

研究综述

聚脲弹性体力学性能与本构关系研究进展¹⁾

龚臣成 陈 艳²⁾ 戴兰宏

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100190)

(中国科学院大学工程科学学院, 北京 100049)

摘要 聚脲是一种由异氰酸酯组分和氨基组分反应生成的新型弹性体高聚物。由于聚脲具有断裂伸长率高、应变率强化、高耗能等一系列优异的力学性能, 其在国防、能源、交通等领域显示出广阔的应用前景。目前, 国内外学者针对聚脲在不同温度、不同应变率下的静动态力学性能开展了大量研究, 在此基础上提出了多种本构模型, 对温度、应变率等因素相关的力学行为进行了描述和预测。这些工作为深刻理解聚脲抗冲击机理及材料的进一步应用奠定了基础。文章首先简要介绍了聚脲弹性体的微相分离结构及特点; 然后从小变形线性黏弹性和大变形非线性黏弹性两个方面概述了关于聚脲力学性能的研究, 包括相应测试技术的发展和聚脲黏弹性影响因素的研究; 进一步从变形梯度乘法分解法、遗传积分法、应变-时间解耦法等不同建模方法出发对已建立的聚脲本构模型进行综述, 并从应变率范围、温度范围、压力相关性、软化行为表征及模型参数数量的角度对比了不同类型模型的区别; 最后针对聚脲力学性能与本构关系下一步研究值得重点关注的问题提出了几点建议。

关键词 聚脲, 弹性体, 黏弹性, 有限变形, 本构模型

中图分类号: O34 文献标识码: A doi: 10.6052/0459-1879-22-455

REVIEW ON MECHANICAL BEHAVIOR AND CONSTITUTIVE RELATION OF POLYUREA ELASTOMER¹⁾

Gong Chencheng Chen Yan²⁾ Dai Lanhong

(State Key Laboratory of Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China)

(School of Engineering Science, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract Polyurea is a new type of elastomeric polymer which is formed through the reaction of isocyanate components with amine components. Due to its excellent mechanical property, such as high elongation, high strain rate strengthening and high dissipation, polyurea shows a broad application prospect in the fields of national defense, energy resources and transportation. So far, numerous studies on the static and dynamic mechanical properties of polyurea under multiple temperatures and strain rates have been performed. Various constitutive models were established to characterize and predict its mechanical behavior concerning its temperature dependence, strain rate dependence and other mechanical characteristics. These researches provide a foundation for understanding the anti-impact and shock attenuation mechanism of polyurea, as well as its further application. Firstly, the micro-phase segregated structure of polyurea is

2022-09-27 收稿, 2022-11-06 录用, 2022-11-07 网络版发表。

1) 国家自然科学基金(11988102)和中国科学院B类战略性先导专项(XDB22040302, XDB22040303)资助项目。

2) 通讯作者: 陈艳, 研究员, 主要研究方向为冲击动力学与新型材料力学性能。E-mail: chenyan@lnm.imech.ac.cn

引用格式: 龚臣成, 陈艳, 戴兰宏. 聚脲弹性体力学性能与本构关系研究进展. 力学学报, 2023, 55(1): 1-23

Gong Chencheng, Chen Yan, Dai Lanhong. Review on mechanical behavior and constitutive relation of polyurea elastomer. Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics, 2023, 55(1): 1-23

introduced briefly in this paper. Then we review the experimental researches on the mechanical behavior of polyurea from the perspectives of linear viscoelasticity under the small deformation and nonlinear viscoelasticity under the large deformation, including the development of testing technology and the researches on the factors influencing the viscoelasticity of polyurea. In addition, the constitutive models of polyurea, established through the framework of multiplicative decomposition of deformation gradient, the approach of hereditary integral, the strain-time decoupling approach or other modelling approaches, are reviewed. The differences between different types of models are discussed from the perspectives of strain rate range, temperature range, whether the model could describe the pressure dependence and softening behavior of polyurea, and the number of model parameters. Finally, several suggestions for further research on the mechanical behavior and the constitutive relation of polyurea are put forward.

Key words polyurea, elastomer, viscoelasticity, finite deformation, constitutive model

引言

近十几年来,聚脲(polyurea)作为一种新型聚合物弹性体材料,凭借其高强度、高韧性等优异的力学性能以及与各类工程材料良好的黏接性,在防爆抗冲击领域得到了广泛的关注与应用^[1-9]。由于合成聚脲的反应物种类繁多^[10-12],且反应物比例对聚脲性能具有显著影响^[11-13],使得聚脲的性能呈现很大的可调节性。此外,聚脲还具有良好的耐磨、耐腐蚀、防水、防辐射和阻燃等性质^[14-18],这些特点使得其成为一类适用于多种工程应用场景的多功能材料。

聚脲优异的性能与其微结构密不可分。聚脲是一类主链上含有重复脲基(-NH-CO-NH-)链段的聚合物,一般通过异氰酸酯组分(含异氰酸根-N=C=O)与氨基组分(含氨基-NH₂)的聚合反应形成^[15, 19-21]。聚脲的共聚反应原理图如图1所示,其中R表示一种芳香官能团,R'表示一种芳香族或脂肪族长链官能团。其中,R'官能团部分非常柔顺,一般呈无规则蜷曲状态,被称为柔性链段(或软段);而脲基与R官能团组成的基团比较刚硬,不易改变构象,通常被称为刚性链段(或硬段)^[16]。因此,聚脲是一种由软段和硬段交替连接而成的(AB)_n型嵌段共聚物。由于聚脲软硬段热力学上不相容,且硬段中脲基的极性使得其倾向于结合在一起,促进硬段间氢键形成,从而

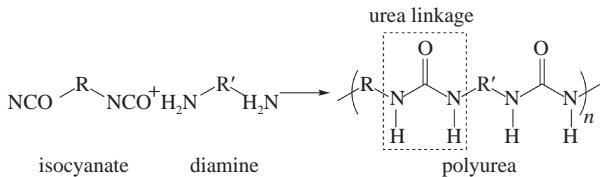


图1 聚脲共聚反应原理图

Fig. 1 Schematic of the copolymerization reaction resulting in the formation of polyurea

在聚脲内形成纳米级的硬段聚集区域,称为硬畴或硬相。硬畴的玻璃化转变温度要高于常温,在常温下呈玻璃态^[22]。而软段和少量离散的硬段组成包裹硬畴的基体,称为软基或软相,其玻璃化转变温度低于常温,常温下呈橡胶态^[22]。聚脲这种硬畴分散于软基中的结构被称为微相分离结构。图2是通过原子力显微镜获得的聚脲微相分离结构的示例图^[19],图中明亮条带是硬畴,随机分布在连续相软基(暗区)中。硬畴在聚脲中起着两种主要作用,一是作为增强体提高结构的刚度,二是通过氢键将大分子链交联在一起。由于这种氢键交联不同于共价键交联,聚脲呈现出一定的热塑性,是一种具有微相分离结构的热塑性弹性体聚合物或纳米级弹性体基复合材料^[23]。

聚脲独特的微结构赋予了其优异的力学性能,同时也导致了其复杂的静动态力学行为。已有的研究表明,聚脲应力-应变响应具有非线性大变形的特

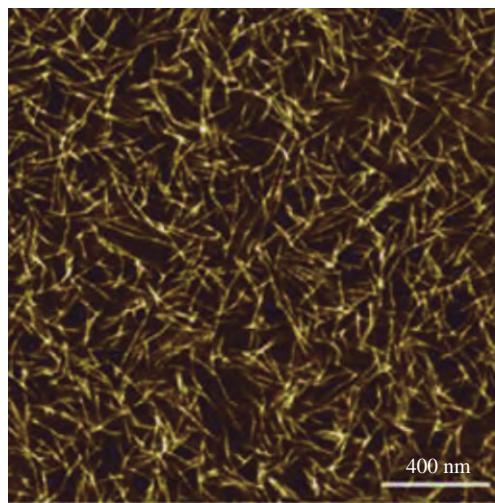


图2 聚脲微相分离结构 AFM 图像^[19]

Fig. 2 AFM image of the microphase-segregated structure in polyurea^[19]

点,且呈现显著的温度、应变率及压力敏感性,循环加载下表现出类似于炭黑填充橡胶的 Mullins 效应^[24],即循环加载软化现象。

聚脲的静动态力学性能研究是认识其防爆抗冲击机理的基础,从理论及模型上定量描述材料的力学行为是有效预测材料变形失效行为及优化材料性能的关键。因此,本文主要从实验和理论两方面分别对聚脲弹性体材料的静动态力学性能与本构模型研究现状进行综述:首先,对聚脲力学性能实验研究现状进行概述。其次,根据建模方法,对国内外学者所建立的各类聚脲本构模型进行简要介绍和评述。最后,对后续聚脲力学性能和本构关系理论的研究工作提出相关建议和展望。

1 聚脲力学性能

聚脲在防爆及抗冲击领域显示出的重要应用价值使得研究人员开始关注聚脲的力学性能研究。深入认识聚脲在不同载荷下的力学行为对于厘清其防爆抗冲击机理至关重要。对聚脲力学性能的研究主要可以分为两部分:小变形条件下的线性黏弹性行为和大变形下的非线性黏弹性行为。

1.1 小变形线性黏弹性

小变形情况下的线性黏弹性反映了材料微结构不随变形改变情形下的性质,是对材料动态力学性能的初步认识。动态力学分析 DMA、小变形松弛实验、超声实验等作为常用的材料线性黏弹性分析的手段^[25],被用于聚脲小变形线性黏弹性性能的研究中。

Knauss^[26]较早地针对聚脲进行了不同温度($-53^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$)下的小变形松弛实验,并基于时温等效原理将不同温度下的数据平移叠加得到材料在参考温度为 0°C 下的 $10^{-10} \sim 10^4$ s 时间范围内的松弛模量(如图 3),相应的时温转换因子与 WLF 方程^[27]预测较为吻合,其数据也被用于下文 2.2.1 中 Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型^[15]的参数拟合。Knauss 的实验表明,通过时温等效的方法将聚脲不同温度下较窄时间范围的黏弹性力学数据扩展到参考温度下更宽时间范围是可行的。Zhao 等^[28]之后用同样方式获得了聚脲的松弛模量主曲线,并将数据用于线性黏弹性模型,模拟了聚脲小变形条件、不同温度下的霍普金森杆压缩实验,且与实验结果吻合较好。

Chevellard 等^[29]对聚脲进行了不同温度($-58^{\circ}\text{C} \sim$

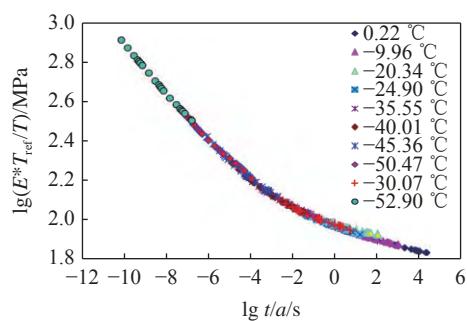


图 3 聚脲时温等效得到的松弛主曲线^[26]

Fig. 3 Master relaxation curve of polyurea obtained through Time-Temperature superposition^[26]

40°C)下的 Arcan 剪切松弛实验、单轴压缩松弛实验以及不同压强(62 ~ 850 MPa)下的侧限压缩松弛实验,得到了聚脲的剪切松弛模量主曲线和体积松弛模量主曲线,并研究了温度、压强对材料线性黏弹性的影响。实验发现在松弛时间范围内,松弛模量由 1 GPa 降低到 10 MPa 水平,而体积模量仅由 2.5 GPa 降到 1.5 GPa,即体积松弛模量的时间相关性远弱于剪切松弛模量。此外,当聚脲受到压强作用时,压强越大,材料表现出松弛模量越大或松弛时间更长;类似于时温转换因子,他们得到了相应的时压转换因子,表现为随压强增大而增大,但增速减小,即压强对松弛的影响随压强增大逐渐饱和。

Qiao 等^[30]结合 DMA 和超声实验研究了聚脲不同温度、不同频率下的线性黏弹性性能。DMA 实验测量了聚脲在 $-80^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 、5 组频率下的储能模量和损耗模量,并基于时温等效原理获得了参考温度为 1°C 下的主曲线及松弛谱,并通过时温转换因子数值求得了聚脲 α 松弛的表观激活能随温度的关系:随温度降低,激活能增大。他们进一步通过超声实验测量了聚脲的纵波和剪切波在温度范围为 $-60^{\circ}\text{C} \sim 30^{\circ}\text{C}$ 、频率范围为 $0.5 \sim 2$ MHz 的波速及衰减情况,并通过线性黏弹性理论公式将数据转换为储能模量和损耗模量,与 DMA 数据进行对比(如图 4)。超声实验转换的储能模量与 DMA 数据吻合,但损耗模量比 DMA 获得的数据大,他们认为这是硬畴在高频下共振的结果。

Nantasetphong 等^[31]通过改造的霍普金森压杆装置研究了聚脲在 kHz 频率水平的小变形线性黏弹性性能,填补了 DMA 实验低频 $10^{-2} \sim 10^2$ Hz 和超声实验高频(20 kHz ~ 200 MHz)间的空隙。实验借助小球撞击压杆产生 kHz 频率水平的小应力波,通

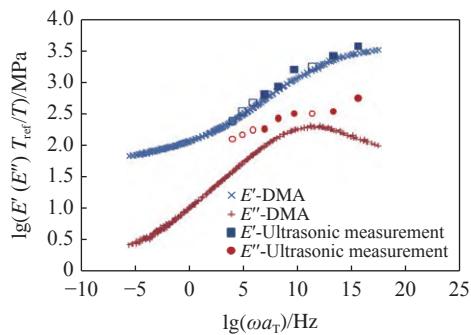
图 4 聚脲 DMA 动态模量主曲线与超声实验对比^[30]

Fig. 4 Comparison of the master dynamic modulus curves from the DMA tests and ultrasonic measurements on polyurea^[30]

过记录入射杆和透射杆中的信号得到材料的波速、信号衰减信息，并通过线性黏弹性理论转化为储能模量和损耗模量数据。进一步将不同温度($-50^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$)的数据通过时温等效得到参考温度下的主曲线。与通过 DMA 实验和超声实验得到的数据比较发现，3 种实验得到的储能模量相当，但对于损耗模量，超声实验、小球冲击实验和 DMA 实验的数值依次降低，即不同频率范围测试手段获得的数据通过时温等效原理得到的主曲线不重合，这表明聚脲不是一种理想的热流变简单材料或不完全符合时温等效原理。

通过发展不同温度、不同频率范围的线性黏弹性测试手段，结合时温、时压等效原理等理论，研究人员对聚脲材料的小变形线性黏弹性有了一定的认识。借助于这些测试手段，研究人员进一步研究了软硬段长度、种类、化学计量比、退火温度等对聚脲黏弹性的影响。

Das 等^[32]通过 DMA 研究了不同软段长度和不同硬段种类(六亚甲基二异氰酸酯 HDI、1,4-环己烷二异氰酸酯 CHDI 和对苯二异氰酸酯 pPDI)对非扩链聚脲线性黏弹性力学性能的影响。实验表明：增加软段长度，3 种聚脲的低温($-130^{\circ}\text{C} \sim -100^{\circ}\text{C}$ ，玻璃化转变温度以下)储能模量均增大(低温下软段结晶度增大)，而橡胶态平台模量均减小，橡胶平台温度范围变窄；由于软段长度增大导致软段结晶度增大，损耗因子在玻璃化转变区形成肩峰；对于不同的硬段(包括脂肪族和芳香族)，由于其性质、对称性和刚度的不同，也对聚脲橡胶平台温度范围有很大影响，如硬段含环己烷的 CHDI 聚脲和硬段含苯环的 pPDI 聚脲的上软化点温度远大于硬段只含甲基的

HDI 聚脲。

吕平等^[33-35]针对扩链剂扩链的聚天冬氨酸酯(PAE)脂肪族聚脲进行了一系列合成、表征及测试。研究发现，在实验温度范围内($-80^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$)，三官能度 PAE-F 扩链剂聚脲(硬段刚度更大)的储能模量比直链二胺 PAE-a 扩链剂聚脲的储能模量大，且硬段玻璃化转变温度更高，转变区域更宽；增大软段分子量，聚脲储能模量降低，微相分离度增大。

Shahi 等^[10]通过 DMA 实验和超声实验研究了聚脲软段长度及硬段含量对材料性能的影响。实验制备了 PU105(VP1000 长软段，低硬段含量)、PU605(VP650 中软段，高硬段含量)以及 PU-HB05(VP1000 与 VP250 混合，硬段含量与 PU605 一致)，通过 DMA 实验及超声实验测量相应储能模量和损耗模量。实验发现，PU605 和 PU-HB05 的储能模量和损耗模量均大于 PU105，且损耗峰更宽，计算得到的松弛谱也更平缓，而 PU605 和 PU-HB05 的动态模量、松弛谱均相当。这表明硬段含量与材料的线性黏弹性性能密切相关。

Holzworth 等^[13]通过 DMA 研究了聚脲软硬段组分化学计量比对材料线性黏弹性性能的影响。研究人员制备了硬段化学计量指标(硬段物质的量/软段物质的量)为 0.9~1.2 的多组试样并进行了 $-80^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、5 组频率下的 DMA 实验，通过时温等效得到了相应的主曲线、松弛谱。比较发现，随着硬段组分比例增加：聚脲玻璃化转变温度以上的储能模量和损耗模量均增大，而玻璃化转变温度以下的模量大小几乎一致；时温转换因子—温度曲线更加陡峭，表明材料温度敏感性增大；松弛谱峰形更加平缓，表明材料松弛时间分布更宽。

Li 等^[19]对不同温度($120^{\circ}\text{C} \sim 200^{\circ}\text{C}$)退火处理的聚脲进行了 DMA 实验比较，发现退火处理对材料橡胶平台储能模量有较大影响，退火温度低于 150°C ，橡胶平台储能模量略有降低；退火温度高于 150°C ，橡胶平台储能模量急剧减小；而退火处理对聚脲玻璃化转变温度以下的储能模量几乎无影响。结合红外光谱、小角散射实验及原子力显微镜对聚脲微结构的观察，他们将原因归于高温下氢键和硬畴的破坏，以及恢复常温后结构未完全回复。

这些针对聚脲软硬组分以及退火处理的研究既表明了影响聚脲黏弹性的因素多样，同时也展现了

聚脲性能的可调节性.

