

聚脲弹性体防护材料的研究进展*

郭国吉¹ 陈彩英² 王向明³ 王 维⁴ 孟庆实^{1,2,3}

(1. 沈阳航空航天大学民用航空学院 沈阳 110136;

2. 沈阳航空航天大学航空宇航学院 沈阳 110136;

3. 中国航空工业集团公司沈阳飞机设计研究所 沈阳 110035;

4. 沈阳航空航天大学航空制造工艺数字化国防重点学科实验室 沈阳 110136)

摘要: 防护材料对提升装备的可靠性与耐久性有着重要的意义,聚脲弹性体是近年来快速发展的一种新型多功能防护材料,在防爆抗冲击、防腐防水、汽车涂料等多个领域表现出了优异的防护效果,因其独特的吸能机理,成为实现高效轻质化防护的重要材料之一。首次系统地对聚脲弹性体的合成及结构、发展历程、防护应用等方面进行综述,对其微相分离结构、力学特性、抗冲击防爆机理与效果进行重点讨论。研究表明:聚脲弹性体对减弱爆炸冲击波及弹体侵彻载荷有着积极的作用;聚脲弹性体各项优异的理化性能源于其复杂的内部结构,微相分离和氢键化是其重要的内部结构特征。总结了聚脲弹性体研究存在的问题,并对其发展前景进行展望,可为聚脲弹性体的研究和新型防护结构的设计提供参考。

关键词: 聚脲弹性体; 微相分离; 力学性能; 防护涂层; 防爆抗冲击

中图分类号: TB324

Research Progress of Polyurea Elastomer Protective Materials

GUO Guoji¹ CHEN Caiying² WANG Xiangming³ WANG Wei⁴ MENG Qingshi^{1, 2, 3}

(1. College of Civil Aviation, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China;

2. College of Aerospace Engineering, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China;

3. Shenyang Aircraft Design and Research Institute, Aviation Industry Corporation of China, Shenyang 110035, China;

4. National Defense Key Discipline Laboratory of Aerospace Manufacturing Technology Digitization, Shenyang Aerospace University, Shenyang 110136, China)

Abstract: Protective materials are of great significance to improve the reliability and durability of equipment. Polyurea elastomer is a new type of multifunctional material, which can be used in the protection of structure and equipment. It has shown excellent protection effect in many fields, such as explosion-proof and impact resistance, anti-corrosion and waterproof, automotive coatings and so on. Because of its unique energy absorption mechanism, it has become one of the important materials to achieve high efficiency and lightweight protection. The synthesis, structure, development and application of polyurea elastomer are systematically reviewed for the first time. The micro phase separation structure, mechanical properties, impact and explosion-proof mechanism and effect of polyurea elastomer are mainly discussed. Studies show that polyurea elastomer has a positive effect on reducing the explosive shock wave and the penetration load of the projectile. The excellent physical and chemical properties of polyurea elastomer come from its complex internal structure, and microphase separation and hydrogen bonding are its important internal structure characteristics. The existing problems in the research of polyurea elastomer are summarized, and its development prospect is prospected, which provides references for the research of polyurea elastomers and the design of new protective structures.

Keywords: polyurea elastomer; microphase separation; mechanical properties; protective coating; impact proof

* 国家自然科学基金资助项目(52173077,51973123)。

Fund: Supported by National Natural Science Foundation of China (52173077,51973123).

20210602 收到初稿,20210813 收到修改稿

0 前言

随着现代工业的发展,弹性体材料已成为材料科学与工程中一个极为重要的研究领域,涉及日常生活、交通、工业以及国防的各个方面,是国民经济和国防工业不可缺少的重要物资。一般来说,弹性体材料分为热固性弹性体和热塑性弹性体两大类^[1]。其中,热固性弹性体材料中的橡胶使用最为广泛,对我国国民经济与国防军工等都有着重大影响。2018年,橡胶的全球合计产能约为 2.042×10^7 t/a,我国产能达到了 5.93×10^6 t/a,约占全球总产能的29%。2020年全球合成橡胶产能达到 2.2×10^7 t/a,我国合成橡胶需求则超过 4.8×10^6 t/a^[2]。虽然橡胶材料因其诸多优点,在轮胎、密封和减震等领域广泛应用,但大多数纯橡胶材料力学性能较差,所以橡胶材料很少以原始形式使用,一般是通过其他补强性填料的加入来提升橡胶材料的力学性能。然而,这会相应地带来一些问题,比如橡胶与其他成分的组合使用会提高对加工、环境以及成本的要求。近年来,在聚氨酯弹性体基础上发展而来的聚脲弹性体引起了各界的广泛关注。聚脲是由异氰酸酯组份与氨基化合物组份反应生成的一种弹性体材料^[3]。聚脲弹性体不仅具有涂料、塑料的优点,而且还具有玻璃钢和橡胶的特性,有着极为优异的理化性能,在建筑防水、海洋防腐、汽车涂料等方面受到应用。此外,聚脲弹性体由于其独特的抗冲击防爆性能,成为近年来实现轻质化防护的重要材料之一。虽然聚脲弹性体在全球弹性体材料市场中占有率不高,但从问世至今已取得巨大发展,全球聚脲材料市场总值从2002年的7500万美元增长到2020年的超过9

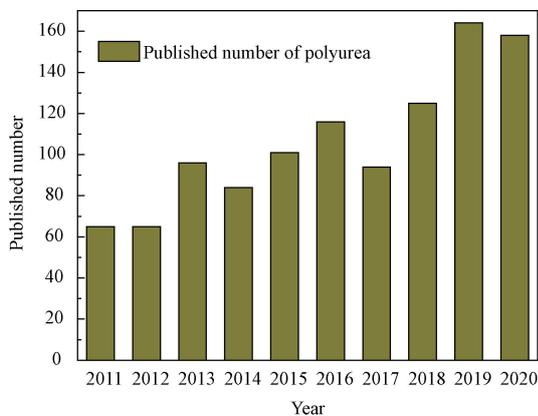


图1 关于聚脲弹性体的SCI论文统计
(来源于Web of Science可检索到的文章)

Fig. 1 Statistics of SCI Papers on Polyurea Elastomers
(Retrievable papers from Web of Science)

亿美元。由于弹性体材料的发展对国民经济和军工国防都有着重要意义,因此弹性体材料的研究是目前热点研究方向。如图1所示,近10年来在Web of Science(SCI检索)中发表的关于聚脲弹性体的文章数量呈现稳定的上升趋势。

1 聚脲弹性体材料的研究

1.1 聚脲弹性体材料合成的基本反应原理

制备聚脲弹性体一般可分为预聚、扩链两步法,所以其合成反应可分为预聚物的合成反应和聚脲弹性体材料的合成反应^[4]。

根据不同体系,预聚物的合成反应主要包括芳香族异氰酸酯与多元醇的反应、脂肪族异氰酸酯与端氨基聚醚的反应、异氰酸酯与水的反应和异氰酸酯的自聚反应^[5],具体反应如表1所示。聚醚、聚酯等多元醇以及其他原材料中都难免有微量水分的存在,所以会存在异氰酸酯与水的反应。芳香族异氰酸酯与多元醇的反应是合成预聚物最基本的化学反应^[6-8]。二苯基甲烷二异氰酸酯(MDI)是合成聚脲弹性体最常用的异氰酸酯,但它有着强烈的自聚倾向,易发生生成二聚体与三聚体的环化反应^[9]。

合成聚脲弹性体的本质是预聚物与端氨基聚醚和胺类扩链剂的反应:由于端氨基聚醚的高活性和N原子的碱性,反应可以在很短的时间内固化形成,无需催化剂^[10]。高温时,还有预聚物同脲基的副反应,如表2所示。

1.2 聚脲弹性体材料发展历程

20世纪40年代,科研人员在研究高分子材料的耐热性和熔点时,首次提到了聚脲,发现它也具有耐热性和高熔点的优点,但在当时的实验室条件下制备聚脲材料是不可能的。20世纪60年代,苏联专家FEDOTOVA^[11]与其团队开始了聚脲合成的研究工作。第一代聚脲是MDI基的芳香族聚脲,由于其自身反应活性高,成型困难等问题,制约了聚脲的发展,但喷涂设备的发展极大地促进了聚脲弹性体的发展与应用,美国和德国是喷涂聚脲弹性体技术的发源地,Bayer、BASF、Futura和Uniroyal等公司是开发喷涂聚氨酯和聚脲的先行者。20世纪80年代,Texaco(现在的Huntsman)公司^[12]在反应注射成型的基础上率先成功研发喷涂聚脲弹性体(Spray polyurea elastomer,简称SPUA)技术,并于1989年发表了第一篇相关研究论文。1991年,喷涂聚脲弹性体技术在北美首次投入商业应用。喷涂聚脲弹性体技术1993年引进澳大利亚,1995年引进日本,1997年引进韩国。为了推动喷涂聚脲弹性体技术在全世

表 1 预聚物的合成反应

Table 1 Synthesis of prepolymers

Reaction	Reaction equation
Aromatic isocyanates with polyols	$R'-OH + nR-NCO \rightarrow R'-NH-C(=O)-O-R + (n-2)R-NCO$ <p style="text-align: center;">Carbamate group</p>
Aliphatic isocyanates with amino-terminated polyether	$nR-NCO + R-NH_2 \rightarrow R-NH-C(=O)-NH-R + (n-2)R-NCO$
Isocyanates with water	$R-NCO + H_2O \rightarrow RNH_2 + CO_2 \uparrow$ $R-NCO + R-NH_2 \rightarrow R-NH-C(=O)-NH-R$ $R-NH-C(=O)-NH-R + RNCO \rightarrow R-NH-C(=O)-NH-C(=O)-NH-R$
Self-polymerization of isocyanate	$R-N=C=O \rightarrow R-N-C(=O)-N-R$ <p style="text-align: center;">Dimerization</p> $3R-N=C=O \rightarrow R-N-C(=O)-N-C(=O)-N-C(=O)-R$ <p style="text-align: center;">Trimerization</p>

表 2 聚脲弹性体的合成反应

Table 2 Synthesis of polyurea elastomer

Reaction	Reaction equation
Prepolymers with amino-terminated polyether and primary amine chain extenders	$R'-N-H + R-NCO \rightarrow R'-N-C(=O)-NH-R$
Side reaction of prepolymer with urea	$R-NH-C(=O)-NH-R + R'NCO \rightarrow R-NH-C(=O)-NH-C(=O)-NH-R'$

界的蓬勃发展,2000年美国成立了聚脲发展协会(Polyurea development association, PDA)^[13]。在国内,率先开展喷涂聚脲弹性体技术研究的是海洋化工研究院(青岛)黄微波团队,1995年首次引进和研究,1996年,对美国的喷涂设备进行了考察,先后对Binks、Graco、Gusmer等公司生产的主机和喷枪进行了技术调研、对比分析,为国内客户选择喷涂设备提供了技术支持^[14]。1998年7月在实验室成功推出了第一个具有自主知识产权的聚脲配方“SPUA-I02防水耐磨材料”^[15-16]。1999年是喷涂聚脲弹性体技术在我国投入商业使用的第一年。

1.2.1 芳香族聚脲

芳香族聚脲在20世纪80年代后期开始了相关研究^[17]。芳香族聚脲是由芳香族异氰酸酯、多元醇和氨基化合物组成。芳香族聚脲大分子链之间存在氢键,还含有由脲键、醚键、缩二脲键、氨基甲酸酯键等,所以芳香族聚脲涂层和聚氨酯涂层有很高的相似性,比如很好的柔韧性和耐磨性以及耐腐蚀性。

聚脲体系中氨基与异氰酸酯基团的反应活性非常高,远大于聚氨酯体系中羟基与异氰酸酯基团的反应,所以很大程度上减少了异氰酸酯与空气中水分的反应,使得聚脲涂层不易出现气泡,针孔等的情况,其综合性能也优于聚氨酯涂层,越来越多的学者展开了对芳香族聚脲的研究。

CHAU等^[18]提出了通过芳香族二胺与碳酸二异丙酯的加聚反应成功合成高分子量的芳香族聚脲。它可溶于极性非质子溶剂(如二甲基乙酰胺和六甲基磷酰胺),兼有优异的力学性能。WANG等^[19]通过气相沉淀法在聚酰亚胺基底上蒸发二异氰酸酯单体和二胺单体制备了芳香族聚脲膜。极化处理后的聚脲膜具有高热稳定的压电活性。

CASALINI等^[20]通过多壁碳纳米管、纳米硅酸盐以及倍半硅氧烷(POSS)三种纳米填料对MDI基芳香族聚脲进行力学性能的增强,研究发现,三种填料对聚脲弹性体的拉伸模量都有影响,POSS可以显著提升材料的韧性。LIU等^[21]研究了纳米碳化硅

(SiC)对芳香族聚脲静态及动态力学性能的影响。与纯芳香族聚脲相比,在静载作用下,含量(质量分数)为1.5% SiC的聚脲的压缩力学性能受影响最大;在动载荷的作用下,添加0.7% SiC的聚脲的力学行为更为活跃。李雪莲等^[22]以MDI、间苯二胺为单体,采用两步溶液聚合法制备了芳香族聚脲。以浓硫酸为磺化剂对芳香族聚脲膜进行了磺化改性,随着磺化温度的升高和磺化时间的延长,聚脲膜的黏度降低,表面亲水性明显提高。

然而,芳香族聚脲暴露在户外时容易泛黄和褪色,存在反应速度过快、胶凝时间短(3~5 s)、基材润湿能力弱且附着力差、使用周期太短等问题,而且必须采用专用喷涂设备施工。

1.2.2 脂肪族聚脲

脂肪族聚脲的A组份通常是由脂肪族二异氰酸酯与端氨基聚醚通过预聚反应制得,B组份则由不同分子链长的聚醚与胺类扩链剂组成,且体系中不含任何催化剂成分。脂肪族聚脲的耐老化能力较芳香族聚脲而言更为优异,在一些的室外场景中,脂肪族聚脲的优势更是被突显出来。

