**文章编号**：1000-5773(2005)02-0164-05

# 壬基酚聚氧乙烯醚的冲击压缩实验研究*

张修路[1]，袁长迎[2]，孙 悦[1]，韦建军[1]，董 石[2]，吴国栋[2]

(1. 四川大学高温高压物理研究所，四川成都 610065；
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所，四川绵阳 621900)

**摘要**：利用二级轻气炮对有机大分子乳化剂壬基酚聚氧乙烯醚($C_{35}H_{64}O_{11}$)进行了系列动高压加载实验。在 11～42 GPa 冲击压力范围内测量了 7 个 Hugoniot 数据。结果表明，在 17.8 GPa 处，该物质的 Hugoniot 曲线出现拐折。这一现象意味着在高温高压条件下，壬基酚聚氧乙烯醚体系的分子基团发生了结构性相变。

**关键词**：壬基酚聚氧乙烯醚；乳化剂；相变；冲击压缩
**中图分类号**：O551 **文献标识码**：A

## 1 引 言

乳化剂是一种能将互不相溶的两种液体混合成 W/O 型或 O/W 型热力学暂稳态胶体的有机大分子物质[1]。作为重要的还原-氧化-稳定剂和非离子型表面活性剂，被广泛地用于日用化工、建材和电子等行业[2]。特别是在先进的乳化猛炸药的研制方面，有机乳剂聚合物起着重要的作用[3]。壬基酚聚氧乙烯醚($C_{35}H_{64}O_{11}$)，即 oπ10～oπ15，就是其中的一种。其最大特点就是在很低的混合比下也能显著降低水的表面张力。虽然其分子结构比较复杂，但成份却相对简单，仅有 C、H、O 三种元素，且恰好是凝聚炸药的主要元素成份[4]。在早先研究中，我们已经掌握了 $C_6H_6$-$H_2O$-oπ 乳化液的均匀混溶技术[5]。为了从原子、分子水平研究这种混合液体在高温高压条件下的物性，需要通过冲击压缩实验测量 oπ10 单质样品的 Hugoniot 数据。本研究使用二级轻气炮加载技术，测量了 oπ10 在 11～42 GPa 之间的 Hugoniot 数据，并对实验观测到的一些现象进行了初步分析。

## 2 实验原理

利用二级轻气炮加速金属飞片，使其高速撞击同种或不同种金属制成的样品室靶面，由此产生一维平面冲击波对样品进行绝热压缩[6]；同时精确地测出冲击波速度 $D$ 和飞片速度 $W$，然后根据 Rankine-Hugoniot 关系式

$$D-u_0=v_0\sqrt{(p-p_0)/(v_0-v)} \tag{1}$$

$$u-u_0=(v_0-v)\sqrt{(p-p_0)/(v_0-v)} \tag{2}$$

$$e-e_0=\frac{1}{2}(p+p_0)/(v_0-v) \tag{3}$$

即可求出能反映样品特性的冲击绝热线[6]。上面(1)式～(3)式中：$u$ 表示样品粒子速度，$v$ 是样品的比体积，$e$ 为体系的比内能，$p$ 代表冲击压强，下标 0 指明初始状态。在本实验中，取相关参数 $p_0=10^5$ Pa，$v_0=1.599\times10^{-3}$ mol/cm$^3$，$u_0=0$。一般采用技术较成熟的测量冲击波速度 $D$ 和粒子速度 $u$ 的方法，进而计算出相应的 $p$、$v$ 和 $e$。其中 $D$ 可直接由电探针测得，而 $u$ 则可由飞片速度 $W$ 及阻抗匹配原理[6]确定。

* **收稿日期**：2004-04-19；**修回日期**：2004-10-28
**基金项目**：中国工程物理研究院基金(4201501)
**作者简介**：张修路(1982—)，男，硕士研究生.