1.2 大变形非线性黏弹性

防爆抗冲击材料在爆炸冲击载荷下往往经历大变形直至最终破坏, 认识聚脲大变形下的力学行为是提升和优化其防爆抗冲击性能的前提.

Yi 等^[22]通过材料试验机和霍普金森压杆研究了聚脲和聚氨酯在低应变率 $10^{-3} \sim 10^0 \text{ s}^{-1}$ 和高应变率 $10^3 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$ 下的单轴压缩应力-应变关系(如图 5). 实验发现聚脲和聚氨酯均表现出应力-应变曲线的高度非线性, 且加卸载过程中应力-应变曲线表现出迟滞回线形状, 二次加载出现软化现象. 对比不同应变率下的流动应力, 发现聚脲和聚氨酯的应力水平均随应变率的增加而增加, 表现出明显的应变率敏感性, 且应力与应变率对数在低应变率和高应变率范围内分别呈不同斜率的近线性关系, 这表明了不同的应变率依赖性机制. 他们认为聚脲在低应变率情况下表现的是类橡胶行为, 在高应变率情况下

表现的是类玻璃行为, 结合 DMA 实验发现聚脲的这种转变是由于其动态玻璃化转变温度随应变率增大而增大.

Amirkhizi 等^[15]通过霍普金森压杆对聚脲进行了高应变率压缩实验, 包括常温下的非侧限压缩以及不同温度(273 K, 294 K 和 333 K)的侧限压缩. 非侧限压缩结果与 Yi 等^[22]的结果一致, 侧限压缩应力-应变曲线整体表现为线性关系, 且具有一定的温度相关性.

Roland 等^[36]通过改造新型落锤试验机实现了对聚脲中应变率下拉伸力学行为的研究, 填补了低应变率材料试验机和高应变率霍普金森杆的空隙. 实验得到了聚脲在 $0.06 \sim 573 \text{ s}^{-1}$ 应变率范围内的拉伸应力-应变曲线, 同样表现出明显的应变率敏感性. 同时, 他们还对比了软硬段组分不同化学计量比(软段/硬段: 86% ~ 106%)聚脲的拉伸性能, 发现硬段组分增加, 屈服应力增大, 断裂伸长比减小, 断裂强度增大, 而韧性(应力-应变曲线与应变轴围成的面积)几乎不变. Qiao 等^[37]在 Roland 等^[36]的基础上补充了同种聚脲低应变率($5.3 \times 10^{-4} \sim 5.1 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$)拉伸实验, 也对比了该应变率范围内软硬段组分化学计量比对材料性能的影响, 实验结果与 Roland 等^[36]结果一致. 但即使两组研究人员制备的聚脲组分一致, Qiao 等^[37]制备的聚脲表现出更高的强度和更低的断裂伸长比, 这说明除了组分的影响, 具体的制备过程对材料的性能也存在一定的影响.

Shim 等^[38]通过一种液压活塞驱动霍普金森压杆对聚脲进行了中应变率压缩实验, 获得了 $10^1 \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 中应变率范围内的压缩应力-应变曲线. 通过与材料试验机和传统霍普金森杆获得的数据进行比较, 验证了该设备测试数据的准确性. 同时, 对比不同应变下的流动应力与应变率的关系可以发现: 应变越大, 应变率敏感性越高.

Sarva 等^[39]通过 Zwick 扭转驱动材料试验机(低应变率)、增强型伺服液压试验机 MTS 810(中应变率)以及霍普金森压杆(高应变率), 对聚脲在 $10^{-3} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$ 应变率范围内的压缩力学行为进行了更全面的研究. 实验结果如图 6(a)所示, 聚脲具有明显的应变率敏感性, 存在由低应变率下的橡胶态向高应变率下的类皮革态转变的特点. 实验数据与 Yi 等^[22]和 Roland 等^[36]的结果具有一致性和互补性(如图 6(b)), 这些数据也多次被后来的研究者用于聚脲

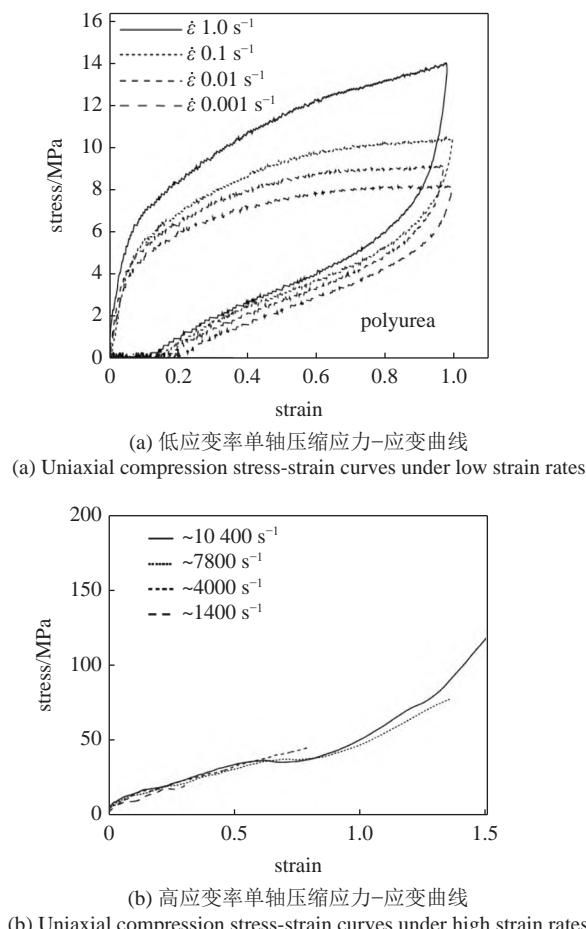


图 5 聚脲低、高应变率单轴压缩应力-应变曲线^[22]

Fig. 5 Uniaxial compression stress-strain curves of polyurea under low or high strain rates^[22]

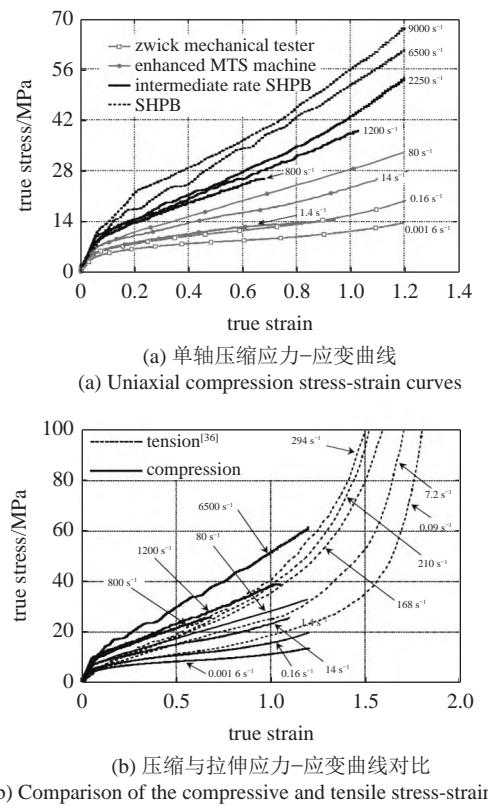
图 6 聚脲不同应变率下拉压应力-应变曲线^[39]

Fig. 6 Tensile and compressive stress-strain curves of polyurea under different strain rates^[39]

本构模型的验证^[16-17, 40-41].

随着不同应变率范围的加载实验设备和方法的完善,越来越多的研究者针对聚脲宽应变率范围内的大变形力学行为开展实验研究^[42-45]. 实验均表明聚脲具有明显的应变率效应, 表现为初始弹性模量、屈服应力和断裂强度等随应变率增大而增大; 拉伸曲线与压缩曲线整体相似, 但拉伸下具有更大的断裂应变.

在聚脲常温拉伸、压缩力学性能得到广泛研究的基础上, 研究人员开始关注聚脲的温度敏感性, 研究其不同温度下的大变形力学行为.

Chevellard 等^[29]对聚脲开展了室温及以下温度范围 ($-43^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$) 内的低应变率 ($10^{-4} \sim 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) Arcan 剪切实验、单轴压缩实验和侧限压缩实验. 聚脲应力-应变曲线表现出明显的应变率和温度敏感性, 随着应变率增大或温度降低, 材料的模量、流动应力均增大. 剪应力-剪应变曲线和单轴压缩应力-应变曲线表现出非线性黏弹性, 体应力-体应变曲线表现为近线性的关系.

Guo 等^[46]针对两种不同软段长度的聚脲开展

了常温下的低应变率 (0.001 s^{-1} 和 0.1 s^{-1}) 压缩实验和 $-40^{\circ}\text{C} \sim 20^{\circ}\text{C}$ 温度范围内的高应变率 ($3400 \text{ s}^{-1} \sim 12000 \text{ s}^{-1}$) 压缩实验(如图 7). 与 Chevellard 等^[29]低应变率下的结果一致, 聚脲单轴压缩应力-应变曲线高度非线性, 而侧限压缩应力-应变几乎为线性关系; 聚脲高应变率下同样表现出明显的温度敏感性和应变率敏感性, 但侧限压缩应力-应变曲线表现出的温度、应变率敏感性较非侧限单轴压缩显著降低; 相同加载条件下, PU605(短软段聚脲) 的应力均高于 PU105(长软段聚脲).

Miao 等^[47]对聚脲进行了常温下的低应变率 ($10^{-4} \sim 10^0 \text{ s}^{-1}$) 和高应变率 (10^{-3} s^{-1}) 拉伸实验, 发现低应变率和高应变率拉伸具有相同的近线性的应变率敏感性以及相似的应变硬化行为. 进一步通过间歇加载实验(每加载一段位移后保持一定时间, 然后继续加载)与连续拉伸实验应力-应变曲线对比发现(图 8), 应变率为 0.001 s^{-1} 的间歇加载实验的应力与同样应变率的连续加载实验几乎一样, 而应变率为 0.1 s^{-1} 的间歇加载实验的应力高于同样应变率的连续加载实验, 这意味着材料变形过程中塑性功转化为了热, 提高了聚脲的温度(与 Mott 等^[48]对聚脲变形过程中温升的测量结果一致), 导致材料软化, 而这在应变率提高时更为明显, 这间接说明聚脲具有较高的温度敏感性.

Liu 等^[49]针对一种添加了少量纳米碳化硅的聚脲材料开展了室温及室温以上温度 ($20^{\circ}\text{C} \sim 80^{\circ}\text{C}$) 的高应变率压缩实验. 与低温情况一致, 聚脲在室温以上同样表现出应变率及温度敏感性.

Gong 等^[41]针对一种典型聚脲系统地研究了其低温到高温 ($-30^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$) 下的静 (10^{-3} s^{-1})、动

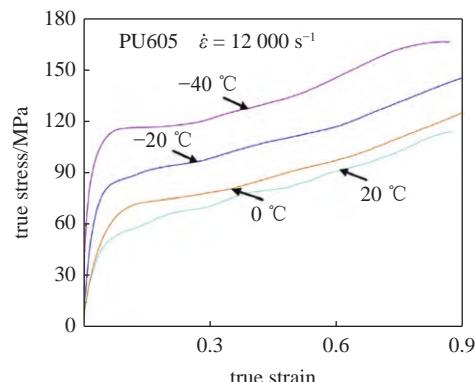
图 7 聚脲不同温度下动态压缩应力-应变曲线^[46]

Fig. 7 Dynamic compression stress-strain curves of polyurea at different temperatures^[46]

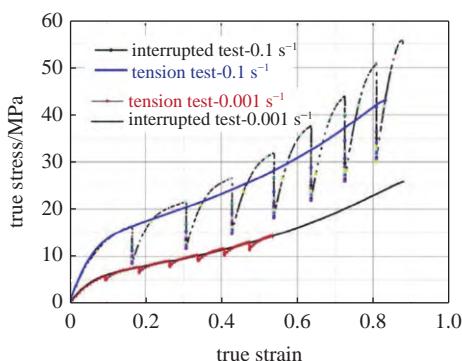
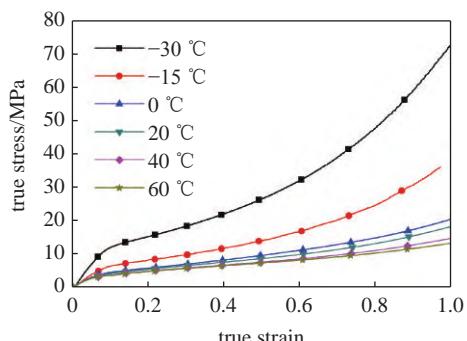
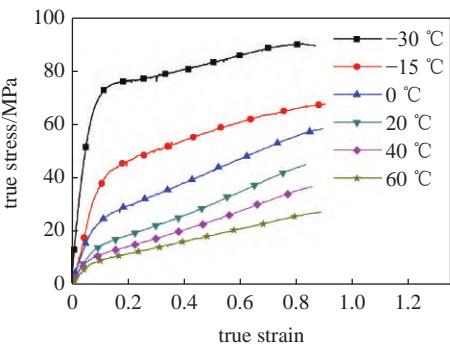
图 8 聚脲不同应变率下间歇拉伸与连续拉伸应力-应变曲线^[47]

Fig. 8 Stress-strain curves of polyurea under the interrupted and continuous tensile experiments at different strain rates^[47]

态(10^3 s^{-1})压缩力学行为(如图9)。与其他研究数据一致,聚脲应力-应变曲线表现出明显的非线性、应变率和温度敏感性,初始模量和流动应力均随应变率增大或温度降低而增大。



(a) 准静态压缩应力-应变曲线
(a) Quasi-static compression stress-strain curves



(b) 动态压缩应力-应变曲线
(b) Dynamic compression stress-strain curves

图 9 聚脲不同温度下静动态压缩应力-应变曲线^[41]

Fig. 9 Quasi-static and dynamic compression stress-strain curves of polyurea under different temperatures^[41]

2 聚脲本构模型

随着对聚脲力学性能研究的不断深入,应变率、温度敏感性等宏观变形特点得到了较充分的认

识,另一方面,针对聚脲特有微结构的研究也在同步进行,如何有效建立两者之间的内在关联?如何通过数学、物理模型定量描述和有效预测聚脲弹性体的黏弹性力学行为?这些成为研究者们关注的重要问题。过去十几年间,研究者们应用不同的建模方式,提出了多种针对聚脲的本构模型,并在一定范围内对聚脲的力学行为实现了满意预测。根据聚脲黏弹性模型建立时依据的主要框架及思想,可以将这些本构模型归为以下3类:变形梯度乘法分解法、遗传积分法以及应变-时间解耦法^[41]。需要说明的是,部分本构建模中可能涉及多种建模方法,文中将按照其主要建模方式进行归类。下文将对以上3种主要建模方式及其他建模方式的代表模型进行介绍。

