文章编号：1000-5773(2008)01-0062-05

液态水、苯和壬基乳化剂混合物冲击压缩特性的实验研究*

孙 悦[1,2]，孙 东[1]，帅俊卿[1]，吴国栋[1,2]，施尚春[1,2]

(1. 四川大学物理学院原子与分子物理研究所，四川成都 610065；
2. 中国工程物理研究院流体物理研究所冲击波物理与爆轰物理实验室，四川绵阳 621900)

摘要：利用二级轻气炮在 3.75～57.87 GPa 压力范围内，对体积比为 10∶10∶1 的液态水-苯-壬基酚聚氧乙烯醚混合体系进行了动高压加载实验，获得了 10 个 Hugoniot 数据。拟合结果表明，该混合体系的 D-u 关系可近似用直线方程 $D=1.407+1.503u_p$ 描述，拟合精度约为 0.102。混合体系 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 的冲击压缩实验结果基本符合体积相加原理，而在给定的实验压力区间内，冲击绝热曲线发生多次拐折的事实意味着该系统可能在 6 GPa、10 GPa和 30 GPa 压力点附近发生了多次结构性相变。另外，还讨论了 Lawrence-Berthlot 混合规则中修正因子对高密度条件下指数-6 型相互作用势排斥部分的影响。

关键词：混合规则；苯；水；壬基酚聚氧乙烯醚；冲击压缩
中图分类号：O521.2；O347.1 **文献标识码**：A

1 引 言

高温高密度条件下的材料特性研究，涉及宇宙探索、资源开发和武器研制[1]。明显的液体特征不但意味着其分子排列的远程无序，也隐含了利用多体 Schrodinger 方程预言系统总体特性的复杂性[2]。首先，液体理论的不完备使得极端条件下的理论建模非常困难(尽管可用硬球模型忽略分子间的振动及运动耦合进行某些热力学和输运性质的近似计算)；其次，均匀制样也给液体(尤其是混合液体)样品的冲击压缩实验提出了许多苛刻条件[3]。因此，常以含 C、N、H、O 元素的凝聚简单分子物质构成 C-N-O 系或 C-H-O 系为基础进行研究，进而推算更复杂材料的物性[4]。其中，液体苯(C_6H_6)和液体水(H_2O)的混合即可构建 C-H-O 系简化模型，从而便于研究相应的含能材料，例如富碳高爆炸药[3-4]的高温高密度特性。但遗憾的是，由于常态下物理性质的差异，导致这两种小分子液体无法实现均匀混合，于是，通常不得不添加表面活性剂或分散剂。为避免增大体系维度，分散剂的构成宜与主系统的严格一致(只含有 C、H、O 元素)。自 20 世纪 70 年代以来，有关单质有机分子物质的动压实验越来越多[5-7]，但一直未见针对复杂混合体系物性的研究报道。

本工作拟先用已掌握的乳化混相技术[3]，制取符合冲击压缩实验要求的液态水-苯-壬基酚聚氧乙烯醚(OP-10，$C_{35}H_{64}O_{11}$)均质样品；然后，利用二级轻气炮，在较宽压力范围内对该混合体系进行冲击压缩实验，获得相应的 Hugoniot 数据；最后，与已知的各单质组分的 Hugoniot 曲线[8-10]进行比较。其中，在拟合指数-6 型相互作用势时考虑了修正因子对排斥部分的影响。

2 计算方法

为了确定材料的粒子速度 u_p，在较低冲击压力(如小于 10 GPa)下使用“自由面速度倍增定律”；而

* **收稿日期**：2007-01-20；**修回日期**：2007-04-26
基金项目：国家自然科学基金委员会-中国工程物理研究院 NSAF 联合基金(10576020)
作者简介：孙 悦(1956—)，男，博士，副研究员，主要从事冲击波物理研究. E-mail：physics_sun@163.com