# 3 实　验

## 3.1 样品及装置

实验样品选用日本进口分装的 oπ10 乳化剂,参数列于表 1。

**表 1　oπ10 的相关参数**

**Table 1　Relevant data of oπ10**

| Density/(g/mL) | $M_r$/(C unit) | Cloud point/(℃) | pH value | Residual(Count by $SO_4$)/(%) |
|---|---|---|---|---|
| 1.045～1.065 | 660.88 | 63～67 | 6～8 | ≤0.5 |

考虑到实验在常温下进行,在设计靶体时采用了简化原则,用 LY12 硬铝合金(已知:$\rho_0$ = 2.78 g/cm$^3$,$C_0$=5.25,$\lambda$=1.39)制作成如图 1 所示的液体样品靶。

每次实验前 1 h 内,用注射器将样品充入样品室。在 $p_0=10^5$ Pa、$T_0$=10～20 ℃之间,样品的密度变化忽略不计。

采用镀膜同轴电探针-脉冲网络源技术[7]测量冲击波速度,实验用数字示波器与多通道时间间隔测量仪同时记录,以确保测量数据的可靠性。

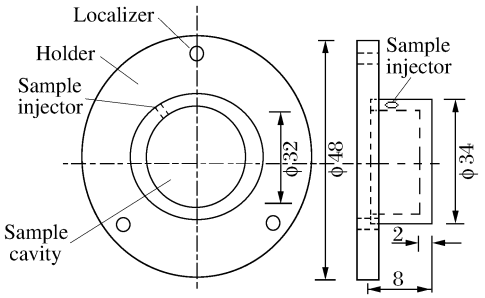



图 1　常温液体靶结构示意

Fig. 1　Layout of the liquid target used in normal state

图 2(a)是典型的实验示波器记录脉冲波形,图 2(b)是 No.22 次实验时间间隔仪记录的数据及拟合曲线。一般情况下,同一台面上的探针时间经过碰撞倾斜修正处理后[6],数据的均方差在±14 ns 范围 。

飞片速度 $W$ 采用磁感应测试技术,其精度保证在 0.2%以内[9]。

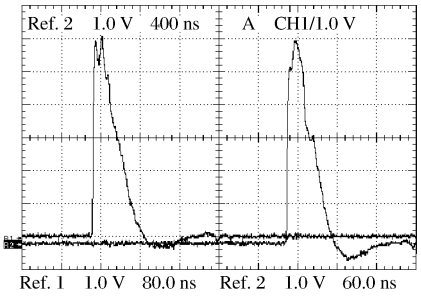



图 2(a)　冲击波抵达时间间隔示波器波形

Fig. 2(a)　Shock waveforms of time-intervals

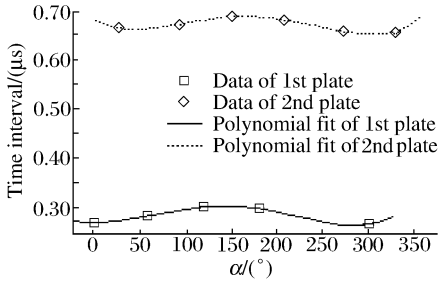



图 2(b)　冲击波抵达时间间隔误差拟合

Fig. 2(b)　Time-interval error fitted by the cycle

## 3.2 实验结果

表 2 列出了 7 次实验的 Hugoniot 数据及状态参数数据。图 3 是实验获得的 oπ10 的冲击压缩曲线。由图 3(a)中 $D$-$u$ 关系容易看出,oπ10 样品的 Hugoniot 曲线明显发生拐折,若从拐点处将实验数据分成两组,并进行线性拟合,则可得到下面两条 $D$-$u$ 关系直线方程

$$D=\begin{cases}1.284+1.865u & 11.0\ \text{GPa}\leqslant p\leqslant 17.8\ \text{GPa}\\ 2.487+1.414u & 17.8\ \text{GPa}\leqslant p\leqslant 42.7\ \text{GPa}\end{cases} \tag{4}$$

图 3(b)的 $p$-$v$ 特性曲线说明,在冲击压力约为 17.8 GPa 时,系统提及的可压缩性发生了明显变化。现将其与同属有机大分子的 16 碳烷和 24 碳烷的 Hugoniot 曲线[9]作比较,见图 3(c)、图 3(d)。16 碳烷的 $D$-$u$ 曲线在高达 40 GPa 压力范围内都保持线性,24 碳烷的却在 12 GPa 附近出现略微的偏折;