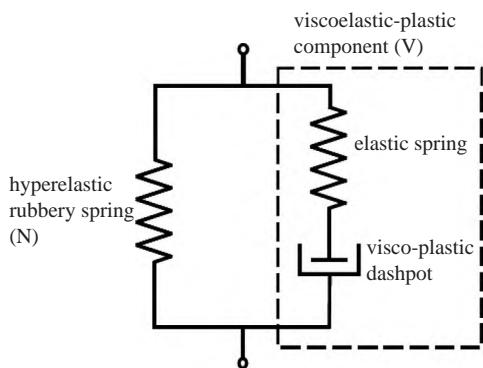
2.1 变形梯度乘法分解法模型

不同于传统小变形弹塑性理论中总应变加和分解为弹性应变和塑性应变的假设,变形梯度乘法分解法基于宏观变形梯度可以乘法分解为弹性变形梯度和塑性变形梯度的原则,这使得其对大变形问题具有更好的适用性。通常以弹簧单元、塑性或黏性黏壶单元等通过并联或串联的方式描述模型,不同的单元组合可以用于表示材料不同的力学行为,因此不同的模型往往有不同的单元组合方式。此外,相同单元的力学模型可以有多种选择,这也导致了通过这种方法建立本构模型的多样性。对于聚脲材料,目前主要有以下6个通过变形梯度乘法分解框架建立的本构模型。

2.1.1 Qi-Boyce 模型

Qi等^[50]最早针对聚氨酯材料建立了以变形梯度乘法分解法为框架的本构模型,由于聚氨酯是一种和聚脲一样具有微相分离结构、且力学响应相似的弹性体材料,因此该模型也可用于描述聚脲材料的力学行为。

Qi等^[50]基于聚氨酯低应变率下应力-应变曲线表现出来的应变率敏感性、循环加载下应力-应变曲线表现的迟滞性、循环软化等特点,提出将聚氨酯的应力-应变行为分解为一个时间无关(平衡构型)的超弹性分支和一个时间相关(偏离平衡构型)的黏弹-塑性分支的并联,如图10所示,两分支的变形梯度张量(超弹性分支变形梯度张量 \mathbf{F}_N ,黏弹-塑性分支变形梯度张量 \mathbf{F}_V)均与宏观变形梯度张量(\mathbf{F})一致,即 $\mathbf{F} = \mathbf{F}_N = \mathbf{F}_V$ 。

图 10 Qi-Boyce 模型的一维流变图^[50]Fig. 10 One-dimensional schematics of the Qi-Boyce model^[50]

Qi 等^[50]认为平衡超弹性分支主要由软基在变形过程中构型熵改变产生, 可以由 Arruda-Boyce 八链模型^[51]描述, 在此基础上, 考虑硬畴对软基变形的放大作用, 得到如下超弹性应力表达式^[52]

$$\sigma_N = \frac{v_s X \mu_N}{3J} \frac{\sqrt{N}}{\Lambda_{\text{chain}}} L^{-1} \left(\frac{\Lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{N}} \right) \bar{B}' \quad (1)$$

其中, v_s 是软基等效体积分数, μ_N 是超弹性项的初始剪切模量, $X = 1 + 3.5(1 - v_s) + 18(1 - v_s)^2$ 是变形放大系数, N 是单分子链中等效链段数, $J = \det \mathbf{F}$ 是变形梯度的雅可比行列式, $\Lambda_{\text{chain}} = \sqrt{X(\lambda_{\text{chain}}^2 - 1)^2 + 1}$ 是分子链等效伸长比 λ_{chain} 的放大值, $\bar{B} = \bar{\mathbf{F}}\bar{\mathbf{F}}^T$ (上角标 T 表示转置, $\bar{\mathbf{F}} = J^{-1/3}\mathbf{F}$) 是等容左柯西-格林变形张量, \bar{B}' 表示其偏量部分, $L^{-1}(\cdot)$ 表示朗之万函数的逆函数.

对于聚氨酯循环软化的特点, Qi 等^[50]认为是由部分被硬畴阻塞而不能变形的软基在分子链拉伸过程中逐渐被释放导致, 因此, 提出了软基等效体积分数随最大分子链伸长比的演化方程

$$v_s = A(v_{ss} - v_s) \frac{\lambda_{\text{chain}}^{\text{lock}} - 1}{(\lambda_{\text{chain}}^{\text{lock}} - \Lambda_{\text{chain}}^{\max})^2} \Lambda_{\text{chain}}^{\max} \quad (2)$$

其中, A 是与演化速率相关的一个常数, v_{ss} 是饱和软基等效体积分数, $\lambda_{\text{chain}}^{\text{lock}}$ 是分子链极限伸长比, $\Lambda_{\text{chain}}^{\max}$ 是当前状态下已经达到过的分子链最大伸长比.

黏弹-塑性分支由一个线性弹簧单元和一个非线性黏塑性黏壶单元串联组成, 变形梯度张量满足乘法分解 $\mathbf{F}_V = \mathbf{F}_V^e \mathbf{F}_V^v$ (\mathbf{F}_V^e 和 \mathbf{F}_V^v 分别是此分支弹簧和黏壶的变形梯度张量). 该分支应力可以由线性弹簧单元得到, 即

$$\sigma_v = \frac{v_h}{J_V^e} L_e : \ln V_V^e \quad (3)$$

其中, $v_h = 1 - v_s$ 是硬畴等效体积分数, J_V^e 是 \mathbf{F}_V^e 的雅可比行列式, L_e 是 4 阶弹性刚度张量, V_V^e 是线性弹簧单元的左伸长张量.

考虑黏塑性变形无旋的情况 (旋率 $\mathbf{W}_V^v = \mathbf{0}$), 黏弹-塑性分支的速度梯度张量可以做如下分解

$$\mathbf{L}_V = \dot{\mathbf{F}}_V \mathbf{F}_V^{-1} = \dot{\mathbf{F}}_V^e \mathbf{F}_V^{e-1} + \mathbf{F}_V^e \mathbf{D}_V^v \mathbf{F}_V^{e-1} \quad (4)$$

其中, \mathbf{D}_V^v 是黏壶的变形率张量, 进一步定义 \mathbf{D}_V^v 的形式为

$$\mathbf{D}_V^v = \dot{\gamma}_v \frac{\bar{\sigma}_V'}{\sqrt{2\bar{\tau}_V}} \quad (5)$$

其中, $\bar{\sigma}_V$ 是转换到松弛构型上的黏弹-塑性分支应力 ($\bar{\sigma}_V = \mathbf{R}_V^{eT} \sigma_V \mathbf{R}_V^e$, \mathbf{R}_V^e 是线性弹簧单元的旋转张量), $\bar{\sigma}_V'$ 是其偏量, $\bar{\tau}_V = \sqrt{(\bar{\sigma}_V' : \bar{\sigma}_V')/2}$ 是相应的等效剪切应力, $\dot{\gamma}_v$ 表示黏壶单元的等效黏塑性剪切应变速率, Qi 等^[50]采用了热激活模型, 即

$$\dot{\gamma}_v = \dot{\gamma}_0 \exp \left[-\frac{\Delta G}{k_B \theta} \left(1 - \frac{\bar{\tau}_V}{s} \right) \right] \quad (6)$$

其中, $\dot{\gamma}_0$ 是参考剪切应变速率, ΔG 是零应力激活能, k_B 是玻尔兹曼常数, θ 是温度, s 是无热剪切强度, 考虑其随硬畴等效体积分数演化, 即

$$s = \left(\frac{v_h}{v_{h0}} \right) s_0 \quad (7)$$

其中, v_{h0} 是初始硬畴等效体积分数, s_0 是初始无热剪切强度.

至此, 平衡超弹性分支和非平衡黏弹-塑性分支的应力均已得到, 总的宏观应力由这两分支的应力叠加得到. Qi-Boyce 模型是较早针对具有微相分离结构弹性体建立的本构模型, 模型以硬畴、软基的等效体积分数及其演化方程唯象地建立了模型与微观微相分离结构的关系, 可以较好地拟合聚氨酯在低应变率下的应力-应变曲线, 从而有效预测低应变率下的应变率敏感性、迟滞以及循环软化特点. 但模型认为所有率相关效应是由硬畴(以及硬畴/软基交界面)贡献, 而没有考虑软基的黏弹性; 另外, 单一热激活能模型对高聚物松弛过程多分散的特点难以表征, 因而对更宽范围的应变率敏感性较难预测.

2.1.2 Jiao 模型

与 Qi-Boyce 模型类似, Jiao 等^[53]基于变形梯度乘法分解框架将聚脲总的宏观响应分解为时间无关

的超弹性分支 (A) 和时间相关的黏弹-塑性分支 (B). 不同之处是其黏弹-塑性分支考虑了压力敏感性, 且超弹性分支应力用 Neo-Hookean 模型^[54]进行描述, 即

$$\sigma_A = \frac{2C_{10}}{J^{5/3}} \mathbf{B}' + K_A \ln J \mathbf{I} \quad (8)$$

其中, σ_A 表示超弹性分支应力, $2C_{10}$ 是该分支初始剪切模量, \mathbf{B}' 是左柯西-格林变形张量 $\mathbf{B} = \mathbf{F}\mathbf{F}^T$ 的偏量, K_A 是该分支的体积模量, \mathbf{I} 是单位二阶张量.

黏弹-塑性分支的应力同样由线性弹簧单元得到, 表示为一个偏应力与体应力之和, 即

$$\sigma_B = \frac{2\mu_B}{J_B^e} \left[\ln V_B^e - \frac{1}{3} \text{tr}(\ln V_B^e) \mathbf{I} \right] - p_B \mathbf{I} \quad (9)$$

其中, J_B^e 是弹簧单元变形梯度的雅可比行列式, μ_B 是弹簧单元的剪切模量, V_B^e 是弹簧单元的左伸长张量, $\text{tr}(\cdot)$ 表示求迹运算, p_B 是该分支的静水压强, 由总压强减去超弹性分支压强得到 ($p_B = p - p_A$), 总压强由 Lennard-Jones 类势函数表示, 即

$$p = -A_p (J^{-5} - J^{-2}) \quad (10)$$

其中, A_p 等于内聚能的 $1/6$, 由拟合得到.

与 Qi-Boyce 模型相同, 需要定义黏壶的流动法则, 且考虑塑性流动是无旋的, 即

$$\mathbf{D}_B^p = \mathbf{L}_B^p = \dot{\gamma}_B^p \frac{\sigma'_B}{\tau_B} \quad (11)$$

其中, \mathbf{L}_B^p 是黏壶的速度梯度张量, \mathbf{D}_B^p 是其对称部分, 即变形率张量, σ'_B 是该分支应力的偏量, τ_B 是等效剪应力, $\dot{\gamma}_B^p$ 是黏壶的等效黏塑性剪切应变率, 同样用热激活模型表示, 即

$$\dot{\gamma}_B^p = \dot{\gamma}_0 \exp \left[\frac{v(\tau_B - \tau_0)}{k_B \theta} - \frac{\alpha v p}{k_B \theta} \right] \quad (12)$$

其中, v 是激活体积, $\tau_0 = \Delta G/v$ 是剪切强度 (ΔG 是激活能), $\alpha = \Omega(p)/v$ ($\Omega(p)$ 是压力激活体积). 表达式 (12) 与 Qi-Boyce 模型的式 (6) 不一样的地方是加入了压力敏感项 (即 p 相关项), 用于表征压剪板实验中发现的聚脲剪切强度的压力敏感性, 即随加载压强增大, 材料剪切强度增大.

Jiao 等^[53] 将模型应用于模拟压剪板冲击实验, 对于法向速度, 模拟结果与注射成型试样的实验结果较为一致, 与挤压成型试样的实验结果存在偏差;

但剪切波到达后试样的剪切响应与实验结果都较为一致, 体现出了聚脲剪切强度的压力敏感性. 然而与 Qi-Boyce 模型一样, Jiao 模型仅对实验涉及的很小应变率范围内的结果拟合较好; 另外 Jiao 模型没有考虑材料的微结构关联性, 以及材料软化的特点.

2.1.3 Shim-Mohr 模型

Shim 等^[14] 针对聚脲开展了不同应变率下的分段压缩实验, 即加载或卸载过程分为多段应变进行, 每段加载或卸载后保持应变, 记录材料的应力松弛过程 (Qi 等^[50] 针对聚氨酯进行了单一应变率下的多步压缩实验). 实验发现聚脲的“平衡”应力随应变率增大而增大, 即聚脲不存在所谓的“平衡”分支. 因此, 他们提出了双麦克斯韦单元并联的本构模型, 如图 11 所示. A 分支主要描述聚脲软基相关的力学行为, 由一个非线性超弹性弹簧单元和一个非线性黏壶单元组成; B 分支主要描述聚脲硬畴相关的力学行为, 由一个线性弹簧单元和一个非线性黏壶单元组成.

A 分支的非线性弹簧单元由 Gent 橡胶弹性模型^[55] 描述, 其偏应力公式为

$$\sigma_A = \frac{\mu_A}{J} \left[1 - \left(\frac{\zeta_A^e}{\zeta_A^{\max}} \right)^2 \right]^{-1} \mathbf{B}_A^e \quad (13)$$

其中, μ_A 是弹簧的初始剪切模量, $\zeta_A^e = \sqrt{\text{tr}(\mathbf{B}_A^e) - 3}$ 表示弹簧的变形量, ζ_A^{\max} 是相应的可以达到的最大值, \mathbf{B}_A^e 是弹簧的左柯西-格林变形张量的偏量.

B 分支的线性弹簧单元采用 Hencky 弹性的偏量部分, 即

$$\sigma_B = \frac{2\mu_B}{J} \mathbf{R}_B^e (\ln U_B^e) \mathbf{R}_B^{eT} \quad (14)$$

其中, μ_B 是弹簧的初始剪切模量, U_B^e 是弹簧的右伸长张量, 由 $\mathbf{F}_B^e = \mathbf{R}_B^e \mathbf{U}_B^e$ 确定, \mathbf{R}_B^e 表示旋转张量.

对于黏壶的流动法则, A 和 B 分支具有相同的

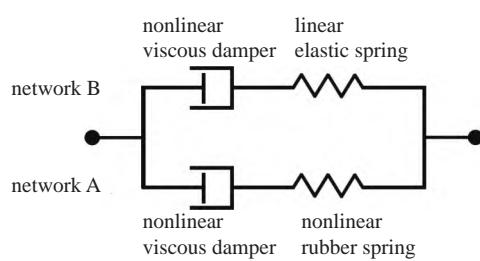


图 11 Shim-Mohr 模型的一维流变图^[14]

Fig. 11 One-dimensional schematics of the Shim-Mohr model^[14]

形式, 表示为

$$\mathbf{D}_k^v = \frac{3}{2} \bar{d}_k \frac{\mathbf{M}_k}{\bar{m}_k} \quad (15)$$

其中, k 表示 A 或 B, $\mathbf{M}_k = J \operatorname{dev}(\mathbf{F}_k^{eT} \boldsymbol{\sigma}_k \mathbf{F}_k^{e-T})$ 称为 Mandel 应力, $\bar{m}_k = \sqrt{\frac{3}{2} \mathbf{M}_k : \mathbf{M}_k}$ 是等效 Mandel 应力, \mathbf{D}_k^v 是黏壶的变形率张量, $\bar{d}_k = \sqrt{\frac{2}{3} \mathbf{D}_k^v : \mathbf{D}_k^v}$ 是等效黏性应变率.

A 和 B 分支黏壶的不同之处在于其等效 Mandel 应力和等效黏性变形率的定量关系不一样. 它们分别是

$$\bar{m}_A = P_A [\exp(\zeta) - 1] \left(\frac{\bar{d}_A}{d_0} \right)^{n_A} \quad (16)$$

$$\bar{m}_B = \sqrt{3} \mu_B Q_B \left(\frac{\bar{d}_B}{d_0} \right)^{n_B} \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{\zeta}{Q_B} \left(\frac{\bar{d}_B}{d_0} \right)^{-n_B} \right] \right\} \quad (17)$$

其中, $d_0 = 1 \text{ s}^{-1}$ 是参考变形率, $\zeta = \sqrt{\operatorname{tr}(\mathbf{B}) - 3}$ 表示总变形量, n_A 和 n_B 是控制应变率敏感性的常数, P_A 和 Q_B 是黏性相关常数.