PRIMEAUX^[17]以脂肪族异氰酸酯、脂肪族扩链剂和端氨基聚醚为主要原料,制备了一种脂肪族聚脲涂料。相比于芳香族聚脲涂料。其最大优势是具有良好的抗紫外线变色性,适用于对颜色要求较高的户外场合。同时,该配方中的脂肪族扩链剂均具有刚性结构,与B组分全部为端羟基聚醚的聚脲涂料相比,该聚脲涂料具有更好的机械强度、耐温性能和硬度。QIAN等^[23]以氧化石墨和石墨烯为增强填料,制备了IPDI基脂肪族聚脲弹性体复合材料,并研究了其力学性能,研究表明,适量的石墨烯可以显著提升聚脲弹性体的力学性能。张余英^[24]以新型结构的脂肪族聚脲树脂为主体树脂,脂肪族异氰酸酯和其预聚物为固化剂,研制了具有超高固体份的脂肪族聚脲防护涂料,该涂料具有高固体份、低黏度、抗紫外线及其他各项性能优异,对环境友好。

脂肪族聚脲材料和芳香族聚脲材料虽然在降低反应速度方面取得了一定的进步,但对于最佳的理想施工时间还存在不小的差距。聚天门冬氨酸酯聚脲是聚脲工业领域出现的第三代聚脲,是一种反应慢且性能优异的新型聚脲。

1.2.3 聚天门冬氨酸酯聚脲

最早在1990年,ZWIENERZ在研究溶剂型聚氨基酯涂料时,发现聚天门冬氨酸酯可以作为反应型稀释剂,并可以与脂肪族的六亚甲基二异氰酸酯

(HDI)三聚体反应,生成一种耐候性优异的新型聚脲材料,即聚天门冬氨酸酯聚脲(简称天冬聚脲)^[25]。天冬聚脲除了性能优异之外,最能吸引学者及工程人员注意的是其较慢的反应活性和表干速度,具有很强的工程实用性。

刘成楼等^[26]以HDI三聚体和聚天门冬氨酸酯为主要原料,结合其他助剂,制备了一种高固份抗静电隔热防腐涂料。刘郅媛等^[27]使用电化学阻抗法,对聚天门冬氨酸酯聚脲在湿热环境下的失效行为进行了研究。段衍鹏等^[28]筛选了三种聚天门冬氨酸酯树脂进行复配,采用改性玻璃鳞片作为防腐填料,制备了聚天门冬氨酸酯聚脲重防腐涂料。该涂料施工工艺性好,耐候性、耐水性、耐化学介质及耐腐蚀性强,涂料与金属基体附着力好,可与环氧富锌底漆配套使用,为水工钢结构、桥梁、钻井平台等提供长期防护。刘迎新等^[29]以氨基硅烷偶联剂为改性剂对氧化石墨烯(GO)进行改性,制备了改性GO/聚天门冬氨酸酯聚脲复合材料,并具体研究了马来酸酐乙酯与伯胺的物质的量之比、改性GO的添加量,对复合材料耐腐蚀性能和耐热性能的影响,结果表明,当其分别为1.85%和1.5%时,改性GO/聚天门冬氨酸酯聚脲材料综合性能最佳。

1.3 聚脲弹性体材料微相分离结构研究

1.3.1 聚脲弹性的微相结构

材料的宏观性能由其微观结构决定,聚脲是由交替的硬段和软段组成的嵌段共聚物,聚脲分子链结构如图2所示。其软段的玻璃化转变温度 T_{gs} 低于室温,在室温下处于高弹态,模量低、柔性好,呈无规卷曲状,赋予了聚脲较好的柔韧性。硬段的玻璃化转变温度 T_{gh} 较高,在室温下处于玻璃态,模量高、塑性差,赋予了材料较高的强度和硬度。在基体中既作为增强相,也起到物理交联的作用,使其力学性能、热稳定性等得以提升。软硬段间的热力学性质的差异,以及复杂分子链间的作用力如氢键等,使

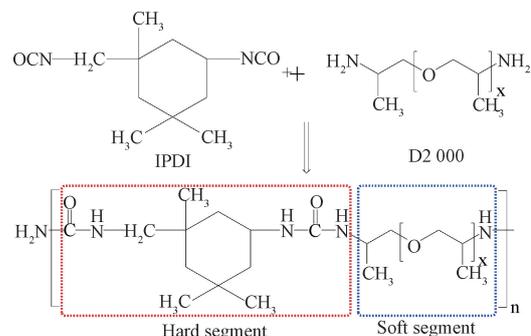


图2 聚脲分子链结构示意图

Fig. 2 Diagram of polyurea molecular chain structure

得材料内部呈现复杂的多相体系,形成了聚脲独特微相分离形态,而正是这种独特的结构形态,在很大程度上决定了其各种优异的理化性能^[30]。

1.3.2 影响聚脲弹性体微相分离结构的因素

(1) 化学配比的影响

异氰酸酯指数是影响聚脲弹性体理化性能的重要指标,异氰酸酯指数即聚脲配方中异氰酸酯组份与氨基组份的化学计量比,通常异氰酸酯指数为1.05~1.1。硬段含量是指异氰酸酯和扩链剂在体系中的质量分数,主要通过改变异氰酸酯与端氨基聚醚、端氨基聚醚与扩链剂的配比来调节硬段含量。HOLZWORTH等^[31]研究了异氰酸酯含量对聚脲弹性体热学和力学性能的影响,随着体系中硬段含量的增加,材料的动态力学性能显著改变,在玻璃化转变温度以上,储存模量和损耗模量都显著增加。GARRETT等^[32]合成了一系列硬段含量不同的聚脲,并利用 SAXS 定量研究其微相分离程度。研究发现,22%的硬段含量可以作为一个分界点,当硬段含量低于22%时,微相分离程度随硬段含量的增加而增大;当硬段含量高于22%时,则会出现相反的结果,这一结果可能的原因是高硬段含量的聚脲处于非平衡态,动力学因素限制了其微相分离。

(2) 异氰酸酯结构的影响

目前,制备聚脲弹性体使用的聚脲为二异氰酸酯或是其三聚体,异氰酸酯的结构对聚脲微相分离程度有着重要影响,异氰酸酯的对称性越好,所制备的聚脲微相分离程度就越高。SHETH等^[33]以对称性不同的对苯二异氰酸酯(PPDI)和间苯二异氰酸酯(MPDI)为硬段制备了聚脲,相比于不对称 MPDI 合成的聚脲,对称的 PPDI 合成的聚脲微相分离程度更大。

(3) 氢键的影响

氢键对微相分离的作用主要是促进硬段的有序堆积和结晶以形成硬段微区,而硬段微区的形成对微相分离结构的产生有积极作用。与聚氨酯氨基甲酸酯之间形成的单配位氢键不同,聚脲脲基之间形成的双配位氢键在硬段微区有着更强的凝聚力,所以聚脲弹性体的微相分离程度更大。

(4) 软段结构与链长的影响

软段的结构和链长均会对聚脲微相分离结构产生影响。软段结构主要是通过热力学因素及与脲基之间的相互作用对微相分离产生影响。链长主要影响相微区的有序排列,从而对聚脲的形态、热性能和力学性能产生影响。

2 聚脲弹性体材料防护应用研究

2.1 抗冲击防爆

爆炸冲击载荷与静态载荷和准静态载荷相比,是一种高强度、低脉宽的高频脉冲载荷,对防护结构的强度提出了更高的要求。而且,防护结构一旦发生破坏,在冲击波的作用下,将产生大量的高速破片,造成二次损伤,导致更为严重的损失^[34]。金属结构、金属/陶瓷复合结构或金属/陶瓷/纤维复合结构等是当前最常用的防护结构,虽然这些防护结构在一定程度上有着优异的防护效果,但也存在着不少问题。例如,金属结构对爆炸冲击波的防护作用有限,并且会造成结构重量大幅增加。陶瓷材料作为典型的轻质化防护材料在许多领域得到广泛的应用,但陶瓷材料由于有着较大的脆性,所以其结构不具有金属材料在受力作用下发生滑移引起塑性变形的能力,在爆炸冲击中极易产生破片。芳纶纤维、玻璃纤维及超高分子量聚乙烯纤维等高性能纤维对冲击波有着良好的衰减作用,但是,由于纤维表面惰性的影响,不利于与基体黏结,容易形成分层,限制了其性能发挥^[35]。

随着科技发展,涌现出了各种防爆抗冲击的新材料与新结构。在1980年以后,高分子材料喷涂成型工艺逐渐成熟,喷涂高分子材料作为防爆涂层引起了广大学者和工程技术人员的注意。随着喷涂聚脲弹性体技术的发展,研究者们发现聚脲弹性体不仅有着高强韧、耐磨损、耐腐蚀、热稳定等优异的理化性能,而且对爆炸冲击波有着独特的衰减作用。有望成为一种优良的防爆涂层材料,并展开了试验探索,但受限于爆炸冲击试验的危险性和可行性,试验方法和试验参数各不相同,且试验难以实施。因此利用 LS-DYNA、AUTODYN、ABAQUS 等有限元模拟分析软件,研究聚脲防护材料在爆炸冲击载荷下的响应也是近年来研究聚脲防爆抗冲击特性的主要手段。

聚脲的力学特性较为复杂,表现出了对应变率、温度、压力等众多参数的敏感性,不同的参数下其力学行为差异较大,而爆炸冲击是应变率、温度、压力等参数共同作用的复杂载荷。因此,在研究聚脲材料的防爆抗冲击性能前,有必要对聚脲弹性体材料的力学特性进行系统认知。

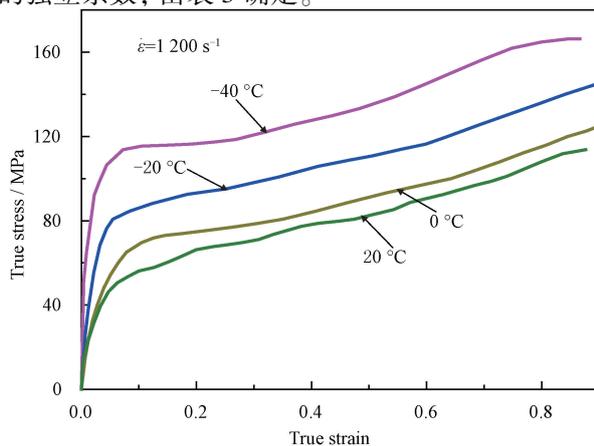
2.1.1 聚脲弹性体的力学特性

在静态和准静态加载下,聚脲表现出了超弹性材料的性质^[36]。而在动态加载情况下,聚脲的力学性能变得十分复杂,表现出了对应变率、温度和压力的相关性。这些性质均会影响聚脲材料的力学性能。YI等^[37]通过动态力学分析、准静态压缩试验

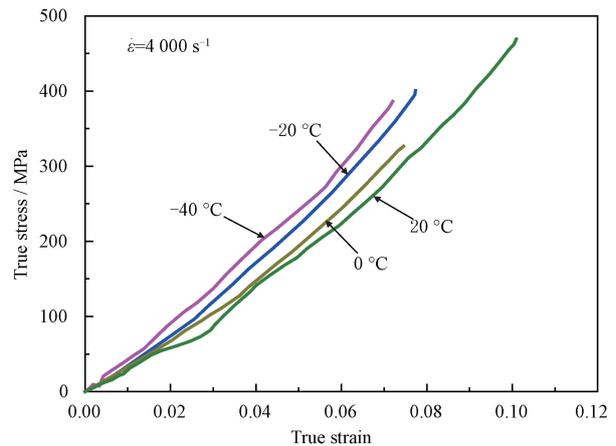
和分离式霍普金森压杆 (SHPB) 试验,研究了聚脲材料随应变率变化的力学行为。研究表明,聚脲在大应变下的应力-应变行为表现出了较强的滞后、循环软化和应变率依赖性。SARVA 等^[38]对聚脲进行了应变率 $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 到 $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ 范围内的单轴压缩与拉伸试验,研究发现,聚脲在低应变率时表现出的力学性能与橡胶类似,而在较高的应变率下,即应变率大于 $5 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$ 时,聚脲的力学性能与皮革材料十分相似。RAMAN 等^[39]在 0.006 s^{-1} 到 388 s^{-1} 应变率范围内对聚脲弹性体材料进行了一系列的单轴拉伸试验,建立了不同应变率下的应力-应变行为关系,并研究了应变率对聚脲弹性体材料弹性模量、剪切模量和屈服应力等关键力学性能的影响。试验表明,聚脲在较高的应变率下有着明显的非线性应力-应变行为。另外,研究者提出了描述弹性模量动态增加因子 (*DIF*) 与应变率之间的经验关系式:

$$DIF = A \ln \dot{\epsilon} + B \quad (1)$$

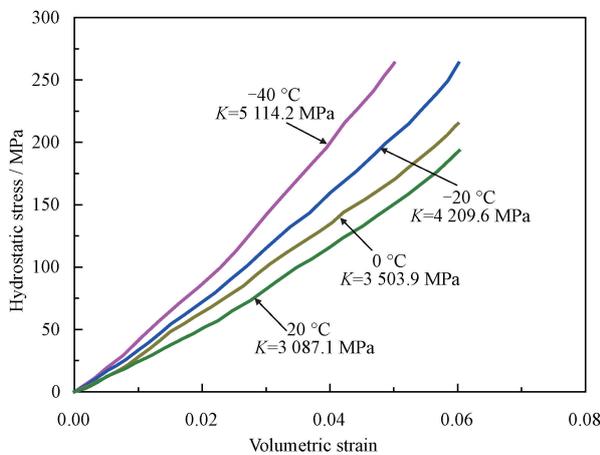
式中, $\dot{\epsilon}$ 为应变率; A 和 B 为对应于不同应变率极限下的独立系数,由表 3 确定。



