

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.001

基于多指标控制的聚氨酯阻尼材料 动态力学性能稳健性分析



分享本文

苏毅¹, 李婷², 李爱群^{2,3}

(1. 南京林业大学 土木工程学院, 南京 210037; 2. 东南大学 土木工程学院, 南京 210096; 3. 北京建筑大学, 北京 100044)

摘要: 强震或强风下, 建筑结构中的隔震或消能装置受力大、变形大, 这就要求阻尼材料的阻尼系数高, 适用温度与室外环境匹配, 具有大阻尼温域。目前, 聚氨酯阻尼材料难以同时满足上述诸多指标性能, 因而无法广泛应用于建筑结构减震领域。本文选择了玻璃纤维、石墨烯、四脚状氧化锌晶须及受阻酚小分子四种增强填料, 以同时提高聚氨酯材料的阻尼性能、力学性能并改变其温度特性。通过正交试验设计了不同用量的聚氨酯复合阻尼材料, 并进行基本物理力学性能和动态力学性能试验。根据动态热机械分析(DMA)试验结果, 利用田口法进行损耗因子峰值 $\tan\delta_{\max}$ 、大阻尼温域 $\Delta T_{0.5}$ 和玻璃化转变温度 T_g 三个动态力学性能指标的信噪比分析和方差分析, 以获得各指标的稳健性。依据各指标的重要性进行权重赋值, 由层次分析法(AHP)构建多指标赋权评价方法, 得到优化方案。并通过验证试验可知, 优化后聚氨酯材料 $\tan\delta_{\max}$ 为 1.24, $\Delta T_{0.5}$ 为 57°C, T_g 为 21.8°C, 与初始组相比, 其 $\tan\delta_{\max}$ 提高了 16.98%, $\Delta T_{0.5}$ 拓宽了 46.91%。

关键词: 聚氨酯; 田口法; 稳健性分析; 方差分析; 阻尼性能

中图分类号: TB332 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2021)06-1859-11

Robustness analysis of dynamic properties of polyurethane damping materials based on multi-index control

SU Yi¹, LI Ting², LI Aiqun^{2,3}

(1. Civil Engineering, Nanjing Forestry University, Nanjing 210037, China; 2. Civil Engineering, Southeast University, Nanjing 210096, China; 3. Beijing University of Civil Engineering and Architecture, Beijing 100044, China)

Abstract: The isolation devices and dampers in architectural structure have large force and deformation under strong earthquake or wind, which requires high damping coefficient of damping material, suitable temperature matching with outdoor environment, and large damping temperature range. Currently, polyurethane damping materials are difficult to satisfy the above-mentioned performance indexes simultaneously, therefore they can not be widely used in structure engineering. In this paper, glass fiber, graphene, tetra-needle like ZnO whiskers (T-ZnOw) and hindered phenol were selected to improve the damping, mechanical properties and temperature properties. Through orthogonal design, polyurethane with different additions were prepared. And the robustness of loss peak value ($\tan\delta_{\max}$), damping temperature range ($\Delta T_{0.5}$) and glass transition temperature (T_g) were analyzed based on the dynamic thermomechanical analysis (DMA) test. According to the degree of importance of each index, weight assignment was carried out. The optimization scheme was obtained based on analytic hierarchy process (AHP), which is a multi-index weighting evaluation method. The validation test shows that $\tan\delta_{\max}$ is 1.24, $\Delta T_{0.5}$ is 57°C, and T_g is 21.8°C. Compared with the initial group, the improvement rate of $\tan\delta_{\max}$ reaches 16.98 %, and the improvement rate of $\Delta T_{0.5}$ reaches 46.91 %.

收稿日期: 2020-06-11; 录用日期: 2020-08-13; 网络首发时间: 2020-08-25 14:50:44

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200825.001>

基金项目: 国家自然科学基金(51438002; 51278104)

通信作者: 苏毅, 博士, 副教授, 研究方向为建筑结构抗震与减震、现代竹木结构 E-mail: suyi@njfu.edu.cn

引用格式: 苏毅, 李婷, 李爱群. 基于多指标控制的聚氨酯阻尼材料动态力学性能稳健性分析 [J]. 复合材料学报, 2021, 38(6): 1859-1869.

SU Yi, LI Ting, LI Aiqun. Robustness analysis of dynamic properties of polyurethane damping materials based on multi-index control[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2021, 38(6): 1859-1869(in Chinese).

Keywords: polyurethane; Taguchi method; robustness analysis; variance analysis; damping performance

聚氨酯材料阻尼性能好, 被广泛应用于受力不大的机械振动控制领域^[1-2], 然而, 在建筑结构阻尼减震中却鲜有应用。其主要原因是建筑结构在受到强烈地震或强风时, 阻尼装置受力大, 变形大, 聚氨酯材料可能发生强度破坏或被扯断。而且, 与机械振动控制领域显著不同的是, 应用于建筑结构阻尼减震要求材料的损耗因子大, 在其适用的温度范围内具有较宽的大阻尼温域 $\Delta T_{0.5}$ 。但目前研究表明, 聚氨酯材料存在如损耗因子峰值 $\tan\delta_{\max}$ 较高但温域窄^[3]、温域较宽但损耗因子较低^[4]、玻璃化转变温度 T_g 与工程应用环境(常见的工程使用温度为 $(20\pm 10)^\circ\text{C}$)不符^[5] 和力学性能达不到要求^[6] 等问题。提高聚氨酯阻尼材料的力学性能, 使其能同时满足多重动态力学性能指标要求, 是将其应用于建筑结构领域亟待解决的问题。

研究发现, 加入不同的填料不仅可有效地提高聚氨酯材料的阻尼性能^[7-8], 还能改变其有效温域^[6]。加入玻璃纤维(GF)能显著提高聚氨酯的硬度、抗压强度, 降低其收缩率^[9-10]; 加入四脚状氧化锌晶须(T-ZnOw)^[11]后, 聚氨酯材料具有高强度、高模量及耐热性好等特性; 石墨烯^[12-13]显著提高了聚氨酯材料的变形能力和力学性能, 且石墨烯间的额外摩擦会产生能量耗散, 从而提高其阻尼性能。此外, 填料还能通过官能团与基体材料发生反应, 提高聚氨酯材料的损耗因子并拓宽其有效温域范围, 例如有机小分子受阻酚(AO-80)^[14]。但用于改性的填料往往仅能提高其中一项或有限的几项性能指标, 而其他性能指标可能会降低。本文基于材料的动态力学性能指标, 以填料种类及用量为研究因素, 通过各参数的稳健分析^[15], 使其全面满足建筑结构消能减震的多指标要求。