叠加 A 和 B 分支的应力得到宏观应力的偏量部分, 对于体积变形, Shim 等^[14] 使用如下形式

$$\frac{\operatorname{tr}(\boldsymbol{\sigma})}{3} = K \frac{\ln J}{J} \quad (18)$$

Shim-Mohr 模型没有采用 Qi-Boyce 模型、Jiao 模型中常用的 Zener 流变模型(即平衡超弹性弹簧单元并联一个麦克斯韦单元), 对软基和硬畴的率相关性均进行了考虑. 模型计算的松弛模量与聚脲在 $10^{-3} \sim 10^3 \text{ s}$ 时间内的实验结果吻合较好, 对聚脲在 $10^{-3} \sim 10^1 \text{ s}^{-1}$ 应变率范围内的压缩应力应变曲线也具有较好的拟合效果, 但卸载过程模型过于刚硬, 卸载的残余变形也比实验结果偏大.

2.1.4 Grujicic 模型

Grujicic 等^[16] 建立了一个基于聚脲分子水平微观结构的率无关弹塑性模型. Grujicic 等^[16] 认为聚脲微观结构上包含 3 种区域: 纯软基区域、软基与完整硬畴区域、软基与破坏的硬畴区域; 因而力学模型上将聚脲响应分为 3 个分支, 如图 12 所示. 小应变下, 聚脲为弹性响应, 模型仅包含一、二分支: 第一分支是超弹性弹簧, 用于表示纯软基区域; 第二分支包含一个刚性结构单元和超弹性弹簧, 分别表示几乎不可变形、完整的硬畴以及相邻的软基. 当变

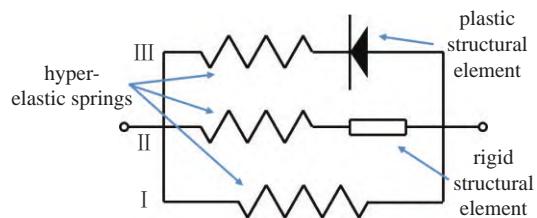


图 12 Grujicic 模型的流变图^[16]

Fig. 12 Schematics of the Grujicic model^[16]

形增大到一定值, 硬畴开始发生破坏、塑性流动, 此时加入塑性结构单元和超弹性弹簧(第二分支逐渐向第三分支转化)来表示.

考虑到 3 种区域随机分布且相互连接, Grujicic 等将 Arruda-Boyce 八链模型^[51] 中的超弹性分子链替换为图 12 中的 3 个并联分支结构, 将宏观变形与 3 条分支的变形联系起来, 即 $\lambda_{\text{chain}} = \sqrt{I_1/3}$. 其中, λ_{chain} 表示每个分支的伸长比, I_1 是宏观左柯西-格林变形张量的第一不变量. 因此, 类比八链模型的应变能密度函数, 得到模型小变形下的应变能密度函数为

$$U = v^I \mu \left[\sqrt{N} \lambda_{\text{chain}} \beta^I + N \ln \left(\frac{\beta^I}{\sinh \beta^I} \right) \right] + v^{II} \mu \left[\sqrt{N} \lambda_{\text{chain}} \beta^{II} + N \ln \left(\frac{\beta^{II}}{\sinh \beta^{II}} \right) \right] \quad (19)$$

其中, v^I 和 v^{II} 分别是一、二分支的体积分数, μ 是软基的初始剪切模量, N 是软基单分子链中等效链段数, $\beta^I = L^{-1} (\lambda_{\text{chain}} / \sqrt{N})$, $\beta^{II} = L^{-1} (\lambda_{\text{chain}} / \sqrt{N})$, λ_{chain} 是第二分支软基的等效伸长比, 它是 λ_{chain} 由于硬畴存在导致的放大值, 由下式确定

$$1 - \lambda_{\text{chain}} = \frac{1 - \lambda_{\text{chain}}}{1 - [v_h / (1 - v_I)]^{2/3}} \quad (20)$$

其中 v_h 是硬畴体积分数.

柯西应力可以由下式得到

$$\boldsymbol{\sigma} = \frac{2}{J} \frac{\partial U}{\partial I_1} \mathbf{B}' - p \mathbf{I} \quad (21)$$

其中, \mathbf{B}' 是左柯西-格林变形张量的偏量, p 是静水压, 采用 Tait 状态方程, 即

$$V_0 J = \left(a_0 + a_1 \theta + a_2 \theta^2 \right) \left\{ 1 - C \ln \left[1 + \frac{p}{b_0} \exp(-b_1 \theta) \right] \right\} \quad (22)$$

其中, V_0 是参考比体积; θ 是温度; a_0 , a_1 , a_2 , C , b_0 和 b_1 是材料常数.

将式 (19) 代入式 (21), 可以得到单轴加载应力

表达式为

$$\sigma_{11} = \frac{2\mu}{J} \frac{\sqrt{N}}{3} \frac{\lambda_1^2 - \lambda_2^2}{3} \left\{ v^I \beta^I + \frac{v^{II} \beta^{II}}{1 - [v_h / (1 - v^I)]^{2/3}} \right\} - p \quad (23)$$

随着变形增大到特定值, 硬畴开始发生塑性流动, 引入第三分支, 塑性结构单元考虑为理想塑性单元。因此, 第三分支保持常应力 σ_y 。总的应力在式(23)的基础上加上 $v^{III} \sigma_y$, 并假定体积不变。

第二分支向第三分支转变, 第三分支体积分数演化由下式确定

$$v^{III} = \frac{2v_0^{II} a^{III}}{\pi} \tan [200(\lambda_{chain,max} - \lambda_{chain}^*)], \lambda_{chain,max} > \lambda_{chain}^* \quad (24)$$

其中, v_0^{II} 是第二分支的初始体积分数, $\lambda_{chain,max}$ 表示已经达到的最大伸长比, λ_{chain}^* 是第三分支出现时的临界伸长比, a^{III} 是材料常数。

对于聚脲存在的软化现象, 考虑第三分支剪切模量是氢键破坏参数的线性函数 ($\mu^{III} = \mu(1-d)$), 氢键破坏参数与变形关系为

$$d = 1 - \exp[-c(\lambda_{chain,max} - \lambda_{chain}^*)] \quad (25)$$

其中, c 是材料常数。

Grujicic 模型充分考虑了聚脲微结构以及演化的特点, 对聚脲力学响应与微结构的关系有一定认识。但最大的问题在于模型是率无关的, 这对于聚脲材料的应变率敏感性, 以及其常用场景抗冲击来说是不适用的; 其次, 模型中演化方程多为唯象提出, 相应的材料常数无实际物理意义。

2.1.5 Cho-Boyce 模型

Cho 等^[56] 在 Qi-Boyce 模型^[50] 基础上提出了一个可以细致描述聚脲软硬相力学行为的模型, 如图 13 所示。宏观响应由硬畴的响应和软基的响应组成, 且它们又包含相应的分子间作用和分子链网络拉伸两部分。Cho-Boyce 模型的大变形运动学公式与 Qi-Boyce 模型一样, 包括变形梯度张量的乘法分解、速度梯度张量、塑性或黏性变形无旋假设、流动法则等。不同地方包括相应的超弹性弹簧模型、塑性或黏性剪切应变率表达式、软化相关演化方程。

对于分子间作用分支, 其弹簧单元采用了可压缩 Neo-Hookean 模型, 应力表达式为

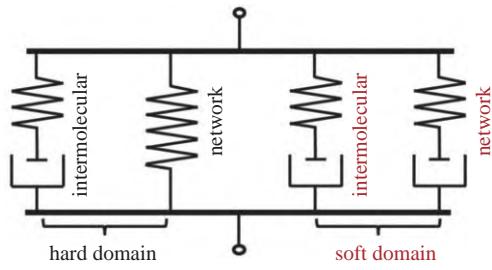


图 13 Cho-Boyce 模型的一维流变图^[56]

Fig. 13 One-dimensional schematics of the Cho-Boyce model^[56]

$$\sigma_\alpha = \frac{\mu_\alpha}{J} \mathbf{B}_\alpha^{e'} + \frac{K}{3} (J^{-4} - J^{-7}) \mathbf{I} \quad (26)$$

其中, α 代表“IH(分子间作用-硬畴)”或“IS(分子间作用-软基)”, μ_α 是初始剪切模量, $\mathbf{B}_\alpha^{e'}$ 是弹簧的左柯西-格林变形张量的偏量, K 是体积模量。分子间作用分支上黏壶单元的率相关屈服过程用热激活模型描述, 相应的等效塑性剪切应变率表达式为

$$\dot{\gamma}_\alpha^p = \frac{1}{\eta_0} \tau_\alpha + \dot{\gamma}_{0,\alpha}^p \exp\left(-\frac{\Delta G_\alpha}{k_B \theta}\right) \sinh\left(\frac{\Delta G_\alpha \tau_\alpha}{k_B \theta s_\alpha}\right) \quad (27)$$

其中, η_0 是初始剪切黏度, $\dot{\gamma}_{0,\alpha}^p$ 是参考黏塑性剪切应变率, ΔG_α 是相应的激活能, $\tau_\alpha = \sqrt{(\sigma'_\alpha : \sigma'_\alpha)/2}$ 是等效剪应力, s_α 是相应的无热剪切强度。

对于分子链网络分支, 其弹簧单元选用 Arruda-Boyce 八链模型^[51] 进行描述, 即

$$\sigma_\beta = \frac{\mu_\beta \sqrt{N_\beta}}{3J\lambda_{c,\beta}} L^{-1} \left(\frac{\lambda_{c,\beta}}{\sqrt{N_\beta}} \right) \mathbf{B}_\beta^{e'} \quad (28)$$

其中, β 代表“NH(分子链网络-硬畴)”或“NS(分子链网络-软基)”, N_β 是单分子链中等效链段数, $\lambda_{c,\beta} = \sqrt{\text{tr}(\mathbf{B}_\beta^e)/3}$ 是平均分子链伸长比。软基的分子链网络分支还包含一个非线性黏壶, 用于描述其黏弹性性质, 其等效黏性剪切应变率表示为

$$\dot{\gamma}_{NS}^v = \frac{\phi - \phi_c}{\phi_0 - \phi_c} (D(\theta) \phi \bar{\tau}_{NS})^{1/n_v} \quad (29)$$

其中, n_v 是常数, $1/D(\theta)$ 是热激活黏弹性流动的参考剪切黏度, $\bar{\tau}_{NS} = \sqrt{(\sigma_{NS} : \sigma_{NS})/2}$ 是该分支的等效剪切应力, ϕ 是一个表征分子链排列取向程度的量, ϕ_0 和 ϕ_c 是其初始和临界值, ϕ 表达式为

$$\phi = \frac{\pi}{2} - \arccos \frac{\min(\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3)}{\lambda_c} \quad (30)$$

其中, λ_1 , λ_2 和 λ_3 是主伸长比, $\lambda_c = \sqrt{\text{tr}(\mathbf{B}_{NS})}$ 是等效伸长比。

对于聚脲的软化性质, Cho-Boyce 模型考虑了硬畴、软基对应分子间作用分支的软化和硬畴分子链网络分支的软化。分子间作用分支的软化体现为剪切强度和剪切模量随塑性应变增大而减小, 具体演化方程为

$$\dot{s}_\alpha = h_\alpha \left[1 - \left(\frac{s_\alpha}{s_{ss,\alpha}} \right)^{m_\alpha} \right] \dot{\gamma}_\alpha^p \quad (31)$$

$$\dot{\mu}_\alpha = h_\alpha \left[1 - \left(\frac{\mu_\alpha}{\mu_{ss,\alpha}} \right)^{m_\alpha} \right] \dot{\gamma}_\alpha^p \quad (32)$$

其中, h_α 和 m_α 是控制软化速率的常数, $s_{ss,\alpha}$ 和 $\mu_{ss,\alpha}$ 分别是稳态剪切强度和稳态剪切模量。硬畴分子链网络分支的软化考虑为随变形增大, 剪切模量减小, 分子链极限伸长比 λ_{lock} 或等效链段数 N_{NH} 增大 ($\lambda_{lock} = \sqrt{N}$)。分子链极限伸长比的演化方程为

$$\dot{\lambda}_{lock} = c_0 |\dot{\lambda}_c|^m \left(1 - \frac{\lambda_{lock}}{\lambda_{ss,lock}} \right) \sinh \left(\frac{\bar{\sigma}_{NH}}{s_{lock}} \right) \quad (33)$$

$$s_{lock} = s_0 \left(\frac{\lambda_{lock}}{\lambda_{0,lock}} \right)^r \quad (34)$$

$$\lambda_{ss,lock} = [c_1 - \tanh(c_2 |\dot{\lambda}_c|)] \lambda_{0,lock} \quad (35)$$

其中, $\lambda_{ss,lock}$ 是率相关的饱和分子链极限伸长比, s_{lock} 是硬畴分子链网络的破坏强度, 其随变形演化, $\bar{\sigma}_{NH} = \sqrt{\frac{3}{2} \sigma_{NH} : \sigma_{NH}}$ 是该分支的等效应力, c_0 , c_1 , c_2 , m 和 r 是材料常数。分子链极限伸长比增大或等效链段数增加伴随着剪切模量的减小, 且保持如下关系

$$\mu_{0,NH} N_{0,NH} = \mu_{NH}(t) N_{NH}(t) \quad (36)$$

不同于前文中的模型仅能单独拟合低应变速率或高应变速率的情况, Cho-Boyce 模型在同一组参数下可以同时与低应变速率和高应变速率实验数据达到较好的吻合, 这源于它不仅考虑了硬畴和软基变形的率相关性, 且分别考虑了相应相内分子间作用和分子链网络的率相关性。此外, Cho-Boyce 模型还能较好地描述聚脲的软化行为。然而, 正是因为 Cho-Boyce 模型考虑了多种率相关因素, 导致其形式较为复杂, 材料参数较多。

2.1.6 Chu-Liu 模型

最近, 针对聚脲受子弹冲击加载的情形, Chu 等^[57] 建立了一个考虑强非线性体积响应以及冲击

诱导剪切强化特点的聚脲本构模型。模型将总的应力响应分为体积响应和偏应力响应, 偏应力响应又考虑为分子链网络超弹性和分子间黏塑性的叠加, 其一维流变图与 Qi-Boyce 模型一样, 即图 10。

对于体积响应, Chu 等^[57] 采用了 Mie-Grüneisen 状态方程, 压强表达式为

$$p = p_H \left[1 - \frac{\Gamma_0(1-J)}{2} \right] + \Gamma_0 \rho_0 (e - e_0) \quad (37)$$

其中, Γ_0 是 Grüneisen 参数, ρ_0 是材料初始密度, e 和 e_0 分别是现时和初始内能密度, 其演化方程可以表示为

$$\rho \dot{e} = \boldsymbol{\sigma} : \mathbf{D} \quad (38)$$

其中, $\boldsymbol{\sigma}$ 是柯西应力张量, \mathbf{D} 是变形率张量, p_H 是 Hugoniot 状态下的压强, 表达式为

$$p_H = \begin{cases} \frac{\rho_0(1-J)C_0^2}{[1-(1-J)S]^2}, & J < 1 \\ \rho_0(1-J)C_0^2, & J \geq 1 \end{cases} \quad (39)$$

其中, C_0 和 S 分别是冲击波波速 U_S 为粒子速度 U_P 线性函数 (即 $U_S = C_0 + S U_P$) 的截距和斜率。

分子链网络超弹性采用了 Arruda-Boyce 八链模型^[51], 偏应力表达式与式 (28) 类似, 但加入了热软化函数 $k(\theta)$ 和冲击强化因子 χ , 即

$$s_N = \frac{\mu_N k(\theta) \sqrt{N}}{3J\chi \lambda_N^e} L^{-1} \left(\frac{\lambda_N^e}{\sqrt{N}} \right) \mathbf{B}_N^{e'} \quad (40)$$

热软化函数采用如下指数关系

$$k(\theta) = a_k + (1-a_k) \exp(-b_k \theta / \theta_r) \quad (41)$$

其中, a_k 和 b_k 是常数, θ_r 是参考温度。

与 Cho-Boyce 模型类似, Chu 等^[57] 考虑了分子链网络随变形的软化, 体现为初始模量减小和单分子链中等效链段数的增大。初始模量演化表达式为

$$\mu_N = \mu_{N0} \left(\frac{\pi/2 - \phi}{\pi/2 - \phi_0} \right)^{-q_m} \quad (42)$$

其中, μ_{N0} 是初始剪切模量, ϕ 是一个表征分子链排列取向程度的量, 与 Cho-Boyce 模型定义一致, 即式 (30), ϕ_0 是相应的初始量, q_m 是控制软化程度的常数。等效链段数的演化与 Cho-Boyce 一样, 即保持式 (36) 成立。

