合材料技术还能使车辆达到很高的整体性。PM I泡沫复合材料中可以配备电缆、加热套及其他功能器件。PM I泡沫复合材料具有隔热、隔音等性能,有优良的吸能作用,防腐蚀,有破损也容易修复。

### 6.3 民用客机

空客A340-500和A340-600:一级结构,起落架舱,客舱气密隔板、内外副翼等。

空客A380:尺寸更大、扭曲形状更复杂的隔框结构;内外副翼。这是PM I泡沫材料首次用于I类结构件,也是PM I泡沫在飞机应用上的重要进展。

FD728:雷达罩,机腹整流罩,小翼,冲压涡轮发动机舱门,前起落架舱门等。

### 6.4 军用飞机

军用飞机:旋翼,机身,尾端芯子,发动机罩帽,型梁,翼面,壁板,舱门,整流罩,地板。

欧洲直升机工业公司的EH101直升飞机、欧洲“虎式”武装直升机螺旋桨旋翼等。法国“海豚”直升机的尾翼。无人侦察机悬翼和垂直尾翼。

PM I泡沫的介电性能好,可制造天线和雷达整流罩。无人机天线罩是由PM I泡沫和玻璃纤环氧面板制备的。

军用直升机旋翼采用X-COR夹层结构,这种结构是用碳纤维针按一定角度、一定密度穿过PM I泡沫夹层连接在上下面板间形成的加强结构,这种结构是增强泡沫材料,提高了力学性能。用Röhacell XT制造高性能夹层结构件,190、7 Pa真空包共固化4 h,结构件蠕变收缩率仅为2%,为了达到弹道导弹截击机材料的使用要求,还要进行240、6~8 h的后处理。

其他应用。PM I泡沫吸收伦琴射线量很少,在医用技术上可用它来制造伦琴射线检查的卧板;Vestas公司的风力发电机叶片;挪威高速巡逻艇的艇体;7 m × 2 m的大型天线;2006年冬季奥运会冠军使用的雪



撬等。

## 7 展望

PM 泡沫制备影响因素多,这些因素且是相互影响,有时条件变一点,泡沫就制不出来。对 PM 泡沫的研制,今后要集中在下面四项技术上。

(1)配方技术。原材料种类多,有主原料(甲基丙烯腈,甲基丙烯酸,丙烯腈,丙烯酸)、发泡剂、引发剂、阻火剂、成核剂、交联剂、填料、共聚单体等,确定原材料的种类、用量和作用。原材料种类和工艺方法很多,它们组合起来一一进行试验,工作量非常大。

(2)分子结构调控技术。通过配方技术和预聚工艺等,调控分子结构,得到需要的酰亚胺泡沫。

(3)甲基丙烯腈的批量化制备技术。国内甲基丙烯腈只能在实验室内小批量生产,成本高,应大力开发氨氧化法制备甲基丙烯腈技术,降低这种主要原材料的成本,使其低于 100 元/kg。

(4)PM 泡沫系列化、批量生产技术。航天材料及工艺研究所等几家科研单位正在进行 PM 泡沫研制,有的产品已接近 Röhm 公司水平,各科研单位都是在独立进行开发,有必要联合起来,发挥各自优势,快速提高我国 PM 泡沫研制和生产水平。

