复合材料学报 Acta Materiae Compositae Sinica
第 25 卷 第 6 期 12 月 2008 年
Vol. 25 No. 6 December 2008

文章编号：1000-3851(2008)06-0175-06

空心微珠填充聚氨酯泡沫塑料的力学性能

卢子兴*[1]，邹 波[1]，李忠明[2]，芦 艾[3]

（1. 北京航空航天大学 航空科学与工程学院，北京 100191；2. 四川大学 材料科学与工程学院，成都 610064；
3. 中国工程物理研究院 化工材料研究所，绵阳 621900）

摘 要： 对不同密度和不同填充质量比的空心玻璃微珠填充聚氨酯泡沫塑料进行拉、压实验，研究了微珠对复合泡沫塑料力学性能的影响。实验结果表明：复合泡沫塑料拉伸曲线特征与普通泡沫塑料类似，但具有不同于普通泡沫塑料的压缩应力-应变特性；材料密度越大，微珠对胞体壁的增强效果越好；微珠团聚和界面粘结不良将可能导致材料力学性能的下降。根据有限元模拟结果和试件破坏形貌的观察探讨了材料的变形和破坏机制。

关键词： 微珠；复合泡沫塑料；力学性能；拉伸；压缩；有限元分析

中图分类号： V258；TB332；O341 **文献标志码：** A

Mechanical properties of polyurethane foams filled by micro-spheres

LU Zixing*[1], ZOU Bo[1], LI Zhongming[2], LU Ai[3]

(1. School of Aeronautic Science and Technology, Beijing University of Aeronautics and Astronautics, Beijing 100191, China;
2. College of Materials Science and Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China;
3. Institute of Chemical Materials, Academy of Engineering Physics of China, Mianyang 621900, China)

Abstract: The tensile and compressive experiments of the polyurethane syntactic foams filled by hollow glass micro-spheres with different densities and mass fractions of micro-spheres were carried out to investigate the influence of micro-spheres on the mechanical properties. The experimental results show that the features of the tensile curves for the filled syntactic foams are similar to those of the conventional foams. However, the compressive characteristics of stress-strain relation of the filled syntactic foams differ from those of the conventional foams. With increasing of the material density, the micro-spheres have better reinforced effect on the resin matrix. It is found that the micro-sphere cluster and bad bonding at the interface between the micro-spheres and the resin would probably lead to the decline of mechanical properties. According to the simulation results using the finite element method and the observation of the damaged samples, the deformation and failure mechanism of the material were discussed.

Keywords: micro-spheres; syntactic foams; mechanical properties; tension; compression; finite element analysis

空心玻璃微珠填充聚氨酯泡沫塑料是一种三相轻质复合材料，具有良好的力学性能，在航空、航天等领域具有广泛的应用前景，近年来成为国内外研究的热点。作者较早(1995 年)在国内开展了对复合泡沫塑料力学性能的研究，并综述了国内外的研究进展情况[1]。姜鑫等[2]和刘元俊等人[3]最近研究了经过偶联剂表面处理后的玻璃微珠对硬质聚氨酯泡沫塑料压缩性能的影响。但是，以往发表的大多数文献中实验所用的空心微珠直径较大，对微米量级微珠的填充效应及界面影响的讨论还不多见[4]。考虑到微米量级微珠填充泡沫塑料易出现界面缺陷和微珠团聚等问题，且比普通泡沫塑料具有更复杂的微观结构，所以，对这种材料的密度和微珠填充质量比效应进行研究具有重要意义。作者曾在文献[4]中研究了微米量级微珠填充高密度复合泡沫塑料的压缩性能，讨论了微珠与基体粘结界面质量及微珠内外径比对材料性能的影响。为了深入研究密度和微珠填充质量比对材料力学性能的影响，本文中对不同填充质量比的中、高密度硬质聚氨酯泡沫塑料进行准静态拉、压实验，以研究微珠

收稿日期： 2008-03-06；**收修改稿日期：** 2008-05-05
基金项目： 国家自然科学基金(10572013)；北京市教育委员会共建项目建设计划(XK100060522)
通讯作者： 卢子兴，教授，主要从事轻质复合材料与结构力学研究 E-mail：luzixing@buaa.edu.cn