对于分子间黏塑性, 弹簧单元应力响应采用 Neo-Hookean 模型, 且加入了热软化函数和冲击强化函

数, 表达式为

$$s_1 = k(\theta)g(J)\mu_1 \mathbf{B}_1^{e'} \quad (43)$$

其中, $k(\theta)$ 是热软化函数, 表达式与分子链网络一致即式(41), $g(J)$ 是冲击强化函数, 采用了如下 Lennard-Jones 函数形式

$$g(J) = \begin{cases} J^{-M} - 2J^{-M/2} + 2, & J < 1 \\ J^{-1}, & J \geq 1 \end{cases} \quad (44)$$

黏壶的塑性流动考虑为无旋且与分子间作用偏应力张量共轴。为了考虑温度、压强对黏塑性的影响, Chu 等^[57]加入了自由体积对黏塑性流动率的影响, 定义相应的等效黏塑性剪切应变率为

$$\dot{\gamma}_1^{\text{vp}} = \dot{\gamma}_{10}^{\text{vp}} \exp\left(\frac{1}{f_r} - \frac{1}{f}\right) \left(\phi \frac{\tau_1}{\tau_{10}}\right)^{n_l} \quad (45)$$

其中, $\dot{\gamma}_{10}^{\text{vp}}$ 是参考剪切应变率, $\tau_1 = \sqrt{(s_1 : s_1)/2}$ 是等效剪应力, τ_{10} 是参考剪切强度, n_l 是率敏感指数, f 是自由体积分数, f_r 是参考温度、压强下的自由体积分数。子弹冲击过程中伴随着压强和温度的升高, 因此自由体积的演化考虑了这两方面的影响

$$\begin{aligned} f &= f_r + \Delta f_l + \Delta f_{\text{shear}} = \\ &f_r + (J-1)(A_J J + B_J) + \alpha v_0 \exp(m_V p) \Delta \theta_{\text{shear}} \end{aligned} \quad (46)$$

其中, Δf_l 是等熵压缩导致的自由体积变化, Δf_{shear} 是剪切变形温升导致的自由体积变化, A_J 和 B_J 是拟合常数, αv_0 是自由体积在常压下的热膨胀系数, m_V 是表征自由体积热膨胀系数压强敏感性的参数, $\Delta \theta_{\text{shear}}$ 是剪切变形导致的温度变化。

最后, 变形过程中温度的演化同样考虑为等熵压缩和黏塑性剪切两部分构成

$$\dot{\theta} = \dot{\theta}_V + \dot{\theta}_{\text{shear}} = -\frac{\theta T_0 \rho_0}{\rho} \text{tr}(\mathbf{D}) + \frac{\tau \dot{\gamma}_1^{\text{vp}}}{\rho_0 C_p} \quad (47)$$

其中, $C_p = c_p \theta + d_p$ 是聚脲常压下的比热, 假设与温度线性相关。

Chu-Liu 模型对常温下的低应变率和高应变率拉伸压缩数据、对 273 K ~ 333 K 温度范围内的动态压缩结果都有较好的拟合效果, 与压剪板冲击实验结果的比较也表明模型的有效性。借助该本构模型, Chu 等^[57]进一步对聚脲涂层钢板抗破片过程进行了模拟, 很好地揭示了聚脲涂层抗冲击耗能的机理。

2.2 遗传积分法模型

遗传积分是黏弹性理论的一个非常重要的概

念, 可以用于表示线性黏弹性模型的本构方程, 如式(48)是一维情况下基于松弛模量 $E(t)$, 以应变 $\varepsilon(t)$ 表示应力 $\sigma(t)$ 的线性黏弹性本构方程

$$\begin{aligned} \sigma(t) &= \int_0^t E(t-\tau) \dot{\varepsilon}(\tau) d\tau = \\ &E(0) \varepsilon(t) + \int_0^t \varepsilon(t-\tau) \frac{\partial E(\tau)}{\partial \tau} d\tau \end{aligned} \quad (48)$$

其中的积分项即称为遗传积分。对于复杂高聚物材料, 线性黏弹性模型一般不足以描述材料大变形下的非线性性质, 研究者通常通过引入松弛模量随变形变化的规律实现黏弹性模型的非线性化, 如将平衡模量考虑为应变相关, 假设变形导致材料松弛时间减小等。

2.2.1 Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型

Amirkhizi 等^[15]最早通过遗传积分法建立了聚脲的线性黏弹性本构模型, 且考虑了温度敏感性及压力敏感性。模型将总的响应分为体胀响应和偏量响应, 体胀响应表示如下

$$-p = \frac{\text{tr}(\sigma)}{3} = K \frac{\ln J}{J} \quad (49)$$

其中, p 为压强, K 是体积模量且与温度满足线性关系, 即

$$K = K_{\text{ref}} + m_K (\theta - \theta_{\text{ref}}) \quad (50)$$

其中, K_{ref} 是参考温度 θ_{ref} 下的体积模量, m_K 是体积模量的温度系数。

模型的偏量响应用遗传积分表示为

$$\sigma'(\tau) = \int_0^\tau 2 \frac{\theta}{\theta_{\text{ref}}} G_{\text{ref}}(\xi(\tau) - \xi(\tau)) \mathbf{D}'(\tau) d\tau \quad (51)$$

其中, $\mathbf{D}'(\tau)$ 是 τ 时刻变形率张量的偏量, $G_{\text{ref}}(\tau)$ 是参考状态下的松弛模量, $\xi(\tau)$ 是缩减时间, 它是考虑温度变化后的等效时间, 具体为

$$\xi(\tau) = \int_0^\tau \frac{dx}{a(\theta(x))} \quad (52)$$

其中, $a(\theta)$ 是时温转换因子, 用于考虑温度和时间的等效关系。对于线性非晶高聚物, 温度范围在玻璃化转变温度以上 100 K 范围内, $a(\theta)$ 可以用 WLF 方程^[27] 表示, 即

$$\ln a(\theta) = -\frac{C_1(\theta - \theta_{\text{ref}})}{C_2 + \theta - \theta_{\text{ref}}} \quad (53)$$

其中, C_1 和 C_2 是与参考温度 θ_{ref} 相关的常数。在温度

效应的基础上, Amirkhizi 等^[15]引入了压力效应, 通过将其线性等效为温度减小对时温转换因子产生的影响, 得到

$$a(\theta, p) = a(\theta - C_{tp}p) \quad (54)$$

其中, C_{tp} 是压强温度转换系数. 对于式(51)中的松弛模量, 可通过多种函数形式表达, 其中主要包括幂律形式和 Prony 级数形式. 幂律形式参数少、公式简洁, 但数值计算难实现; Prony 级数形式方便用于数值计算, 但对于高聚物, 尤其是松弛时间不均匀性较强的高聚物, 通常需要较多级数项才能很好的拟合全时间段的松弛模量. Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型选用了 Prony 级数形式, 即

$$G_{ref}(t) = G_\infty \left(1 + \sum_{i=1}^n p_i e^{-t/q_i} \right) \quad (55)$$

其中, G_∞ 是平衡剪切模量, n 为级数项数, q_i 为第 i 个松弛时间, $G_\infty p_i$ 是第 i 个松弛过程的松弛模量.

对于材料内温度的演化, 模型使用绝热假定(高应变率), 变形中耗散的机械能完全转换为热能, 温度变化率表达式为

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{1}{C_V} \frac{\partial W_d}{\partial t} = \frac{2G_\infty}{C_V} \frac{\theta(t)}{\theta_{ref}} \sum_{i=1}^n \frac{p_i}{q_i} \dot{\epsilon}_d^i(t) : \epsilon_d^i(t) \quad (56)$$

其中, C_V 是恒容热容, W_d 是耗散功密度, $\dot{\epsilon}_d^i(t)$ 是第 i 个松弛过程的耗散应变, 定义为

$$\dot{\epsilon}_d^i(t) = \int_0^t e^{-(\xi(t)-\xi(\tau))/q_i} D'(\tau) d\tau \quad (57)$$

Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型对霍普金森杆实验得到的不同温度下聚脲侧限压缩结果具有较好的拟合效果, 但对其无侧限单轴压缩结果拟合较差, 中高应变下模型应力水平远高于实验. 这主要是由于 Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型的偏量响应是基于线性黏弹性模型建立的, 没有考虑真实材料的非线性黏弹性. 因此, 模型仅对体积变形主导的情况具有较好的预测, 而很难模拟剪切变形主导的过程.

2.2.2 Li-Lua 模型

不同于 Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型是基于线性黏弹性, Li 等^[17]建立了聚脲的非线性黏弹性模型. 模型将总的响应分为低应变率下的超弹性响应和高应变率下不可忽略的黏弹性响应.

他们考虑准静态下的应力完全由超弹性响应提

供, 并采用了 Ogden 超弹性模型^[58], 相应的应变能密度函数为

$$W = \sum_{i=1}^n \frac{2\mu_i}{\alpha_i^2} (\lambda_1^{\alpha_i} + \lambda_2^{\alpha_i} + \lambda_3^{\alpha_i} - 3) \quad (58)$$

其中, μ_i 和 α_i 是材料参数, λ_1 , λ_2 和 λ_3 是宏观变形的主伸长比. 通过应变能密度函数对格林应变的偏导可以得到第二类 P-K 应力, 再结合第二类 P-K 应力与柯西应力的关系、体积不变假定以及单轴加载横向应力为零的条件, 可以得到轴向柯西应力为

$$\sigma_{11}^h = \sum_{i=1}^n \frac{2\mu_i}{\alpha_i} (\lambda_1^{\alpha_i} - 2\lambda_1^{-\alpha_i/2} + \lambda_1^{\alpha_i/4}) \quad (59)$$

对于率相关黏弹性响应, 模型采用了非线性黏弹性模型, 应力表达式为

$$\sigma^v = \mathbf{F} \cdot \left\{ \int_0^t [A_1 + A_2(I_2 - 3)] G^v(t - \tau) \dot{\mathbf{E}}(\tau) d\tau \right\} \cdot \mathbf{F}^T - p^v \mathbf{I} \quad (60)$$

其中, p^v 是黏弹性响应的压强, A_1 和 A_2 是常数, I_2 是右柯西-格林变形张量的第二不变量, $\dot{\mathbf{E}} = (\dot{\mathbf{F}}^T \mathbf{F} + \mathbf{F}^T \dot{\mathbf{F}})/2$ 是格林应变率张量, $G^v(t)$ 是不包含平衡模量的松弛模量函数, 同样采用 Prony 级数形式. 通过考虑单轴加载横向应力为零, 便可以得到轴向黏弹性应力. 叠加超弹性应力和黏弹性应力得到总的宏观应力.

Li-Lua 模型模拟结果与不同应变率的单轴压缩数据吻合较好, 这源于其是非线性黏弹性模型. 但模型没有给出体积响应本构方程, 需通过边界确定, 因此 Li-Lua 模型适用于简单边界条件加载情况; 此外, Li-Lua 模型中 Ogden 模型和 Prony 级数需要的参数较多, 与 Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型不同, 该模型没有考虑温度、压强效应.

Zhang 等^[59]在 Li-Lua 模型的基础上, 进一步发展了适用于聚氨酯材料的本构模型. 他们用三参数 Mooney-Rivlin 模型替代 Ogden 超弹性模型, 大幅减少了材料参数; 黏弹性模型中考虑了各参数的温度、应变率相关性, 使得模型也可以描述材料的温度敏感性.

2.2.3 Chevallard-Liechti 模型

为了修正 Knauss 等^[60-61]经典自由体积黏弹性模型无法描述高聚物剪切变形主导的非线性黏弹性行为的问题, Popelar 等^[62-63]曾建立了剪切修正自由体积本构模型, 并针对环氧树脂和聚氨酯材料进行

了验证, Chevallard 等^[29] 将该模型应用于聚脲材料, 拟合得到了聚脲本构模型及相应参数。模型将材料的响应分为体胀响应和剪切响应, 可以由玻尔兹曼叠加原理或遗传积分表示, 即

$$\sigma_{kk}(t) = 3 \int_{-\infty}^t K(\xi(t) - \xi(\tau)) \frac{\partial \varepsilon_{kk}}{\partial \tau} d\tau \quad (61)$$

$$s_{ij}(t) = 2 \int_{-\infty}^t \mu(\xi(t) - \xi(\tau)) \frac{\partial e_{ij}}{\partial \tau} d\tau \quad (62)$$

其中, ε_{kk} 是体应变, e_{ij} 是剪应变分量, $\xi(t)$ 和 Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型式(51)中一样是缩减时间, 即 $\xi(t) = \int_0^t \frac{dx}{a}$, $K(t)$ 和 $\mu(t)$ 分别是体积松弛模量和剪切松弛模量, Chevallard 等采用了如下幂律函数形式

$$K(t) = K_r + \frac{K_g - K_r}{(1 - t/\tau_c)^q} \quad (63)$$

$$\mu(t) = \mu_r + \frac{\mu_g - \mu_r}{(1 - t/\tau_c)^q} \quad (64)$$

其中, K_r 和 μ_r 表示相应的橡胶态体积和剪切模量, K_g 和 μ_g 表示相应的玻璃态模量, τ_c 表示特征松弛时间, q 是表示松弛时间离散度的常数。

不同于 Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型中转换因子 a 仅通过 WLF 经验公式与温度相关, Chevallard-Liechti 模型采用了自由体积模型, 转换因子 a 通过 Doolittle 方程^[64] 与自由体积分数相关联, 即

$$\ln a = \frac{B}{2.303} \left(\frac{1}{f} - \frac{1}{f_0} \right) \quad (65)$$

其中, B 是常数, f_0 是参考状态的自由体积分数。在 Knauss 等^[60-61] 提出的经典自由体积黏弹性模型中, 自由体积分数假设为温度、溶剂浓度和体胀应变的线性函数, 即

$$f = f_0 + \alpha_v \Delta \theta + \beta_v \Delta c + \delta \varepsilon_{kk} \quad (66)$$

其中, α_v 是自由体积的热膨胀系数, β_v 是溶剂浓度改变导致的自由体积膨胀系数, δ 是体应变导致的自由体积膨胀系数。

因此, 将式(66)代入式(65)得到转换因子与温度、溶剂浓度和体应变的关系。在不考虑温度及溶剂的情况下, $\delta \varepsilon_{kk}$ 项的引入使得该黏弹性模型具有非线性性质, 然而仅引入体胀对自由体积的影响不能描述材料剪切变形主导情况下的非线性黏弹性响应, 因此, Popelar 等^[62-63] 仿照体胀相关项唯象地加

上了剪切变形相关项, 表达式为

$$\begin{aligned} \ln a = & -\frac{B_d}{2.303 f_d} \left(\frac{\alpha_v \Delta T + \beta_v \Delta c + \delta \theta}{f_d + \alpha_v \Delta T + \beta_v \Delta c + \delta \theta} \right) - \\ & \frac{B_s}{2.303 f_s} \left(\frac{\varepsilon_{eff}}{f_s + \varepsilon_{eff}} \right) \end{aligned} \quad (67)$$

其中, B_d 和 f_d 是体胀相关常数和初始自由体积, B_s 和 f_s 是剪切相关项参数, ε_{eff} 是等效应变。由于式(67)中剪切修正项的引入, 对于纯剪这种几乎无体积变形的加载情况, 黏弹性模型也是非线性的。

Chevallard-Liechti 模型通过松弛实验、Arcan 剪切实验、受限压缩实验以及一组单轴压缩实验结果拟合材料参数, 并通过其他常温及低温下、不同低应变速率单轴压缩实验结果验证了模型的效果。通过在经典自由体积非线性黏弹性模型基础上引入剪切修正项, 扩大了该模型的适用性。但剪切修正项仅在转换因子公式上唯象引入, 没有深入考虑自由体积的演化机制。

2.2.4 Gong-Chen-Dai 模型

不同于 Chevallard-Liechti 模型唯象地对转换因子进行剪切修正, Gong 等^[41] 从微观角度引入了剪切诱导自由体积的机制, 并给出了自由体积随剪切变形的演化方程, 进而建立了基于自由体积的聚脲非线性黏弹性本构模型。

模型首先从分子层面认识聚脲变形过程中的微观运动, 包括分子链段相对运动、分子链网络的拉伸以及共价键的微小拉伸, 它们分别产生了宏观上的黏弹性响应、熵弹性响应以及能弹性响应。

分子链段相对运动产生的黏弹性剪应力通过遗传积分描述, 即

$$s^v(t) = \int_{-\infty}^t 2G(\xi(t) - \xi(\tau)) \mathbf{D}'(\tau) d\tau \quad (68)$$

