

吸波结构聚氨酯泡沫基体材料耐老化性能评估试验设计

张先勇^{1,2,3}, 杨万均^{1,2,4}, 张艳霞¹, 罗勇^{1,2,4}, 肖敏^{1,2,4}, 罗丹^{1,2,3}

(1.西南技术工程研究所, 重庆 400039; 2.国防科技工业自然环境试验研究中心, 重庆 400039, 3.黑龙江漠河大气环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站, 黑龙江 漠河 165399, 4.海南万宁大气环境材料腐蚀国家野外科学观测研究站, 海南 万宁 571500)

摘要: **目的** 针对吸波结构的基体材料——一种软质聚氨酯泡沫耐老化性能的考核, 设计一种环境适应性试验, 确定施加的环境应力和产品老化性能的特征参数。**方法** 通过吸波结构的聚氨酯泡沫材料的特征性能参数分析, 根据产品应用要求和预试验结果, 确定合适的老化性能的主要表征指标, 通过多应力水平试验和方差分析, 确定采用的主要加速老化环境应力。**结果** 通过预试验与分析认为, 吸波结构用聚氨酯泡沫材料耐老化性能可采用断裂伸长率来作表征, 由于防水覆膜能很好地阻隔水汽对聚氨酯材料的影响, 采用单温度应力便可以考核其老化性能。**结论** 针对具有防水覆膜的吸波结构用聚氨酯泡沫材料, 采用单温度应力作用下的断裂伸长率变化可以对其耐老化性能进行有效评估。

关键词: 波吸波结构基体; 聚氨酯泡沫; 老化; 断裂伸长率; 试验设计

DOI: 10.7643/issn.1672-9242.2020.06.006

中图分类号: TJ04 **文献标识码:** A

文章编号: 1672-9242(2020)06-0034-05

Experimental Design for Evaluating the Aging Resistance of Polyurethane Foam Matrix Used to Absorb Electromagnetic Wave Structure

ZHANG Xian-yong^{1,2,3}, YANG Wan-jun^{1,2,4}, ZHANG Yan-xia¹, LUO Yong^{1,2,4}, XIAO Min^{1,2,4}, LUO Dan^{1,2,3}

(1. Southwest Technology and Engineering Research Institute, Chongqing 400039, China; 2. Natural Environmental Test and Research Center of Science, Chongqing 400039, China; 3. Mohe Heilongjiang, Materials Corrosion in Atmospheric Environment, National Observation & Research Station, Mohe 165399, China; 4. Wanning Hainan, Materials Corrosion in Atmospheric Environment, National Observation & Research Station, Wanning 571500, China)

ABSTRACT: The paper aims to design an environmental worthiness test to determine the applied environmental stress and characterization parameters of aging properties of the polyurethane foam matrix to evaluate the aging resistance of polyurethane foam matrix used to absorb electromagnetic wave structure. Through the analysis on property parameters of the polyurethane foam matrix, combined with application requirements and pre-test results of product, the appropriate aging performance characterization index was determined. Through variance analysis of aging test results under various environmental stress conditions, the main accelerated aging environmental stress was determined. According to the pre-test and analysis, the aging resistance of polyurethane foam matrix can be characterized by elongation at break. Because waterproof film can well block the influence of

收稿日期: 2019-11-02; 修订日期: 2019-12-26

Received: 2019-11-02; Revised: 2019-12-26

作者简介: 张先勇(1970—), 男, 高级工程师, 主要研究方向为环境试验研究与评价。

Biography: ZHANG Xian-yong(1970—), Male, Senior engineer, Research focus: environmental test and evaluation.

water vapor on polyurethane foam matrix, the aging performance can be assessed by applying single temperature stress. For polyurethane foam matrix used for absorbing structure with waterproof coating, the change of elongation at break under single temperature stress can effectively evaluate its aging resistance.