基于已有的试验成果, 在聚氨酯中混入一定量的环氧树脂, 可使其 T_g 往高温方向移动, 能满足建筑结构环境温度要求, 本文对这一因素不再做优化分析。以上述聚氨酯-环氧树脂复合材料为基体材料, 基于田口试验法^[16]研究 GF、石墨烯、T-ZnOw 及受阻酚 AO-80 四种填料的动态力学性能。通过动态力学性能试验(DMA), 得到其 $\tan\delta_{\max}$ 、 $\Delta T_{0.5}$ (即 $\eta \geq 0.5$ 的温度范围) 和 T_g 。综合信噪比分析和方差分析评价四种填料对试验指标的性能稳健性。以 $\tan\delta_{\max}$ 、 $\Delta T_{0.5}$ 和 T_g 为性能指标, 基于层次分析法(AHP)^[17], 根据这些动态力学性能指

标对建筑结构减震的重要性, 赋予不同的权重值, 提出多指标评价方法, 保证材料同时满足各指标的要求, 得到优化阻尼材料配方。并由验证试验进一步验证其在建筑结构减震领域的适用性。

1 试验

1.1 试验方法

根据田口法选取玻璃纤维(GF)、四脚状氧化锌晶须(Tetra-needle like ZnO whiskers, T-ZnOw)、石墨烯及受阻酚 AO-80 为试验因素, 分别记作 A、B、C、D。**表 1** 是根据田口法设计的因素水平, **表 2** 是根据参数设计矩阵选择的 $L_9(3^4)$ 正交试验。**表 1** 和**表 2** 中因素的含量均以质量分数计, 各用量皆为 100 份聚氨酯-环氧树脂中添加的份量。

表 1 因素水平
Table 1 Factor level

Experimental factor	Factor	Content		
		Level 1	Level 2	Level 3
GF	A	10	12	15
T-ZnOw	B	0.3	0.5	0.7
Graphene	C	0.1	0.2	0.3
AO-80	D	10	14	18

Notes: Dosage in the table is 100 phr of polyurethane-epoxy; GF—Glass fiber; T-ZnOw—Tetra-needle like ZnO whiskers.

表 2 高阻尼聚氨酯材料 $L_9(3^4)$ 正交表
Table 2 $L_9(3^4)$ orthogonal table of high damping polyurethane materials

Number	Specimen	A	B	C	D
1	A1B1C1D1	10	0.3	0.1	10
2	A1B2C2D2	10	0.5	0.2	14
3	A1B3C3D3	10	0.7	0.3	18
4	A2B1C2D3	12	0.3	0.2	18
5	A2B2C3D1	12	0.5	0.3	10
6	A2B3C1D2	12	0.7	0.1	14
7	A3B1C3D2	15	0.3	0.3	14
8	A3B2C1D3	15	0.5	0.1	18
9	A3B3C2D1	15	0.7	0.2	10

Notes: A, B, C and D—Factors; 1, 2 and 3—Factor level in **Table 1**.

本试验以材料的损耗因子峰值 $\tan\delta_{\max}$ 、高阻尼温域范围 $\Delta T_{0.5}$ 和玻璃化转变温度 T_g 为试验指标。根据试验指标的质量特性, 分为望小、望大和望目特性三类。田口法把信噪比(S/N)作为衡量品质特性的计量单位。其中, 望大特性是指增大质量特性值可以使产品整体的质量得到提高, 其 S/N 计算方法如下式:

$$S/N = -10\lg \left[\frac{1}{t} \sum_{i=1}^m \frac{1}{y^2(i)} \right] \quad (1)$$

望目特性是指通过控制容差, 希望设计值无限接近目标值的特性, 其 S/N 计算方法如下式:

$$S/N = 10\lg \left[\frac{1}{t} \sum_{i=1}^m (y(i) - v)^2 \right] \quad (2)$$

其中: m 是试验因素的总水平数; t 是每组试验的试验个数; $y(i)$ 是第 i 次实验的数据结果; v 是响应的目标值; 如果 S/N 为负值, 则按绝对值进行比较。

在高阻尼聚氨酯材料的动态力学性能中, 其 $\tan\delta_{\max}$ 越高、 $\Delta T_{0.5}$ 越大, 阻尼性能越好, 故 $\tan\delta_{\max}$ 和 $\Delta T_{0.5}$ 均属于望大特性; 常见工程使用环境的温度一般为 20℃ 左右, 故 T_g 为望目特性, 目标值为 20℃。

1.2 原材料

聚碳酸酯二醇 (PCDL), 相对分子质量为 2000, 江苏金浦集团; 甲苯-2,4-二异氰酸酯 (TDI), 烟台万华聚氨酯股份有限公司; 环氧树脂 (E-44), 上海树脂厂; T-ZnOw, 成都交大晶宇科技有限公司; GF, 南京玻璃纤维研究设计院; γ -氨基丙基三乙氧基硅烷 (KH-550), 广州中杰化工; 3,3'-二氯-4,4'-二氨基二苯基甲烷 (MOCA), 上海亿邦化工有限公司, 以上均为工业品。3,9-双{1,1-二甲基-2[β -(3-特丁基-4-羟基-5-甲基苯基)丙酰氧基]乙基}-2,4,6,8-四氧杂螺环 (5,5)十一烷 (AO-80), 上海舰邦实业有限公司; 石墨烯, 哈工大石墨深加工中心; 二丁基锡二月桂酸 (DBTL), 天津精细化工研究所; 二甲基硅油, 道康宁 DOSWIL, 以上材料均为分析纯。95% 乙醇, 自制。(注: GF、石墨烯与 T-ZnOw 使用前已经经过 KH550 与乙醇水溶液改性。)

1.3 试验制备

以质量分数计, 在装有冷凝管、搅拌器和温度计的三口烧瓶中加入 40 份 PCDL, 将装置密封后升温至 100℃。开启真空泵进行脱水, 待含水率低于 0.1% 时, 关闭真空泵, 并将温度降至 80℃, 通 N_2 保护。加入 10 份 TDI, 以 250 r/min 的转速搅拌 5 min 后, 加入 0.1% 的 DBTL, 反应 1.5 h 后。继续加入一定份量的 AO-80, 满足表 2 中 AO-80 的份量, 获得端基为-NCO 的聚氨酯预聚物。

称取 40 份脱水后的 E-44 于烧杯中, 升温至 80℃, 随后加入改性后的 T-ZnOw, 以 250 r/min 的转速搅拌 2 min。加入石墨烯, 以 250 r/min 的

转速搅拌 6 min。然后加入 60 份聚氨酯预聚物, 以 300 r/min 的转速搅拌 20 min。待反应完全后加入改性后的 GF, 以 250 r/min 的转速搅拌 3 min。其中 T-ZnOw、石墨烯和 GF 的添加量参照表 2 中的规定份量。

在上述材料中加入 2~3 滴消泡剂 (二甲基硅油) 后混入扩链剂 (MOCA), 并以 400 r/min 的转速快速搅拌 2 min。将该材料倒入事先预热至 80℃ 的模具中, 在 120℃ 平板硫化机上硫化 0.5 h 后, 取出脱模。在 100℃ 的烘箱中继续固化 12 h, 得到 1~9 号阻尼材料试样, 该试样为体型高分子材料。