对泡沫塑料的改性效果，并根据宏观断裂形貌探讨了材料的失效机制。同时，利用有限元模型模拟了材料中的应力分布，通过分析各组分中的应力集中，对材料可能发生的破坏进行了讨论。

1　实验描述

采用注模成型工艺制备了实验所用的空心玻璃微珠填充聚氨酯复合泡沫塑料。材料密度约为 0.3 g/cm^3 和 0.5 g/cm^3，为便于描述，分别将其称为中密度和高密度材料。空心玻璃微珠的填充质量比为 0%、10%、20% 和 30%。空心玻璃微珠有 2 种规格：一种为 2500 目，平均粒径为 1.23 μm；另一种为 5000 目，平均粒径为 0.71 μm；微珠壁厚为直径的 25%～30%，换算成微珠的内外径比为 0.4～0.5。从文献[4]中高密度材料的扫描电镜照片可见，其泡体尺寸在 100 μm～200 μm 范围内，而微珠尺寸很小(微米量级)，分布在泡体壁中。宏观准静态拉伸实验采用哑铃形板状试件，厚度为 5 mm，尺寸如图 1 所示。压缩实验采用Φ20 mm×20 mm 的圆柱形试件。拉伸和压缩试件的轴向与发泡方向一致。

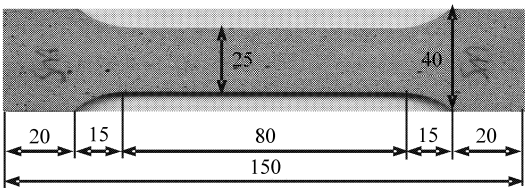


图 1　拉伸试件的尺寸和形状(mm)

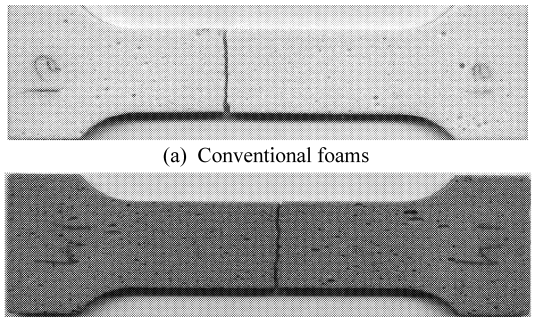
Fig. 1　Size and shape of the tensile sample (mm)

实验在北航固体力学研究所 MTS880－50KN 材料试验机上进行。拉、压变形速率分别为 0.5 mm/min 和 4 mm/min。在室温条件下，分别获得了材料的拉伸和压缩曲线，最后换算成工程应力-应变曲线。为了得到较为可靠的实验数据，取 3 至 4 个实验结果的平均值代表材料的力学性能。

2　宏观破坏形貌

图 2(a)和图 2(b)分别给出了普通泡沫塑料和复合泡沫塑料试件拉伸破坏的形貌照片。从图中可以观察到，试件是沿垂直载荷方向在中部发生突然断裂的，呈现明显的脆性破坏特征。

对于压缩后的普通泡沫塑料和复合泡沫塑料试件来说，由于圆柱试件的端部受到摩擦力作用，上下边的变形被约束，使试件中部自由膨胀，产生不可恢复的、略呈腰鼓状的变形形貌。随着载荷的继续施加，在研究的压缩应变范围内，复合泡沫塑料试件出现了明显的宏观裂纹，部分丧失了承载能力。压缩试件破坏形貌如图 3 所示，显示出不同的剪切失效破坏模式：多条斜向剪切裂纹在试件中部汇聚，最终在圆柱侧表面形成环向锲形块体裂开脱