KEY WORDS: absorbing structure matrix; polyurethane foam; aging resistance; elongation at break; experiment design

吸波结构的主要功能是改变雷达波或其他电磁波的辐射分布, 其应用不仅是军事上隐身与反隐身、对抗与反对抗的范围, 还大量地应用于人体安全防护、微波暗室、通讯及导航系统的电磁干扰和电磁兼容, 提升安全信息保密, 改善整机性能等许多方面。同时, 由于聚氨酯泡沫材料具有的优良物理性能、力学性能、声学性能、电学性能及耐化学性能, 成为吸波结构广泛采用的基体材料。聚氨酯泡沫吸波结构分为软质泡沫和硬质泡沫两种。硬质聚氨酯泡沫吸波结构是将吸波剂加入硬质聚氨酯泡沫体系中, 再注入特定形状的模具中, 通过反应发泡制成的。主要用于需要一定强度的吸波结构, 如一些暗室角锥和电子装备的隐身防护部件等。软质聚氨酯泡沫吸波结构是先将原料经过反应发泡, 切割成预定的形状, 然后再浸渍吸波剂, 最后烘干成产品^[1-5]。主要用于电子装备/设备内部, 既可以填充空隙, 又具有很好的吸波作用。虽然软质聚氨酯泡沫吸波结构生产工艺相对简单, 可以根据需要任意切割, 使用灵活方便, 但是作为一种多孔性软质高分子材料, 如果防护措施不到位, 很容易受到环境应力的影响, 与空气中的水分、氧气产生反应, 大大降低其耐环境老化能力, 从而造成实际使用和贮存过程中过早失效。为了考核其耐老化性能, 有效地指导实际使用和贮存, 开展耐老化性能评估试验设计, 选择主要环境应力, 确定老化考核试验条件显得尤为重要^[6-8]。要针对某一种材料开展耐老化性能评估试验, 有三个主要的方面是必须考虑的: 表征该类材料耐老化性能的特征参数必须选择合理; 设计的试验样品必须能有效便捷地获得该项耐老化表征参数; 必须结合产品服役条件、材料自身特性以及试验经济性等因素施加的环境应力条件。因此, 文中主要针对软质聚氨酯泡沫材料的耐老化性能考核需求, 开展试验设计, 确定其耐老化性能表征参数、试验的样品以及老化试验中施加的环境应力条件。

1 表征参数的确定

软质聚氨酯泡沫作为吸波结构基体, 其核心作用是作为雷达波吸收剂的载体, 需要具有一定的结构完整性。研究表明^[9-10], 这类材料一旦发生老化, 其外观会出现严重粉化, 力学性能迅速下降, 材料变脆。另外, 老化后一旦受到大的外力(如振动、冲击), 吸波结构很容易出现坍塌, 继而失去功能。

泡沫型吸波结构以软质聚氨酯泡沫为基体, 采用

浸渍工艺, 使吸波剂粉末均匀分布于泡沫基体的孔隙之中。该结构的性能包括基体材料自身的物理性能和吸波性能两个方面, 文中主要研究基体材料的老化试验设计, 因此主要针对软质聚氨酯泡沫基体的性能进行分析, 暂未考虑吸波剂老化对吸波性能的影响。

软质聚氨酯泡沫材料的物理性能参数很多, 常用的测试参数主要有密度、拉伸强度、断裂伸长率、压缩变形量等。由于这些物理性能之间互相关联, 因此可在以上性能中选择主要的指标来表征。为了便于规律分析和寿命预估, 选取的指标需要测试数据的分散性、波动度小, 且要求具有较明显的单调性。

由于聚氨酯泡沫基体材料在浸渍吸波剂后, 密度参数指标已不能反映基体材料本身性能。老化过程前后吸波结构的变化较大, 粉化、脱落现象十分明显, 密度变化量的准确测量也会显得更加困难, 因此, 密度不宜作为老化表征指标。

对于压缩变形量参数, 虽然这是一项较为贴合泡沫型吸波结构使用特征的物理参数, 但由于聚氨酯泡沫在老化后会出现明显的脆化和粉化现象。在老化稍微严重时, 压缩变形量的测试往往会造成样品结构的坍塌, 给测试数据带来较大的分散性和误差。因此, 压缩变形量也不宜作为测试的老化表征指标。