1.4 样品表征

聚氨酯阻尼材料的基本物理力学性能如硬度、拉伸强度和扯断伸长率、撕裂强度及压缩永久变形系数分别按 GB/T 531.1—2008^[18]、GB/T 528—2009^[19]、GB/T 529—2008^[20] 及 GB/T 7759.1—2015^[21] 测试。

动态力学性能按 GB/T 9870.1—2006^[22], 在动态力学分析仪 DMA-8000 上以动态剪切模式进行试验。试验频率为 3.5 Hz, 试验温度范围为 -50~60℃, 升温速度为 3℃/min, 试样尺寸为 50 mm × 8 mm × 2 mm。

2 试验结果

强震作用下, 建筑结构使用的阻尼器或隔震垫常在大应力下承受往复大应变, 故该聚氨酯阻尼材料应首先满足基本物理力学性能指标。表 3 为聚氨酯阻尼材料的基本物理力学性能指标。

本试验的阻尼材料为类橡胶材料, 参照 GB 20688.3—2006^[23] 中高阻尼橡胶支座内部橡胶材料物理性能要求, 本试验中材料的拉伸强度应大于 8.0 MPa, 扯断伸长率大于 650%, 硬度 (HA) 为 ((60~70)±5)。由表 3 可知, 其性能均能满足规范要求。

图 1 是动态力学性能试验下损耗因子随温度的变化曲线。可知, 基体材料与 9 种试样的 DMA 曲线变化趋势基本一致, 且均只有一个阻尼峰, 表明 GF、T-ZnOw、石墨烯及 AO-80 与聚氨酯-环氧树脂的相容性良好。可知, 基体材料的 T_g 为 3.2℃, 与工程结构常用使用温度 20℃ 相差较大。 $\tan\delta_{\max}$ 为 0.67, $\Delta T_{0.5}$ 范围为 23.1℃(-4.3~18.8℃), 表明基体材料阻尼性能不佳, 并不适用于建筑结构。改性后试样 1~9 的 $\tan\delta_{\max}$ 大大提高, 平均值达 1.05, 是基体材料的 1.56 倍; 其中第 4 组试样的 $\tan\delta_{\max}$ 最高, 为 1.25, 超出基体材料 $\tan\delta_{\max}$ 的 0.87 倍。此外 T_g 变高, 平均温度为 18.9℃, 与

表3 聚氨酯阻尼材料样品的基本物理力学性能指标

Table 3 Basic physical mechanical properties of polyurethane damping material specimens

Sample number	Hardness ^[18] /HA	Tensile strength ^[19] /MPa	Elongation at break ^[19] /%	Compression set ^[21] /%	Tear strength ^[20] /MPa
1	71	13	700	13	40
2	74	20	650	6	51
3	74	16	700	17	39
4	74	20	730	16	40
5	67	15	655	14	40
6	66	13	650	13	29
7	68	14	670	27	32
8	67	15	690	35	39
9	71	18	655	14	37

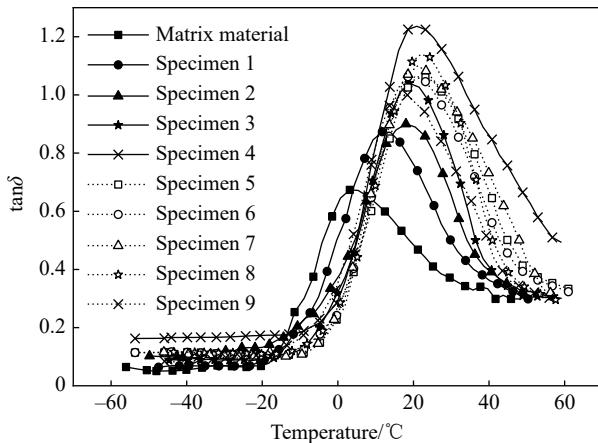
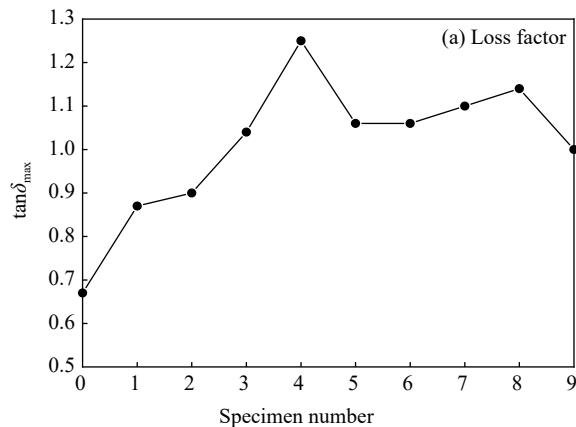


图1 聚氨酯阻尼材料损耗因子随温度的变化曲线

Fig. 1 Curve of loss factor with temperature of polyurethane damping materials

基体材料相比, T_g 向右移动 15.7°C, 接近工程使用温度; 且其中 2~8 组的 T_g 均在 (20±2)°C 间, 符合建筑工程使用环境。图2 为试验指标结果。可知 9 组试样的阻尼性能与基体材料相比均有较大提升。



No. 0—Sample of matrix material

图2 聚氨酯阻尼材料的试验指标结果

Fig. 2 Results of test indicators of polyurethane damping materials

3 试验分析

表4 是 DMA 试验结果及其信噪比。其中, $\tan\delta_{\max}$ 最大为 1.25; $\Delta T_{0.5}$ 最大值为 52.8°C; T_g 处于 11~22°C 之间。

3.1 聚氨酯阻尼材料的微观形貌

图3 是典型的聚氨酯阻尼材料的 SEM 图像。由图3(a) 可知, 过量的 T-ZnOw 出现了明显的团聚现象, 并出现了晶须断针的现象。由图3(b) 可知, 经偶联处理的 GF 形成了活性界面, 分布较均匀, 但过量的 GF 出现了相互搭接的现象。AO-80 因粒径较小、相容性好, 故其分散均匀。

因石墨烯属于纳米材料, 在聚氨酯中难以分散, 故本文在用偶联剂 KH550 对其进行改性之外, 采用电镜试验观测改性后的石墨烯在聚氨酯中的分散状态, 为分析提供依据, 图4 为石墨烯的 SEM 图像。

3.2 聚氨酯阻尼材料动态力学性能稳健性分析

3.2.1 损耗因子峰值 $\tan\delta_{\max}$ 稳健性分析

表5 是 $\tan\delta_{\max}$ 的因素信噪比。各试验因素对

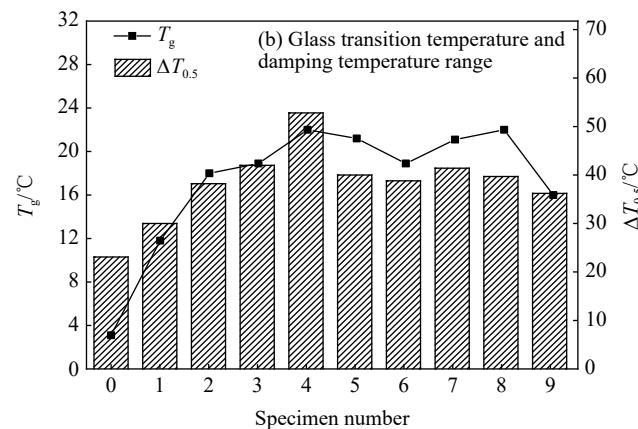


表 4 聚氨酯阻尼材料 DMA 试验结果及其信噪比 (S/N)