在“强击波”作用下利用阻滞法[4]迭代计算,力求计算精度在 2%以内,即

$$\begin{cases} w = 2u_{\mathrm{p}} \\ w^{(1)} = u_{\mathrm{p}}^{(1)} + \int_{V_{\mathrm{h}}}^{V_0} \sqrt{-\left(\dfrac{\partial p}{\partial V}\right)_S}\,\mathrm{d}V \\ \left| w^{(n)} - w^{(n-1)} \right| < \varepsilon \end{cases} \tag{1}$$

式中:w 是飞片测量速度,u_{p} 是材料粒子速度,ε 是与实验测量精度相当的小量;上标为迭代次数。

根据 Rankine-Hugoniot 关系计算混合液体样品的状态方程

$$p_{\mathrm{h}} - p_0 = \rho_0 (u_{\mathrm{s}} - u_0)(u_{\mathrm{p}} - u_0) \tag{2}$$

$$V_{\mathrm{h}} = V_0 [1 - (u_{\mathrm{p}} - u_0)/(u_{\mathrm{s}} - u_0)] \tag{3}$$

$$E_{\mathrm{h}} - E_0 = \frac{1}{2}(p_{\mathrm{h}} + p_0)(V_0 - V_{\mathrm{h}}) \tag{4}$$

式中:u_{s}、p、V 和 ρ 分别表示被压缩材料中的冲击波速度、压强、体积和密度,下标“h”和“0”分别表示冲击压缩过程的终态和初态。

在高温高压下,简单液体混合粒子之间的相互作用选用 exp-6 势模型[9]及 Lorentz-Berthlot 混合规则[10]描述

$$\varphi = \varepsilon \left\{ \frac{6}{\alpha - 6} \exp\left[\alpha\left(1 - \frac{r}{r^*}\right)\right] - \frac{\alpha}{\alpha - 6}\left(\frac{r^*}{r}\right)^6 \right\} \tag{5}$$

$$\begin{cases} r_{ij}^* = L_{ij}(r_{ii}^* + r_{jj}^*)/2 \\ \varepsilon_{ij} = J_{ij}\sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \\ \alpha_{ij} = K_{ij}\sqrt{\alpha_{ii}\alpha_{jj}} \end{cases} \tag{6}$$

式中:α、ε 和 r^* 分别为势硬度、势阱深和等效间距,L_{ij}、J_{ij} 和 K_{ij} 为混合规则的修正系数。

由于 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 体系中的组分均为三参数的 exp-6 势,且满足径向分布函数

$$g(r/r_{ii}^*) = g(r/r_{jj}^*) = g(r/r_{ij}^*) \tag{7}$$

故混合体系的等效势参数可由下式计算

$$\begin{cases} (r^*)^3 = \sum\limits_{i,j} x_{ii}x_{jj}(r_{ij}^*)^3 \\ \varepsilon(r^*)^3 = \sum\limits_{i,j} x_{ii}x_{jj}\varepsilon_{ij}(r_{ij}^*)^3 \\ \alpha = \sum\limits_{i,j} x_{ii}x_{jj}\alpha_{ij}\dfrac{\varepsilon_{ij}(r_{ij}^*)^3}{\varepsilon(r^*)^3} \end{cases} \tag{8}$$

式中:x 为单质样品的归一化体积分数。

考虑极性水分子间势非球对称引起的多体相互作用[11],有必要引入温度修正

$$\varphi = \left(1 + \frac{\lambda}{T}\right)\varepsilon \left\{ \frac{6}{\alpha - 6} \exp\left[\alpha\left(1 - \frac{r}{r^*}\right)\right] - \frac{\alpha}{\alpha - 6}\left(\frac{r^*}{r}\right)^6 \right\} \tag{9}$$

式中:λ 为水分子间势的温度修正因子[11]。

3　实验方法

在常态下制备液体 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 均质样品的装置和方法都与文献[3,8]类似。值得一提的是,尽管 OP-10 也由 C-H-O 元素组成,但在高温高压下大量析出的 C 和活泼自由基 CH_2 可能影响对样品主体 $C_6H_6 + H_2O$ 产物的评价;因此,在制样时宜将其比例尽量降低。