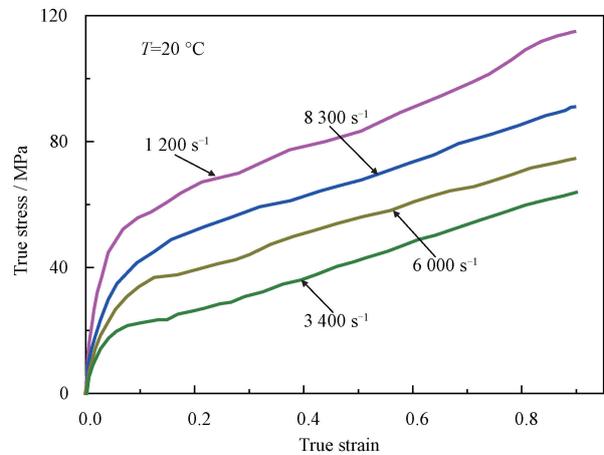
(a) Strain rate at 1200 s^{-1}



(b) Strain rate at 4000 s^{-1}



(c) Hydrostatic pressure-volumetric strain at 4000 s^{-1}



(d) Temperature at $20 \text{ }^\circ\text{C}$

图 3 聚脲在不同应变率、温度下的力学行为^[41]

Fig. 3 Mechanical behavior of polyurea at different strain rates and temperatures^[41]

表 3 不同应变率范围下屈服应力 *DIF* 的系数 A 和 B ^[39]

Table 3 Coefficients A and B for *DIF* of yield stress at different ranges of strain rates^[39]

Strain rate range/ s^{-1}	A	B
$\dot{\epsilon} < 10^{-2}$	0.006 8	1.057 2
$10^{-2} \leq \dot{\epsilon} < 10^2$	0.104 3	1.506 5
$\dot{\epsilon} \geq 10^2$	0.334 7	0.442 2

GRUJICIC 等^[40]在研究高速冲击诱导的聚脲玻璃化转变和能量耗散计算时,发现聚脲弹性体的冲击力学行为与测试温度密切相关,当测试温度接近玻璃化转变温度时,聚脲弹性体在变形过程中有向玻璃态转变的趋势。GUO 等^[41]在 $-40 \sim 20 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围和 $1 \times 10^{-3} \sim 1.2 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ 的应变率范围内,对两种配方的聚脲弹性体的单轴应力状态和准一维应变状态的压缩力学行为进行了研究。为了研究聚脲在高应变率和不同温度下的变形行为,以研究中性能较好的 PU605 聚脲为例,它在不同应变率、温度下的力学行为如图 3 所示。

通过试验可以看出,聚脲材料在高应变率下对温度敏感,在给定高应变率下,同一应变对应的流变应力值随温度升高而减小、抗硬化行为更加显著,聚脲的体积模量随温度的升高而减小;相同变形量对应的流变应力值与应变率成正相关,聚脲的力学行为从低应变率到高应变率硬化明显。

聚脲的应变率、温度敏感性等性质极大地增加了建立准确描述聚脲弹性体本构关系的复杂性,而准确的本构模型是预测聚脲弹性体材料动态响应分析计算的基础。由于聚脲材料属于交联型高聚物,具有高弹性。在准静态加载下,会随着外力产生大变形,但当外力消失后,除了断面之外基本上又恢复到原来的状态,表现出了超弹性材料的特性,故可以不考虑由于微相分离结构带来的黏性性质。因此,在对聚脲材料进行准静态分析时,可以忽略聚脲的微相分离结构,将聚脲材料看成均质的、各性相同的超弹性材料。Mooney-Rivlin (MR) 模型作为经典的超弹性模型,在过去的几十年里广泛地应用于预测超弹性材料的力学行为。在准静态加载的情况,可以采用 MR 模型来模拟聚脲材料的力学行为,MR 本构方程如下所示:

$$\boldsymbol{\sigma}^h = -p\mathbf{I} + \alpha_1\mathbf{B} + \alpha_2\mathbf{B} \cdot \mathbf{B} \quad (2)$$

式中, $\boldsymbol{\sigma}^h$ 是柯西应力张量; p 是加载张量; I 是应变不变量; \mathbf{B} 是用以描述材料变形的左柯西 - 格林形变张量; $\alpha_1 = 2(\partial W/\partial I_1 + I_1 \partial W/\partial I_2)$, $\alpha_2 = -2\partial W/\partial I_2$; W 是应变能,可用式(3)描述:

$$W = \sum_{k+l=1}^N A_{kl}(I_1 - 3)^k(I_2 - 3)^l + \frac{1}{2}\kappa(I_3 - 1)^2 \quad (3)$$

式中, N 是阶数; A_{kl} 是模型参数,由单轴拉伸或压缩试验确定。 κ 是体积模量; I_1 和 I_2 是 \mathbf{B} 的不变量, $I_1 = \lambda^2 + 2\lambda^{-1}$, $I_2 = \lambda^{-2} + 2\lambda$, 不可压缩材料的 $I_3 = 1$ 。

虽然, MR 模型可以比较准确地描述聚脲在准静态情况下的力学行为,但忽略了聚脲微相分离这一重要的结构特征, QI 等^[42]研究了聚脲弹性体在低速率下的循环压缩行为,提出聚脲弹性体大应变变形的本构模型应能够符合材料力学行为的三个特征:①非线性大应变弹性行为;②时间依赖性;③循环软化现象。提出的本构模型的一维简图如图 4 所示,由超弹性构件和黏弹性-塑性构件两部分组成,黏弹性-塑性构件由一个线性弹簧和一个非线性黏塑性阻尼器构成,用以表示与材料应变率和温度相关的行为。其本构方程由超弹性平衡态与黏弹-塑性非平衡态两部分组成。表 4 总结了其本构方程和主要的模型参数。

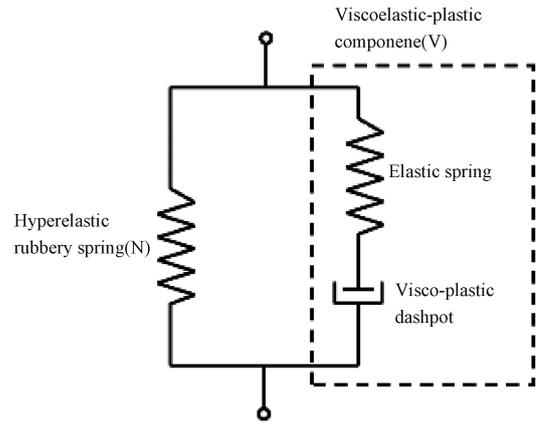


图 4 本构模型一维示意图^[42]

Fig. 4 One-dimensional schematics of the constitutive mode^[42]

表 4 本构模型及主要参数总结^[42]

Table 4 Summary of constitutive model and main parameters^[42]

Model	Part	Element	Expression	Parameters
Equilibrium Stress-strain response T^N	Hyperelastic Rubbery spring element		$T^N = \frac{v_s X \mu}{3J} \frac{\sqrt{N}}{\Lambda_{chain}} l^{-1} \left(\frac{\Lambda_{chain}}{\sqrt{N}} \right) \mathbf{B}'$	$X = 1 + 3.5(1 - v_s) + 18(1 - v_s)^2$
				v_s is the volume fraction of the soft segment
Non-equilibrium Rate-dependent Stress-strain response T^V	Linear spring Element and Viscoelastic Dashpot element		$T^V = \frac{v_h}{\det \mathbf{F}^{Ve}} L^e [\ln \mathbf{V}^{Ve}]$	N is the number of "rigid links" between two crosslinks
				$\Lambda_{chain} = \sqrt{X(\lambda_{chain}^2 - 1)^2 + 1}$
				Λ_{chain} is the stretch on each chain in the eight-chain network
				l is the Langevin function
				\mathbf{B}' is the isochoric left Cauchy-Green tensor
				$v_h = 1 - v_s$
				L^e is the elastic modulus tensor
				\mathbf{F}^{Ve} is the elastic deformation gradient and \mathbf{V}^{Ve} is the left stretch tensor of the elastic deformation gradient

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}^N + \mathbf{T}^V$$

QI 等^[42]提出的本构模型将聚脲材料的微相分离结构考虑在内,并通过试验研究表明,该本构模型能很好地拟合聚脲弹性体在低速率的力学行为,成为研究聚脲材料本构模型的基础。但还是没能将应变率这一重要参数包含在内。为进一步建立更加准确的本构模型,MOHOTTI 等^[43]以九参数 MR 模型为基础,引入了应变率参数,提出了应变率相关的 MR 本构模型来预测聚脲材料的非线性超弹性力学行为,简称为 RDMR 模型。本构方程如式(4)所示:

$$W = \psi(I_1, I_2)(1 + \mu \ln \varepsilon^*) \quad (4)$$

式中, $\varepsilon^* = \dot{\varepsilon}/\dot{\varepsilon}_0$, $\dot{\varepsilon}$ 表示名义应变率, $\dot{\varepsilon}_0$ 表示参考应变率; μ 是模型有关的参数。

RDMR 模型可以较为准确地描述聚脲弹性体应变率在 400 s^{-1} 以下的应力-应变行为,但没有达到高应变率的水平, WANG 等^[44]在 RDMR 模型的基础上,将应变率扩展到了 7000 s^{-1} 的高应变率水平,修正 RDMR 模型方程如式(5)所示:

$$W = \psi(I_1, I_2)(c + a \ln \varepsilon^2) \quad (5)$$

式中, $\varepsilon^2 = \dot{\varepsilon}_r/\dot{\varepsilon}_0$, $\dot{\varepsilon}_r$ 表示当前应变率, $\dot{\varepsilon}_0$ 表示参考应变率; a, c 为模型参数。AMIRKHZI 等^[45]在其研究工作中建立了包括应变率、压力参数的非线性黏弹性本构模型,如式(6)所示:

$$\boldsymbol{\sigma}(t) = \int_{-\infty}^t \boldsymbol{\chi}(t - \tau) : \dot{\boldsymbol{\varepsilon}}(\tau) d\tau \quad (6)$$

式中, $\dot{\boldsymbol{\varepsilon}}$ 为应变率张量; $\boldsymbol{\sigma}$ 为柯西应力张量; $\boldsymbol{\chi}$ 为四阶松弛模量张量。

LI 等^[46]通过将聚脲在低应变率下超弹性行为和高应变率的黏弹性行为叠加,提出了一种新的本构模型,其本构方程如式(7)所示:

$$\begin{aligned} \sigma_{11} &= \sigma_{11}^h + \sigma_{11}^v \\ \sigma_{11}^h &= \sum_{i=1}^n \frac{2\mu_i}{\alpha_i} (\lambda_u^{\alpha_i} - 2\lambda_u^{-\alpha_i/2} + \lambda_u^{-\alpha_i/4}) \\ \sigma_{11}^v &= \frac{1}{2} \lambda_u^{-1} \int_0^1 \lambda_u^{-2} [A_1 + A_2(I_2 - 3)] m(t - \tau) \lambda d\tau + \\ &\quad \lambda_u^2 \int_0^1 \lambda_u [A_1 + A_2(I_2 - 3)] m(t - \tau) \lambda_u d\tau \quad (7) \end{aligned}$$

式中, $\lambda_u = 1 + \varepsilon_u$, ε_u 为工程应变; I_2 为第二应变不变量; λ_u 为伸长率; $\alpha_i, \mu_i, A_1, A_2$ 为模型参数, α_i, μ_i 可通过准静态试验数据曲线拟合得到,其结果如表 5 所示。 A_1, A_2 可以通过单轴高应变率试验数据曲线拟合得到。如图 5 所示,通过对比模型预测结果与试验数据,表明该模型在较大的应变率范围内有着较好的准确性。该本构模型可在通用有限元程序中通过用户自定义实现,以评估聚脲防护结构受

动态载荷的响应。

表 5 α_i, μ_i 拟合参数^[46]

Table 5 Fitting parameters of α_i, μ_i ^[46]

Parameters	1	2	3	4
μ_i	40.918 3	-16.655 32	-34.755 4	27.756 1
α_i	-7.625 7	3.947 3	3.499 4	-3.943 0

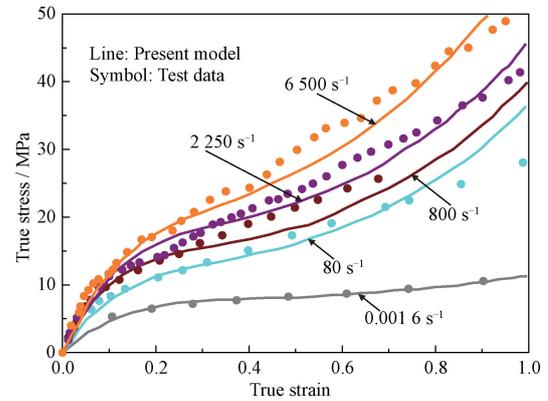


图 5 模型预测结果与试验数据比较^[46]

Fig. 5 Comparison of model prediction results with experimental data^[46]

LIU 等^[47]在 $20 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度环境下对聚脲弹性体进行了应变率在 $1400 \sim 5700 \text{ s}^{-1}$ 的动态压缩试验,分析了聚脲在不同应变率和温度下的压缩应力-应变曲线,研究发现,除应变率之外,温度对聚脲弹性体的力学行为也有着显著影响。研究者们提出了一种基于 5 参数 Mooney-Rivlin 模型的热黏超弹性本构模型,来描述聚脲弹性体在较大的应变率和温度范围内的压缩应力-应变行为,其本构方程如式(8)所示:

$$\frac{\sigma_{\text{ref}}}{\sigma} = 1 + a \left(\frac{T}{T_R} \right) + b \left(\frac{T}{T_R} \right)^2 \quad (8)$$

式中, σ_{ref} 是室温下的应力; T_R 是室温 $20 \text{ }^\circ\text{C}$; a 和 b 是与 $20 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度范围相关的系数。为了验证热黏超弹性本构模型的准确性,对不同温度和应变率下的模型预测结果与试验数据进行了比较,如图 6 所示。模型预测结果与试验数据吻合良好,表明该热黏超弹性本构模型适用于描述聚脲材料在 $20 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内的力学行为。

通过众多研究者的努力,聚脲弹性体材料的本构模型从均质材料、准静态到可以适用高应变率、较大的温度范围。但对于应变率、温度、压力等因素综合的复杂场景仍然不能很好地模拟预测。