Table 4 Results and signal-to-noise ratio (S/N) of DMA test for polyurethane damping materials

Number	Specimen	$\tan\delta_{\max}$		$\Delta T_{0.5}$		T_g	
		Value	S/N/dB	Value/°C	S/N/dB	Value/°C	S/N/dB
1	A1B1C1D1	0.87	-1.21	30	29.54	11.8	18.3
2	A1B2C2D2	0.9	-0.92	38.2	31.64	18	6.0
3	A1B3C3D3	1.04	0.34	42	32.46	18.9	0.8
4	A2B1C2D3	1.25	1.94	52.8	34.45	22	6.0
5	A2B2C3D1	1.06	0.51	40	32.04	21.2	1.6
6	A2B3C1D2	1.06	0.51	38.8	31.78	18.9	0.8
7	A3B1C3D2	1.1	0.83	41.4	32.34	21.1	0.8
8	A3B2C1D3	1.14	1.14	39.7	31.98	22	6.0
9	A3B3C2D1	1	0	36.2	31.17	16	12.0
Average		—	0.35	—	32.03	—	5.8

该材料 $\tan\delta_{\max}$ 的影响大小可见其信噪比均数分析图如图 5 所示。由表 5 可知, A~D 各试验因素对应的试验水平信噪比最大值与最小值的差值 DIF 分别为 1.57、0.28、0.42、1.37, 故影响高阻尼聚氨酯材料 η_{\max} 的因素敏感性顺序为 GF>AO-80>石墨烯>T-ZnOw。从数值看, 该阻尼材料 $\tan\delta_{\max}$ 受 GF 和受阻酚 AO-80 的影响较大, 而受石墨烯和 T-ZnOw 的影响较小。图 5 中折线的斜率亦表明了改性组分加入量的变化趋势。可知, 经过偶联剂处理的 GF 与聚氨酯的相容性较好, GF 和高分子之间的额外摩擦能有效提高材料的 $\tan\delta_{\max}$ 。但继续添加 GF 材料的 $\tan\delta_{\max}$ 出现降低趋势, 这可能是由于过量的 GF 会导致聚合物中聚氨酯含量减小, 如图 3(b) 所示。在该断面扫描图中可以发现此时 GF 充斥了整个断面, 使聚氨酯阻尼材料的损耗因子降低。同时, 受阻酚 AO-80 中的端基与基体材料中的羰基反应形成了氢键, 在外力作用下, 氢键发生破坏并再次形成新的氢键, 此过程将部分机械能转化为热能, 表现为 $\tan\delta_{\max}$ 幅度提高。因该阻尼材料 $\tan\delta_{\max}$ 属于望大特性, 故由图 5 可知, 当以试验指标 $\tan\delta_{\max}$ 为评价标准时, 该阻尼材料的最优组合为 A2B1C3D3, 此时, GF、T-ZnOw、石墨烯及 AO-80 的含量分别为 12、0.3、0.3 和 18。

为得到试验因素对试验指标影响的贡献率数值大小, 对试验结果进行方差分析, 又称“F 检验”。其中 F 值是两个均方的比值(效应项/误差项)^[12], F 值越大, 表示这个试验因素越重要, 对试验过程中信噪比 S/N 的影响越大。F<1, 则该试验因素影响效果较小, 并小于整体产品的误差; F>2, 则该试验因素对产品存在影响; F>4, 则该

试验因素对产品有较大影响。

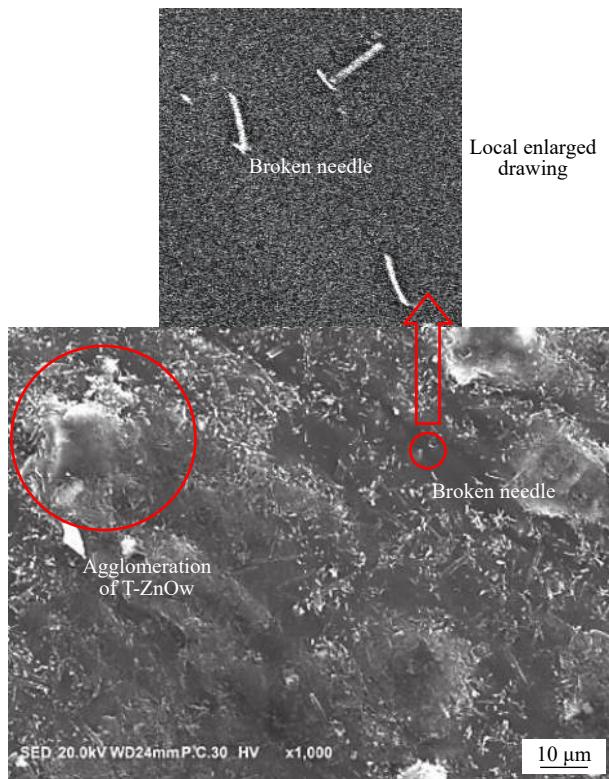
表 6 为高阻尼聚氨酯材料 $\tan\delta_{\max}$ 信噪比方差分析。可知, 试验因素 B 和试验因素 C 对材料 $\tan\delta_{\max}$ 的影响效应较小, 而试验因素 A 和试验因素 D 则影响较大。经计算, 试验因素 A 和试验因素 D 的贡献率分别达到了 55.14% 和 39.67%, 远大于另外两个试验因素, 故 GF 与受阻酚 AO-80 对该阻尼材料 $\tan\delta_{\max}$ 信噪比的影响力较强。

3.2.2 大阻尼温域 $\Delta T_{0.5}$ 稳健性分析

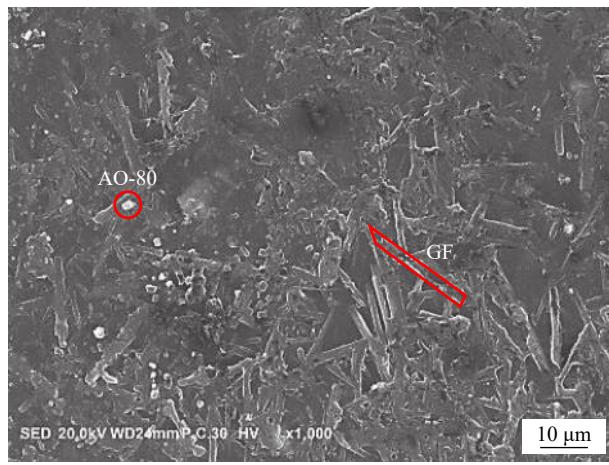
表 7 是 $\Delta T_{0.5}$ 的因素信噪比。阻尼温域信噪比均数分析见图 6。由表 7 可知, 影响高阻尼聚氨酯材料 $\Delta T_{0.5}$ 的因素敏感性顺序为 AO-80>GF>石墨烯>T-ZnOw。从数值看, 加入 AO-80、GF 和石墨烯能有效拓宽其 $\Delta T_{0.5}$, 而 T-ZnOw 对其影响不大。