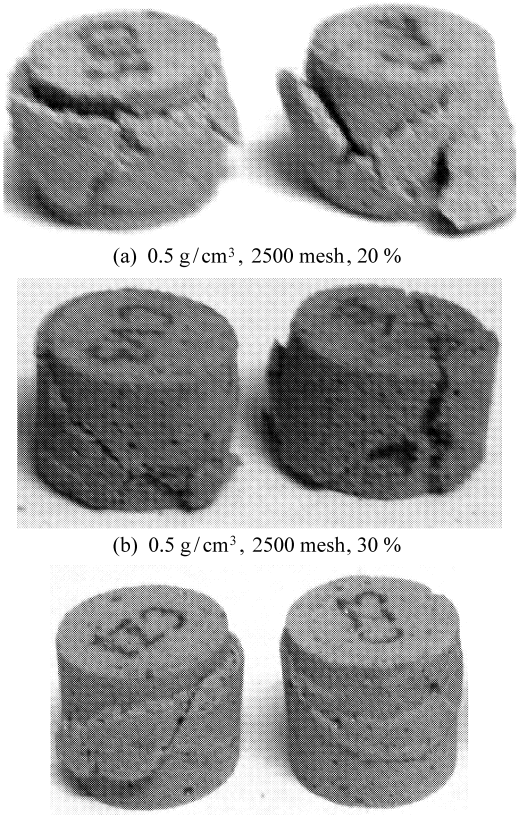


(a) Conventional foams

(b) Syntactic foams

图 2　普通泡沫和复合泡沫塑料拉伸断裂试件

Fig. 2　Tensile fracture samples of conventional and syntactic foams



(a) 0.5 g/cm^3, 2500 mesh, 20 %

(b) 0.5 g/cm^3, 2500 mesh, 30 %

(c) 0.3 g/cm^3, 2500 mesh, 30 %

图 3　复合泡沫塑料的压缩破坏形貌

Fig. 3　Compressive failure patterns of syntactic foams

离(图 3(a))；45°剪切破坏斜裂纹面以及剪切斜裂纹和中部劈裂相结合的“Y”形破坏(图 3(b))；与文献[4]相同，有部分试件表面存在多层条纹，甚至出现层状翘曲脱离试件(图 3(c))，表明材料存在不均匀性。

3 实验结果和讨论

3.1 拉伸应力-应变曲线

图 4 给出了中、高密度普通泡沫塑料和复合泡沫塑料的拉伸应力-应变曲线。由图可见，普通泡沫塑料和复合泡沫塑料都存在初始的线弹性变形和随后的非线性应变软化阶段，直至断裂。填充的玻璃微珠越多，材料就越脆，拉伸断裂应变就越小，这与玻璃微珠壁较硬、微珠与基体界面粘结较差、易在界面处产生孔隙缺陷以及微米量级的微珠易发生团聚现象有关。