制样所选的去离子水产自四川大学实验设备处,纯度为 99.90%;液体苯产自常德化学制剂厂,纯度为 99.98%;OP-10 为日本进口分装,标称纯度为 99.96%。在常态下,各单质样品的摩尔体积分别为 $V_{H_2O} = 55.6\ \mathrm{mm^3/mol}$,$V_{C_6H_6} = 0.1445\ \mathrm{mm^3/mol}$ 和 $V_{\text{OP-10}} = 1.6\ \mathrm{mm^3/mol}$。经乳化成功混相后,由均匀流体密度混合法则[9]估算混合样品的平均密度为

$$\bar{\rho}=\sum_{i=1}x_i\cdot\rho_i \tag{10}$$

当 $x_{H_2O}:x_{C_6H_6}:x_{OP\text{-}10}=10:10:1$ 时，容易求出平均密度约为 0.945 g/cm^3。

通过优选制样及最终效果的评价[3]，制备出符合冲击压缩实验的均质液体样品。考虑苯[6-7]、水[11]和壬基酚聚氧乙烯醚[8]的冲击相变点分别为 12.9 GPa、35.8 GPa 和 17.8 GPa，从研究复杂混合体系冲击相变的角度出发，将冲击压缩的实验点均匀分布在 4～55 GPa 之间。表 1 列出了在该压力段完成的 10 发实验数据和近似计算结果，其中除“942-1”号和“944”号实验用铜飞片外，其余均用铝飞片。

表 1 液体 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 混合体系的冲击压缩实验结果

Table 1 Results from the shock compressed liquid H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ mixture

Shot No.	w/(km/s)	D/(km/s)	u_p/(km/s)	p/(GPa)	V/V_0	T_H/(K)
936	1.44	3.27	1.22	3.972	0.628	1 250
943-1	1.78	3.72	1.51	5.617	0.594	1 790
938	1.91	4.63	1.91	8.850	0.587	2 520
941	2.17	4.83	2.18	10.520	0.551	3 410
943-2	2.54	5.82	2.57	13.451	0.533	4 610
939	2.81	6.03	2.86	17.448	0.511	5 870
937	3.81	7.50	3.82	30.015	0.493	7 790
940	4.11	7.65	4.11	32.592	0.466	9 220
942-1	5.16	9.67	5.73	50.774	0.463	10 660
944	5.61	9.82	5.81	57.865	0.429	12 320

4 结果与讨论

将计算中需要的同类分子间相互作用势参数列于表 2。

表 2 液体 H_2O-H_2O、C_6H_6-C_6H_6、$C_{35}H_{64}O_{11}$-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 分子间 exp-6 势参数

Table 2 The parameters of Exp-6 type potential between molecular H_2O-H_2O, C_6H_6-C_6H_6 and $C_{35}H_{64}O_{11}$-$C_{35}H_{64}O_{11}$

Compositions	x	α	r^*/(nm)	(ε/k)/(K)	λ/(K)
H_2O[11]	0.476	13.1	0.306	300.0	1 290
C_6H_6[12]	0.476	13.0	0.600	454.1	0
OP-10[8]	0.048	13.0	0.403	480.0	0

由(6)式～(8)式可方便地求出 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 体系的 exp-6 等效势参数分别为 $\alpha=13.023$，$\varepsilon/k=413.095$ 和 $r^*=0.244$（令修正系数 $L=1$，$J=1$，$K=1$，无温度校正）。将同类分子 H_2O-H_2O、C_6H_6-C_6H_6 和 $C_{35}H_{64}O_{11}$-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 以及异类分子 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 对间的排斥势曲线绘于图 1。