由图 6 可知, GF 与石墨烯对阻尼温域范围的拓宽均是先增大后减小。这主要是由于受到 GF、石墨烯和聚氨酯基体材料间界面力的影响。一般情况下, 聚合物阻尼材料中提供阻尼性能的主要有三个来源, 基体材料、填料及基体材料与填料之间的界面, 可以简称为基体相、填料相及界面相。

根据填料是否为活性填料, 界面分为两种。活性填料与基体材料之间的作用力强, 故两者之间的界面与基体相相比更紧密。经过偶联剂处理后的 GF 和石墨烯与基体材料的相互作用较强, 形成了活性界面。故加入 GF 后, 聚氨酯材料的阻尼温域范围能有效拓宽。但同样过量的 GF 使聚氨酯阻尼材料的阻尼温域范围下降。过量的石墨烯由于团聚现象(图 4(c))也会降低其温域范围。图 6 显示, 与基体材料的阻尼温域相比, 极少 T-ZnOw 晶须的加入能有效提高复合材料的阻尼性能。这是由于 T-ZnOw 晶须特殊的四针状结构,



(a) Specimen 3

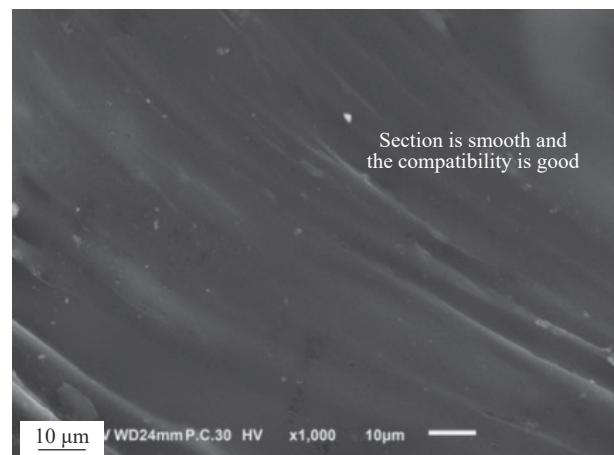


(b) Specimen 7

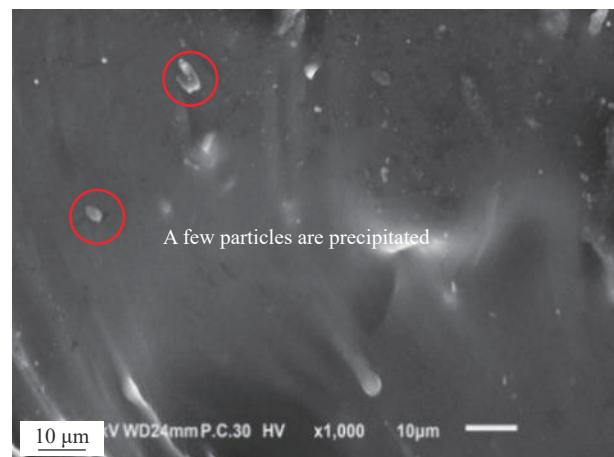
图3 聚氨酯阻尼材料的SEM图像

Fig. 3 SEM images of polyurethane damping materials

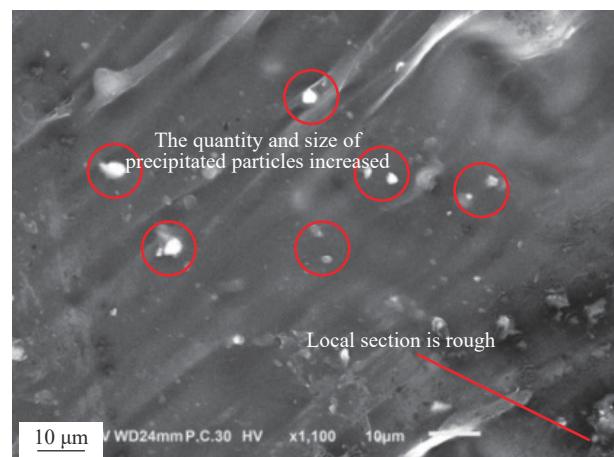
使其在加入阻尼材料之后，针状晶须均被聚氨酯基体材料包裹。在外力作用下，分子链段同时与四个针状晶须摩擦耗能，提高了聚氨酯阻尼材料的耗能。但继续添加 T-ZnOw，阻尼温域范围反而降低，这是由于过量的 T-ZnOw 产生团聚现象，且其与聚合物混合后，其黏度大、流动性差，制备过程中强大的剪切力导致 T-ZnOw 晶须断裂，团聚现象严重，如图 3(a) 所示，阻尼性能降低。



(a) 0.1wt% graphene addition



(b) 0.2wt% graphene addition



(c) 0.3wt% graphene addition

图4 石墨烯改性聚氨酯阻尼材料的SEM图像

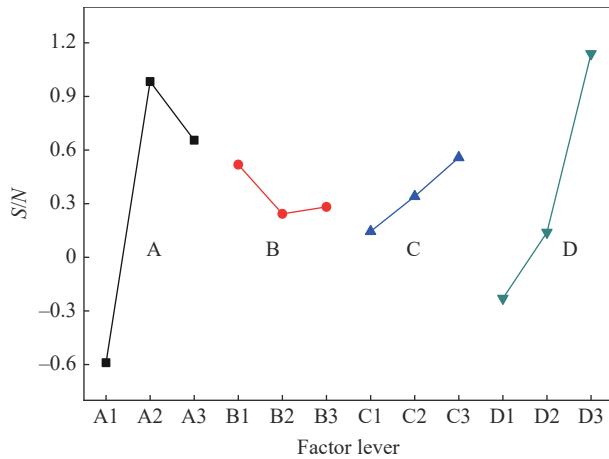
Fig. 4 SEM images of polyurethane damping materials modified by graphene

由图 6 可知，因该阻尼材料 $\Delta T_{0.5}$ 属于望大特性，故当以试验指标 $\Delta T_{0.5}$ 为评价标准时，该阻尼材料的最优因素组合为 A2B1C2D3，即为第 4 组试样。

表 5 聚氨酯阻尼材料损耗因子峰值 $\tan\delta_{\max}$ 信噪比Table 5 Noise-signal ratio for loss peak value $\tan\delta_{\max}$ of polyurethane damping materials

Name	Level 1/dB	Level 2/dB	Level 3/dB	DIF
A:GF	-0.59	0.98	0.66	1.57
B:T-ZnOw	0.52	0.24	0.28	0.28
C:Graphene	0.14	0.34	0.56	0.42
D:AO-80	-0.23	0.14	1.14	1.37
Average(S/N)	0.35	—	—	—

Notes: DIF—Difference between the maximum and minimum signal-to-noise ratio; GF—Glass fiber.