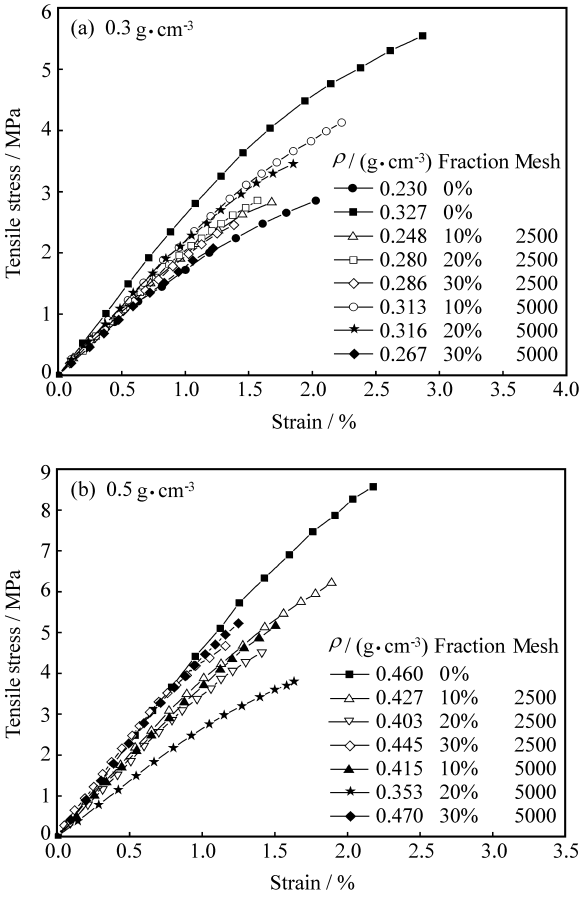


图 4 复合泡沫塑料拉伸应力-应变曲线

Fig. 4 Tensile stress - strain curves of syntactic foams

3.2 压缩应力-应变曲线

图 5 给出了不同微珠填充质量比下的中、高密度普通泡沫塑料和复合泡沫塑料的压缩应力-应变曲线。从图中可以看出，添加不同含量的玻璃微珠后，材料的力学性能有不同程度的下降。当添加少量微珠(填充质量比<10%)时，材料仍具有与普通泡沫塑料相似的压缩特征，存在弹性区、屈服区(平台区)和压实区。当压缩应变小于 5%时，基体材料和填充的微珠处于弹性阶段，反映为材料微结构发生弹性变形；随着压缩变形的增加，部分胞体出现局部屈服，进一步引起胞体坍塌破坏，此时材料的屈服平台区明显，应力-应变曲线平缓；当大部分胞体被压垮之后，材料进入了压实区，应力随变形快速地增加[4]。此外，观察发现，随着填充微珠的增加(填充质量比在 20%～30%)，应力-应变曲线具有不同的变形特征，在屈服发生后，曲线出现屈服强度峰值，然后应力开始随着变形的增加而不断下降，材料表现出应变软化特征，在较大的压缩应变(约 20%～30%，材料并未充分压实)下发生剪切破坏而失效。这表明填充过多的玻璃微珠后，

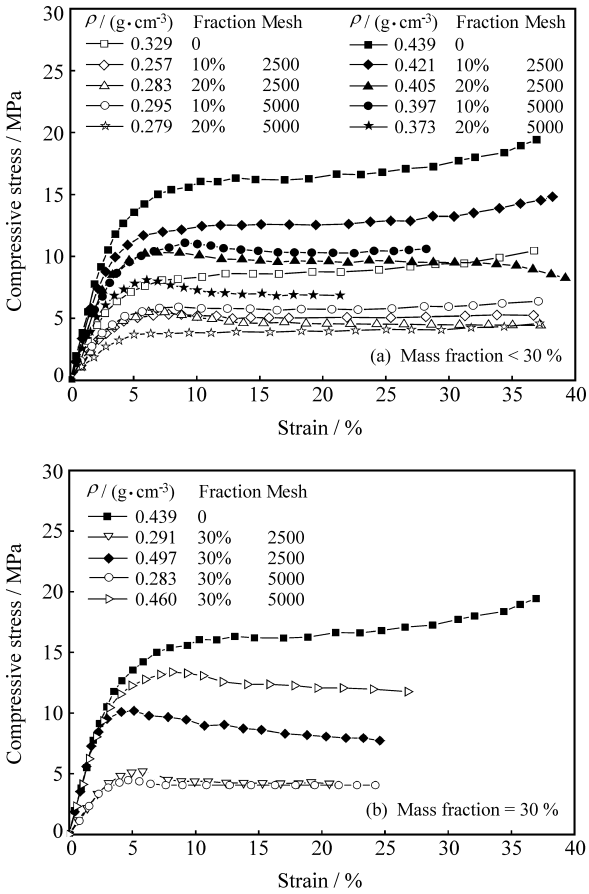


图 5 复合泡沫塑料压缩应力-应变曲线

Fig. 5 Compressive stress - strain curves of syntactic foams

不仅材料的屈服强度和断裂强度降低，而且材料的压缩变形能力也明显下降。正如文献[4]所述，此时已没有明显的压实区，材料未充分压实即已破坏。

3.3　弹性模量和屈服强度

图 6 给出了复合泡沫塑料弹性模量和屈服强度随微珠填充质量比的变化趋势，其中压缩屈服强度定义为应力-应变曲线斜率为零处的应力值。从图中可以看出，在相同密度和微珠填充质量比下，拉伸模量略大于压缩模量，压缩强度要高于拉伸强度。而不论是拉伸还是压缩加载情况，可以发现在相同的微珠填充质量比下，密度越大，填充泡沫塑料的弹性模量和强度就越高。其次，在相同密度下，随着空心玻璃微珠填充比的增加，材料的弹性模量和屈服强度值一般皆有减小的趋势，这与材料中可能出现的某些缺陷有关。例如微珠与基体界面的不完全粘结和微珠出现局部团聚等，从而使得粘结效果变得较差[4]，但对于某些填充比为 30%的复合泡沫塑料，其弹性模量和强度要高于低填充比材料，这是因为在材料制备中获得的高填充比材料的密度偏高，掩盖了填充比的影响。由此可见，密度对复合泡沫塑料来说仍是影响其性能的最重要因素，密度越高，不但胞体壁增厚，微结构抵抗变形能力增强，而且微珠更便于在胞体壁中分散，使基体更好地包覆和粘结微珠，减少微珠暴露在胞体壁外的可能性，从而获得较好的增强效果。此外，考虑计算复合泡沫塑料中孔隙和基体体积含量的表达式，即