其中, $\mathbf{D}'(\tau)$ 是 τ 时刻变形率张量的偏量, $\xi(t) = \int_0^t \frac{dx}{a}$ 是缩减时间, $G(t)$ 是剪切松弛模量, 采用类似于 Chevallard-Liechti 模型式(64)的幂律函数形式

$$G(t) = G_r + \frac{G_g - G_r}{(1 + t/\tau_c)^q} \quad (69)$$

不同的是, 分母中的减号换成了加号, 可以有效避免 $t = \tau_c$ 时的奇异性。式(69)应用到式(68)时不包含时间无关的 G_r 项, 而是由下文中的非线性熵弹性和能弹性响应代替。

用于计算缩减时间的转换因子 a 仍然通过

Doolittle 方程即式(65)与自由体积分数关联。不同于 Chevallard-Liechti 模型唯象地对转换因子进行剪切修正, Gong 等^[41]从微观角度引入了剪切诱导自由体积的机制, 即剪切变形导致聚脲硬畴、氢键破坏, 从而导致自由体积增加。相应的自由体积分数的演化方程如下

$$\dot{f} = \alpha_V \dot{\theta} + \beta_V \dot{c} + \delta_s \dot{\varepsilon}_{\text{eff}} \quad (70)$$

$$\delta_s = \delta_{s0}(f_c - f)^2, \quad \delta_{s0} > 0 \quad (71)$$

其中, 式(70)前三项与 Knauss 等^[60-61]的经典自由体积黏弹性模型中的自由体积演化表达式即式(66)一致, 但在 Gong-Chen-Dai 模型中以率形式表达, $\dot{\varepsilon}_{\text{eff}}$ 是等效应变率, δ_s 是单位等效应变导致的自由体积分数变化, 是一个随自由体积分数变化的系数, 即式(71), δ_{s0} 是常数, f_c 是临界自由体积分数, 当 $f > f_c$, 剪切变形不再产生新的自由体积。式(71)表示当 $f < f_c$ 时, 自由体积越多, δ_s 越小, 即自由体积随剪切变形增加的速率越低。这种考虑源于模型提出的剪切变形产生自由体积的机制是聚脲中硬畴、氢键的破坏。而随着硬畴、氢键的破坏和含量的减少, 新自由体积的生成速度逐渐降低, 最终降为零, 剪切变形不再产生新的自由体积。

分子链网络的拉伸产生熵弹性响应, Gong-Chen-Dai 模型采用 Arruda-Boyce 八链模型^[51], 应力为

$$\sigma_1^e = \frac{n_c k_B \theta}{3J} \frac{\sqrt{N}}{\lambda_{\text{chain}}} L^{-1} \left(\frac{\lambda_{\text{chain}}}{\sqrt{N}} \right) \mathbf{B}' \quad (72)$$

其中 n_c 是分子链密度, k_B 是玻尔兹曼常数, θ 是温度, N 是单分子链中等效链段数, λ_{chain} 是分子链等效伸长比, $L^{-1}(\cdot)$ 表示朗之万函数的逆函数。为了考虑不同温度下的熵弹性应力, 在原八链模型基础上, Gong 等^[41]考虑了分子链密度 n_c 的温度相关性。假设分子链总数保持不变, 结合高聚物比体积在玻璃化转变温度上下随温度以不同斜率线性变化, 且模型仅考虑玻璃化转变温度以上范围, 可以得到如下关系

$$\frac{1}{n_c} = k_B (A_1 \theta + A_2) \quad (73)$$

其中, A_1 和 A_2 是常数。

最后, 考虑到聚脲相较于一般弹性体具有更高的初始模量, 结合其微观上微相分离结构中硬畴对软段运动的约束作用, Gong-Chen-Dai 模型加入了由共价键的微小拉伸导致的能弹性响应, 具体应力为

$$\sigma_2^e = \frac{\sigma_{\max}}{2} \left[1 - \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\text{eff}}}{\varepsilon_0} \right) \right] \frac{\ln \mathbf{B}}{\varepsilon_{\text{eff}}} \quad (74)$$

其中, σ_{\max} 是能弹性最大应力, ε_0 是参考应变。

由以上 3 部分响应叠加得到整体宏观响应, 另外 Gong-Chen-Dai 模型的体积响应采用了 Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型相同的形式, 即式(49)和式(50)。Gong-Chen-Dai 模型可以很好地预测聚脲在较宽的温度范围($-30^{\circ}\text{C} \sim 60^{\circ}\text{C}$)和较宽的应变率范围($10^{-3} \sim 10^3 \text{ s}^{-1}$)内的力学响应行为, 且因其从微观层面引入剪切诱导自由体积的机制, 模型可以得到材料自由体积随变形的演化过程, 可以用于进一步分析聚脲微结构与宏观性能的关系。由于实验集中于单轴压缩模式, 体积变形为小量, 因此模型验证过程中忽略了式(70)中的体胀项参数。但在高压加载条件下, 若材料体积变形明显, 其对自由体积的影响不可忽略, 需要完整考虑剪切变形和体积变形的影响。

2.2.5 Guo-Chen-Zhai 模型

Guo 等^[65-66]将弹性体材料的应变能密度函数考虑为时间无关的超弹性应变能和应变历史相关的黏弹性应变能的叠加, 即

$$W = W^{\text{hyper}} + W^{\text{visco}} \quad (75)$$

根据热力学框架的推导可以得到应力与应变能的关系式如下

$$\sigma = -p\mathbf{I} + \frac{2\rho_0}{J} \left[\frac{\partial W}{\partial I_1} \mathbf{B} + \frac{\partial W}{\partial I_2} (\mathbf{I}_1 \mathbf{B} - \mathbf{B}^2) + \frac{\partial W}{\partial I_3} \mathbf{I}_3 \mathbf{I} \right] \quad (76)$$

其中, p 是静水压, ρ_0 是材料密度, I_1 , I_2 和 I_3 是左柯西-格林变形张量 \mathbf{B} 的第一、第二和第三不变量。

对于超弹性应变能函数, Guo 等采用了 Attard 和 Hunt^[67]建立的有限变形超弹性模型, 表达式为

$$W^{\text{hyper}} = \frac{1}{2} \alpha_h \text{tr}(\mathbf{B} - \mathbf{I}) + \frac{1}{2} \beta_h \text{tr}(\mathbf{B}^{-1} - \mathbf{I}) + \frac{1}{4} \gamma_h \text{tr}(\mathbf{B}^2 - \mathbf{I}) \quad (77)$$

其中, α_h , β_h 和 γ_h 是材料常数。

对于黏弹性应变能, Guo 等^[65-66]采用式(78)所示的遗传积分形式, 其中变形能耗散因子 $g(t)$ 由三参数 Mooney-Rivlin 模型(应变相关)和单一松弛时间的指数衰减函数(时间相关)组成, 即

$$W^{\text{visco}} = \int_0^t g(t-\tau) \dot{\mathbf{E}}(\tau) d\tau = \int_0^t \frac{1}{\tau_0} e^{-(t-\tau)/\tau_0} [a_{\text{MR}}(I_1 - 3) + b_{\text{MR}}(I_2 - 3) + c_{\text{MR}}(I_1 - 3)(I_2 - 3)] \dot{\mathbf{E}}(\tau) d\tau \quad (78)$$

其中, τ_0 是松弛时间, a_{MR} , b_{MR} 和 c_{MR} 是 Mooney-Rivlin 模型参数, E 是格林-拉格朗日应变张量。

将式(77)和式(78)代入式(75), 再代入式(76), 得到相应的应力表达式。Guo-Chen-Zhai 模型对聚脲低、高应变率下的受限压缩实验数据^[46]和中、高应变率下的非受限单轴压缩实验数据^[39]具有较好的拟合效果, 且模型同样适用于如炭黑填充橡胶、硅橡胶等弹性体。但模型中静水压需由边界条件确定, 这降低了模型对复杂加载情况的适用性。

2.3 应变-时间解耦法模型

应变-时间解耦法假设材料本构响应中与应变相关的项和与时间相关的项不存在耦合关系, 可以分别单独考虑。通过分别建立应变相关项和时间相关项两部分的具体形式后, 进行组合, 得到完整的本构模型。

2.3.1 Gamonpilas-McCuston 模型

通过分析 Sarva 等^[39]获得的聚脲应力应变数据, Gamonpilas 等^[40]发现聚脲相同应变下的应力对数-加载时间(不同应变率)对数呈线性关系, 且不同应变下的曲线保持相互平行, 因此认为聚脲的应力可以表示为应变相关项乘以时间相关项, 即

$$\sigma(\varepsilon, t) = \sigma_0(\varepsilon)g(t) \quad (79)$$

其中, $\sigma_0(\varepsilon)$ 是瞬时应力, 与时间无关, $g(t)$ 是时间相关的松弛函数, 没有量纲。

对于瞬时应力, Gamonpilas-McCuston 模型采用了九参数 Mooney-Rivlin 模型^[68], 对于单轴加载情况, 轴向真应力表达式为

$$\begin{aligned} \sigma_0(\varepsilon) &= \sigma_0(\ln \lambda) = 2\lambda(1 - \lambda^{-3}) \cdot \\ &\left\{ C_{01} + C_{10}\lambda + C_{11}[I_1 - 3 + \lambda(I_2 - 3)] + 2C_{20}\lambda(I_1 - 3) + \right. \\ &2C_{02}(I_2 - 3) + C_{21}(I_1 - 3)[2\lambda(I_2 - 3) + (I_1 - 3)] + \\ &C_{12}(I_2 - 3)[\lambda(I_2 - 3) + 2(I_1 - 3)] + 3C_{30}\lambda(I_1 - 3)^2 + \\ &3C_{03}(I_2 - 3)^2 \end{aligned} \quad (80)$$

其中, C_{01} , C_{10} , C_{11} , C_{20} , C_{02} , C_{21} , C_{12} , C_{30} 和 C_{03} 是材料常数, I_1 和 I_2 是左柯西-格林变形张量第一和第二不变量。

时间相关松弛函数采用了 Prony 级数形式, 即

$$g(t) = g_\infty + \sum_{i=1}^n g_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (81)$$

其中, τ_i 是松弛时间, g_∞ 和 g_i 是无量纲常数, 且满足

$$g_\infty + \sum_{i=1}^n g_i = 1.$$

Gamonpilas-McCuston 模型建立的思路较为简单, 对聚脲不同应变率的拉伸压缩数据也具有较好的拟合效果。但模型仅从一维角度建立, 未考虑材料的可压缩性, 对更复杂的加载情况不具有适用性, 且模型拟合参数较多。

2.3.2 Mohotti 模型

Mohotti 等^[69]同样采用应变-时间解耦法, 从应变能密度角度出发建立聚脲的本构模型。传统的 Mooney-Rivlin 模型^[68, 70]不考虑加载历史, 与应变率无关, 限制了其在弹性体不同加载速率时的应用。他们对 Mooney-Rivlin 模型进行了应变率相关性的修正。

Mohotti 等^[69]针对聚脲开展了中应变率拉伸实验, 实验发现由应力-应变曲线得到的应变能密度与加载应变率的对数呈近乎线性关系, 因此提出如下率相关应变能函数

$$W = W_0(\bar{I}_1, \bar{I}_2) \left[1 + C_r \ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right) \right] \quad (82)$$

其中, C_r 是控制率相关性的常数, $\dot{\varepsilon}_0$ 是参考应变率, $W_0(\bar{I}_1, \bar{I}_2)$ 是参考应变率下的应变能密度函数, 采用了 9 参数可压缩 Mooney-Rivlin 模型, 即

$$W_0(\bar{I}_1, \bar{I}_2) = \sum_{i+j=1}^3 C_{ij} (\bar{I}_1 - 3)^i (\bar{I}_2 - 3)^j + D(J - 1)^2 \quad (83)$$

其中 C_{ij} 和 D 是材料常数, $\bar{I}_1 = J^{-2/3} I_1$ 和 $\bar{I}_2 = J^{-4/3} I_2$ 是等容左柯西-格林变形张量第一和第二不变量。

应力表达式仍采用超弹性材料应力与应变能密度的关系式, 单轴加载下轴向应力为

$$\begin{aligned} \sigma &= 2\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)\left(\frac{\partial W}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial W}{\partial I_2}\right) = \\ &2\left(\lambda^2 - \frac{1}{\lambda}\right)\left(\frac{\partial W_0}{\partial I_1} + \frac{1}{\lambda} \frac{\partial W_0}{\partial I_2}\right) \left[1 + C_r \ln\left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_0}\right) \right] \end{aligned} \quad (84)$$

Mohotti 等^[69]提出的率相关 Mooney-Rivlin 模型可以较好地拟合实验得到的中应变率拉伸应力应变数据。但模型过于简单, 仅针对一维恒定应变率的情况进行建模, 复杂加载情况下模型的适用性未知。

Wang 等^[42]在此基础上进一步改善模型, 将式(82)中率相关项即 $1 + C_r \ln(\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0)$ 替换为 $A_r + B_r \ln(\dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0)$ (其中 A_r 和 B_r 是常数, 且在低中应变率和高应变率下具有两组不同的数值, 用于描述聚脲不同的应变率

敏感性), 这使得模型对更宽应变率范围的应力–应变关系具有较好的预测.

2.4 其他模型

除了上述模型以外, Zhang 等^[18] 将聚脲应力–应变曲线简化为双段线性关系, 并考虑相应模量、屈服应力等的温度和应变率敏感性, 这些敏感性关系式在玻璃态高聚物中得到了 Richeton 等^[71–72] 和 Yu 等^[73–74] 的系统研究. 此外, 常被用于非晶合金^[75–77] 和其他高聚物^[78–80] 本构描述的构型温度概念也被 Das 等^[81] 应用到聚脲中.

2.4.1 Zhang-Wang 模型

Zhang 等^[18] 针对聚脲提出一个简易的本构模型, 模型考虑了单轴受限压缩和非受限压缩两种情况, 因此将总的轴向应力分为静水压和零压应力叠加, 而零压应力与轴向应变的关系简化为屈服前的线弹性段和屈服后的线性超弹性段, 即

$$\sigma = \alpha_p p + \sigma_{p=0} = \alpha_p p + \begin{cases} E\varepsilon, & \sigma \leq \sigma_y \\ E_h \left(\varepsilon - \frac{\sigma_y}{E} \right) + \sigma_y, & \sigma > \sigma_y \end{cases} \quad (85)$$

其中, α_p 是压力敏感系数, $\sigma_{p=0}$ 是静水压为零时的轴向应力, E 是非受限单轴压缩初始线弹性模量, σ_y 是屈服应力, E_h 是屈服后硬化模量.

实验应力–应变曲线得到的屈服应力表现为低应变率 ($10^{-3} \sim 10^{-1} \text{ s}^{-1}$) 下应变率不敏感, 高应变率 ($10^3 \sim 10^4 \text{ s}^{-1}$) 下应变率敏感, 且实验温度范围 (233 K ~ 293 K) 内, 屈服应力随温度增加近乎线性减小. 因此, Zhang-Wang 模型参考 Richeton 等^[72] 的模型给出了如下屈服应力与温度、应变率的关系式

$$\sigma_y = \sigma_{y0} - c_y \theta + \frac{k_B \theta}{V} \sinh^{-1} \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}^*} \right)^{\frac{1}{n_1}} \quad (86)$$

其中, σ_{y0} 是温度为 0 K 时的屈服应力, c_y 是常数, V 是激活体积, $\dot{\varepsilon}^*$ 是特征应变率, n_1 是一个表征链段运动的常数.

初始线性模量的温度相关性采用了 Mahieux 等^[82] 通过考虑次级键断裂强度韦伯分布得到的模型, 应变率相关性采用了 Richeton 等^[71] 提出的模型, 可以表示为

$$E = E_{\text{ref}} \left[1 + s_r \lg \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}} \right) \right] \exp \left[- \left(\frac{\theta}{\theta_g} \right)^{m_1} \right] \quad (87)$$

$$\theta_g = \theta_{g,\text{ref}} + \frac{-c_2^g \lg(\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}/\dot{\varepsilon})}{c_1^g + \lg(\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}/\dot{\varepsilon})} \quad (88)$$

其中, E_{ref} 是参考模量, $\dot{\varepsilon}_{\text{ref}}$ 是选定的参考应变率, s_r 是模量的应变率敏感系数, m_1 是模量与温度相关的指数, $\theta_{g,\text{ref}}$ 是参考应变率下的玻璃化转变温度, c_1^g 和 c_2^g 是 WLF 方程^[27] 的参数.

屈服后的超弹性段采用简单的线性应力–应变关系, 模量为式 (85) 中的 E_h , 从实验应力应变曲线发现其温度不敏感, 仅与应变率相关, 因此采用了如下关系式

$$E_h = A + B \left(\frac{\dot{\varepsilon}}{\dot{\varepsilon}^*} \right)^{n_2} \quad (89)$$

其中, A , B 和 n_2 是常数.