对于拉伸强度和断裂伸长率参数, 这是高分子材料常用的物理性能表征参数之一, 可以通过同一个样品用材料试验机同时测出, 而且对于聚氨酯微孔弹性体这类高分子材料制品来说, 这两个参数会随着材料的老化出现规律性变化。拉伸强度和断裂伸长率通常会随着材料老化进程的发展而逐渐降低, 并且随着老化温度的高低不同, 呈现明显的关联性, 温度越高, 下降速率越快^[11]。可见, 拉伸强度和断裂伸长率参数均能反应出吸波结构软质聚氨酯泡沫基体的耐老化性能变化情况。为了便于预估和分析, 同时还要考虑老化后该项性能测试数据的分散性和波动度。因此文中通过对该基体材料进行预试验的方式来确定, 试验条件选择 70 °C 的高温试验, 试验周期选择 20 d, 平行样为 5 件。试验结束后, 对吸波结构的泡沫基体材料 5 个平行样的拉伸强度和断裂伸长率参数进行了测试, 结果见表 1。

从表 1 的数据可以看出, 在 70 °C 下经过 20 d 的老化试验, 吸波结构样品的拉伸强度和断裂伸长率均具有较为明显的单调性。拉伸强度极差为 32 kPa, 与均值 140 kPa 相比, 数据波动度达到 22%, 标准差为 12.6 kPa, 数据分散性达到 9%。断裂伸长率极差为

12%，与均值 67%相比，数据波动度为 18%，标准差为 5.2%，数据分散性为 8%。从拉伸强度和断裂伸长率数据的分散性和波动度来看，断裂伸长率的分散性和波动度均优于拉伸强度数据，可见，断裂伸长率参数更适宜用来表征吸波结构的耐老化性能。

表 1 吸波结构的泡沫基体材料预试验结果
Tab.1 Pre-test results of foam matrix materials with absorbing structure

性能参数	样品 1	样品 2	样品 3	样品 4	样品 5	极差	标准差
拉伸强度/kPa	148	152	120	144	137	32	12.6
断裂伸长率/%	74	62	64	72	66	12	5.2

2 试验样品设计

试验样品的代表性、有效性、完整性、规范性等直接影响试验结果的准确性和合理性。合适的样品设计是保障试验结果和测试数据的关键环节之一。对于泡沫型吸波结构材料，由于要考核其基体材料的耐老化性能，测试其断裂伸长率这一老化表征参数，要求试验样品必须尽量与实际服役状态一致。泡沫型吸波结构在实际使用过程中，成型产品通常采用防水覆膜防护工艺，用以阻断或减轻水汽和其他环境介质对其影响。在进行样品设计时，应尽量采用与实际产品一致的防护工艺来处理样品，以提升试验样品代表性、有效性和试验结果的准确性。

同时，由于泡沫型吸波结构的基体为软质聚氨酯泡沫材料，为了保证样品的规范性、完整性以及耐老化性能评估试验结果的合理性与可比性，选择厚度为 15 mm 的软质聚氨酯泡沫吸波结构平板试样，按 GB/T 6344—2008《软质泡沫材料拉伸强度和断裂伸长率的测定》规定的试样参数和试样数量进行试样制备。试样的横截面为矩形，利用刀模冲切而成，试样的纵轴垂直于泡孔的长轴方向，样品尺寸如图 1 所示。然后对试样采用与实际产品相同的防护工艺进行覆防水膜防护，完成试样制备。由于试验测试要求至少要有 5 个试样在标距内断裂，数据方有效，因此每组样品制备应不少于 10 个，每次拉伸测试后选择断裂位置最接近标距中心的 5 个试样记录其断裂伸长率。

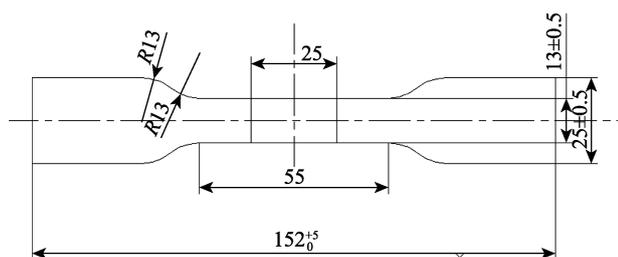


图 1 泡沫型吸波结构的基体材料样品尺寸 (单位: mm)
Fig.1 Sample size of foam material for microwave absorbing structure(unit: mm)