$$V_v=(1-\rho_c/\rho_m)-(1-\rho_p/\rho_m)V_p \tag{1}$$

$$V_m=1-V_p-V_v=(\rho_c-\rho_p V_p)/\rho_m \tag{2}$$

式中：V_p、V_m 和 V_v 分别表示微珠、基体和泡孔的体积含量；ρ_p、ρ_m 和 ρ_c 分别表示微珠、基体和复合材料的密度。由此可见，在复合材料密度相同的条件下，由于聚氨酯的密度一般要大于复合材料整体密度而小于微珠的真实密度(非堆积密度)，故随着微珠体积含量的增加，孔隙体积含量也相应地增加，对应的基体体积含量减小，这也是不利于微珠增强基体的原因之一。如果微珠的等效模量和强度足够

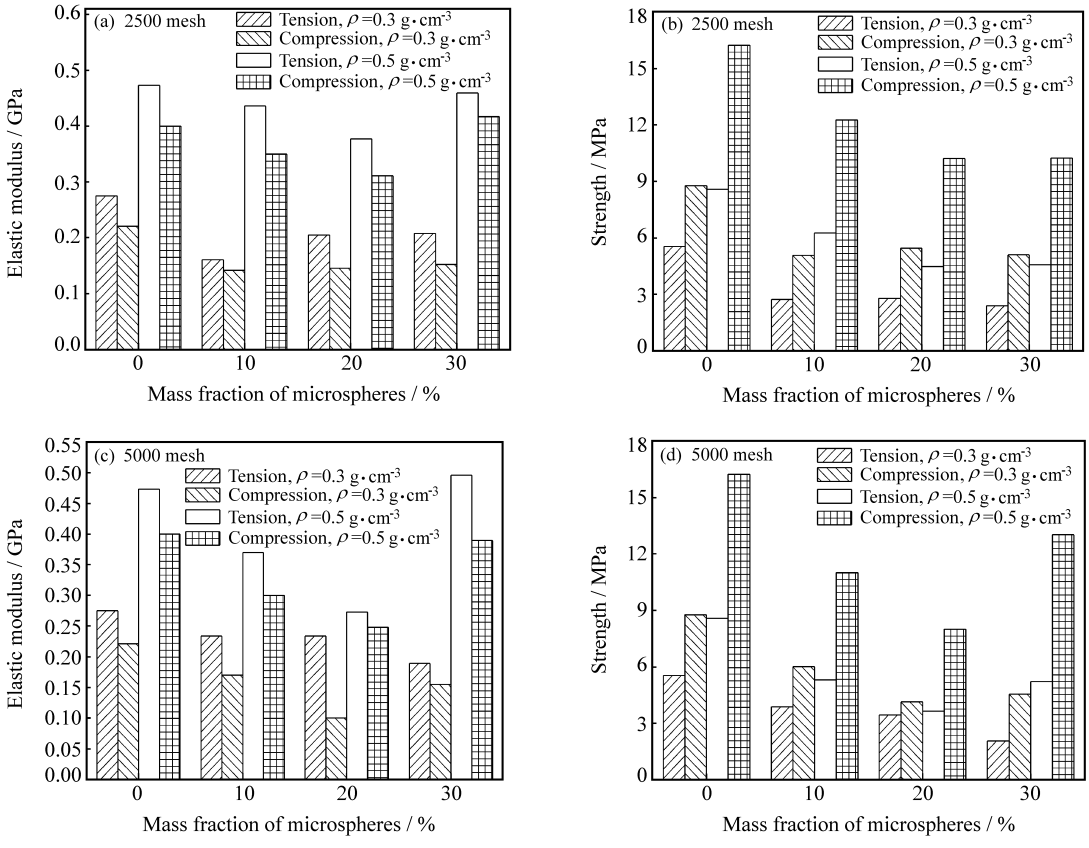


图 6　微珠质量比与弹性模量和强度的关系

Fig. 6　Relation between mass fraction of microspheres and elastic modulus and strength