图 5 聚氨酯阻尼材料 $\tan\delta_{\max}$ 信噪比均数分析Fig. 5 Analysis of $\tan\delta_{\max}$ signal-to-noise ratio means of polyurethane damping materials表 6 聚氨酯阻尼材料 $\tan\delta_{\max}$ 信噪比方差分析Table 6 Variance analysis of signal-to-noise ratio of $\tan\delta_{\max}$ of polyurethane damping materials

Name	Freedom	Sum of square	Variance	F
A	2	1.39	0.70	21.22
B	2	0.05	0.02	0.69
C	2	0.09	0.04	1.31
D	2	1	0.50	15.27
Error	0	0	—	—
Sum	8	2.52	—	—
(Error)	(4)	(0.13)	(0.03)	—

Notes: Meanings of the values in the table are given in Ref. [12]; F—Ratio of the two mean square (effect term/error term).

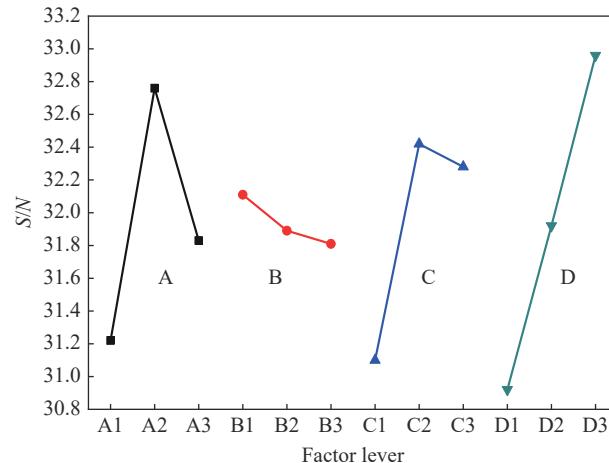
表 8 是高阻尼聚氨酯材料 $\Delta T_{0.5}$ 信噪比方差分析。可知, 试验因素 B 对材料 $\Delta T_{0.5}$ 的影响较小, 另 3 种试验因素对材料 $\Delta T_{0.5}$ 的效应影响较大。试验因素 D 的贡献率达到 47.47%, 故受阻酚 AO-80 对该材料 $\Delta T_{0.5}$ 信噪比的影响力最强。

3.2.3 玻璃化转变温度 T_g 稳健性分析

表 9 是玻 T_g 的因素信噪比。 T_g 信噪比均数分析见图 7。由表 9 可知, 影响高阻尼聚氨酯材料

表 7 聚氨酯阻尼材料大阻尼温域 $\Delta T_{0.5}$ 因素信噪比Table 7 Noise-signal ratio for damping temperature range $\Delta T_{0.5}$ of polyurethane damping materials

Name	Level 1/dB	Level 2/dB	Level 3/dB	DIF
A	31.22	32.76	31.83	1.54
B	32.11	31.89	31.81	0.3
C	31.10	32.42	32.28	1.32
D	30.92	31.92	32.96	2.04
Average(S/N)	32.03	—	—	—

图 6 聚氨酯阻尼材料 $\Delta T_{0.5}$ 信噪比均数分析Fig. 6 Analysis of $\Delta T_{0.5}$ signal-to-noise ratio means of polyurethane damping materials表 8 聚氨酯阻尼材料 $\Delta T_{0.5}$ 信噪比方差分析Table 8 Variance analysis of signal-to-noise ratio of $\Delta T_{0.5}$ of polyurethane damping materials

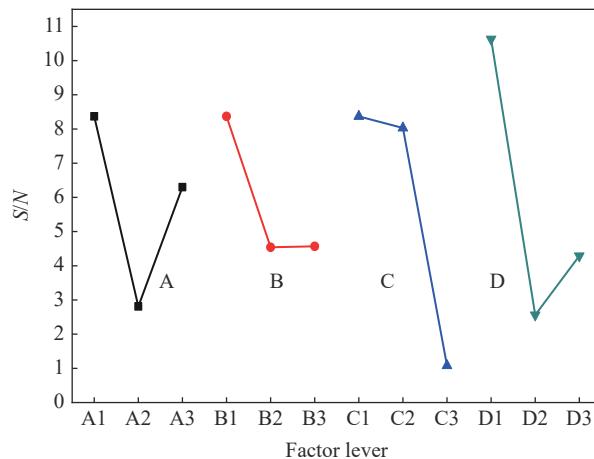
Name	Freedom	Sum of square	Variance	F
A	2	1.203	0.60	24.90
B	2	0.048	0.02	1.00
C	2	1.052	0.53	21.77
D	2	2.081	1.04	43.09
Error	0	0	—	—
Sum	8	4.38	—	—
(Error)	(2)	(0.048)	(0.02)	—

T_g 的因素敏感性顺序为石墨烯 > 受阻酚 AO-80 > GF > T-ZnOw。可见, 石墨烯和受阻酚 AO-80 的含量对该阻尼材料 T_g 影响较大。

且由图 7 可知, 石墨烯能以极小的添加量提高聚氨酯材料的 T_g 的性能, 但继续添加石墨烯, 材料性能降低。出现以上现象主要是由于石墨烯特殊的二维结构。石墨烯是由碳原子排列构成的二维苯环结构, 这种结构使聚氨酯阻尼材料在受到外力作用时, 比表面积较大的石墨烯之间会发生相对运动并产生摩擦耗散部分机械能。除此以

表 9 聚氨酯阻尼材料玻璃化转变温度 T_g 因素信噪比Table 9 Noise-signal ratio for glass transition temperature T_g of polyurethane damping materials

Name	Level 1/dB	Level 2/dB	Level 3/dB	DIF
A	8.37	2.81	6.3	5.56
B	8.37	4.54	4.57	3.87
C	8.37	8.03	1.08	7.3
D	10.63	2.56	4.29	6.34
Average(S/N)	5.83	—	—	—

图 7 聚氨酯阻尼材料 T_g 信噪比均数分析Fig. 7 Analysis of T_g signal-to-noise ratio means of polyurethane damping materials

外, 仅由碳原子构成的石墨烯与基体材料之间的界面力较弱, 在外力作用下两者易发生相对运动, 产生额外剪切耗散部分机械能, 故石墨烯的添加能有效提高聚氨酯材料的 T_g 。但过量的石墨烯会产生团聚现象(图 4(c)), 与聚合物的相容性减弱, 阻尼性能降低。且聚氨酯阻尼材料受固化剂中的氨基活泼氢影响, 形成交联网络, 参与封端的 AO-80 从分子链上游离出来, 分散在聚氨酯网络中。此时 AO-80 的端基与基体材料中的羰基反应形成的氢键, 阻碍了聚氨酯阻尼材料中分子链段的运动, 表现为 T_g 向高温方向移动。由图 7 可知, 当以试验指标 T_g 为评价标准时, 该阻尼材料最优因