3 试验环境应力选择

耐老化性能评估试验其实也是一种产品环境适应性试验，在环境适应性试验设计方面，首先需要满足产品实际使用状态的符合性原则^[12]。

研究表明^[13]，软质聚氨酯泡沫材料的老化主要有三种类型，分别是光老化降解、水解和热氧老化降解。在光照射情况下，聚氨酯材料会吸收 290~400 nm 波段的紫外光。在这些能量较高的紫外光作用下，聚氨酯中的分子键出现断裂或交联，放出 CO₂，造成产品物理性能的下降。同时会生成有色基团，颜色变深，从外观上可以明显地显示出来。当聚氨酯产品服役于水汽含量较高的环境下时，由于材料内存在着大量的酯基、氨基甲酸酯基和脲基等基团，而这些基团具有一定的亲水性，水分子会与聚氨酯大分子中的亲水基团发生化学反应，使分子键断裂而降解，进而造成产品物理性能下降。另外，使用过程中，聚氨酯材料制品不可避免地会承受一定的环境温度，并接触氧气。在此条件下，聚氨酯分子链中的醚键很容易产生氧化，引发自由基链式反应，并且随着温度的升高而加速，最终导致产品物理性能下降。可见，对聚氨酯材料的老化，光、温度、湿度、氧气等环境应力和介质是主要考虑的因素。由于泡沫型吸波结构主要用于装备内部以及室内的环境条件下，一般不会受到光辐射的影响，因此在考核其聚氨酯基体耐老化性能时，可以排除光这一环境应力。氧气在大气环境下是不可避免的，其含量相对稳定，老化试验只要不在真空环境下进行，其影响也可以认为是恒定的。因此试验环境应力的选择要分析温度和湿度（水汽）这两种应力对泡沫型吸波结构聚氨酯材料的影响情况。

为了分析温度和湿度对泡沫型吸波结构基体材料耐老化性能（断裂伸长率）影响的显著性，设计了两组试验，分别为 80、90、110 °C 的高温老化试验，和 70 °C 下 RH 分别为 50%、70%、90% 三种条件的湿热试验，试验结果将表 2 和表 3。

对表 2 的数据进行直观分析可以看出，温度越高，吸波结构基体材料断裂伸长率下降越快，有着明显的正相关关系。相同温度不同湿度水平下，试验数据的直观规律并不明显。为了定量分析温湿度应力对试验结果的影响大小，对表 2 和表 3 的数据进行方差分析，按照表 4 给出的公式计算相关参数^[14]。

表 2 高温老化试验后吸波结构基体断裂伸长率测试结果
Tab.2 Results of elongation at break of absorbing structure matrix after high temperature aging test %

试验条件	平行样 1	平行样 2	平行样 3	平行样 4	平行样 5
80 °C, 72 h	68	54	52	52	58
90 °C, 72 h	52	62	49	58	46
110 °C, 72 h	34	30	34	30	24

表 3 湿热老化试验后吸波基体断裂伸长率测试结果
Tab.3 Results of elongation at break of absorbing matrix
after wet heat aging test %

试验条件	平行样 1	平行样 2	平行样 3	平行样 4	平行样 5
70 °C, RH 50%, 20 d	62	55	64	53	56
70 °C, RH 70%, 20 d	74	60	62	59	66
70 °C, RH 90%, 20 d	70	50	60	67	63

表 4 方差分析
Tab.4 Analysis of variance

方差来源	平方和	自由度	样本方差	F 值
因素	Q_A	$r-1$	$Q_A/(r-1)$	
误差	Q_e	$n-r$	$Q_e/(n-r)$	$\frac{Q_A/(r-1)}{Q_e/(n-r)}$
总和	Q	$n-1$	—	

表 4 中, 总体偏差平方和 Q 为反映全部数据离散程度的指标:

$$Q = R - \frac{G^2}{n}, n = \sum_{i=1}^r n_i$$

式中: $R = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}^2$; $G = \sum_{i=1}^r \sum_{j=1}^{n_i} x_{ij}$; r 为环境应力水平数; n 为样本量。