大、界面完美粘结、微珠均匀分布在胞体壁内，则微珠还是能有效地增强基体，弥补基体体积含量减小带来的不利影响。

由于 2500 目和 5000 目微珠粒径之间的差异较小[4]，而在制备中往往不能得到密度完全一致的材料，因此这里的 2 种不同微米量级微珠对材料准静态拉伸和压缩力学性能值影响的区别并不明显，对于同一填充比下不同粒径的微珠填充复合材料，密度略大的材料往往拉伸和压缩弹性模量、强度值略高，可见密度的影响的确不能被忽视。

4 弹性性能预测和有限元模拟

为更好理解微珠对胞体壁的增强作用，采用 ANSYS 软件，建立了如图 7 所示的高密度复合泡沫塑料有限元模型。模型共分 104118 个Solid95单元，泡孔按体心立方排列，36 个空心微珠随机分布在胞体壁内，微珠内外半径分别为 2 μm 和 5 μm，其空间位置如图 8 所示。设模型边长为 60.78 μm，泡孔直径为 100 μm，则微珠和孔隙的体积含量分别为 8.4%和 58.3%。材料参数的选取与文献[4]相同，即玻璃的密度为 2.65 g/cm^3，弹性模量和泊松比分别为 70.11 GPa 和 0.23[5]，而聚氨酯的密度为 1.2 g/cm^3，弹性模量和泊松比分别为 2.5 GPa 和 0.35[6]。通过在顶面施加位移载荷，使模型受到的压缩应变为 0.01，并保证模型表面的法向位移相同，可以得到复合泡沫塑料的弹性模量和应力分布情况。

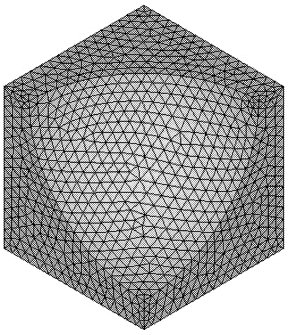


图 7 复合泡沫塑料有限元模型

Fig. 7 Finite element model of syntactic foams

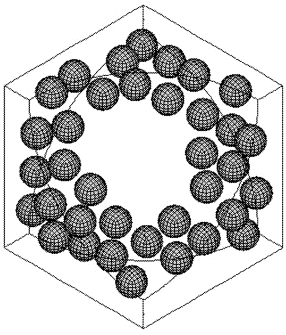


图 8 微珠单元划分及其空间分布

Fig. 8 Element mesh and space distribution of microspheres

如果将微珠填充泡沫塑料看作是由微珠与聚合物复合后的“等效基体”发泡而形成的泡沫塑料，则可采用二次夹杂原理确定复合泡沫塑料的弹性性能[4,7]。首先，利用 Mori - Tanaka 方法[8]获得“等效基体”的弹性常数为

$$K_{\mathrm{eff}} = K_{\mathrm{m}}\left[1+\frac{C_{\mathrm{p}}(K_{\mathrm{p}}-K_{\mathrm{m}})}{K_{\mathrm{m}}+\alpha(1-C_{\mathrm{p}})(K_{\mathrm{p}}-K_{\mathrm{m}})}\right] \tag{3}$$

$$\mu_{\mathrm{eff}} = \mu_{\mathrm{m}}\left[1+\frac{C_{\mathrm{p}}(\mu_{\mathrm{p}}-\mu_{\mathrm{m}})}{\mu_{\mathrm{m}}+\beta(1-C_{\mathrm{p}})(\mu_{\mathrm{p}}-\mu_{\mathrm{m}})}\right] \tag{4}$$

$$E_{\mathrm{eff}} = 9K_{\mathrm{eff}}\mu_{\mathrm{eff}}/(3K_{\mathrm{eff}}+\mu_{\mathrm{eff}}) \tag{5}$$