2.1.2 聚脲弹性体防爆抗冲击研究

不论是在现代战争还是炸弹恐怖袭击中,随着高新技术弹药战斗部的不断涌现,对坦克、装甲车、舰船

和飞机等各类武器装备的防护要求越来越高,出现了陶瓷、碳纤维复合材料、高分子聚合物等防护材料及装甲防护技术,但在实际应用中,仍存在着结构重量增加、防护效果有限、成本较高等缺陷。所以,用于结构防爆抗冲击的新材料的研发极其重要,聚脲弹性体是近年来用于实现装备轻量化防护的材料之一,聚脲弹性体在抗冲击防爆领域多以涂层的形式存在,通常与金属材料或复合材料共同组成防护结构。

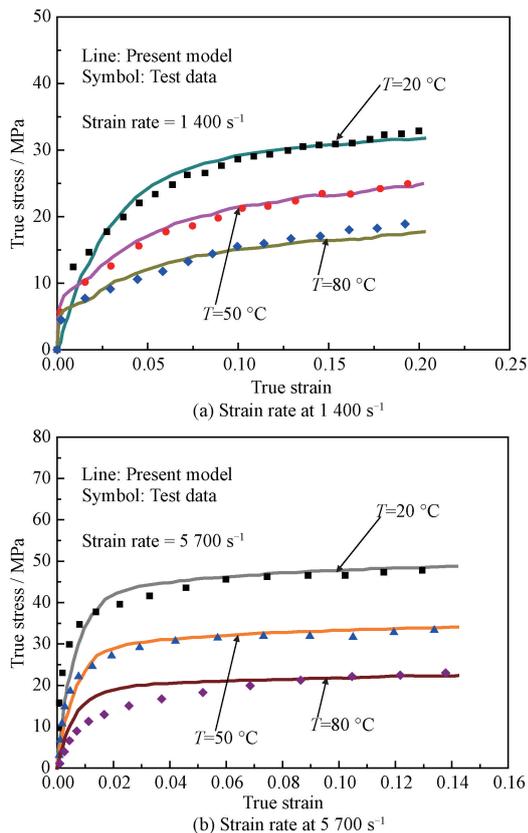


图6 聚脲在不同温度和应变率下的模型预测结果与试验数据比较^[47]

Fig. 6 Comparison of the prediction results with experimental data for polyurea at different temperatures and strain rates^[47]

2.1.2.1 聚脲-金属防护结构

为了研究聚脲弹性体对金属材料的抗冲击性能的影响,美国、澳大利亚的国防和高校的科研机构做了大量的验证工作,美国海军研究中心 ROLAND 与海军水面作战中心 GAMACHE 等^[48-52]对聚脲弹性体在爆炸载荷下的动态响应过程进行研究,发现在金属结构上喷涂聚脲弹性体涂层可以显著提高其抗冲击防爆能力,并且凭借其超高的韧性,能包裹住大量的爆炸破片,减小二次破坏。澳大利亚墨尔本大学的 MOHOTI 等^[53-54]通过聚脲涂覆铝板的子弹侵彻试验,研究了聚脲不同厚度及不同位置对弹体剩余速度的影响。靶板由 5、8 mm 厚的铝板与 6、

12 mm 厚的聚脲涂层根据位置不同组合成多种层叠板结构。研究表明,层叠能有效减小弹体剩余速度,聚脲有着比铝合金更高的单位面密度能量吸收能力,并且在背面涂覆时,厚度越大,其抗弹能力越好。并使用 LS-DYNA 对侵彻过程进行了模拟,分别采用 Johnson-Cook 模型和 Mooney-Rivlin 模型来表示铝和聚脲的应力-应变行为。模拟得到的剩余速度与试验结果非常接近,试验和模拟结果均表明聚脲层对降低复合板系统中弹体的剩余速度有着积极作用。

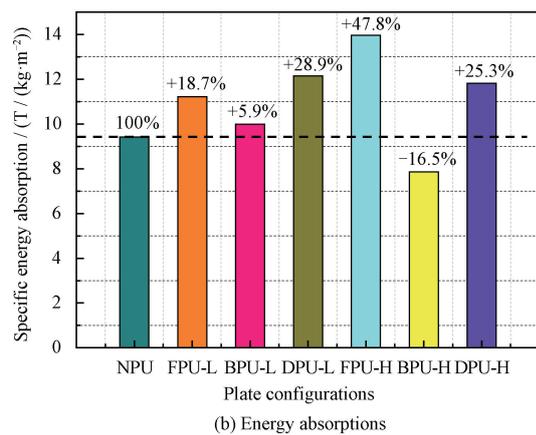
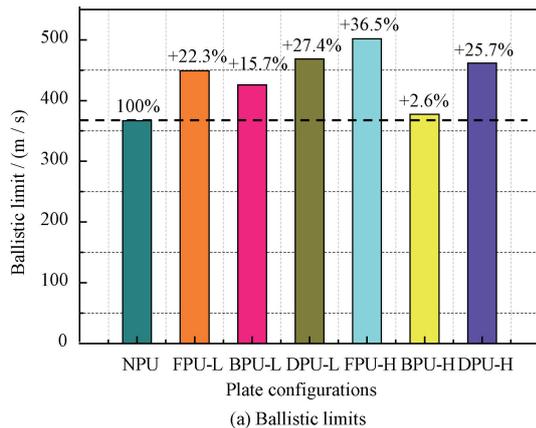
XUE 等^[55]对裸钢板、背衬聚脲层的钢板、聚脲夹芯钢板(钢板厚度为前两种的一半)三种结构进行了子弹穿透的数值和试验研究。所研究的 DH-36 钢采用塑性损伤模型,聚脲则采用了 Mooney-Rivlin 模型,并提出采用最大主应力作为聚脲材料破坏失效的判据,聚脲层与钢板之间的黏结层采用与聚脲相同的材料参数,但采用不同的最大主应力。通过模拟计算,估算出了基层聚脲与黏结层聚脲的破坏应力分别为 300 MPa 和 240 MPa,故其失效判据分别为 $\sigma_1 \geq 300$ MPa 和 $\sigma_2 \geq 240$ MPa。系统研究了弹头形状和冲击速度对钢板与聚脲断裂破坏模式和吸能特性的影响,试验结果与模拟计算结果之间有着较好的一致性。LIU 等^[56]使用 AUTODYN-2D 轴对称算法对聚脲钢夹芯结构的抗侵彻性能进行了进一步的研究。在模拟过程中,仍然选择了 Mooney-Rivlin 模型作为聚脲的本构模型,采用了 XUE 等^[55]提出的最大主应力失效判据。选取 4 种不同夹层厚度(8~20 mm)和 7 种不同初始冲击速度(300~1 100 m/s),研究不同条件下聚脲钢夹芯板的抗侵彻性能。同时,以橡胶夹芯作为对照。结果表明,在侵彻过程中,相比于橡胶夹芯,聚脲夹芯板的单位面密度的比吸收能总是较大,聚脲夹层能显著提高夹层板的抗侵彻能力。

ZHANG 等^[57]对聚脲涂覆低碳钢板复合结构的抗立方体破片侵彻性能进行了研究,在试验中,通过测量不同构型(如表 6)的弹道极限,计算比吸收能来评价其弹道性能。探讨了不同涂层类型、不同涂层位置下钢板和聚脲的失效机理。结果表明,聚脲涂层可以提高靶板的弹道极限,其中前侧高硬度聚脲涂层的抗弹道性能最好。不同构型弹道极限和能量吸收比如图 7。

MOSTOFI 等^[58]研究了聚脲涂层作为增强层对铝板在气体爆轰载荷作用下动态响应的影响。利用单级气体爆轰(GDF)装置对在金属板背面喷涂聚脲涂层和未喷涂聚脲涂层的矩形铝板进行了一系列试验。测定了聚脲涂覆铝(PU-Al)板的残余变

表6 试验靶板结构^[57]Table 6 Configurations of target plates in the experiments^[57]

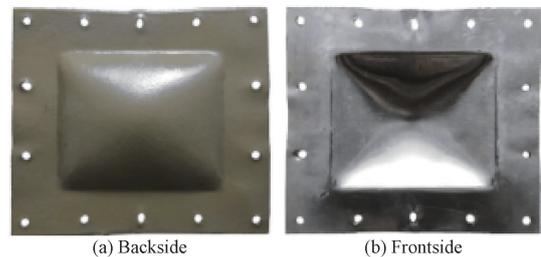
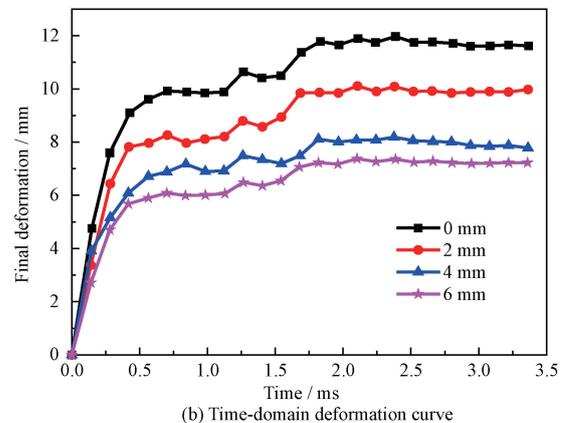
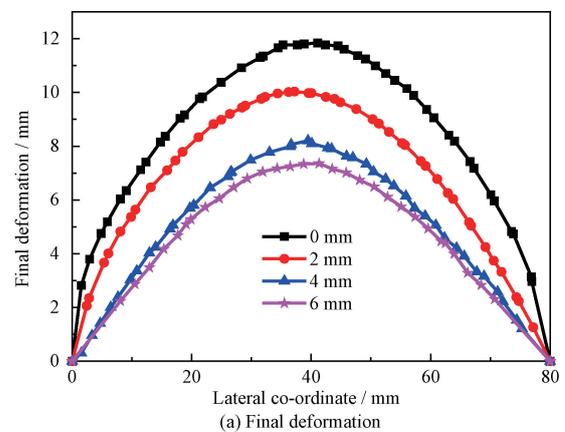
Configuration	Polyurea		Thickness/mm	
	Type	Position	Steel	Polyurea
NPU	N/A	N/A	3	0
FPU-L	Low-hardness	Front side	3	6
BPU-L	Low-hardness	Back side	3	6
DPU-L	Low-hardness	Double sides	3	3+3
FPU-H	High-hardness	Front side	3	6
BPU-H	High-hardness	Back side	3	6
DPU-H	High-hardness	Double sides	3	3+3

图7 不同结构靶板弹道极限和能量吸收比^[57]Fig. 7 Ballistic limit and energy absorption ratio of different configurations target plates^[57]

形,并与相同面密度的单层铝板进行了比较。试验表明:①与裸铝板相比,聚脲背衬层可有效减小铝板-聚脲结构中心永久变形;②在预爆压力为0.2 MPa的铝板-聚脲的测试样品中,均未观察到聚脲涂层有脱黏和剥落的现象(如图8所示),这表明在受到气体爆轰载荷时聚脲与铝板一起发生变形;③在铝板背后喷涂聚脲时可以防止由于结构切线模量的增加而引起的颈缩不稳定的发生。另外,传递到结构的大量动能被聚脲背衬层消耗了,这种能量耗散主要通过拉伸变形、脱粘和剥落等模式。

水下爆炸会在极短时间内发生大量能量和化学

反应转化,是一个多要素耦合的复杂力学过程。通常包括炸药爆轰过程、水下冲击波的形成与传播、气泡脉动和空化效应等载荷。因此,水下结构的冲击防护更加困难。LI等^[59]通过水下冲击波加载装置将高强度冲击波加载到聚脲涂覆6061铝板上,并采用三维数字成像方法(DIC)记录了其动态变形过程。结果表明,随着聚脲涂层厚度的增加,聚脲涂覆铝板的水下抗冲击性能有所提升。同时发现,在相同聚脲涂层厚度下,前表面涂覆聚脲的铝板与后表面涂覆聚脲的铝板的水下抗冲击性能基本相同,两者均优于两面涂聚脲的铝板。最后得出了聚脲涂覆铝板中心最大变形与聚脲涂覆厚度的定量关系。如图9所示。

图8 聚脲涂层铝板的变形轮廓^[58]Fig. 8 Deformation profiles of polyurea-coated aluminum plates^[58]图9 不同厚度的聚脲涂层-铝板的变形过程^[59]Fig. 9 Deformation process of the polyurea coated aluminum plate with different thicknesses^[59]

RIJENSKY 等^[60]使用 AMIRKHIZ 等^[45]提出的非线性黏弹性聚脲本构模型在有限元软件 Abaqus 中,对聚脲涂层铝板在流体(水)冲击波载荷下的响应进行了数值分析研究。铝板和水分选择了 Johnson-Cook 模型和一阶 Mie-Gruneisen 状态方程作为本构方程。为了阐明聚脲防护流体冲击时,聚脲层所在位置及底漆粘接强度的重要性。通过有限元模拟分析了两种极端情况,一种是聚脲与铝板之间完全分离,另一种是两层完全连接,没有分离。结果表明,在铝板干侧连接聚脲层对降低铝板中心变形表现最为优异。

表 7 对聚脲-金属结构在不同试验条件下的试

验结果进行了总结。聚脲材料在提升金属结构的防爆抗冲击性能方面作用显著。对于穿甲弹药、爆炸破片等局部高能点载荷,通常以弹体剩余速度和弹道极限作为评价聚脲-金属结构抗侵彻能力的参数。当聚脲层位于迎弹面时,能有效提升结构的抗侵彻能力。中心永久变形量常用于衡量聚脲-金属结构抵抗爆炸冲击波等面载荷的能力,与侵彻防护相反,聚脲涂层位于背爆面时,其防爆效果最佳。聚脲的拉伸变形是其主要的耗能模式。对于聚脲-金属防护结构的数值模拟工作,在本构模型方面仍然以原始 Mooney-Rivlin 模型为主,并以最大主应力作为失效判据。