组间偏差平方和 Q_A 为反映各总体均值差异程度的指标:

$$Q_A = \sum_{i=1}^r n_i \bar{x}_i^2 - \frac{G^2}{n}$$

组内偏差平方和 Q_e 为反映组内数据误差程度的指标:

$$Q_e = Q - Q_A$$

获得计算结果后, 检验统计量 $F = \frac{Q_A/(r-1)}{Q_e/(n-r)} >$

$F_{\alpha}(r-1, n-r)$ 是否成立。若成立, 则认为该环境应力影响效果显著, 否则认为该环境应力对其性能的影响不明显。

采用以上方差分析方法对表 2 中的数据进行处理, 计算得到的结果见表 5。

表 5 温度水平对吸波结构基体断裂伸长率的方差分析
Tab.5 Analysis of variance of temperature level on the
elongation at break of absorbing structure matrix

方差来源	平方和	自由度	样本方差	F 值
因素	2062.53	2	1031.27	
误差	419.20	12	34.93	29.52
总和	2481.73	14	—	

取显著水平 $\alpha=0.05$ 时, 查 F 分布分位数表得, $F_{0.05}(r, n-r-1)=F_{0.05}(3, 11)=3.59 < 29.52$ 。因此可认为, 在 95% 的置信度下, 不同温度应力水平在 72 h 试验

时间内, 对泡沫型吸波结构的断裂伸长率产生了显著影响。

同理对表 3 的数据进行方差分析, 计算获得 F 值为 1.24, 小于查表获得的 F 检验值 3.59。因此可认为, 在 95% 的置信度下, 不同湿度应力水平在 20 d 试验时间内, 对泡沫型吸波材料的断裂伸长率不会产生显著影响。

对以上的方差分析结果, 究其原因认为, 由于泡沫型吸波结构基体材料样品按照在实际使用的环境防护工艺进了覆膜防护, 该覆膜结构能够有效地隔绝水气的进入, 而且常温封装是在干燥环境下进行, 自身带入的水汽也很少, 从而大大降低了聚氨酯泡沫基体产生水解老化反应。该覆膜无法隔绝温度的传递, 而且泡沫基体的多孔结构中空气含氧量充足, 在温度作用下, 不可避免的会造成聚氨酯材料的热氧老化。基于以上分析可见, 选择温度环境应力便可对泡沫型吸波结构软质聚氨酯基体材料老化性能进行有效考核。

4 结语

考核吸波结构聚氨酯泡沫材料老化性能, 一个合理的试验方案选择尤为重要。试验设计中既要考虑其产品实际使用环境下所承受的环境应力, 又必须确定合适的性能表征参数。这样才能保证试验结果的可信度, 同时不会出现过试验或欠试验, 提高试验经济性和缩短试验时间。针对文中所述吸波结构用软质聚氨酯泡沫材料, 其老化性能可以采用其断裂伸长率参数加以表征, 试验样品应符合 GB/T 6344—2008 的要求, 可以采用高温老化试验进行考核。温度应力的量值在不造成老化机理改变的情况下, 适当提高, 可以大大缩短试验时间。

参考文献:

- [1] 崔艳红, 潘士兵, 于民讯, 等. 结构型雷达吸波材料的性能特点及其应用进展[J]. 新材料产业, 2017(5): 39-42.
CUI Yan-hong, PAN Si-bing, YU Min-xun, et al. Performance Characteristics and Application Progress of Structural Radar Absorbing Materials[J]. Advanced Materials Industry, 2017, 5: 39-42.
- [2] 孙诗兵, 黄石明, 贾治勇, 等. 泡沫吸波材料结构对吸波性能的影响[J]. 北京工业大学学报, 2018, 44(4): 611-616.
SUN Shi-bing, HUANG Si-ming, JIA Zhi-yong, et al. Effect of Structure of Foam Absorbing Material on Electromagnetic Wave Absorption Properties[J]. Journal of Beijing University of Technology, 2018, 44(4): 611-616.
- [3] 付步芳, 王利. 聚氨酯泡沫塑料基吸波材料及其应用[J]. 材料开发与应用, 2000, 15(6): 38-42.