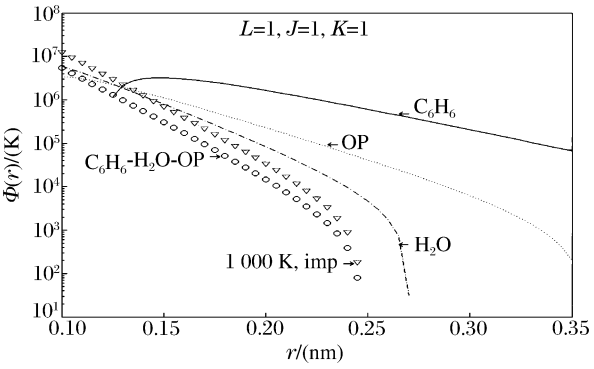


图 1 液体 H_2O、C_6H_6 和 $C_{35}H_{64}O_{11}$ 同异类分子间的排斥势

Fig. 1 Repulsive potentials between H_2O, C_6H_6 and $C_{35}H_{64}O_{11}$ liquid molecules

为便于分析复杂混合体系 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 在高温高密度条件下的物性，将已知各单质物质（苯（空心方框）、水（空心圆）、壬基酚聚氧乙烯醚（空心上三角））的冲击压缩线、冲击压缩实验值（实心圆）和相应的线性拟合线 $D=1.407+1.503u_p$（拟合精度约为 0.102）共

绘于图 2。混合体系 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 的冲击绝热线绘于图 3。根据(2)式求出该混合体系的冲击压力-体积比关系。图 4 是由(2)式～(4)式以及文献[7]估算的该混合体系的冲击温度-冲击压力关系。

图 1 的指数-6 势曲线的排斥部分表明,液态混合体系 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 中同-异类粒子之间复杂的相互作用与单质水粒子最为接近,而水分子的硬度在 3 个单质组分中是最高的。因此,可推测在高密度条件下该体系的特性主要由水确定。但是当修正系数 L、J、K 均为 1 时,混合体系排斥部分的幅值低于单质水的排斥势,与事实不符;即使进行对系统能量贡献最大的低温(例如 1 000 K)校正也无济于事(见图 1 中的空心圆曲线)。令修正系数 $L=1$、$J=1.2$ 和 $K=1$,温度修正 $T=1\,000$ K 时,求得 exp-6 势参数为 $\alpha=15.628$,$\varepsilon/k=441.793$ 和 $r^*=0.275$,相应的排斥势曲线变得较为合理(见图 1 中的下三角曲线)。

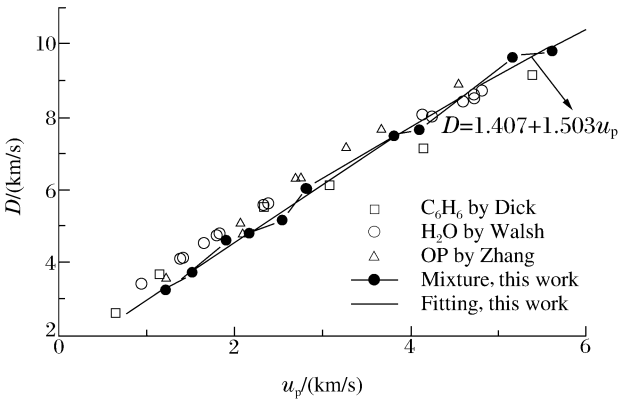


图 2　液体 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 混合物的冲击波速度 D-粒子速度 u_p 关系

Fig. 2　Shockwave velocity D vs particle velocity u_p of liquid H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ mixture