而 oπ10 的走向则明显拐折。这一比较在图 3(d)中更加明显:除了因样品分子量增大而引起的 Hugoniot 曲线平移外,16 碳烷没有发生相变;24 碳烷在 12 GPa 压力点附近开始相变;oπ10 在 17.8 GPa 处发生了相变。

**表 2 oπ10 的冲击压缩实验结果**

**Table 2 Shock compression results of oπ10**

| Shot No. | Project/Target | $W$/(km/s) | $D$/(km/s) | $u$/(km/s) | $p$/(GPa) | $v$/(cm$^3$/mol) |
|---|---|---|---|---|---|---|
| 040308 | Al/Al | 2.640 | 5.081±0.024 | 2.067±0.014 | 11.02±0.14 | 203.553±0.010 |
| 040311 | Al/Al | 3.650 | 6.330±0.034 | 2.744±0.033 | 18.33±0.26 | 194.385±0.014 |
| 040316 | Al/Al | 1.480 | 3.565±0.018 | 1.212±0.017 | 4.54±0.32 | 226.474±0.008 |
| 040318 | Al/Al | 4.420 | 7.129±0.025 | 3.265±0.025 | 24.51±0.22 | 185.979±0.016 |
| 040322 | Cu/Al | 4.704 | 8.910±0.012 | 4.540±0.018 | 42.69±0.11 | 168.291±0.017 |
| 040324 | Al/Al | 5.010 | 7.666±0.030 | 3.672±0.033 | 29.64±0.13 | 178.770±0.022 |
| 040329 | Al/Al | 3.558 | 6.293±0.029 | 2.681±0.027 | 17.76±0.19 | 196.946±0.023 |

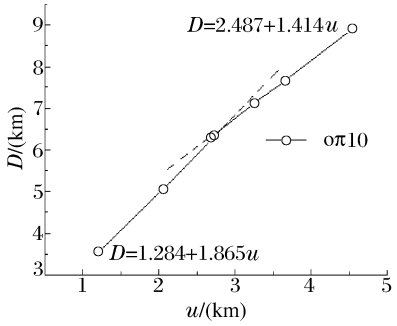



图 3(a) oπ10 的 $D$-$u$ 关系

Fig. 3(a) $D$ versus $u$ relation of oπ10

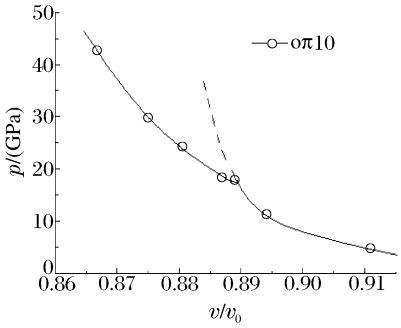



图 3(b) oπ10 的 $p$-$v/v_0$ 关系

Fig. 3(b) $p$ versus $v/v_0$ relation of oπ10

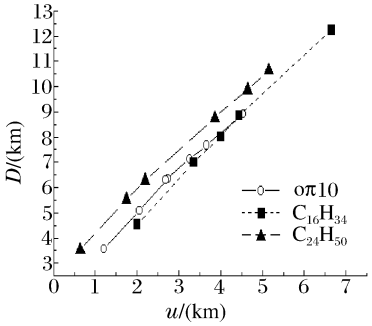



图 3(c) oπ10 与 $C_{16}H_{34}$ 和 $C_{24}H_{50}$ 的 $D$-$u$ 比较

Fig. 3(c) Comparison of $D$ with $u$ for oπ10, $C_{16}H_{34}$, and $C_{24}H_{50}$

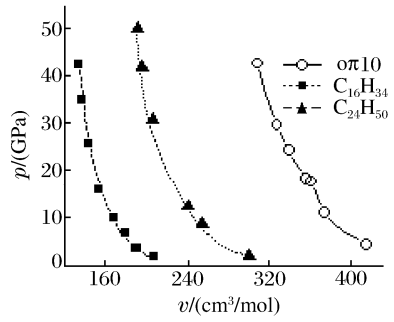



图 3(d) oπ10 与 $C_{16}H_{34}$ 和 $C_{24}H_{50}$ 的 $p$-$v$ 比较

Fig. 3(d) Comparison of $p$ with $v$ for oπ10, $C_{16}H_{34}$, and $C_{24}H_{50}$