表 7 聚脲-金属结构在不同试验条件下的试验结果对比

Table 7 Comparison of experimental results of polyurea-metal structure under different experimental conditions

Researcher	Load type	Polyurea position	Polyurea thickness/mm	Evaluation index	Results/%
MOHOTTI ^[54]	Penetration load	Back coating	6	Residual velocities	-17.84
			12		-43.24
XUE ^[55]	Pointed projectile	Back coating	11.18	V50 ballistic limit	+42
	Flat projectile				+13
MOSTOFI ^[58]	Gas detonation load	Back coating	7	Central permanent deflection	-59.25
			8		-61.39
LI ^[59]	Underwater shock wave	Front coating	4	Central permanent deflection	-31.18
		Back coating	4		-29.92
		Front coating+ Back coating	2+2		-21.68

2.1.2.2 聚脲-复合材料防护结构

复合材料的力学性能优异,如比强度和比模量高,并且高温性能好、减震性能好,耐腐蚀耐摩擦磨损。近年来在风力发电、交通运输、国防军工以及建筑等领域广泛应用。与高性能纤维复合材料相比,金属材料因其重量过重,在一些场合已不能满足现代武器具备高机动性等要求。然而,由于纤维/树脂基复合材料大多为层状结构,层间结合强度较低,厚度方向的强度较低,对冲击效应更为敏感。而且,树脂基复合材料在制造和使用过程中易受到外来物体的冲撞,造成冲击损伤和结构破坏^[61]。纤维/树脂基复合材料受到冲击后将产生基体压碎、基体开裂、纤维断裂、层间分层等多种失效模式,将造成复合材料的刚度、强度和寿命降低,对材料结构的安全使用造成威胁。随着喷涂聚脲弹性体技术的成熟,研究者发现,在纤维复合材料表面或者夹芯结构中引入聚脲弹性体,能够极大程度地提高纤维复合材料的防爆抗冲击能力,且聚脲弹性体密度仅为 1.05 g/cm³ 左右,不会造成复合材料结构重量的增加,满足轻质化防护的需求。

BAHEI-EL-DIN 等^[62-63]在研究纤维复合材料和泡沫夹芯结构的防爆性能时,首次在泡沫与复合材

料压板之间加入一层聚脲弹性体,如图 10 所示,对两种夹芯结构的能量吸收和动态力学响应进行了研究。研究表明,加入聚脲层之后,在爆炸冲击载荷下复合材料面板与夹芯结构的整体挠度显著降低,储存和耗损的应变能比传统的复合材料泡沫夹芯结构要低很多。分析了聚脲提高夹芯结构的机理。由于其应变率效应,高速冲击时夹层的整体刚度提高,大量的冲击能量通过非弹性变形被吸收。

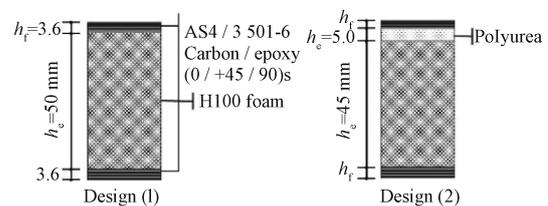
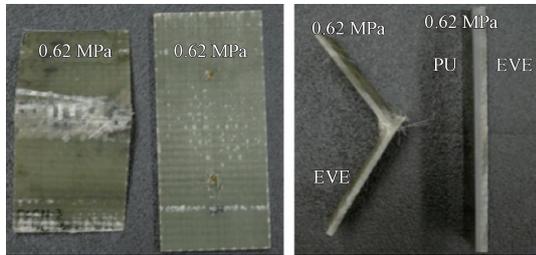


图 10 改进前后夹层板的界面设计^[63]

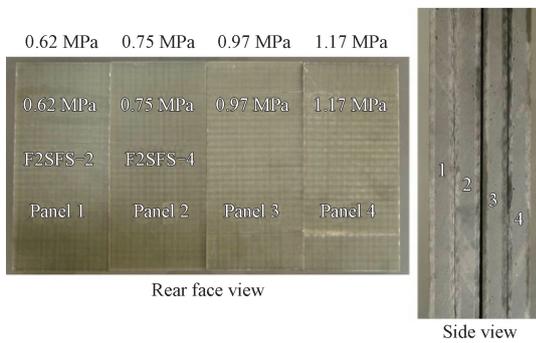
Fig. 10 Cross sections of conventional and modified designs of sandwich plates^[63]

TEKALUR^[64]使用激波管分别对层状结构的聚脲-玻璃纤维复合结构 (EVE/PU)、玻璃纤维-聚脲-玻璃纤维夹芯结构 (EVE/PU/EVE) 进行了冲击试验研究,利用高速摄像机对复合结构进行了动态弯曲过程的实时观测。试验结果表明,当聚脲层

面对冲击波时,聚脲层能显著提高结构的抗冲击能力,EVE/PU/EVE夹芯结构的提升作用更加明显。如图11是不同冲击载荷下玻璃纤维复合材料、EVE/PU层状结构、EVE/PU/EVE夹芯结构的损伤照片。



(a) EVE composite and EVE / PU layered plates



(b) EVE / PU / EVE sandwich composite plates



(c) PU / EVE / PU sandwich composite plates

图11 不同载荷下各结构损伤情况^[64]

Fig. 11 Damage of each structure under different loads^[64]

贺红鹰等^[65]使用简支梁冲击试验机对聚脲涂覆玻璃纤维增强乙烯基树脂复合材料进行了低速冲击试验,分别进行了无涂覆(NCGF)、前涂覆(FCGF)和后涂覆(BCGF)聚脲的冲击试验,按照国标的计算公式计算得到无缺口试样简支梁冲击强度 a_{cu} ,单位 kJ/m^2 。计算公式(9)如下:

$$a_{cu} = \frac{E_c}{h \cdot b} \times 10^3 \quad (9)$$

式中, E_c 为试样冲击破坏后吸收的能量; h 为基材与涂层总厚度; b 为试样宽度。试验结果显示,前涂覆试样和后涂覆试样与无涂覆试样相比,冲击强度分别提高了9.30%和16.06%,将聚脲弹性体

涂覆在该复合材料背面时,吸能能力和抗冲击能力更高。赵鹏铎等^[66]进行了聚脲涂覆玻纤-芳纶复合材料板的抗破片侵彻研究。对不同涂覆位置的靶板进行了侵彻试验,并分析了靶板和破片的破坏与耗能模式。各结构弹道极限和面密度吸收能如表8、表9所示。

表8 弹道极限^[66]

Table 8 Ballistic limits of each structure^[66]

Target type	Approximate $V_{50}/(\text{m} \cdot \text{s}^{-1})$	Ballistic limit increase/%
Uncoated	609.68	-
Front coating	654.31	+7.32
Back coating	573.09	-6.00

表9 面密度吸收能^[66]

Table 9 The density of each structural plane absorbs energy^[66]

Target type	Areal density/ ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-2}$)	Areal density absorbed energy/ $(\text{J} \cdot (\text{kg} \cdot \text{m}^{-2})^{-1})$	Increase/%
Uncoated	14.5	42.3	-
Front coating	18.6	38.02	-10.12
Back coating	18.6	29.17	-31.05

弹道极限、面密度吸收能两者具有一致规律。迎弹面涂覆,聚脲涂层效果和耗能模式同时进行,故耗能效果最好;背弹面涂覆聚脲时,反而抑制了复合材料板分层吸能能力,导致弹道极限降低。

表10总结了不同研究者的试验结果,在复合材料表面涂覆聚脲或制备聚脲/复合材料夹芯结构均能提升复合材料防护结构的防爆抗冲击能力。但在纤维-树脂复合材料背面涂覆聚脲时,会影响到复合材料的失效模式,抑制其分层吸能的能力,造成复合材料本身吸能能力的降低。目前泡沫、纤维-树脂复合材料等材料模型错综复杂,增加了聚脲-复合材料复合结构模拟仿真工作的难度,因此缺少聚脲-复合材料结构在爆炸冲击载荷下的数值计算研究。

2.1.3 聚脲弹性体抗冲击机理研究

众多学者对聚脲弹性体的防爆抗冲击性能进行了试验与数值模拟研究,但由于聚脲弹性体种类众多,选择不同分子结构的聚脲弹性体会形成不一样的试验结果,这也是造成目前对聚脲弹性体抗冲击性能研究不够深入、研究不成体系的重要原因。因此,研究聚脲弹性体中的冲击波衰减及其抗破片穿透机理,对于研制防爆抗冲击聚脲材料,设计聚脲的防护结构具有重要意义。聚脲的能量吸收特性会受到很多因素的影响,冲击波衰减和能量耗散的机理没有统一论,主要有以下几方面的观点。

表 10 聚脲-复合材料结构在不同试验条件的试验结果对比

Table 10 Comparison of experimental results of polyurea-composite structure under different experimental conditions

Researcher	Load type	Polyurea position	Polyurea thickness/mm	Evaluation index	Results/%
BAHEI-EL-DIN ^[63]	Blast load	Sandwich layer	5	Average core compression	-15
				Peak kinetic energy	-20
TEKALUR ^[64]	Shock blast	Front coating	6	Center point deflections	-25
		Sandwich layer	6		-100
HE Hongying ^[65]	Low speed impact	Front coating	2	Impact strength	+9.30
		Back coating	2		+16.06
ZHAO pengduo ^[66]	Penetration load	Front coating	4	V50 ballistic limit	+7.32
		Back coating	4	Areal density absorbed energy	-10.12
				V50 ballistic limit	-6%
		Areal density absorbed energy	-31.05		

2.1.3.1 氢键作用

如图 12 所示,聚脲分子内脲键之间可形成双配位氢键,其键能大于聚氨酯的单配位氢键。在冲击载荷作用下,分子链移动,氢键断裂,吸收能量;并且这种断裂是可逆的,在冲击载荷作用结束后,分子链会停止相对运动。氢键重新组合,释放能量。聚脲通过大量氢键的断裂与重组吸收和释放能量。

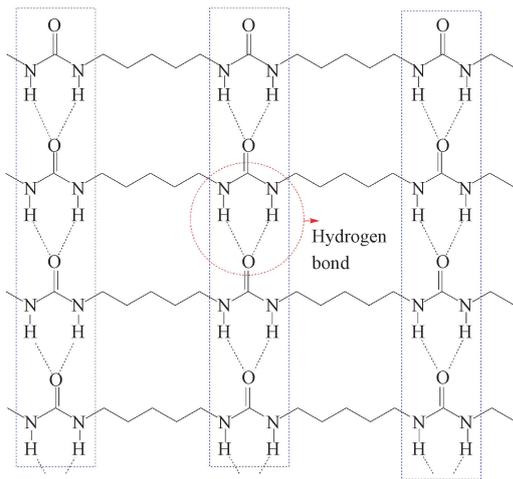
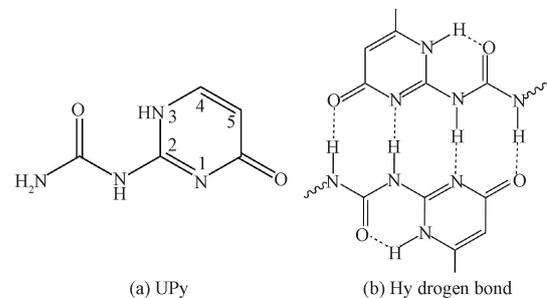


图 12 聚脲氢键示意图

Fig. 12 Hydrogen bonding in polyurea

IQBAL 和 TRIPATHI 等^[67-68]分别研究了扩链剂种类和链长对聚脲氢键的影响,研究发现扩链剂的存在促进脲键的形成,进而有利于双配位氢键的形成,一定的芳香族与脂肪族扩链剂的比例可以制备出最优氢键的聚脲弹性体,从而提高其力学性能。LI 等^[69]通过引入 2-脲基-4[1H]嘧啶酮(UPy)制备了含有四重强氢键的聚脲弹性体,通过用衍生自 UPy 的二异氰酸酯代替一部分异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI),合成含有 UPy 单元的聚脲。通过核磁共振(NMR)和傅立叶变换红外光谱(FTIR)证实了通过 UPy 二聚体在硬段中形成了四个氢键。通过单轴拉伸试验评估聚脲的力学性能。与不使用 UPy 单元

的聚脲相比,加入 UPy 单元可同时实现弹性模量、拉伸强度和韧性的显著提高。强化作用背后的机制源于硬段中四重氢键带来的更有效的能量耗散。UPy 分子结构及二聚形成的四重氢键(虚线表示氢键)如图 13 所示。

图 13 UPy 分子结构及二聚形成的四重氢键^[69]Fig. 13 Molecular structure of UPy and quadruple hydrogen bond formed by dimerization^[69]

2.1.3.2 玻璃化转变效应与黏性耗散

玻璃化转变效应是聚合物表现出的高耗能行为,是指聚合物在特定载荷条件下,产生橡胶态向玻璃态的转变,并以玻璃态进行响应,同时对加载能量产生大量耗散的现象。2007 年,ROLAND^[52]指出高应变率的冲击会导致聚脲材料发生这一现象。聚脲弹性体作为黏弹性材料不同于其他纯弹性材料,聚脲材料的应变率敏感性正来自于其黏性性质,并且使聚脲弹性体在加卸载过程中产生了黏性耗散。在应力-应变曲线上滞回面积与加载周期中的能量损失成正比。图 14 显示了聚脲在循环压缩和拉伸载荷下的代表性力学响应,可以观察到明显的滞回现象^[70]。

2.1.3.3 横向扩散及加载波与卸载波之间的相互作用

聚脲涂层在冲击载荷作用下,局部作用的冲击力沿横向方向,有明显扩散传播的现象。涂层短暂的硬化与横向传播提高了涂层自身吸能能力。聚脲

作为一种微相分离材料,在爆炸冲击加载下,硬段迅速聚集、压实,使得加载波速远远小于均相聚脲中的波速,硬段高度压实,材料刚度增加,卸载波大于均相聚脲中的波速。卸载波和加载波之间较大的速度差,使得卸载波能在很短的距离内追上加载波,对加载波进行削弱,达到消散能量的作用^[34]。