## 参考文献

- 1 Schröder G Verfahren zur herstellung von polymethacrylimid DE1494308, 1961
- 2 ROEHM & HAAS GMBH. Foamable thermoplastic synthetic resins GB1045229. 1966
- 3 Huch P, Schröder G Verfahren zur Herstellung von durch Erhitzen schäumbaren Kunststoffen DE1595214, 1970
- 4 Ganzler W, Schroeder G, Huch P. Verfahren zur Herstellung von Schäumbarer Kunststoffen DE1595250, 1970
- 5 斯特恩 P,瑟比特 H,麦尔 L 等. 聚甲基丙烯酸酰亚胺泡沫材料的制备方法. CN1561361, 2005
- 6 施泰因 P,盖尔 W,巴特尔 T 具有降低可燃性的聚甲基丙烯酸酰亚胺泡沫塑料及其生产方法. CN1610719, 2005
- 7 舍布勒 J,盖尔 W,塞贝特 H 等. 耐热变形性的具有微细孔的聚甲基丙烯酸酰亚胺泡沫. CN1855531, 2006
- 8 M L - PRF - 46197A, Performance specification-foam, Rigid, Structural, Closed Cell 1999
- 9 Kopchik R M. Imidized acrylic polymers USP4246374, 1981
- 10 Schroeder G, Tessmar K Verfahren zur herstellung von N - alkylierten polymethacrylsaeureimiden DE1242369, 1967
- 11 Roehm GMBH. Foamable synthetic resins GB 1346676, 1974
- 12 Masanori K Process for producing a multicellular synthetic resin structure USP3489700, 1970
- 13 Masanori K, Norio S Process for producing multicellular synthetic resin structures USP3513112, 1970
- 14 Norio S, Issei K Synthetic resin multicellular product whose main component is acrylonitrile and process for process for

preparation thereof USP3673129, 1972

- 15 Ganzler W, Schroder G Foamed and foamable copolymers USP3708444, 1973
- 16 Schroder G Preparation of foamed bodies using a urea blowing agent USP3734870, 1973
- 17 Gaeth R, Schmitt B, Blum D. Process for the manufacture of polymer foams containing esters of tertiary alcohols as side groups USP3760047, 1973
- 18 Ehrenfried B, Siegnund B, Wolfgang G Flame-retarded polyacrylamide or polymethacrylimide synthetic resin foam. USP4576971, 1984
- 19 Kopchik R M. Imidized acrylic polymers USP4246374, 1979
- 20 Schroeder G, Gaenzler W, Willy B. Foamable synthetic resin compositions DE 1817156, 1970
- 21 Gautier M A, Hebd C R. S *ances Acad Sci (法国科学院会议周报)*, 1868; 67: 1 255,
- 22 Colby C E, Dodge F D. *Amer Chem. J.*, 1891; 13: 1
- 23 Wiley R H, Guerrant W B. *J. Amer Chem. Soc.*, 1949; 71: 981
- 24 Manfred K, Hans-Juergen G, Wolfgang P. Flame-resistant polymethacrylimide foams DE 19606530, 1997
- 25 Servaty S, Wemer G, Norbertr et al Method for producing block-shaped polymethacrylimide foamed materials USP6670405, 2003
- 26 Krieg K, Norbertr R, Wemerr U. Hard foam cores for laminates USP4996109, 1991
- 27 Schroeder G, Gaenzler W, Bitsch W. Foamable synthetic resin compositions GB1262209, 1972
- 28 Masanori K Process for producing a multicellular synthetic resin structure GB1078425, 1967
- 29 MBH R G Method for the preparation of polyacrylimide and polymethacrylimide foams USP4139685, 1979
- 30 Manfred K, Wemer G, Wolfgang P. Flame-resistant polymethacrylimide foams USP 5698605, 1997
- 31 骆介禹, 骆希明, 孙才英等. 聚磷酸铵及应用. 北京: 化学工业出版社, 2006: 1 ~ 39
- 32 Manfred K, Herbert R. Rigid foam as core material for laminates EP0356714, 1990
- 33 Wolfgang P. Process for producing composite form body GB2134845, 1984
- 34 Wolfgang P. Method for foaming synthetic resin bodies with microwave or high frequency energy USP 4740530, 1987
- 35 Lonza A G Processes for the production of polymers containing n-substituted acrylic acid amides and of methacrylic acid amides GB1308099, 1973
- 36 Schroeder G Foamable polymer material USP 4187353, 1980
- 37 Wemer G, Hemann S, Sabine S Process for the production of polymethacrylimide foam materials USP 5928459, 1998

(编辑 任涛)