对高碳烷冲击相变机制较为合理的解释是,高碳烷(包括 16 和 24 碳烷)的主链是≡C—C≡,C—C 间的离解能较高,约 607 kJ/mol。因此,在相同条件下,就显得较为稳定,如 40 GPa 冲击压力下的 16 碳烷;但是,随着碳原子数目增加,主链延长,原子(基团)-碳链-原子(基团)的构型(构象)由于单键内旋自由度增大而快速增多,以至于 24 碳烷的≡C—C≡共价键在约 12 GPa 高温冲击力作用下,开始出现主链的无规则断裂和降解。

通过精密光谱分析了解到,在常态下,oπ10 只有$^{1}H$ 和$^{13}C$ NMR 两种构型[11],由图 4 可以看出,无论是哪种结构,其主链上都有规律地存在 O 元素,即属于杂链物质。而杂链结构的共价键离解能要比纯碳链的低得多,如含氧基团—O—$CH_2$—,约 320 kJ/mol,形成长链结构的薄弱环节。所以,在强冲击波作用下,该链段从主链上断裂下来;紧接着,≡C—H,约 338 kJ /mol,和—$CH_2$—OH,约 340 kJ/mol,相继发生毁键;而且其断键的规模也显著地大于 24 碳烷。上述共价键的离解都是吸热反应,所以能量的陡降导致了系统体应变增加。

考虑到高温高压冲击波对由价键链接的大分子物质的瞬间(纳秒量级)热活化和一维剪切作用,上述较大的基团将进一步分解成更小的"粒子",如大量带自由基的=C=、—H、—O—。同时,这些活性很强的"粒子"将重新组成较大的"片断",例如=C—O—、=C=O 和 H—O—等。这一推测是文献[12]通过对 HDPE(高密度聚乙烯)冲击回收样品的 ESCA(光电子)能谱和 IR(红外)光谱分析得出的。事实上,在瞬间高温高压环境下,除了部分 C 重新与 H、O 元素组合成小分子物质 CO、$CO_2$ 和 $CH_4$ 外,富集的 C 可能更多地是以三相碳[13](石墨、金刚石和液体碳)的产物形式沉积下来。当然,这些"固态"碳的沉积现象也将消耗相当可观的能量,并软化系统。

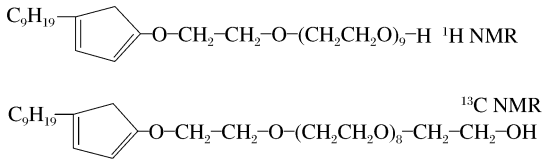



图 4　oπ10 的分子结构示意图

Fig. 4　Structural formation of the oπ10 molecule

## 4　结论与讨论

(1) 在 11～42 GPa 冲击压力范围内所获得的 Hugoniot 数据表明,在 17.8 GPa 压力附近,壬基酚聚氧乙烯醚样品可能因断键而发生了结构性相变;

(2) 壬基酚聚氧乙烯醚样品体系软化现象与有机大分子长链结构被破坏有关,在相同条件下,杂链物质比纯碳链物质显得更容易发生相变;

(3) 壬基酚聚氧乙烯醚样品的冲击压缩产物中除了小分子物质 CO、$CO_2$、$H_2O$ 和 $CH_4$ 外,可能更多的是固态石墨和金刚石的沉淀物;

(4) 有机大分子物质的冲击压缩产物分析以及相变机理研究十分复杂,壬基酚聚氧乙烯醚的准确产物成份有待后续瞬态光谱实验结果验证;

(5) 壬基酚聚氧乙烯醚的冲击压缩实验对研究更复杂的多组分,多相爆轰产物状态方程,特别是对从多原子、分子角度研究广义材料的高温高压物性及粒子间的相互作用都很有意义。

对中国工程物理研究院流体物理研究所的施尚春副研究员和王翔副研究员在冲击波参数测量方面的协助以及与四川大学化工学院的李天全教授在有机大分子物质降解方面的有益探讨表示由衷的感谢。

## References:

[1] 范洪周. 化工产品手册 [Z]. 北京:化学工业出版社,1998.

[2] 刘　程. 表面活性剂应用大全 [M]. 北京:北京工业大学出版社,1992.