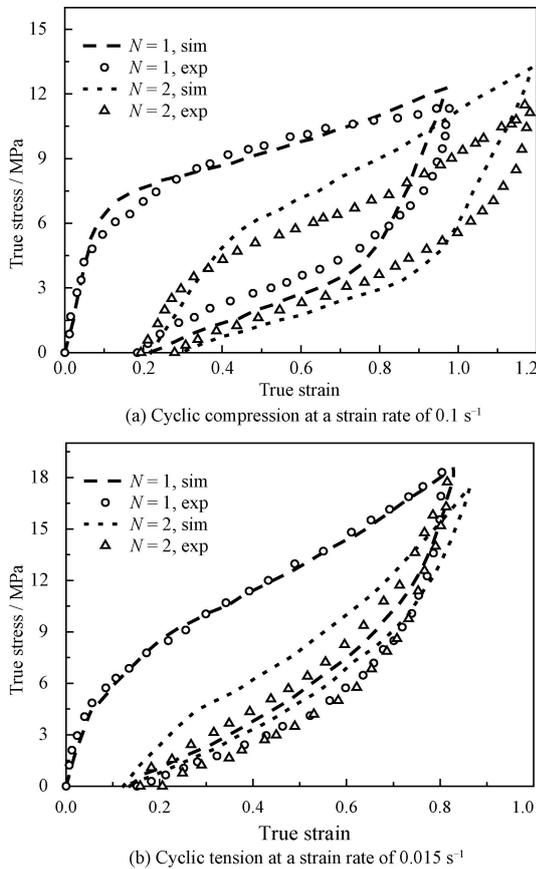


图 14 循环压缩和拉伸曲线^[70]

Fig. 14 Cyclic compression and tension curves^[70]

2.2 防腐

海洋腐蚀环境下的金属腐蚀速度是一般大气中的 8~10 倍,海洋产业腐蚀损失约占我国全部腐蚀损失的 1/3,而如果采取有效的防护措施,则可以挽回其中 25%~40% 的腐蚀损失^[71]。码头钢桩、跨海大桥、钻井平台、海底输油管道等设备都必须采取高效耐久的防腐措施,以保证工程质量和结构耐久性要求。涂装重防腐涂料是最有效、最经济、应用最普遍的方法之一^[72]。对于海洋环境中金属的防护,主要是将防腐涂料涂覆在金属的表面,通过高温或常温固化成膜,进而达到对金属进行防护的作用^[73]。混凝土涂层防护则是通过涂覆防护涂层,使混凝土表面形成一层致密的、能有效阻止腐蚀离子向混凝土内部扩散的保护层,以此来提高海洋环境中混凝土结构的耐久性,从而具有更长的使用寿命^[74]。

目前,最常使用的防腐涂料以环氧涂料、镀锌涂料、氟碳涂料等为主,能够满足大多数的使用场景,但面对海洋腐蚀环境,仍表现出了防腐性能不足的问题。聚脲弹性体材料由于自身具有优异的耐腐蚀、耐候性和对金属及非金属材料良好的附着性能,近年来,众多研究者对聚脲材料的防腐效果与防腐机理进行了研究。

NAGARAJ 等^[75]研究了聚脲涂层对耐候钢的耐腐蚀的影响,并与现有防腐涂料进行了比较。对涂层钢进行浸泡和盐雾试验,并根据 ASTM B117 标准评估腐蚀速率。通过监测涂层钢在 3.5% NaCl 溶液中的极化电阻来评价涂层的耐蚀性。腐蚀速率 (CR) 计算如式 (10) 所示:

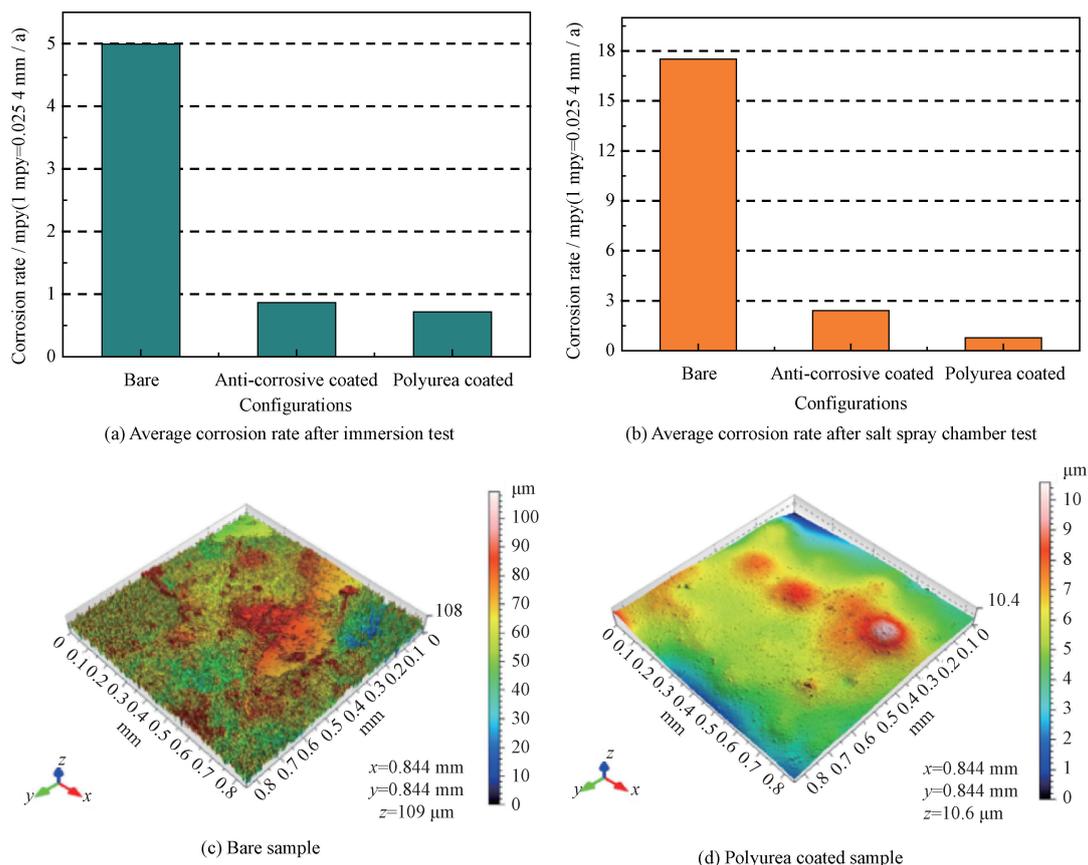
$$CR = \frac{I_{\text{corr}} \times K \times EW}{\rho \times A} \quad (10)$$

式中, I_{corr} 为腐蚀电流密度; K 为常数; EW 为等效重量; ρ 和 A 分别为试样密度与面积。试验结果如图 15 所示。

结果表明,在 3.5wt% NaCl 溶液中,聚脲涂层比黑色防腐涂层具有更好的耐腐蚀性能。聚脲涂层增强了表面的疏水性,降低了金属表面与电解质的相互作用,提高了涂层的阻隔性能。使金属和电解质之间形成物理屏障,限制了腐蚀元素在电解质溶液中的渗透。

WAZARKAR 等^[76]以己二胺 (HMDA)、异佛尔酮二胺 (IPDA) 和 Jeffamine D-400 等多种胺类为原料,以改性酚醛胺为固化剂,与多异氰酸酯进行封端混合,制备了力学性能、热稳定性以及防腐性能优异的聚脲涂料。并通过盐雾试验和电化学阻抗谱 (EIS) 对制备的聚脲涂层的防腐性能进行了评估。MO 等^[77]提出了一种在微弧氧化 (MAO) 涂层表面逐层组装聚脲层来提高其抗腐蚀性能的方法。有机硅烷 (KH) 和异佛尔酮二异氰酸酯 (IPDI) 在 MAO 涂层表面交替自组装形成聚脲层。采用 XPS、FTIR、EDS-SEM、EIS 和偏振曲线测试等方法对组装层进行了研究。结果表明,在 NaCl 溶液中浸泡 288 h 后,自腐蚀电流密度为 $1.46 \times 10^{-9} \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。说明 KH550/IPDI 涂层能保持较长时间的耐腐蚀能力。

BORBAR 等^[78]在聚脲涂层中添加纳米银 (Ag-NPs),研究了纯聚脲和含不同浓度纳米银的聚脲在 42 d 内的保护性能,得出纳米银可以显著提高涂层的传热速率,含 2wt% Ag-NPs 的聚脲涂层与裸钢管相比具有理想的热性能;含 2wt% Ag-NPs 的聚

图15 腐蚀速率与腐蚀后形貌分析^[75]Fig. 15 Corrosion rate and morphology after corrosion^[75]

脲涂层耐蚀性提高了170%。LIU等^[79]制备了石墨烯高度分散的防腐蚀聚脲涂层,并研究了高导电石墨烯对聚脲有机涂层防腐蚀性能的影响。研究发现,石墨烯对聚脲涂层的氧气阻隔性能有很大提升,但是一旦石墨烯暴露在腐蚀环境中将会促进材料的腐蚀进程。其防护性能的提高可能归因于石墨烯的片状结构,石墨烯具有独特的片层搭接阻隔结构,作为防腐填料可以屏蔽腐蚀介质,以提高聚脲复合材料涂层的防腐能力。

林静等^[80]对聚脲防护涂层的耐海水腐蚀性能进行了研究,对经过海水浸泡的聚脲试样分别进行了力学性能和表面性能测试。结果表明,海水浸泡30、60和120 d后,聚脲涂层的力学性能保持稳定,表面能增加。孔振英等^[81]以聚天门冬氨酸酯和IPDI三聚体为主要原料开发了一种聚天门冬氨酸酯聚脲重防腐涂料。对天冬聚脲防腐涂层的力学性能、耐酸碱、耐盐雾老化等性能进行测试,并与传统环氧富锌防腐涂料做了对比,测试结果表明,所制备的聚天门冬氨酸酯聚脲不论是力学性能,还是耐酸、耐碱、耐盐雾老化、耐人工气候老化性能均能满足要求,并且由于聚天门冬氨酸酯聚脲涂料很高的固体

分,符合环保理念,具有很好的应用前景。

2.3 防水

防水材料在轨道交通、建筑、电子、化工等领域广泛应用。例如在新建的高速铁路中,除少数大跨度的特殊结构外,桥梁大多采用预应力混凝土简支结构。简支梁之间有大量的水平接缝,弹性体密封防水材料已成为桥梁两端连接的重要组成部分,实现梁间接头的防水密封和密封修复^[82]。在电气机械方面,防水涂层能够有效地保护电气设备免受水的渗透和吸湿引起的短路、漏电等其他损伤。因此,针对防水材料的研究具有十分重要的意义。

聚脲由于分子链段排布紧密、涂层致密性高、耐水性好等优点,它作为防水涂料具有应用潜力。郁维铭^[83]从定义、组成、性能特征和使用特点四个方面对聚脲防水材料进行了综述。邱小勇^[84]开发了一种无溶剂聚天门冬氨酸酯聚脲防水涂料并对其进行了性能测试,该涂料A组份由多异氰酸酯和封端异氰酸酯预聚体组成,B组份主要成分为聚天门冬氨酸酯、聚合型改性聚天门冬氨酸酯。试验结果表明该涂层力学性能较高,防水性能优异,同时,涂料可以手动施涂,不需要大型专用的喷涂设备,应用领域广。

罗学禹等^[85-86]探索了聚脲材料作为电气设备隔水材料的防护效果,以 HDI 三聚体和改性端氨基聚醚及扩链剂为主要原料,通过调整软硬段比例,制备聚脲防水涂膜。研究表明,以二甲硫基甲苯二胺(E300)作为扩链剂时,制备的防水涂膜综合性能最好,其断裂伸长率为 28.72%,体积击穿场强为 96.73 kV/mm,电阻率为 $8.2 \times 10^{10} \Omega \cdot m$,邵氏硬度为 52。朱祖熹^[87]等认为聚脲材料因为具有固化迅速、对环境湿度不敏感、涂层致密性好和高抗渗透等优势,作为防水材料在地铁和隧道工程上应用具有重要意义和前景。

2.4 汽车涂料

聚脲涂层具有高固体含量,低温快速干燥的特点,符合节能减排的要求。据估计它与普通耐高温涂料相比,可以节省超过 70% 的能量消耗,减少超过 20% 的 VOC(挥发性有机化合物)排放^[87]。聚脲涂料产品已成功用于汽车零部件、汽车底盘、汽车车体及汽车转向器的涂装。其稳定的涂膜性能以及制造工艺性能得到该行业的高度认可,是一种理想的汽车涂料,具有很高的推广价值。聚脲框架清漆可直接与电泳漆结合使用,涂层具有优异的耐老化性能,实现了避免工件掩蔽的工艺。

李华宁、李玉宁等^[88-90]主要对第三代聚脲涂料的合成及应用于汽车框架、汽车车厢上的聚脲涂料配方、施工参数及喷涂工艺等问题进行了研究。俞勇^[91]采用专用的喷涂设备,在特定参数下进行喷涂,对聚脲在商用车底盘上的应用进行了研究。宋华等^[92]开发出一种新的环保聚脲涂层,设计了一系列的新的涂料配方,并对涂层厚度、烘干时间与温度等主要指标进行了探索,新型聚脲涂料可应用于汽车燃油箱,汽车底盘和车身蒙皮等汽车零部件上。姚学民和田铁梁等^[93-94]在汽车底盘上喷涂了聚脲材料作为防护涂层,无论是在施工性能、节能减排,还是耐腐蚀、耐老化能防护性能方面均能满足汽车涂料的需求。高成勇等^[94]制备了一种聚天门冬氨酸酯聚脲汽车涂料。研究认为,聚脲具有比丙烯酸聚氨酯涂料更快的反应速度,作为汽车涂料时,可以大程度地提高涂装效率,降低能耗。所制备的聚脲汽车涂层铅笔硬度为 H,附着力为 1 级,耐热碱性、耐老化和耐盐雾腐蚀试件均在 1 000 h 以上,该涂料在汽车涂装领域有着良好的应用前景。