其中

$$\alpha = \frac{1}{3}\frac{1+\nu_{\mathrm{m}}}{1-\nu_{\mathrm{m}}},\quad \beta = \frac{2}{15}\frac{4-5\nu_{\mathrm{m}}}{1-\nu_{\mathrm{m}}}$$

式中：K_{m}、μ_{m}、E_{m}和 ν_{m}分别为基体的体积模量、剪切模量、弹性模量和泊松比；C_{p}是微珠在“等效基体”内的相对体积含量，有 $C_{\mathrm{p}}=V_{\mathrm{p}}/(V_{\mathrm{p}}+V_{\mathrm{m}})$。空心玻璃微珠的等效弹性常数按下式计算[7]：

$$K_{\mathrm{p}} = 4K_{\mathrm{g}}\mu_{\mathrm{g}}(1-C)/(4\mu_{\mathrm{g}}+3K_{\mathrm{g}}C) \tag{6}$$

$$\mu_{\mathrm{p}} = \mu_{\mathrm{g}}(1-C)/(1+C) \tag{7}$$

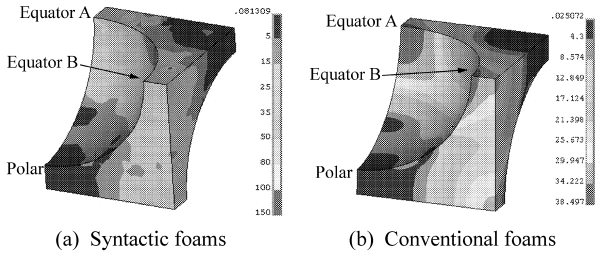
式中：C 为空心微珠中气相的体积含量；K_{p}和 μ_{p}分别为微珠的等效体积模量和剪切模量；K_{g}和 μ_{g}分别为玻璃珠壁的体积模量和剪切模量。

然后，应用 Goods 等采用的泡沫塑料模量计算公式[6]：$E_{\mathrm{c}}= E_{\mathrm{eff}}(\rho_{\mathrm{c}}/\rho_{\mathrm{m}})^{1.7}=E_{\mathrm{eff}}(1-V_{\mathrm{v}})^{1.7}$求出复合泡沫塑料的弹性模量为 833.78 MPa，这与有限元计算得到的结果值 884 MPa，相差不到 6%，符合较好。

对于密度为 0.5 g/cm^{3}的普通泡沫塑料，若孔隙体积含量仍取为 58.3%，代入泡沫塑料模量计算公式[6]：$E_{\mathrm{c}}=E_{\mathrm{m}}(\rho_{\mathrm{c}}/\rho_{\mathrm{m}})^{1.7}=E_{\mathrm{m}}(1-V_{\mathrm{v}})^{1.7}$，计算得到弹性模量值为 565 MPa。将其与上面的结果进行对比，可以发现，完美粘结时复合泡沫塑料的弹性模量要高于普通泡沫塑料，提高了 32%，显然，微珠起到了增强作用。此外，若在原有限元模型基础上去除玻璃微珠，采用 33908 个单元可计算出普通泡沫塑料的弹性模量为 566 MPa。由此可见，无论是普通泡沫塑料还是复合泡沫塑料，当采用相对密度的 1.7 次幂计算弹性模量时，理论计算值与有限元结果能保持良好的一致性。

对于复合泡沫塑料，图 9(a)给出了基体的 von Mises 应力分布情况。有限元结果表明，在泡孔上、下端部(极区)附近的基体所受等效应力最小，而在上、下泡孔之间薄胞壁处的基体所受等效应力较高，特别是越靠近泡孔壁表面的基体，所受等效应力相对较大，更易于发生破坏。模型应力集中处位于泡孔赤道 A 和 B 处。此外，还可以发现微珠周围的基体所受等效应力也较大，容易引起失效。

普通泡沫塑料的 von Mises 应力分布如图9(b)