Zhang-Wang 模型将聚脲的应力应变关系简化为以屈服为分界点的双段线性关系, 并给出了两个线性模量及屈服应力与温度、应变率的关系式, 模型预测可以大致与实验应力应变曲线吻合. 模型的简化忽略了聚脲应力应变关系的细节, 且不能描述材料更大应变下的极限伸长硬化阶段. 另外, 模型适用于单轴加载情况.

2.4.2 Das-Roy 模型

Das 等^[81] 应用基于构型温度 (或有效无序温度) 的非平衡热力学框架对聚脲本构关系进行了建模. 该框架将材料考虑为缓慢演化的构型子系统和快速演化的振动子系统的耦合, 不同子系统有相应的热力学温度、内能、熵、自由能等, 子系统间由于温度差导致能量传递, 从而相互耦合.

对于聚脲, 由于其存在微相分离结构, 其微观松弛过程不是单一的, 而是包含软基和硬畴的松弛过程, 因此他们考虑了硬畴和软基的两个构型温度和一个系统振动温度. 模型首先考虑材料总的内能、熵及自由能可由各子系统相应量通过混合率公式得到, 即

$$Y = (1 - v_h) Y_{c1} + v_h Y_{c2} + Y_k \quad (90)$$

其中, Y 表示内能 ε 、熵 η 或自由能 ψ , $c1$ 表示软基构型子系统, $c2$ 表示硬畴构型子系统, k 表示振动子系统, v_h 是硬畴体积分数. 将上式代入热力学第一、第二定律, 推导可得如下一般本构关系

$$S = 2 \frac{\partial \psi}{\partial C} \quad (91)$$

$$\eta_{c1} = -\frac{1}{1-v_h} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{c1}}, \eta_{c2} = -\frac{1}{v_h} \frac{\partial \psi}{\partial \theta_{c2}}, \eta_k = -\frac{\partial \psi}{\partial \theta_k} \quad (92)$$

其中, \mathbf{S} 是第二类 P-K 应力, \mathbf{C} 是右柯西-格林张量, θ_{c1} , θ_{c2} 和 θ_k 分别是软基构型温度、硬畴构型温度和振动温度. 根据以上表达式可知, 建立具体形式的自由能函数代入可得到本构表达式. 他们分别定义了两个构型子系统和一个振动子系统的自由能, 再根据式 (90) 得到系统总的自由能表达式.

对于振动子系统, 其自由能 ψ_k 考虑两部分: 分子间键拉伸导致的应变能 $\psi_k^e(\mathbf{C}, \mathbf{F}_{v1}, \mathbf{F}_{v2}, \theta_k)$ 和周围环境贡献 $\psi_k^{sur}(\theta_k)$, 其中 \mathbf{F}_{v1} 和 \mathbf{F}_{v2} 分别是软基和硬畴的非弹性变形梯度. 构型子系统自由能考虑为三部分叠加: 分子间范德华力拉伸及分子链拉伸贡献 $\psi_{ci}^e(\mathbf{C}, \mathbf{F}_{vi}, \theta_{ci}, \rho_i)$ 、局部非弹性剪切转变的贡献 $\psi_{ci}^d(\rho_i, \theta_{ci})$, 和周围环境的贡献 $\psi_{ci}^{sur}(\theta_{ci})$, 其中 ρ_i 是软基或硬畴中局部剪切转变的数量密度.

在得到具体本构表达式后, 需要进一步得到各温度、内变量的演化方程. 引入构型子系统与振动子系统间的能量传输, 并将一般本构关系式 (91) 和式 (92) 代入, 可将热力学第一定律分解为如下 3 个方程, 分别对应 3 个温度的演化方程

$$\dot{\eta}_k \theta_k = -\nabla \cdot \mathbf{q}_k + (1-v_h) q_{ck1} + v_h q_{ck2} \quad (93)$$

$$(1-v_h) \dot{\eta}_{c1} \theta_{c1} + \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{F}_{v1}} : \dot{\mathbf{F}}_{v1} + \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} \dot{\rho}_1 = -(1-v_h) \nabla \cdot \mathbf{q}_{c1} - (1-v_h) q_{ck1} \quad (94)$$

$$v_h \dot{\eta}_{c2} \theta_{c2} + \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{F}_{v2}} : \dot{\mathbf{F}}_{v2} + \frac{\partial \psi}{\partial \rho_2} \dot{\rho}_2 = -v_h \nabla \cdot \mathbf{q}_{c2} - v_h q_{ck2} \quad (95)$$

其中, \mathbf{q}_k , \mathbf{q}_{c1} 和 \mathbf{q}_{c2} 分别是从振动子系统、软基构型子系统和硬畴构型子系统流出的热流, q_{ck1} 和 q_{ck2} 分别表示软基构型子系统和硬畴构型子系统与振动子系统的热交换, 这体现了构型子系统与振动子系统间的耦合.

为简化耗散不等式, 进一步定义如下热流傅里叶关系

$$\mathbf{q}_{ci} = -k_{ci} \mathbf{g}_{ci}, k_{ci}(\mathbf{C}, \mathbf{F}_{vi}, \rho_i, \mathbf{g}_{ci}, \theta_{ci}) \geq 0 \quad (96)$$

$$\mathbf{q}_k = -k_k \mathbf{g}_k, k_k(\mathbf{g}_k, \theta_k) \geq 0 \quad (97)$$

$$q_{cki} = k_{cki}(\theta_{ci} - \theta_k), k_{cki}(\mathbf{C}, \mathbf{F}_{vi}, \rho_i, \mathbf{g}_{ci}, \mathbf{g}_k, \theta_{ci}, \theta_k) \geq 0 \quad (98)$$

其中, \mathbf{g}_{ci} 和 \mathbf{g}_k 分别是构型子系统和振动子系统的温度梯度, k_{ci} 和 k_k 是相应的导热系数, k_{cki} 是构型子系

统与振动子系统间的导热系数, 由力学相关分量 k_{cki}^1 和热学相关分量 k_{cki}^2 组成, k_{cki}^1 控制构型温度随变形演化到稳定值, k_{cki}^2 控制材料无载荷下的结构松弛行为.

利用热流傅里叶关系简化后的耗散不等式为

$$-\frac{1}{\theta_{c1}} \frac{\partial \psi}{\partial \rho_1} \dot{\rho}_1 - \frac{1}{\theta_{c2}} \frac{\partial \psi}{\partial \rho_2} \dot{\rho}_2 - \frac{1}{\theta_{c1}} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{F}_{v1}} : \dot{\mathbf{F}}_{v1} - \frac{1}{\theta_{c2}} \frac{\partial \psi}{\partial \mathbf{F}_{v2}} : \dot{\mathbf{F}}_{v2} \geq 0 \quad (99)$$

因此, 需要定义 ρ_i 和 \mathbf{F}_{vi} 的演化方程保证上式成立. \mathbf{F}_{vi} 的演化通过非弹性变形率 $\mathbf{D}_{vi} = \dot{\gamma}_{vi} \boldsymbol{\sigma}'_{vi} / (\sqrt{2} \tau_{vi})$ 获得, 其中 $\dot{\gamma}_{vi}$ 采用了 Argon^[83] 针对玻璃态高聚物建立的表达式, $\boldsymbol{\sigma}'_{vi}$ 是 Mandel 应力偏量, τ_{vi} 是相应的等效剪应力. 局部剪切转变密度演化方程定义为

$$\dot{\rho}_i = k_B \theta_{ci} (\rho_i^\infty - \rho_i) [f_1(\tau_{vi}, \mathbf{C}_i, \mathbf{F}_{vi}, \rho_i, \theta_{ci}, \theta_k) + f_2(\mathbf{C}_i, \mathbf{F}_{vi}, \rho_i, \theta_{ci}, \theta_k)] \quad (100)$$

其中, ρ_i^∞ 是稳态局部剪切转变密度, f_1 和 f_2 分别对应于线性力-流关系和非线性关系.

Das-Roy 模型可以较好的拟合聚脲常温下不同应变速率的压缩实验数据, 也能反映材料循环加卸载软化的特点以及拉压不对称性. 模型从物理的角度出发应用了构型温度的概念, 且是在非平衡热力学框架下建立, 这使得模型较为严谨. 而同时, 这也导致了模型构成较为复杂, 涉及参数多达 35 个.

2.5 模型对比

为了更加直观的对比各模型的区别, 表 1 列出了以上各聚脲本构模型经实验数据验证的应变率范围、温度范围、是否考虑压力敏感性、是否考虑软化行为, 以及模型参数的数量.

从适用的应变率范围来看, 变形梯度乘法分解框架模型的应变率范围往往与其模型参数的数量正相关, 这是由于聚脲微观上具有非常宽时间范围的松弛过程, 模型需要更多的率相关单元进行描述, 也就导致更多的模型参数. 同样, 遗传积分法模型适用的应变率范围往往由模型中松弛模量函数覆盖的时间范围决定, 对于采用 Prony 级数形式松弛函数的模型, 模型参数会较多. 应变-时间解耦法模型的应变率范围取决于研究者对时间相关项的构造.

对于温度敏感性, 从表 1 可以看出变形梯度乘法分解框架建立的模型较少考虑聚脲的温度敏感性, 而遗传积分法建模方式往往涉及到材料宽范围

表 1 各模型对比

Table 1 Comparison of all models

Modelling approach	Model name	Strain rate range*/s ⁻¹	Temperature range*/K	Pressure dependence	Softening	Parameter number
framework of multiplicative decomposition of the deformation gradient	Qi-Boyce ^[50]	$10^{-2} \sim 10^{-1}$	room temperature	no	yes	10
	Jiao ^[53]	10^5	room temperature	yes	no	10
	Shim-Mohr ^[14]	$10^{-3} \sim 10^1$	room temperature	no	no	8
	Grujicic ^[16]	static	room temperature	no	yes	14
	Cho-Boyce ^[56]	$10^{-3} \sim 10^3$	room temperature	no	yes	24
hereditary integral approach	Chu-Liu ^[57]	$10^{-2} \sim 10^3$	273 ~ 333	no	yes	21
	Amirkhizi-Nemat-Nasser ^[15]	10^3	273 ~ 333	yes	no	18
	Li-Lua ^[17]	$10^{-3} \sim 10^3$	room temperature	no	no	20
	Chevellard-Liechti ^[29]	$10^{-4} \sim 10^{-3}$	230 ~ 293	yes	no	14
	Gong-Chen-Dai ^[41]	$10^{-3} \sim 10^3$	243 ~ 333	no	no	14
strain-time decoupling approach	Guo-Chen-Zhai ^[65]	$10^{-3} \sim 10^3$	room temperature	no	no	7
	Gamonpilas-McCuistion ^[40]	$10^{-3} \sim 10^3$	room temperature	no	no	19
	Mohotti ^[69]	$10^{-1} \sim 10^2$	room temperature	no	no	11
others	Zhang-Wang ^[18]	$10^{-3} \sim 10^4$	233 ~ 293	no	no	15
	Das-Roy ^[81]	$10^0 \sim 10^3$	room temperature	yes	yes	35

*The range which is verified by experimental data

的松弛模量, 以及实验上获取宽时间范围松弛模量涉及到的时温等效原理, 因此遗传积分法对聚脲温度敏感性的考虑具有天然的优势. 应变-时间解耦法通常只考虑了应变速率效应, 是否有相应的应变-时间-温度解耦有待研究人员进一步深入探讨.

此外, 压力相关性的考虑往往取决于研究人员关注的问题是否涉及到高静水压, 如 Jiao 模型^[53]、Amirkhizi-Nemat-Nasser 模型^[15] 均被用于压剪板冲击实验的模拟. 聚脲的软化行为较少被研究者考虑, 对其有考虑的主要是变形梯度乘法分解框架中运用 Arruda-Boyce 八链模型的相关本构模型. Das-Roy 模型运用构型温度的概念, 对压力相关性、软化行为等均有考虑, 但模型复杂且参数众多.

3 结语与展望

本文从小变形线性黏弹性和大变形非线性黏弹性两个方面讨论了聚脲的力学性能, 同时根据不同的建模方式(包括变形梯度乘法分解法、遗传积分法、应变-时间解耦法等)综述了聚脲的本构模型. 尽管针对聚脲力学性能, 目前已有许多相关的实验

和理论研究, 但由于聚脲微结构和力学行为的复杂性, 已开展实验测试手段的相对单一, 使得我们对聚脲宏观变形与失效行为的认识仍存在一定的局限性, 相关理论描述有待进一步发展完善. 针对聚脲力学性能与本构关系下一步研究须重点关注的若干问题如下.

(1) 目前对聚脲大变形力学行为的研究多集中在简单加载方式, 通过各向同性假定和各向同性强化假定推算复杂加载情况下的力学行为. 而已有微结构的研究表明聚脲硬畴的取向会随着变形发生重排^[32,84-85], 即聚脲的变形会导致各向异性的出现. 因此, 聚脲微结构随变形的演化, 以及这些演化对宏观力学行为和冲击耗能等的影响需要进一步通过复杂加载测试手段(尤其是高应变速率下的复杂加载, 如多轴霍普金森杆加载^[86]), 结合微结构表征实验进行研究.

(2) 聚脲是一种温度敏感材料, 且其应用场景多为高速加载, 往往伴随着黏性、塑性功转化为热量, 导致材料温度的升高, 这也是影响聚脲变形耗能的重要因素之一. 而目前研究者较少从实验上定量研

究聚脲变形与温升的关系,因此需要建立针对高聚物高速变形过程的温度测量手段,结合实验和理论厘清聚脲变形过程中的功热转换关系。

(3) 研究者虽针对聚脲建立了多种不同形式的本构模型,但模型在适用范围(未全面考虑聚脲的力学特性)或实用性(参数过多)等方面仍有待进一步发展完善。同时,高应变率加载下聚脲发生橡胶态向玻璃态的转变,这一转变的微观机理是什么?其与聚脲的宏观应力应变响应、能量吸收性能等的内在关联如何?均是尚待解决的重要问题。如何从微观物理层次出发,构建聚脲的微相分离及其演化与宏观力学行为的定量关联,建立对聚脲复杂宏观力学行为的理论描述,值得进一步深入研究。

(4) 已有研究较多关注聚脲应力-应变关系,对聚脲失效行为研究较少。而聚脲在防弹等强冲击作用下往往涉及到材料的失效破坏,材料的失效破坏又与其耗能行为密切相关。因此,阐明应变率对失效行为的影响,进而建立有效的聚脲失效准则非常有必要。