- FU Bu-fang, WANG Li. Foamed Polyurethane and Its Application in Electromagnetic Absorption[J]. Development and Application of Materials, 2000, 15(6): 38-42.
- [4] 闻午, 刘祥萱, 刘渊. 聚氨酯基雷达吸波材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2014, 12(4): 27-31.
WEN Wu, LIU Xiang-xuan, LIU Yuan. Research Progress of Polyurethane Matrix Radar Absorbing Materials[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2014, 12(4): 27-31.
- [5] 刘渊, 郭焜生, 刘祥萱, 等. 聚氨酯-羰基铁泡沫复合材料的制备及吸波性能[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2016, 14(4): 64-68.
LIU Yuan, GUO Yu-shen, LIU Xiang-xuan, et al. Preparation and Wave Absorption Performance of Polyurethane-carbonyl Iron Foam Composites[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2016, 14(4): 64-68.
- [6] 陈建琼, 杨万均, 彭京川, 等. 碳纤维增强尼龙复合材料低温环境适应性试验设计与分析[J]. 装备环境工程, 2017, 14(12): 35-39.
CHEN Jian-qiong, YANG Wan-jun, PENG Jing-chuan, et al. Design and Analysis for Environmental Worthiness Experiments of Carbon Fiber Reinforced Nylon Composites in Low Temperature[J]. Equipment Environmental Engineering, 2017, 14(12): 35-39.
- [7] 黄梦宏, 朱令娴, 张志勇, 等. 装备统一环境试验条件研究[J]. 装备环境工程, 2018, 15(8): 69-72.
HUANG Meng-hong, ZHU Ling-xian, ZHANG Zhi-yong, et al. Unified Conditions of Environmental Test for Equipment[J]. Equipment Environmental Engineering, 2018, 15(8): 69-72.
- [8] 王鹏, 段友智, 刘波, 等. 聚氨酯微孔弹性体加速老化评估及使用寿命研究[J]. 聚氨酯工业, 2016, 31(5): 37-40.
WANG Peng, DUAN You-zhi, LIU Bo, et al. Study on Accelerated Aging Assessment and Service Life of Polyurethane Microporous Elastomer[J]. Polyurethane Industry, 2016, 31(5): 37-40.
- [9] 沈光来, 孙世彧, 陈宗良. 聚氨酯老化机理与研究方法进展[J]. 合成材料老化与应用, 2014, 43(1): 57-64.
SHEN Guang-lai, SUN Shi-yu, CHEN Zong-liang. Study on Aging Mechanism and Research Methods of Polyurethane[J]. Synthetic Materials Aging and Application, 2014, 43(1): 57-64.
- [10] 余超, 文庆珍, 朱金华. 基于拉伸强度的聚氨酯使用寿命预测[J]. 弹性体, 2015, 25(2): 50-53.
YU Chao, WEN Qing-zhen, ZHU Jin-hua. Service Life Prediction for the Polyurethane Base on Tensile Strength[J]. China Elastomerics, 2015, 25(2): 50-53.
- [11] GB/T 6344—2008, 软质泡沫材料拉伸强度和断裂伸长率的测定[S].
GB/T 6344—2008, Flexible Cellular Polymeric Materials—Determination of Tensile Strength and Elongation at Break[S].
- [12] 罗来正, 黎小锋, 张登, 等. 材料自然环境试验数据工程化应用方法探讨[J]. 装备环境工程, 2016, 13(5): 128-133.
LUO Lai-zheng, LI Xiao-feng, ZHANG Deng, et al. Engineering Application Method of the Natural Environment Test Data of Material[J]. Equipment Environmental Engineering, 2016, 13(5): 128-133.
- [13] 贺传兰, 邓建国, 张银生. 聚氨酯材料的老化降解[J]. 聚氨酯工业, 2002, 17(3): 1-5.
HE Chuan-lan, DENG Jian-guo, ZHANG Ying-sheng. The Aging and degradation of Polyurethane Materials[J]. Polyurethane Industry, 2002, 17(3): 1-5.
- [14] 宣卫芳. 装备与自然环境试验-提高篇[M]. 北京: 航空工业出版社, 2011.
XUAN Wei-fang. Equipment and Natural Environmental Test—Advanced course[M]. Beijing: Aviation Industry Press, 2011.