素组合为 A1B1C1D1, 即试验中 GF、T-ZnOw、石墨烯及 AO-80 的含量分别为 10、0.3、0.1 和 10。

表 10 是高阻尼聚氨酯材料 T_g 信噪比方差分析结果。可知, 试验因素 A 和试验因素 B 对材料 T_g 的影响较小。试验因素 D 和试验因素 C 的贡献率分别为 37.82% 和 35.47%, 即受阻酚 AO-80 和石墨烯对该阻尼材料 T_g 信噪比的影响较强。

表 10 聚氨酯阻尼材料 T_g 信噪比方差分析Table 10 Variance analysis of signal-to-noise ratio of T_g of polyurethane damping materials

Name	Freedom	Sum of square	Variance	F
A	2	15.79	7.90	1.63
B	2	9.7	4.85	1.00
C	2	33.85	16.93	3.49
D	2	36.1	18.1	3.72
Error	0	0	—	—
Sum	8	95.44	—	—
(Error)	(2)	(9.7)	(4.85)	—

3.3 多指标赋权评价方法

由以上分析可知, 进行多指标动态力学性能参数优化评估时, 各指标对应的最优组合不一致。考虑指标对其应用的重要性, 用多指标赋权评价法(AHP)得其最优组合。 T_g 为 DMA 曲线峰值对应的温度值, 工程应用温度离其越远, 其耗能能力越差, 且 DMA 曲线在 T_g 两侧迅速降低, 故其重要性最高。 $\Delta T_{0.5}$ 参数大小表征了 DMA 曲线随温度变化的敏感性, 结构工程为考虑安全性, 常以较高可靠度确定其阻尼设计值, 故其重要性次之。 $\tan\delta_{\max}$ 的大小表征了材料的最高耗能能力, 也是重要动态力学性能指标, 但与前两者相比, 重要性较低。故设权重值为 $\tan\delta_{\max} : \Delta T_{0.5} : T_g = 1 : 2 : 4$ 。本文根据 AHP 法确定最终评价方法, 如表 11 所示。

三个试验指标的总排序权重系数分别为 0.347、0.449 和 0.204。CR=0, 即指标具有完全一致性, 权重系数有效。故最终试验因素组合方案为 A2B1C2D3,

表 11 AHP 赋权法综合评估结果

Table 11 Comprehensive evaluation results of AHP weighting method

Factor	$\tan\delta_{\max}$	$\Delta T_{0.5}/^{\circ}\text{C}$	$T_g/^{\circ}\text{C}$	Weight coefficient
Criteria weight	0.143	0.286	0.571	
Scheme	A2B1C3D3	0.571	0.143	0.347
	A2B1C2D3	0.286	0.286	0.449
	A1B1C1D1	0.143	0.571	0.204

Notes: Meanings of the values in the table are given in Ref. [12]; AHP—Analytic Hierarchy Process.

即 100 份基体材料中加入 12 份 GF、0.3 份 T-ZnOw、0.2 份石墨烯及 18 份 AO-80。

4 试验验证

为验证多指标评价方法所得的参数优化结果是否确有预见的改善, 进行验证试验。选取第五组试样作为试验的初始组, 以优化方案制备高阻尼聚氨酯材料, 记为优化组。图 8 为初始组和优化组的 DMA 曲线, 验证结果如表 12 所示。可知, 与初始组相比, 优化组的 $\tan\delta_{\max}$ 及其信噪比分别增大了 0.18 和 1.36 dB, 提高了 16.98% 和 266.67%。 $\Delta T_{0.5}$ 拓宽了 14.2°C, 提高了 36.6%, 改善效果明显。与九组试验平均值 ($\tan\delta_{\max}=1.05$ 、 $\Delta T_{0.5}=40.53$ °C) 相比, 优化组的 $\tan\delta_{\max}$ 和 $\Delta T_{0.5}$ 均有显著提升。结合图 8 与表 12 可知, 由于 T_g 的特性属于望目特性, 其目标值为 20°C, 初始组中 T_g 与目标值相差 1.1°C, 优化组的 T_g 与目标值相差 1.8°C。即优化组合的 T_g 指标并未得到改善。但优化组合 T_g

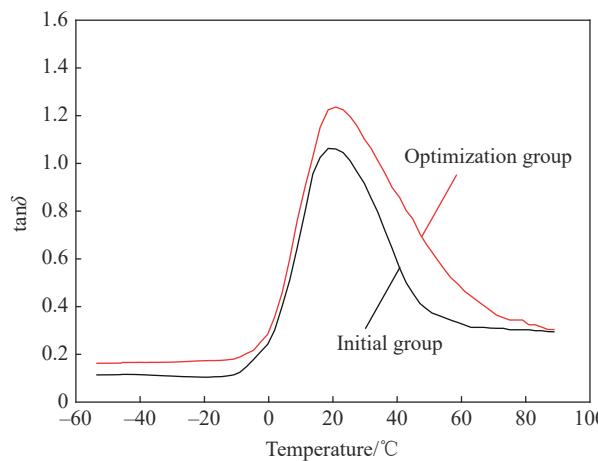


图 8 初始组和优化组的 DMA 曲线

Fig. 8 DMA curves of initial and optimization groups

仍处于工程应用环境, 试验结果可行。

$\tan\delta_{\max}$ 、 $\Delta T_{0.5}$ 和 T_g 的信噪比预测值分别为 2.01 dB、34.96 dB 和 6.02 dB, 均与预测结果基本一致。故确认该组合可作为最终的设计方案。

表 12 高阻尼聚氨酯材料阻尼性能试验验证

Table 12 Experimental verification of damping performance of polyurethane damping materials

Quality characteristic target	Initial group	Optimization group		Improvement/dB	Improvement rate/%
		Predicted	Measured		
$\tan\delta_{\max}$	1.06	—	1.24	0.18	16.98
S/N of $\tan\delta_{\max}$	0.51	2.01	1.87	1.36	266.67
$\Delta T_{0.5}/^{\circ}\text{C}$	38.8	—	53	14.2	36.60
S/N of $\Delta T_{0.5}$	31.78	34.96	34.48	2.7	8.50
$T_g/^{\circ}\text{C}$	18.9	—	21.8	-0.7	-3.70
S/N of T_g	0.83	6.02	5.11	—	—

5 结论

(1) 考虑动态力学性能指标对结构工程减震隔震的重要性, 对三个指标进行权重赋值, 用多指标赋权评价法 (AHP) 构建多指标性能评价方法, 可得优化方案为: 100 份基体材料中加入 12 份玻璃纤维 (GF)、0.3 份四脚状氧化锌晶须 (T-ZnOw)、0.2 份石墨烯及 18 份受阻酚 AO-80。验证试验表明, 优化设计后材料的损耗因子峰值 ($\tan\delta_{\max}$) 为 1.24, 大阻尼温域 ($\Delta T_{0.5}$) 为 57°C, 玻璃化转变温度 (T_g) 为 21.8°C。与初始组相比, $\tan\delta_{\max}$ 提高了 16.98%, $\Delta T_{0.5}$ 增大了 46.91%, 效果明显。