比较图 2 中相同条件下各单质样品以及混合体系 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 的冲击波速度-材料粒子速度关系可知,它们的高压声速和斜率变化都不大。这意味着在本实验的冲击压力范围内,对给定混合比的 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 系统,其密度-体积关系与各单质组分、特别是与水的相差不大[13]。通过图 3 中的 p-V 关系容易看出,该混合体系在高温高压下含有较丰富的相变信息:随着冲击压力的逐渐升高,在混合体系 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 中可能相继发生过 3 次相变。由于 p-V 曲线上新出现的拐折点分布在 6 GPa、10 GPa 和 30 GPa 附近,与苯的静高压实验结果以及 OP 的冲击压缩数据相近[7-8],所以有理由相信,该混合体系的高温高压特性主要由分子量较高的组分苯和 OP 决定。其中因在 OP 的主链上存在活性基团－O－,所以即使冲击压力和温度不太高(如 $p\leqslant10$ GPa、$T\leqslant800$ K),该组分也会开始分解出－CH－、－HO－和－CO－等基团(OP-10 的两种可能构象中一个是苯环结构,而另一个是氧基上的杂链结构[14];正是由于后者的不稳定从而加速了体系的瓦解),并随压力的升高分解速率也明显加快,直至抵达 CJ 点的动态平衡。这种由较大分子组分构成的富碳体系,在冲击压缩实验的压力范围内,出现多次相变的现象并非普遍,如果单质组分自身不易分解,则在给定的温度压力范围内,相应的混合体系的相结构一般也比较稳定[15]。

图 4 绘出的 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 液态混合体系的理论冲击温度明显较各单质组分的要高[9-10],显然这是符合体积相加原理[4]的,因算法的缘故可能在大于10 GPa时会高估多粒子液体系统的冲击温

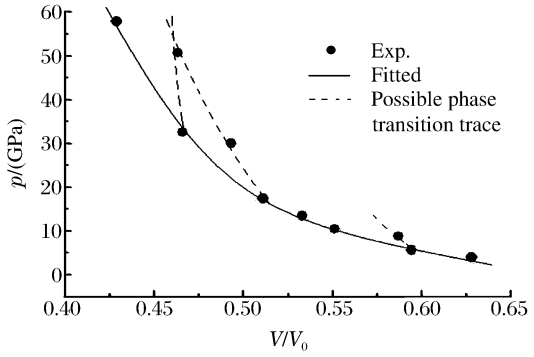


图 3　液体 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 混合物冲击压力与相对体积之间的关系曲线

Fig. 3　Shock pressure vs relative volume of liquid H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ mixture

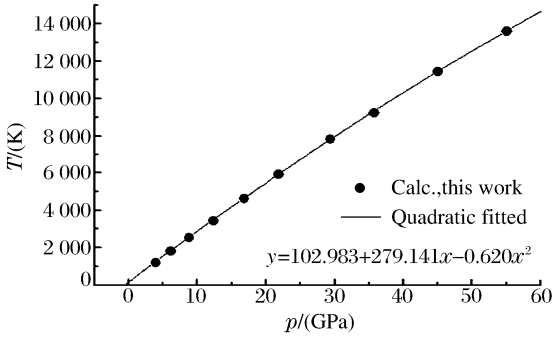


图 4　液体 H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ 混合物冲击温度与冲击压力之间的关系的曲线

Fig. 4　Shock temperature vs shock pressure of liquid H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$ mixture

度[10]。迄今为止,尚无相同液态多粒子系统的实验冲击温度可用于比较本工作的计算温度值,故该组数据仅作为参考值。

References:

[1] Sun C W, Wei Y Z, Zhou Z K. Applied Detonation Physics [M]. Beijing: National Defence Industry Press, 2000: 124. (in Chinese)
孙承纬,卫玉章,周之奎. 应用爆轰物理 [M]. 北京:国防工业出版社,2000:124.

[2] Barker J A, Henderson D. What is Liquid? Understanding the State of Matter [J]. Rev Mod Phys, 1976, 48(4): 587-592.

[3] 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(4): 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(4):283-290.

[4] Jing F Q. Introduction to Experimental Equation of State(2nd ed) [M]. Beijing: Science Press, 1999: 87, 200. (in Chinese)
经福谦. 实验物态方程导引(第 2 版) [M]. 北京:科学出版社,1999:87,200.