(a) Syntactic foams　　(b) Conventional foams

图 9　普通泡沫和复合泡沫塑料的 von Mises 应力分布

Fig. 9　von Mises stress distributions of conventional and syntactic foams

所示。可以看出，也是泡孔极区附近的基体所受等效应力最小，而在泡孔赤道 A 和 B 处以及泡孔间薄胞壁处的基体所受等效应力比其它位置处基体所受的大，是最先发生屈服破坏的地方。

5　结　论

（1）复合泡沫塑料的拉伸应力-应变曲线具有与普通泡沫塑料相同的变形特征，即初始线弹性变形和非线性应变软化至断裂 2 个阶段，但其拉伸断裂应变明显较低。

（2）当微珠含量较少时，复合泡沫塑料的压缩应力-应变曲线特征与普通泡沫塑料相似，也存在弹性区、平台区和压实区。但微珠填充比在 20%或 30%时，其应力在出现强度峰值后随着变形的增加一直下降，在未压实前就发生剪切失效破坏。

（3）复合泡沫塑料的力学性能受多种因素影响，如空心微珠团聚以及界面不完美粘结等，微珠可能不能有效地起增强作用，从而使材料的弹性模量和强度反而降低。此外，密度是影响微珠填充效果的重要因素，材料密度越大，性能改善效果越好。

（4）对于高密度材料，无论是普通泡沫塑料还是复合泡沫塑料，当采用相对密度的 1.7 次幂计算弹性模量时，理论计算值与有限元结果能保持良好的一致性。有限元模拟结果表明，泡孔极区附近的基体所受 von Mises 等效应力较小，泡孔之间的薄胞壁区域以及赤道处的基体所受等效应力高于模型其它部分，更易发生屈服和破坏。

参考文献：

[1]　卢子兴. 复合泡沫塑料力学行为的研究综述 [J]. 力学进展，2004，34(3)：341-348.
Lu Zixing. A review of studies on the mechanical behavior of syntactic foamed plastics [J]. Advances in Mechanics，2004，34(3)：341-348.

[2]　姜　鑫，杨振国. 玻璃微珠表面改性方法及其对硬质聚氨酯泡沫性能的影响 [J]. 复旦学报：自然科学版，2007，46(3)：297-301.
Jiang Xin，Yang Zhenguo. Method of modifying glass bead and its effect on the properties of rigid polyurethane foams [J]. Journal of Fudan University：Natural Science，2007，46(3)：297-301.

[3]　刘元俊，冯永强，贺传兰，等. 玻璃微珠增强硬质聚氨酯泡沫塑料的压缩性能及热稳定性 [J]. 复合材料学报，2006，23(2)：65-70.
Liu Yuanjun，Feng Yongqiang，He Chuanlan，et al. Compressive properties and thermal stability of glass bead reinforced rigid polyurethane foams [J]. Acta Materiae Compositae Sinica，2006，23(2)：65-70.

[4]　卢子兴，王　嵩，李忠明，等. 空心微珠填充聚氨酯复合泡沫塑料的宏、细观力学性能 [J]. 航空学报，2006，27(5)：799-804.
Lu Zixing，Wang Song，Li Zhongming，et al. Macroscopic and microscopic mechanical properties of polyurethane syntactic foams filled with hollow microspheres [J]. Acta Aeronautica et Astronautica Sinica，2006，27(5)：799-804.

[5]　Huang J S，Gibson L J. Elastic moduli of a composite of hollow spheres in a matrix [J]. Journal of the Mechanics and Physics of Solids，1993，41(1)：55-75.

[6]　Goods S H，Neuschwanger C L，Whinnery L L，et al. Mechanical properties of a particle-strengthened polyurethane foam [J]. Journal of Applied Polymer Science，1999，74(11)：2724-2736.

[7]　严寒冰. 用微分法及 Mori-Tanaka 法求解复合泡沫塑料的有效模量[J]. 北京航空航天大学学报，2000，26(6)：688-690.
Yan Hanbing. Determination of the effective modulus of the syntactic foam containing hollow spheres by differential scheme and Mori-Tanaka method [J]. Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics，2000，26(6)：688-690.

[8]　Mclaughln R. A study of the differential scheme for composite materials [J]. International Journal of Engineering Science，1977，15(4)：237-244.