(2) 对正交试验结果进行稳健性分析可知, AO-80 对高阻尼聚氨酯材料的 $\tan\delta_{\max}$ 、 $\Delta T_{0.5}$ 和 T_g 的均有较大的提升作用; GF 能显著提高材料 $\tan\delta_{\max}$ 并拓宽 $\Delta T_{0.5}$; 石墨烯与材料的 T_g 有较大

的相关性; T-ZnOw 对各指标的影响较小。

参考文献:

- [1] 张志, 许勇, 岳耀, 等. AO-60/丁腈橡胶-环氧化天然橡胶-天然橡胶复合材料的制备及其阻尼性能 [J]. 复合材料学报, 2019, 36(8): 1796-1803.
ZHANG Zhi, XU Yong, YUE Yao, et al. Preparation and damping properties of hindered phenol AO-80/nitrile butadiene rubber-epoxidized natural rubber-natural rubber composites [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2019, 36(8): 1796-1803(in Chinese).
- [2] 许俊红, 李爱群, 苏毅, 等. 开环式聚降冰片烯共混黏弹性阻尼材料的动态阻尼力学热分析 [J]. 高分子材料科学与工程, 2015, 31(7): 51-56.
XU Junhong, LI Aiqun, SU Yi, et al. Dynamic damping mechanical analysis of viscolastic damping material mixed norsorex by ring-opening metathesis polymerization [J].

- Polymer Materials Science Engineering, 2015, 31(7): 51-56(in Chinese).
- [3] WANG Yueqiong, LIAO Lusheng, LIN Hongtu, et al. Damping properties of natural rubber/epoxidized natural rubber composites with different fillers[J]. Advances in Engineering Research, 2018, 120: 772-775.
- [4] SHI X, LI Q, FU G, et al. The effects of a polyol on the damping properties of EVM/PLA blends[J]. Polymer Testing, 2015, 33: 1-6.
- [5] 李翰模, 杨一林, 李志鹏, 等. 基于网络结构设计制备宽温域高阻尼聚氨酯弹性体[J]. 高分子材料科学与工程, 2017, 33(6): 146-151.
- LI Hanmo, YANG Yilin, LI Zhipeng, et al. Preparation of high damping polyurethane with wide temperature range based on network structure designing[J]. Polymer Materials Science & Engineering, 2017, 33(6): 146-151(in Chinese).
- [6] MOUSA A. Thermal properties of carboxylated nitrile rubber/nylon-12 composites-filled lignocellulose[J]. Journal of Thermoplastic Composite Materials, 2014, 27(2): 167-179.
- [7] LEE K S, CHOI J I, KIM S K, et al. Damping and mechanical properties of composite composed of polyurethane matrix and preplaced aggregates[J]. Construction and Building Materials, 2017, 3(233): 68-75.
- [8] KHIMI S R, PICKRING K L. The effect of silane coupling agent on the dynamic mechanical properties of iron sand/natural rubber magnetorheological elastomers[J]. Composites Part B: Engineering, 2016, 90: 115-125.
- [9] LEE D J, KIM M K, WALSH J, et al. Experimental characterization of temperature dependent dynamic properties of glass fiber reinforced polyurethane foams[J]. Polymer Testing, 2019, 74: 30-38.
- [10] ATIQAH A, JAWAID M, SAPUAN S M, et al. Thermal properties of sugar palm/glass fiber reinforced thermoplastic polyurethane hybrid composites[J]. Composite Structures, 2018, 202: 954-958.
- [11] LIU Gang, TANG Shawei, REN Wenchao, et al. Effect of thermal cycling on the damping behavior in alumina borate whisker with and without Bi_2O_3 coating reinforced pure aluminum composites[J]. Materials and Design, 2014, 3(34): 244-249.
- [12] ADEYINKA Idowu, PRANJAL Nautiyal, LUIZA Fontoura, et al. Multi-scale damping of graphene foam-based polyurethane composites synthesized by electrostatic spraying[J]. Polymer Composites, 2019, 40: 1862-1870.
- [13] HUNG Puiyan, KINTAK Lau, KUN Qiao, et al. Property enhancement of CFRP composites with different graphene oxide employment methods at a cryogenic temperature[J]. Composites Part A: Applied Science & Manufacturing, 2019, 120: 56-63.
- [14] YANG Dawei, ZHAO Xiuying, CHAN Tung, et al. Investigation of the damping properties of hindered phenol AO-80/polyacrylate hybrids using molecular dynamics simulations in combination with experimental methods[J]. Journal of Materials Science, 2016, 51(12): 5760-5774.
- [15] ZHU H, HU Y M, ZHU W D, et al. Multi-objective design optimization of an engine accessory drive system with a robustness analysis[J]. Applied Mathematical Modelling, 2020, 77: 1564-1581.
- [16] CHAN KY, YIU C K F, NORDHOLM S. Microphone configuration for beamformer design using the Taguchi method[J]. Measurement, 2017, 10(25): 58-66.
- [17] 王卫红, 王园. 基于PCA-AHP-IE的多指标评价模型研究与应用[J]. 浙江工业大学学报, 2019, 47(6): 591-596.
- WANG Weihong, WANG Yuan. Research and application of multi-criteria evaluation model based on PCA-AHP-IE[J]. Journal of Zhejiang University of Technology, 2019, 47(6): 591-596(in Chinese).
- [18] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第1部分:邵氏硬度计法:GB/T 531.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of indentation hardness-Part 1: Durometer method (Shore hardness): GB/T 531.1—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008(in Chinese).
- [19] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定: GB/T 528—2009[S]. 北京: 中国标准出版社, 2009.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of tensile stress-strain properties: GB/T 528—2009[S]. Beijing: Standards Press of China, 2009(in Chinese).
- [20] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定: 裤形、直角形和新月形试样: GB/T 529.1—2008[S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of tear strength (Trouser, angle and crescent test pieces): GB/T 529.1—2008[S]. Beijing: Standards Press of China, 2008(in Chinese).
- [21] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 硫化橡胶或热塑性橡胶压缩永久变形的测定 第1部分: 在常温及高温条件下: GB/T 7759.1—2015[S]. 北京: 中国标准出版社, 2015.

- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of compression set-Part 1: At ambient or elevated temperatures: GB/T 7759.1—2015[S]. Beijing: Standards Press of China, 2015(in Chinese).
- [22] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 《硫化橡胶或热塑性橡胶动态性能的测定 第1部分: 通则》: GB/T 9870.1—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of dynamic properties-Part 1: General guidance: GB/T 9870.1—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006(in Chinese).
- [23] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 《橡胶支座第3部分: 建筑隔震橡胶支座》: GB 20688.3—2006[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Rubber bearing-Part 3: Elastomeric seismic-Protection isolators for buildings: GB 20688.3—2006[S]. Beijing: Standards Press of China, 2006(in Chinese).