[5] Ree F H. Systematic of High-Pressure and High-Temperature Behavior of Hydrocarbons [J]. J Chem Phys, 1979, 70(2): 974-986.

[6] Dick R D. Shockwave Compression of Benzene, Carbon Disulfide, Carbon Tetrachloride, and Liquid Nitrogen [J]. J Chem Phys, 1970, 52(2): 6021-6029.

[7] Cansell F, Fabre D, Petitet J. Phase and Chemical Changes of C_6H_6 under 550 ℃, 30 GPa [J]. J Chem Phys, 1993, 50(3): 358-364.

[8] Zhang X L, Yuan C Y, Sun Y, et al. Shock Compression Experiments for the Nonyl Phenol Polyethyleneoxy Ether [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2005, 19(2): 164-168. (in Chinese)
张修路,袁长迎,孙 悦,等. 壬基酚聚氧乙烯醚的冲击压缩特性研究 [J]. 高压物理学报,2005,19(2):164-168.

[9] Nellis W J, Hamilton D C, Mitchell A C. Electrical Conductivities of Methane, Benzene, and Polybutene Shock Compressed to 60 GPa(600 kbar) [J]. J Chem Phys, 2001, 115(2): 1015-1024.

[10] Cowperthwaite M, Shaw R. Equation of State for Liquids. Calculation of the Shock Temperature of Carbon Tetrachloride Nitromethane, and Water in the 100 kbar Region [J]. J Chem Phys, 1970, 53(2): 556-563.

[11] Ree F H. Equilibrium Properties of High-Density Fluids [J]. J Chem Phys, 1976, 64(11): 4601-4608.

[12] Ree F H. Simple Rule of Mixture with Exp-6 Interactive Potential [J]. J Chem Phys, 1986, 84(6): 5845-5851.

[13] Ree F H. Molecular Interaction of Dense Water at High Temperature [J]. J Chem Phys, 1982, 76(12): 6287-6294.

[14] Peng Q J, Zhang R, Jin K, et al. Alkyl Ethers and Polyoxyethylene Nonyl Phenyl Ethers [J]. Chinese Journal of Spectra of Polyoxyethylene, 2001, 20(6): 36-42.

[15] Gong Z Z, Xie H S, Huo H, et al. Sound Velocity of a Enstatite under High Pressure and Possible Compositions in Lower Mantle [J]. Chinese Science Bulletin, 1999, 44(15): 122-126. (in Chinese)
龚自正,谢鸿森,霍 卉,等. 顽火辉石的高压声速和下地幔的可能组成 [J]. 科学通报,1999,44(15):122-126.

Experimental Studies on Shock Properties of H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$(OP-10)

SUN Yue[1,2], SUN Dong[1], SHUAI Jun-Qing[1], WU Guo-Dong[1,2], SHI Shang-Chun[1,2]

(1. *Institute of Atomic & Molecular, College of Physics, Sichuan University, Chengdu* 610065, *China*;
2. *Laboratory for Shock Wave and Detonation Physics Research, Institute of Fluid Physics, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: A series of dynamic loading experiments have been successfully conducted for liquid H_2O-C_6H_6-$C_{35}H_{64}O_{11}$(OP-10) mixture of which the voluminal proportion is 10 : 10 : 1 on a two-stage light gas gun, and 10 Hugoniot data in pressure range from 3.75～57.87 GPa are obtained. The linear regression for these experimental data indicates that D-u relation of the mixture can be approximately expressed as $D=1.407+1.503u_p$, and the standard deviation is 0.102. The shock compressibility of the liquid system are basically consistent with the estimates from volume adding theory. The knees occurring at 6 GPa, 10 GPa and 30 GPa, possibly suggest the successive structural phase transitions. Furthermore, the effect on repulsive part of the interaction potential, eg. Exp-6 type potential, is analyzed by modifying three coefficients in the Lawrence-Berthlot's mixing rule.

Key words: mixing rule; benzene; water; polyoxyethylene nanyl phenyl ether; shock compression