[3] Jian X C. Study of the Effect in Emulsive Explosive Detonation from the Emulsion [J]. Chinese Journal Metal Mine,2003,6:16. (in Chinese)
简新春. 乳化剂对乳化炸药质量影响的试验研究 [J]. 金属矿山,2003,6:16.

[4] Баум Ф А,СтанюковичК П,Элтъбе В Н. 爆炸物理学 [M]. 众智. 北京:科学出版社,1963.

[5] Sun Y,Yang Y H,Wu G D,et al. Study on Emulsification Mechanism of Benzene and Water Mixture [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2002,16(3):283－290. (in Chinese)
孙　悦,羊延恒,吴国栋,等. 苯＋水混合液体的乳化机理研究 [J]. 高压物理学报,2002,16(3):283－290.

[6] 经福谦. 实验物态方程导引(第 2 版) [M]. 北京:科学出版社,1999.

[7] Wang J G. An Accurate Measurement Technique for Shock Hugoniot [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1995,9(4):289－295. (in Chinese)
王金贵. 冲击压缩性的高精度测量 [J]. 高压物理学报,1995,9(4):289－295.

[8] Sun Y,Meng C M,Wu G D,et al. Study on the Shock Compression Properties of Mixed Liquid $N_2$ and CO [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,2002,16(3):217－223. (in Chinese)
孙 悦,孟川民,吴国栋,等. 液氮与液态一氧化碳混合物的冲击压缩特性研究 [J]. 高压物理学报,2002,16(3):217－223.

[9] Shi S C,Chen P S,Huang Y. Velocity Measurement of Magnet Induced System for Projectile [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1991,5(3):205－214. (in Chinese)
施尚春,陈攀森,黄 跃. 高速弹丸的磁感应测速方法 [J]. 高压物理学报,1991,5(3):205－214.

[10] 热尔诺科列托夫 M B. 高能量密度下凝聚物质的冲击压缩和绝热膨胀实验数据 [M]. 章冠人. 绵阳:中国工程物理研究院流体物理研究所,1997.

[11] Peng Q J,Zhang R,Jin K,et al. Spectrum Characterization of Structure and Composition for Typical Surfactants: Spectra of Polyoxyethylene Alkyl Ethers and Polyoxyethylene Nonylphenyl Ethers [J]. Journal of Instrumental Analysis,2001,20(6):36－39. (in Chinese)
彭勤纪,张 蓉,靳 琨,等. 典型表面活性剂结构和组成的波谱表征——脂肪醇聚氧乙烯醚和壬基酚聚氧乙烯醚的波谱 [J]. 分析测试学报,2001,20(6):36－39.

[12] Li P,Li L B,Huang R,et al. Surface Modification of HDPE and PC under Shock Pressure [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1999,13(4):262－267. (in Chinese)
李 鹏,李良彬,黄 锐,等. HDPE、PC 在冲击压缩下的表面化学变化 [J]. 高压物理学报,1999,13(4):262－267.

[13] Liu F S,Chen X M,Chen P S,et al. Equation of State of Liquid $CO_2$ at High Temperature and High Densities [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics,1998,12(1):28－33. (in Chinese)
刘福生,陈先猛,陈攀森,等. 液态 $CO_2$ 高温高密度状态方程研究 [J]. 高压物理学报,1998,12(1):28－33.

# Shock Compression Experiments for the Nonyl Phenol Polyethyleneoxy Ether

ZHANG Xiu-Lu[1], YUAN Chang-Ying[2], SUN Yue[1],
WEI Jian-Jun[1], DONG Shi[2], WU Guo-Dong[2]

(1. *Institute of High-Temperature & High-Pressure Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
2. *Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

**Abstract**: A series of dynamic high pressure loadings to the organic macromolecular emulsion－nonyl phenol polyethyleneoxy ether ($C_{35}H_{64}O_{11}$) are carried out on a two-stage light gas gun. Within the shock pressure range of 11～42 GPa, seven Hugoniot data of the substance are obtained. The experimental results show that an inflexion is presented on the Hugoniot curve at about 17.8 GPa, which may indicate a complicated phase transition is happened at the high pressure and high temperature.

**Key words**: nonyl penol polyethyleneoxy ether; emulsion; phase transition; shock compression