参 考 文 献

- 蔡军锋,李少杰,闫军等.聚脲涂层抗爆抗侵彻性能研究进展.兵器装备工程学报,2021,42(8): 112-118 (Cai Junfeng, Li Shaojie, Yan Jun, et al. Review on blast mitigation and anti-penetration performance of polyurea coating. *Journal of Ordnance Equipment Engineering*, 2021, 42(8): 112-118 (in Chinese))
- Shojaei B, Najafi M, Yazdanbakhsh A, et al. A review on the applications of polyurea in the construction industry. *Polymers for Advanced Technologies*, 2021, 32(8): 2797-2812
- 冯加和,董奇,张刘成等.聚脲弹性体在爆炸防护中的研究进展.含能材料,2020,28(4): 277-290 (Feng Jiahe, Dong Qi, Zhang Liucheng, et al. Review on using polyurea elastomer for enhanced blast-mitigation. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2020, 28(4): 277-290 (in Chinese))
- 李桂群,侯瑞,胡国祥等.聚脲涂料发展及其应用.工程塑料应用,2019,47(9): 163-168 (Li Guiqun, Hou Rui, Hu Guoxiang, et al. Development and application of polyurea coatings. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(9): 163-168 (in Chinese))
- 黄微波,宋奕龙,马明亮等.喷涂聚脲弹性体抗爆抗冲击性能研究进展.工程塑料应用,2019,47(1): 148-153 (Huang Weibo, Song Yilong, Ma Mingliang, et al. Research progress on blast mitigation and shock resistance performance of spray polyurea elastomer. *Engineering Plastics Application*, 2019, 47(1): 148-153 (in Chinese))
- Iqbal N, Tripathi M, Parthasarathy S, et al. Polyurea coatings for enhanced blast-mitigation: A review. *RSC Advances*, 2016, 6(111): 109706-109717
- 赵延杰,刘建湖,汪俊等.聚脲在舰船结构抗爆防护中的应用研究进展.船舶力学,2022,26(4): 595-607 (Zhao Yanjie, Liu Jianhu, Wang Jun, et al. Research advances of polyurea application in ship structure protection against blast loading. *Journal of Ship Mechanics*, 2022, 26(4): 595-607 (in Chinese))
- 郭国吉,陈彩英,王向明等.聚脲弹性体防护材料的研究进展.中国表面工程,2021,34(6): 1-20 (Guo Guoji, Chen Caiying, Wang Xiangming, et al. Research progress of polyurea elastomer protective materials. *China Surface Engineering*, 2021, 34(6): 1-20 (in Chinese))
- Zhang R, Huang WB, Lyu P, et al. Polyurea for blast and impact protection: A review. *Polymers*, 2022, 14(13): 2670
- Shahi V, Alizadeh V, Amirkhizi AV. Thermo-mechanical characterization of polyurea variants. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2020, 25(3): 447-471
- Arzhakov MS, Yakovlev PP, Yarysheva AY, et al. Mechanical properties of insulation coatings based on modified polyurea. *Doklady Physical Chemistry*, 2021, 497(1): 25-27
- Riehle N, Athanasopulu K, Kutuzova L, et al. Influence of hard segment content and diisocyanate structure on the transparency and mechanical properties of poly(dimethylsiloxane)-based urea elastomers for biomedical applications. *Polymers*, 2021, 13(2): 212
- Holzworth K, Jia Z, Amirkhizi AV, et al. Effect of isocyanate content on thermal and mechanical properties of polyurea. *Polymer*, 2013, 54(12): 3079-3085
- Shim J, Mohr D. Rate dependent finite strain constitutive model of polyurea. *International Journal of Plasticity*, 2011, 27(6): 868-886
- Amirkhizi AV, Isaacs J, McGee J, et al. An experimentally-based viscoelastic constitutive model for polyurea, including pressure and temperature effects. *Philosophical Magazine*, 2006, 86(36): 5847-5866
- Grujicic M, He T, Pandurangan B. Development and parameterization of an equilibrium material model for segmented polyurea. *Multidiscipline Modeling in Materials and Structures*, 2011, 7(2): 96-114
- Li CY, Lua J. A hyper-viscoelastic constitutive model for polyurea. *Materials Letters*, 2009, 63(11): 877-880
- Zhang XQ, Wang JJ, Guo WG, et al. A bilinear constitutive response for polyureas as a function of temperature, strain rate and pressure. *Journal of Applied Polymer Science*, 2017, 134(35): 45256
- Li T, Zhang C, Xie ZN, et al. A multi-scale investigation on effects of hydrogen bonding on microstructure and macro-properties in a polyurea. *Polymer*, 2018, 145: 261-271
- Santana JS, Cardoso ES, Triboni ER, et al. Polyureas versatile polymers for new academic and technological applications. *Polymers*, 2021, 13(24): 4393
- 李少杰,闫军,杜仕国等.聚脲弹性体微相分离研究及主要进展.材料导报,2020,34(21): 21205-21210 (Li Shaojie, Yan Jun, Du Shiguo, et al. A review on the microphase separation of polyurea elastomers. *Materials Reports*, 2020, 34(21): 21205-21210 (in Chinese))
- Yi J, Boyce MC, Lee GF, et al. Large deformation rate-dependent stress-strain behavior of polyurea and polyurethanes. *Polymer*, 2006, 47(1): 319-329
- Grujicic M, He T, Pandurangan B, et al. Experimental characterization and material-model development for microphase-segregated polyurea: An overview. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2012, 21(1): 2-16
- 王晓明,吴荣兴,蒋义等.显式模拟类橡胶材料应力软化引起的不可恢复变形及其各向异性特征.力学学报,2021,53(7): 1999-2009

- (Wang Xiaoming, Wu Rongxing, Jiang Yi, et al. Explicitly modeling permanent set and anisotropy property induced by stress softening for rubber-like materials. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2021, 53(7): 1999-2009 (in Chinese))
- 25 谢明宇, 李法新. 固体的弹性模量和内耗测量方法研究进展. 力学进展, 2022, 52(1): 33-52 (Xie Mingyu, Li Faxin. Review of the measurement methods for elastic moduli and internal friction of solids. *Advances in Mechanics*, 2022, 52(1): 33-52 (in Chinese))
- 26 Knauss WG. Viscoelastic material characterization relative to constitutive and failure response of an elastomer. Final Report to the Office of Naval Research, California Institute of Technology, Pasadena, CA, USA, 2004
- 27 Williams ML, Landel RF, Ferry JD. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 1955, 77(14): 3701-3707
- 28 Zhao J, Knauss WG, Ravichandran G. Applicability of the time-temperature superposition principle in modeling dynamic response of a polyurea. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2007, 11(3-4): 289-308
- 29 Chevallard G, Ravi-Chandar K, Liechti KM. Modeling the nonlinear viscoelastic behavior of polyurea using a distortion modified free volume approach. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2011, 16(2): 181-203
- 30 Qiao J, Amirkhizi AV, Schaaf K, et al. Dynamic mechanical and ultrasonic properties of polyurea. *Mechanics of Materials*, 2011, 43(10): 598-607
- 31 Nantasetphong W, Jia Z, Hasan MA, et al. A new technique for characterization of low impedance materials at acoustic frequencies. *Experimental Mechanics*, 2018, 58(8): 1311-1324
- 32 Das S, Yilgor I, Yilgor E, et al. Structure-property relationships and melt rheology of segmented, non-chain extended polyureas: Effect of soft segment molecular weight. *Polymer*, 2007, 48(1): 290-301
- 33 吕平, 陈国华, 黄微波. 聚天冬氨酸酯聚脲的动力力学行为研究. 武汉理工大学学报, 2007, 29(4): 61-63 (Lü Ping, Chen Guohua, Huang Weibo. Research on the dynamic mechanical properties of polyureas based on polyaspartic esters. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2007, 29(4): 61-63 (in Chinese))
- 34 陈国华, 吕平, 黄微波. 聚天冬氨酸酯合成新型脂肪族聚脲弹性体. 中国海洋大学学报, 2008, 38(2): 315-318 (Chen Guohua, Lv Ping, Huang Weibo. Novel aliphatic polyurea elastomer based on polyaspartic ester. *Journal of Ocean University of China*, 2008, 38(2): 315-318 (in Chinese))
- 35 吕平, 陈国华, 黄微波. 新型聚天冬氨酸酯聚脲的合成、结构与性能研究. 高校化学工程学报, 2008, 22(1): 106-112 (Lü Ping, Chen Guohua, Huang Weibo. Study on synthesis, morphology and properties of novel polyureas based on polyaspartic esters. *Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities*, 2008, 22(1): 106-112 (in Chinese))
- 36 Roland CM, Twigg JN, Vu Y, et al. High strain rate mechanical behavior of polyurea. *Polymer*, 2007, 48(2): 574-578
- 37 Qiao J, Wu GH. Rate-dependent tensile behavior of polyurea at low strain rates. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, 2011, 16(5): 290-297
- 38 Shim J, Mohr D. Using split Hopkinson pressure bars to perform large strain compression tests on polyurea at low, intermediate and high strain rates. *International Journal of Impact Engineering*, 2009, 36(9): 1116-1127
- 39 Sarva SS, Deschanel S, Boyce MC, et al. Stress-strain behavior of a polyurea and a polyurethane from low to high strain rates. *Polymer*, 2007, 48(8): 2208-2213
- 40 Gamonpilas C, McCuiston R. A non-linear viscoelastic material constitutive model for polyurea. *Polymer*, 2012, 53(17): 3655-3658
- 41 Gong CC, Chen Y, Li T, et al. Free volume based nonlinear viscoelastic model for polyurea over a wide range of strain rates and temperatures. *Mechanics of Materials*, 2021, 152: 103650
- 42 Wang H, Deng XM, Wu HJ, et al. Investigating the dynamic mechanical behaviors of polyurea through experimentation and modeling. *Defence Technology*, 2019, 15(6): 875-884
- 43 Cui J, Shi YC, Zhang XH, et al. Experimental study on the tension and puncture behavior of spray polyurea at high strain rates. *Polymer Testing*, 2021, 93: 106863
- 44 Chen D, Wu H, Wei JS, et al. Nonlinear visco-hyperelastic tensile constitutive model of spray polyurea within wide strain-rate range. *International Journal of Impact Engineering*, 2022, 163: 104184
- 45 Chen D, Wu H, Fang Q, et al. A nonlinear visco-hyperelastic model for spray polyurea and applications. *International Journal of Impact Engineering*, 2022, 167: 104265
- 46 Guo H, Guo WG, Amirkhizi AV, et al. Experimental investigation and modeling of mechanical behaviors of polyurea over wide ranges of strain rates and temperatures. *Polymer Testing*, 2016, 53: 234-244
- 47 Miao YG, Zhang HN, He He, et al. Mechanical behaviors and equivalent configuration of a polyurea under wide strain rate range. *Composite Structures*, 2019, 222: 110923
- 48 Mott PH, Giller CB, Fragiadakis D, et al. Deformation of polyurea: Where does the energy go? *Polymer*, 2016, 105: 227-233
- 49 Liu Q, Chen PW, Zhang Y, et al. Compressive behavior and constitutive model of polyurea at high strain rates and high temperatures. *Materials Today Communications*, 2020, 22: 100834
- 50 Qi HJ, Boyce MC. Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes. *Mechanics of Materials*, 2005, 37(8): 817-839
- 51 Arruda EM, Boyce MC. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1993, 41(2): 389-412
- 52 Qi HJ, Boyce MC. Constitutive model for stretch-induced softening of the stress-stretch behavior of elastomeric materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2004, 52(10): 2187-2205
- 53 Jiao T, Clifton RJ, Grunschel SE. Pressure-sensitivity and constitutive modeling of an elastomer at high strain rates. *AIP Conference Proceedings*, 2009, 1195(1): 1229-1232
- 54 彭向峰, 李录贤. 超弹性材料本构关系的最新研究进展. 力学学报, 2020, 52(5): 1221-1232 (Peng Xiangfeng, Li Luxian. State of the art of constitutive relations of hyperelastic materials. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2020, 52(5): 1221-1232 (in Chinese))
- 55 Gent AN. A new constitutive relation for rubber. *Rubber Chemistry and Technology*, 1996, 69(1): 59-61
- 56 Cho H, Rinaldi RG, Boyce MC. Constitutive modeling of the rate-dependent resilient and dissipative large deformation behavior of a segmented copolymer polyurea. *Soft Matter*, 2013, 9(27): 6319-6330
- 57 Chu DY, Li ZJ, Yao KL, et al. Studying the strengthening mechanism and thickness effect of elastomer coating on the ballistic-resistance of the polyurea-coated steel plate. *International Journal of Impact Engineering*, 2022, 163: 104181

- 58 Ogden RW. Large deformation isotropic elasticity-correlation of theory and experiment for compressible rubberlike solids. *Proceedings of the Royal Society of London Series a-Mathematical and Physical Sciences*, 1972, 328(1575): 567-583
- 59 Zhang LH, Yao XH, Zang SG, et al. Temperature- and strain rate-dependent constitutive modeling of the large deformation behavior of a transparent polyurethane interlayer. *Polymer Engineering and Science*, 2015, 55(8): 1864-1872
- 60 Knauss WG, Emri IJ. Non-linear viscoelasticity based on free-volume consideration. *Computers & Structures*, 1981, 13(1-3): 123-128
- 61 Knauss WG, Emri I. Volume change and the nonlinearly thermoviscoelastic constitution of polymers. *Polymer Engineering and Science*, 1987, 27(1): 86-100
- 62 Popelar CF, Liechti KM. Multiaxial nonlinear viscoelastic characterization and modeling of a structural adhesive. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 1997, 119(3): 205-210
- 63 Popelar CF, Liechti KM. A distortion-modified free volume theory for nonlinear viscoelastic behavior. *Mechanics of Time-Dependent Materials*, 2003, 7(2): 89-141
- 64 Doolittle AK. Studies in newtonian flow II. The dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Journal of Applied Physics*, 1951, 22(12): 1471-1475
- 65 Guo H, Chen Y, Tao JL, et al. A viscoelastic constitutive relation for the rate-dependent mechanical behavior of rubber-like elastomers based on thermodynamic theory. *Materials & Design*, 2019, 178: 107876
- 66 Guo H, Guo WG, Amirkhizi AV. Constitutive modeling of the tensile and compressive deformation behavior of polyurea over a wide range of strain rates. *Construction and Building Materials*, 2017, 150: 851-859
- 67 Attard MM, Hunt GW. Hyperelastic constitutive modeling under finite strain. *International Journal of Solids and Structures*, 2004, 41(18-19): 5327-5350
- 68 Rivlin RS. Large elastic deformations of isotropic materials IV. Further developments of the general theory. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London Series A-Mathematical and Physical Sciences*, 1948, 241(835): 379-397
- 69 Mohotti D, Ali M, Ngo T, et al. Strain rate dependent constitutive model for predicting the material behaviour of polyurea under high strain rate tensile loading. *Materials & Design*, 2014, 53: 830-837
- 70 Mooney M. A theory of large elastic deformation. *Journal of Applied Physics*, 1940, 11(9): 582-592
- 71 Richeton J, Schlatter G, Vecchio KS, et al. A unified model for stiffness modulus of amorphous polymers across transition temperatures and strain rates. *Polymer*, 2005, 46(19): 8194-8201
- 72 Richeton J, Ahzi S, Vecchio KS, et al. Influence of temperature and strain rate on the mechanical behavior of three amorphous polymers: Characterization and modeling of the compressive yield stress. *International Journal of Solids and Structures*, 2006, 43(7-8): 2318-2335
- 73 Yu P, Yao XH, Han Q, et al. A visco-elastoplastic constitutive model for large deformation response of polycarbonate over a wide range of strain rates and temperatures. *Polymer*, 2014, 55(25): 6577-6593
- 74 于鹏, 姚小虎, 张晓晴等. 聚碳酸酯类非晶聚合物力学性能及其本构关系. *力学进展*, 2016, 46: 140-178 (Yu Peng, Yao Xiaohu, Zhang Xiaoqing, et al. Mechanical behaviors and constitutive models of polycarbonate amorphous polymers. *Advances in Mechanics*, 2016, 46: 140-178 (in Chinese))
- 75 Kamrin K, Bouchbinder E. Two-temperature continuum thermomechanics of deforming amorphous solids. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2014, 73: 269-288
- 76 Chowdhury SR, Roy D. A non-equilibrium thermodynamic model for viscoplasticity and damage: Two temperatures and a generalized fluctuation relation. *International Journal of Plasticity*, 2019, 113: 158-184
- 77 Rao W, Chen Y, Dai LH. A constitutive model for metallic glasses based on two-temperature nonequilibrium thermodynamics. *International Journal of Plasticity*, 2022, 154: 103309
- 78 Xiao Rui, Nguyen TD. An effective temperature theory for the nonequilibrium behavior of amorphous polymers. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2015, 82: 62-81
- 79 Das S, Chowdhury SR, Roy D. A constitutive model for thermoplastics based on two temperatures. *European Journal of Mechanics a-Solids*, 2018, 72: 440-451
- 80 Falk ML, Langer JS. 类固体非晶态材料的变形与失效. 陈艳, 译. *力学进展*, 2021, 51(2): 406-426 (Falk ML, Langer JS. Deformation and failure of amorphous, solidlike materials. Chen Yan, trans. *Advances in Mechanics*, 2021, 51(2): 406-426 (in Chinese))
- 81 Das S, Roy D. A constitutive model for block-copolymers based on effective temperature. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2019, 161-162: 105082
- 82 Mahieux CA, Reifsneider KL. Property modeling across transition temperatures in polymers: A robust stiffness-temperature model. *Polymer*, 2001, 42(7): 3281-3291
- 83 Argon AS. Theory for low-temperature plastic-deformation of glassy polymers. *Philosophical Magazine*, 1973, 28(4): 839-865
- 84 Rinaldi RG, Boyce MC, Weigand SJ, et al. Microstructure evolution during tensile loading histories of a polyurea. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, 2011, 49(23): 1660-1671
- 85 Choi T, Fragiadakis D, Roland CM, et al. Microstructure and segmental dynamics of polyurea under uniaxial deformation. *Macromolecules*, 2012, 45(8): 3581-3589
- 86 王维斌, 索涛, 郭亚洲等. 电磁霍普金森杆实验技术及研究进展. *力学进展*, 2021, 51(4): 729-754 (Wang Weibin, Suo Tao, Guo Yazhou, et al. Experimental technique and research progress of electromagnetic Hopkinson bar. *Advances in Mechanics*, 2021, 51(4): 729-754 (in Chinese))