3 结论与展望

总结了聚脲弹性体的合成、结构与性能、应用等方面的国内外研究进展,对聚脲弹性体结构与性能

的关系、力学特性和防爆抗冲击特性及应用进行了重点讨论。已有研究获得了一些对聚脲弹性体的基础认知,对聚脲材料的研发与应用形成了一定的指导。但由于聚脲材料体系繁多,研究与测试手段各不相同,国内对聚脲弹性体的研究不够深入,且大多偏向于工程应用领域,所以目前对聚脲弹性体的研究没有形成完善的体系。鉴于此,对未来聚脲弹性体的研究提出以下几个重要方向。

(1) 明确聚脲弹性结构与性能之间的关系,是实现聚脲弹性体可控制备的必要条件,是聚脲研究领域的重大课题。对聚脲微相分离进行定性和定量研究,形成统一成体系的表征方法;完善不同尺度下的模拟计算方法,利用计算机仿真技术探索其微观结构和宏观性能之间的对应关系。

(2) 对聚脲体系的研发仍应继续,针对不同应用环境、使用期限、附着力等性能要求进行分子结构设计或材料改性,以及对专门喷涂设备的性能改进,优化聚脲成型工艺过程。

(3) 建立聚脲弹性体作为防护材料时,涂层厚度、位置、受载方式等因素对防护效果的影响规律,对新型防护材料的开发及防护结构的设计提供指导。

参 考 文 献

- [1] 王恩鑫. 热塑性弹性体的开发与应用[J]. 橡塑资源利用, 2004(5): 25-26.
WANG Enxin. Development and application of thermoplastic elastomer[J]. Rubber and Plastic Resources Utilization, 2004(5): 25-26. (in Chinese)
- [2] 徐林, 曾本忠, 王超, 等. 我国高性能合成橡胶材料发展现状与展望[J]. 中国工程科学, 2020, 22(5): 128-136.
XU Lin, ZENG Benzong, WANG Chao, et al. Development status and prospect of high performance synthetic rubber materials in China[J]. Chinese Engineering Science, 2020, 22(5): 128-136. (in Chinese)
- [3] 王军. 长输埋地管道聚脲防腐涂层的应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2017, 20(4): 1-4.
WANG Jun. Study on application of polyurea anticorrosive coating for long distance buried pipeline[J]. Modern Coatings and Finishes, 2017, 20(4): 1-4. (in Chinese)
- [4] 浦鸿汀, 刘泰, 杨正龙, 等. 聚脲的合成与应用[J]. 高分子材料科学与工程, 2008, 24(7): 1-5.
PU Hongting, LIU Tai, YANG Zhenglong, et al. Synthesis and application of polyurea[J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2008, 24(7): 1-5. (in Chinese)
- [5] 颜再荣, 谢亦富, 汪长华, 等. 聚脲高强弹性防水涂料的研制与应用[J]. 上海涂料, 2009, 47(5): 19-21.

- YAN Zairong, XIE Yifu, WANG Changhua, et al. Development and application of polyurea high strength elastic waterproof coating[J]. Shanghai Coatings, 2009, 47(5): 19-21. (in Chinese)
- [6] 李佳芮. 基于氧化石墨烯末端交联的有机硅聚脲弹性体制备和性能研究[D]. 北京:北京化工大学, 2020.
- LI Jiarui. Preparation and properties of organosilicone polyurea elastomers based on end-crosslinking of GO [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2020. (in Chinese)
- [7] 陆璐. 海洋结构腐蚀防护用喷涂聚脲弹性体材料的研究[D]. 青岛:青岛理工大学, 2011.
- LU Lu. Study on sprayed polyurea elastomer materials for corrosion protection of Marine structures[D]. Qingdao: Qingdao University of Technology, 2011. (in Chinese)
- [8] 杨卫东, 吕平, 乔彦石, 等. F-CS绿色弹性防水涂料特点与应用[J]. 低温建筑技术, 2001(4): 62-63.
- YANG Weidong, LÜ Ping, QIAO Yanshi, et al. Characteristics and application of F-CS green elastic waterproof coating [J]. Cryogenic Building Technology, 2001(4): 62-3. (in Chinese)
- [9] 黄微波, 杨宇润, 王宝柱. 喷涂聚脲弹性体技术[J]. 聚氨酯工业, 1999(4): 7-11.
- HUANG Weibo, YANG Yurun, WANG Baozhu. Spraying polyurea elastomer technology[J]. Polyurethane Industry, 1999(4): 7-11. (in Chinese)
- [10] 郑涛, 王洪, 杨旭明. 聚天门冬氨酸酯聚脲的合成与性能研究[J]. 塑料工业, 2014, 42(11): 14-17.
- ZHENG Tao, WANG Hong, YANG Xuming. Synthesis and properties of polyaspartic acid ester polyurea [J]. Plastics Industry, 2014, 42(11): 14-17. (in Chinese)
- [11] FEDOTOVA O Y, GROZDOV A G, YELIN I O. Synthesis of polyurea copolymers [J]. Polymer Science USSR, 1965, 7(10): 2011-2015.
- [12] PRIMEAUX D. Polyurea spray technology in commercial applications[J]. Polyurea Development Association, 1997, 60: 260-66.
- [13] 陈光宇. 探究土木工程施工技术及其未来发展[J]. 黑龙江科技信息, 2012, 5(19): 204.
- CHEN Guangyu. Civil engineering construction technology and its future development are explored [J]. Heilongjiang Science and Technology Information, 2012, 5(19): 204. (in Chinese)
- [14] 黄微波, 王宝柱, 陈酒姜, 等. 喷涂聚脲弹性体技术在我国的发展和展望[J]. 聚氨酯工业, 2002, 17(3): 6-9.
- HUANG Weibo, WANG Baozhu, CHEN Jiujiang, et al. Development and prospect of spraying polyurea elastomer technology in China[J]. Polyurethane Industry, 2002, 17(3): 6-9. (in Chinese)
- [15] 黄微波. 星星之火可以燎原——纪念中国聚脲技术诞生十周年[J]. 上海涂料, 2008, 46(7): 42-45.
- HUANG Weibo. A single spark can start a prairie fire—to commemorate the 10th anniversary of the birth of China's polyurea technology [J]. Shanghai Coatings, 2008, 46(7): 42-45. (in Chinese)
- [16] 许帅. 聚脲弹性体复合结构抗冲击防护性能研究[D]. 北京:北京理工大学, 2015.
- XU Shuai. Study on impact protection performance of polyurea elastomer composite structure [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015. (in Chinese)
- [17] PRIMEAUX D J. 100% solids aliphatic spray polyurea elastomer systems[J]. Journal of Cellular Plastics, 1992, 27(1): 67.
- [18] CHAU N, WATANABE M, IWAKURA Y. Synthesis of aromatic polyurea-carbonates from diisocyanate-carbonates [J]. Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition, 2010, 19(5): 1279-1282.
- [19] WANG X, TAKAHASHI Y, IJIMA M, et al. Piezoelectric thickness resonance of aromatic polyurea films prepared by vapor deposition polymerization [J]. Ferroelectrics, 2010, 19(5): 1279-1282.
- [20] CASALINI R, BOGOSLOVOV R, QADRI S B, et al. Nanofiller reinforcement of elastomeric polyurea [J]. Polymer, 2012, 53(6): 1282-1287.
- [21] LIU Q, CHEN P W, GUO Y S, et al. Mechanical behavior and failure mechanism of polyurea nanocomposites under quasi-static and dynamic compressive loading [J]. Defence Technology, 2021, 17(2): 495-504.
- [22] 李雪莲, 林锦鸿, 陈大俊. 磺化芳香族聚脲的制备与表征[J]. 化学世界, 2006(3): 145-148.
- LI Xuelian, LIN Jinhong, CHEN Dajun. Preparation and characterization of sulfonated aromatic polyurea [J]. Chemical World, 2006(3): 145-148. (in Chinese)
- [23] QIAN X, SONG L, TAI Q, et al. Graphite oxide/polyurea and graphene/polyurea nanocomposites: A comparative investigation on properties reinforcements and mechanism [J]. Composites Science and Technology, 2013, 74(Jan.): 228-234.
- [24] 张余英. 环保型高固体份脂肪族聚脲重防护涂料的研制和应用[C]//第19届世界表面精饰大会暨展览会大会论文集, 2016-09-20. 2016: 230.
- ZHANG Yuying. Development and application of environmental protection high solid aliphatic polyurea heavy protective coating [C]//The 19th World Surface Finishing Conference and Exhibition Conference Paper Collection, 2016-09-20. 2016: 230. (in Chinese)
- [25] 史锋, 刘秀生, 刘兰轩. 高性能聚脲弹性体的研究与进展[J]. 上海涂料, 2011, 49(1): 18-21.
- SHI Feng, LIU Xiusheng, LIU Lanxuan. Research and development of high performance polyurea elastomers [J]. Shanghai Coatings, 2011, 49(1): 18-21. (in Chinese)
- [26] 刘成楼, 陈学联, 毛子辰, 等. 抗静电隔热防腐聚天门冬氨酸酯涂料的研制[J]. 上海涂料, 2010, 48(7): 10-14.
- LIU Chenglou, CHEN Xuelian, MAO Zichen, et al. Preparation of antistatic heat insulation and anticorrosive polyaspartic acid ester coating [J]. Shanghai Coatings, 2010, 48(7): 10-14. (in Chinese)
- [27] 刘郅媛, 熊金平. 聚天门冬氨酸酯聚脲涂层湿热失效行为的电化学[J]. 化工学报, 2013, 64(8): 2962-2968.
- LIU Zhiyuan, XIONG Jinping. Electrochemistry of wet-heat failure behavior of polyaspartic acid ester polyurea coating [J].

- Journal of Chemical Industry, 2013, 64(8): 2962-2968. (in Chinese)
- [28] 段衍鹏, 赵云鹏, 刘景, 等. 聚天门冬氨酸酯聚脲重防腐涂料的制备与性能[J]. 上海涂料, 2015, 53(7): 19-23.
DUANG Yanpeng, ZHAO Yunpeng, LIU Jing, et al. Preparation and properties of polyaspartic acid ester polyurea heavy anticorrosive coatings[J]. Shanghai Coatings, 2015, 53(7): 19-23. (in Chinese)
- [29] 刘迎新, 唐健, 方志薇. 氧化石墨烯改性聚天门冬氨酸酯聚脲涂料的研究[J]. 现代涂料与涂装, 2020, 23(1): 23-27, 34.
LIU Yingxin, TANG Jian, FANG Zhiwei. Study on modified poly (aspartate) polyurea coating by graphene oxide[J]. Modern Paint and Coating, 2020, 23(1): 23-27,34. (in Chinese)
- [30] 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[J]. 材料导报, 2020, 34(21): 209-214.
LI Shaojie, YAN Jun, DU Shiguo, et al. Research and main progress in microphase separation of polyurea elastomers[J]. Material Review, 2020, 34(21): 209-214. (in Chinese)
- [31] HOLZWORTH K, JIA Z, AMIRKHZI A V, et al. Effect of isocyanate content on thermal and mechanical properties of polyurea[J]. Polymer, 2013, 54(12): 3079-3085.
- [32] GARRETT J T, XU R, CHO J, et al. Phase separation of diamine chain-extended poly (urethane) copolymers: FTIR spectroscopy and phase transitions[J]. Polymer, 2003, 44(9): 2711-2719.
- [33] SHETH J P, KLINEDINST D B, WILKES G L, et al. Role of chain symmetry and hydrogen bonding in segmented copolymers with monodisperse hard segments[J]. Polymer, 2005, 46(18): 7317-7322.
- [34] 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[J]. 含能材料, 2020(4): 277-290.
FENG Jiahe, DONG Qi, ZHANG Liucheng, et al. Research progress of polyurea elastomer in explosion protection[J]. Energetic Materials, 2020(4): 277-290. (in Chinese)
- [35] 黄阳洋, 王志军, 赵鹏铎, 等. 聚脲涂层复合结构防护性能研究现状[J]. 兵器装备工程学报, 2018, 39(4): 57-60.
HUANG Yangyang, WANG Zhijun, ZHAO Pengduo, et al. Research status of protective properties of polyurea coating composite structure[J]. Journal of Ordnance Engineering, 2018, 39(4): 57-60. (in Chinese)
- [36] 黄微波, 杨宇润. 喷涂聚脲弹性体技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005.
HUANG Weibo, YANG Yurun. Spray polyurea elastomer technology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. (in Chinese)
- [37] YI J, BOYCE M C, LEE G F, et al. Large deformation rate-dependent stress-strain behavior of polyurea and polyurethanes[J]. Polymer, 2006, 47(1): 319-329.
- [38] SARVA S S, DESCHANEL S, BOYCE M C, et al. Stress-strain behavior of a polyurea and a polyurethane from low to high strain rates[J]. Polymer, 2007, 48(8): 2208-2213.
- [39] RAMAN S N, NGO T, LU J, et al. Experimental investigation on the tensile behavior of polyurea at high strain rates[J]. Materials & Design, 2013, 50(Sep.): 124-129.
- [40] GRUJICIC M, PANDURANGAN B, HE T, et al. Computational investigation of impact energy absorption capability of polyurea coatings via deformation-induced glass transition[J]. Materials Science and Engineering: A, 2010, 527(29-30): 7741-7751.
- [41] GUO H, GUO W, AMIRKHZI A V, et al. Experimental investigation and modeling of mechanical behaviors of polyurea over wide ranges of strain rates and temperatures[J]. Polymer Testing, 2016, 53: 234-444.
- [42] QI H J, BOYCE M C. Stress-strain behavior of thermoplastic polyurethanes[J]. Mechanics of Materials, 2005, 37(8): 817-839.
- [43] 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[J]. Materials & Design, 2014, 53(Jan.): 830-837.
- [44] WANG H, DENG X, WU H, et al. Investigating the dynamic mechanical behaviors of polyurea through experimentation and modeling[J]. Defence Technology, 2019, 15(6): 875-884.
- [45] AMIRKHZI A V, ISAACS J, MCGEE J, et al. An experimentally-based viscoelastic constitutive model for polyurea, including pressure and temperature effects[J]. Philosophical Magazine, 2006, 86(36): 5847-5866.
- [46] LI C, LUA J. A hyper-viscoelastic constitutive model for polyurea[J]. Materials Letters, 2009, 63(11): 877-880.
- [47] LIU Q, CHEN P, ZHANG Y, et al. Compressive behavior and constitutive model of polyurea at high strain rates and high temperatures[J]. Materials Today Communications, 2020, 22: 100834.
- [48] GILLER C, GAMACHE R, WAHL K, et al. Coating/substrate interaction in elastomer-steel bilayer armor[J]. Journal of Composite Materials, 2016, 50(20): 2853-2859.
- [49] GAMACHE R, GILLER C, MONTELLA G, et al. Elastomer-metal laminate armor[J]. Materials & Design, 2016, 111: 362-368.
- [50] ROLAND C M, FRAGIADAKIS D, GAMACHE R M. Elastomer-steel laminate armor[J]. Composite Structures, 2010, 92(5): 1059-1064.
- [51] ROLAND C M, FRAGIADAKIS D, GAMACHE R M, et al. Factors influencing the ballistic impact resistance of elastomer-coated metal substrates[J]. Philosophical Magazine, 2013, 93(5): 468-477.
- [52] BOGOSLOVOV R B, ROLAND C M, GAMACHE R M. Impact-induced glass transition in elastomeric coatings[J]. Applied Physics Letters, 2007, 90(22): 429.
- [53] MOHOTTI D, NGO T, MENDIS P, et al. Polyurea coated composite aluminium plates subjected to high velocity projectile impact[J]. Materials & Design (1980—2015), 2013, 52(24): 1-16.
- [54] MOHOTTI D, NGO T, RAMAN S N, et al. Analytical and numerical investigation of polyurea layered aluminium plates subjected to high velocity projectile impact[J]. Materials &

- Design, 2015, 82(Oct. 5): 1-17.
- [55] XUE L, JR W M, BELYTSCHKO T. Penetration of DH-36 steel plates with and without polyurea coating[J]. Mech Mater, 2010, 42(11): 981-1003.
- [56] LIU Q Q, WANG S P, LIN X, et al. Numerical simulation on the anti-penetration performance of polyurea-core weldox 460 E Steel sandwich plates[J]. Composite Structures, 2019, 236: 111852.
- [57] ZHANG P, WANG Z, ZHAO P, et al. Experimental investigation on ballistic resistance of polyurea coated steel plates subjected to fragment impact[J]. Thin-Walled Structures, 2019, 144: 106342.
- [58] MOSTOFI T M, SAYAH-BADKHOR M, REZASEFAT M, et al. Gas mixture detonation load on polyurea-coated aluminum plates [J]. Thin-Walled Structures, 2020, 155: 106851.
- [59] LI Y, CHEN Z, ZHAO T, et al. An experimental study on dynamic response of polyurea coated metal plates under intense underwater impulsive loading[J]. International Journal of Impact Engineering, 2019, 133: 103361.
- [60] RIJENSKY O, RITTEL D. Numerical investigation of polyurea coated aluminum plates under hydrodynamic shocks[J]. Thin-Walled Structures, 2021, 166: 108074.
- [61] ANDREW J J, ARUMUGAM V, SARAVANAKUMA K, et al. Compression after impact strength of repaired GFRP composite laminates under repeated impact loading [J]. Composite Structures, 2015, 133(Dec.): 911-920.
- [62] BAHEI-EL-DIN Y A, DVORAK G J, FREDRICKSEN O J. A blast-tolerant sandwich plate design with a polyurea interlayer [J]. International Journal of Solids and Structures, 2006, 43(25-26): 7644-7658.
- [63] BAHEI-EL-DIN Y A, DVORAK G J. Wave propagation and dispersion in sandwich plates subjected to blast loads [J]. Mechanics of Advanced Materials and Structures, 2007, 14(6): 465-475.
- [64] TEKALUR S A. Blast resistance of polyurea based layered composite materials[J]. Composite Structures, 2008, 84(3): 271-281.
- [65] 贺红鹰, 倪爱清, 王继辉, 等. 聚脲弹性体-纤维增强树脂基复合材料抗冲击性能研究[J]. 玻璃钢/复合材料, 2017(5): 89-92, 10.
- HE Hongying, NI Aiqing, WANG Jihui, et al. Study on impact resistance of polyurea elastomer-fiber reinforced resin matrix composites[J]. FRP/Composite, 2017(5): 89-92, 10. (in Chinese)
- [66] 赵鹏铎, 张鹏, 张磊, 等. 聚脲涂覆钢板结构抗爆性能试验研究[J]. 北京理工大学学报, 2018, 38(2): 118-123.
- ZHAO Pengduo, ZHANG Peng, ZHANG Lei, et al. Experimental study on blast resistance of polyurea coated steel plates[J]. Journal of Beijing Institute of Technology, 2018, 38(2): 118-123. (in Chinese)
- [67] IQBAL N, TRIPATHI M, PARTHASARATHY S, et al. Aromatic versus aliphatic; Hydrogen bonding pattern in chain-extended high-performance polyurea [J]. ChemistrySelect, 2018, 3(7): 1976-1982.
- [68] TRIPATHI M, PARTHASARATHY S, ROY P K. Spray processable polyurea formulations; Effect of chain extender length on material properties of polyurea coatings [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2019, 137(16): 48573.
- [69] LI T, ZHENG T Z, GUO Z X, et al. A well-defined hierarchical hydrogen bonding strategy to polyureas with simultaneously improved strength and toughness[J]. Chinese Journal of Polymer Science, 2019, 37(12): 1257-1266.
- [70] IQBAL N, TRIPATHI M, PARTHASARATHY S, et al. Polyurea coatings for enhanced blast-mitigation; A review [J]. RSC Advances, 2016, 6(111): 109706-109717.
- [71] 胡琴. 天然植物型缓蚀剂的研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2014.
- HU Qin. Study on natural plant type corrosion inhibitor [D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2014. (in Chinese)
- [72] 黄微波, 谢远伟, 胡晓, 等. 海洋腐蚀环境下纯聚脲重防腐涂层耐久性研究[J]. 上海涂料, 2013, 51(4): 1-5.
- HUANG Weibo, XIE Yuanwei, HU Xiao, et al. Durability of pure polyurea heavy anticorrosive coating under Marine corrosive environment[J]. Shanghai Coatings, 2013, 51(4): 1-5. (in Chinese)
- [73] 林静, 李文婷, 车凯圆, 等. 防腐涂层在海洋工程中的研究进展[J]. 现代涂料与涂装, 2018, 21(9): 7-9.
- LIN Jing, LI Wenting, CHE Kaiyuan, et al. Research progress in marine engineering of anticorrosive coatings [J]. Modern Coatings and Finishes, 2018, 21(9): 7-9. (in Chinese)
- [74] 孙泽世, 李法浩. 涂层混凝土耐盐酸腐蚀性性能研究[J]. 山西建筑, 2016, 42(25): 107-110.
- SUN Zeshi, LI Fahao. Study on corrosion resistance of coated concrete with hydrochloric acid[J]. Shanxi Architecture, 2016, 42(25): 107-110. (in Chinese)
- [75] NAGARAJ S, KUMARESH BABU S P. Protective polyurea coating for enhanced corrosion resistance of sole bars in railway coaches [J]. Materials Today: Proceedings, 2020, 27(3): 2407-2411.
- [76] WAZARKAR K, KATHALEWAR M, SABNIS A. High performance polyurea coatings based on cardanol[J]. Progress in Organic Coatings, 2017, 106: 96-110.
- [77] MO Q, QIN G, LING K, et al. Layer-by-layer self-assembled polyurea layers onto MAO surface for enhancing corrosion protection to aluminum alloy 6063 [J]. Surface and Coatings Technology, 2021, 405: 126653.
- [78] BORDBAR S, REZAEIZADEH M, KAVIAN A. Improving thermal conductivity and corrosion resistance of polyurea coating on internal tubes of gas heater by nano silver[J]. Prog Org Coat, 2020, 146: 105722.
- [79] LIU T, ZHAO H, MAO F, et al. Electrochemical investigation of graphene on the corrosion of scratched polyurea based organic coating [J]. Materials Research Express, 2019, 6(12): 125619.
- [80] 林静, 吕平, 黄微波, 等. 纯聚脲防护涂层的耐海水腐蚀性

- 研究[J]. 功能材料, 2018, 49(10): 10071-10074.
LIN Jing, LÜ Ping, HUANG Weibo, et al. Study on seawater corrosion resistance of pure polyurea protective coating [J]. Journal of Functional Materials, 2018, 49(10): 10071-10074. (in Chinese)
- [81] 孔振英, 廉兵杰, 方健君. 聚天门冬氨酸酯聚脲涂料的研制及在海洋重防腐领域的应用研究[J]. 涂料技术与文摘, 2017, 38(10): 24-30.
KONG Zhenying, LIAN Bingjie, FANG Jianjun. Preparation of polyaspartic acid ester polyurea coating and its application in the field of Marine heavy anticorrosion[J]. Coatings Technology and Abstract, 2017, 38(10): 24-30. (in Chinese)
- [82] 刘志, 张勇, 贾积恒, 等. 低模量聚氨酯弹性体密封防水材料的研究[J]. 聚氨酯工业, 2020, 35(5): 22-24.
LIU Zhi, ZHANG Yong, JIA Jiheng, et al. Development of low modulus polyurethane elastomer sealing waterproof material[J]. Polyurethane Industry, 2020, 35(5): 22-24. (in Chinese)
- [83] 郁维铭. 聚氨酯及聚脲防水涂料技术综述[J]. 新型建筑材料, 2009, 36(12): 64-67.
YU Weiming. Polyurethane and polyurea waterproof coating technology review[J]. New Type Building Material, 2009, 36(12): 64-67. (in Chinese)
- [84] 邱小勇. 一种无溶剂型聚天门冬氨酸酯聚脲防水涂料的合成研究[J]. 中国建筑防水, 2016(9): 1-3.
QIU Xiaoyong. Synthesis of a solvent-free polyaspartic acid ester polyurea waterproof coating[J]. China Building Waterproofing, 2016(9): 1-3. (in Chinese)
- [85] 罗学禹, 刘立柱. 防水用聚脲绝缘涂料的制备及性能研究[J]. 材料导报, 2018, 32(16): 2723-2727.
LUO Xueyu, LIU Lizhu. Study on preparation and performance of polyurea insulating coating for waterproof [J]. Materials Review, 2018, 32(16): 2723-2727. (in Chinese)
- [86] 罗学禹, 张笑瑞, 翁凌, 等. 电机铁芯隔水防护用聚脲涂料的制备[J]. 绝缘材料, 2018, 51(3): 35-39.
LUO Xueyu, ZHANG Xiaorui, WENG Ling, et al. Preparation of polyurea coating for water insulation protection of motor core [J]. Insulating Material, 2018, 51(3): 35-39. (in Chinese)
- [87] 朱祖熹. 喷涂聚脲防水涂料在地铁与隧道工程中的应用[J]. 中国建筑防水, 2010(21): 43-48.
ZHU Zuxi. Application of spray polyurea waterproof coating in subway and tunnel engineering [J]. China Building Waterproofing, 2010(21): 43-48. (in Chinese)
- [88] 李华宁, 刘巍, 蔡洪军, 等. 汽车转向器专用聚脲涂料的研发[J]. 天津科技, 2019, 46(7): 69-70.
LI Huaning, LIU Wei, CAI Hongjun, et al. Research and development of polyurea coating for automobile steering gear [J]. Tianjin Science and Technology, 2019, 46(7): 69-70. (in Chinese)
- [89] 李华宁, 孟昭辉, 高成勇, 等. 聚脲汽车涂料的研究[J]. 中国涂料, 2017, 32(11): 29-37.
LI Huaning, MENG Zhaohui, GAO Chengyong, et al. Study on polyurea automotive coatings [J]. China Coating, 2017, 32(11): 29-37. (in Chinese)
- [90] 李玉宇. 汽车用聚脲树脂涂料的开发与应用[J]. 重型汽车, 2018(5): 35-36.
LI Yuning. Development and application of polyurea resin coating for automobile [J]. Heavy-duty Car, 2018(5): 35-36. (in Chinese)
- [91] 俞勇. 底盘整体喷漆技术在商用车生产中的应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(2): 55-57.
YU Yong. Research on the application of chassis integral painting technology in commercial vehicle production [J]. Modern Coatings and Finishes, 2016, 19(2): 55-57. (in Chinese)
- [92] 宋华, 于泽森. 新型环保聚脲涂料在汽车上的应用研究[J]. 现代涂料与涂装, 2016, 19(9): 14-18.
SONG Hua, YU Zemiao. Study on the application of new environment-friendly polyurea coating on automobile [J]. Modern Coatings and Finishes, 2016, 19(9): 14-18. (in Chinese)
- [93] 姚学民, 孟昭辉, 李旭, 等. 汽车底盘聚脲涂料防护应用研究[J]. 天津科技, 2018, 45(7): 77-79.
YAO Xuemin, MENG Zhaohui, LI Da, et al. Study on protection application of polyurea coating for automobile chassis [J]. Tianjin Science and Technology, 2018, 45(7): 77-79. (in Chinese)
- [94] 田铁梁, 孟昭辉, 高成勇, 等. 聚脲涂料在汽车涂装上的应用[J]. 汽车工艺与材料, 2018(10): 5-8.
TIAN Tieliang, MENG Zhaohui, GAO Chengyong, et al. Application of polyurea coating on automobile coating [J]. Automotive Technology and Materials, 2018(10): 5-8. (in Chinese)

作者简介: 孟庆实(通信作者),男,1981年出生,博士,教授。主要研究方向为聚合物基复合材料和聚合物增材制造。
E-mail:mengqingshi@sau.edu.cn