DOI: 10.11858/gywlxb.20230787

聚合物在冲击荷载下的物性及“相变”实验研究进展

叶世佳,郝 龙,王玉锋,李守瑞,耿华运,李 俊

(中国工程物理研究院流体物理研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 聚合物被广泛应用于国防和国民经济的各个领域,在服役过程中,不可避免地暴露于高温高压等极端环境,因此,有必要研究其在冲击荷载下的物性及“相变”问题。聚合物具有独特的分子链结构,表现出异于金属等大多数材料的性能。聚合物的雨贡纽曲线低压外推的截距明显高于零压体波声速,且低压下的波剖面呈现带弧形的波系结构。在 20～30 GPa 压力范围,其雨贡纽曲线存在明显的转折,说明材料在冲击下发生了“相变”。首先,对该“相变”反映的化学分解和晶格结构转变进行了解释,并对其中蕴含的“相变”动力学问题进行了研究。然后,简单介绍了基于化学分解的物态方程的建模方法。最后,对聚合物在冲击荷载下的物性和“相变”研究提出了展望。

关键词: 聚合物; 雨贡纽; 状态方程; 化学分解; 晶格结构转变

中图分类号: O521.2 **文献标志码:** A

聚合物具有物理力学性能优良、加工性能好、经济效益高等特点,与金属和陶瓷并列为 3 类最重要的材料,被广泛应用于国防军工和国民经济的各个领域。在军事工业、航空航天等领域,材料不可避免地暴露在高温高压等极端环境,因此,聚合物在高温高压下的物性和“相变”研究需求越来越大,在多个学科领域引起了极大的关注[1]。

聚合物通常是由低 Z 元素通过共价键组合成分子链并进一步缠绕堆叠而成,其分子链内与分子链间的相互作用力相差很大,在晶态聚合物内甚至同时包含晶区和非晶区,具有典型的多尺度分级结构特点[2]。复杂的结构也给聚合物带来了丰富的物理力学性能,如黏弹性、应变率敏感性、非平衡系统的动力学特性等[1]。当前,关于聚合物在冲击荷载下的物性及“相变”研究已有很多,积累了大量聚合物的雨贡纽数据[3−4]。不难发现,对于聚合物材料,其雨贡纽线低压外推延长线的截距 C_0 均明显大于其零压体波声速,且大多数聚合物的雨贡纽线在 20～30 GPa 附近存在明显的转折。国内外学者针对该转折所蕴含的聚合物材料“相变”问题开展了大量研究[5−8],但是,至今仍不能完全解释清楚此“相变”是晶格结构转变,亦或是化学分解,而且对此过程的动力学研究仍不透彻,需要借助原位实时微观结构分析手段及数值模拟方法进行深入研究。

针对聚合物在冲击荷载下的物性及“相变”研究,本文将首先介绍常用的研究方法,然后讨论聚合物沿主雨贡纽线的物性变化、“相变”及其动力学问题以及物态方程建模方法,最后就目前研究中存在的问题提出展望。

1 实验方法

在冲击波物理领域,研究材料物性及相变的常用加载技术有霍普金森杆、轻气炮[9]、爆轰[10]、激光[11]

* **收稿日期:** 2023-11-08; **修回日期:** 2024-01-18

基金项目: 国家自然科学基金(12274381); 冲击波物理与爆轰物理全国重点实验室基金(2022JCJQLB05705, 2022JCJQLB05708)

作者简介: 叶世佳(1995—),男,博士,助理研究员,主要从事冲击波物理研究. E-mail: sjye95@163.com

通信作者: 李 俊(1982—),男,博士,研究员,主要从事冲击波物理研究. E-mail: lijun102@caep.cn

和磁驱[12–13]等。其中，轻气炮是最常用的一维应变加载技术之一。利用轻气炮驱动弹丸撞击靶材产生的一维平面冲击波的波形和脉宽可控，且平面性良好。目前，一级、二级、三级轻气炮可以覆盖 0.1～10 km/s 的弹丸发射速度，能够满足冲击波物理研究的绝大部分加载需求。

冲击波物理实验中的冲击加载脉宽很短，通常为 10 ns 到微秒量级，这就对诊断技术的时间分辨能力提出了较高的要求。在宏观物理量诊断方面，常用的技术包括电探针[14]、嵌入式电磁粒子速度[15]、任意反射面速度干涉仪（velocity interferometer system for any reflector, VISAR）[16]、多普勒探针测速系统（Doppler pins system, DPS）[17–18]、多通道辐射高温计[19]等。其中：电探针只能监测冲击波的到达时刻，基本被非接触式连续粒子速度测量的 VISAR、DPS 等取代；嵌入式电磁粒子速度计可以监测样品内部的粒子速度，但存在阻抗失配的问题。在微观结构诊断方面，超快 X 射线衍射[20–21]、超快光谱[22–23]等技术的发展和应用使得材料在冲击过程中的微观结构变化得以获取，为相变路径和相变动力学等机理研究提供了重要的实验支撑，是目前实验研究的突破重点。

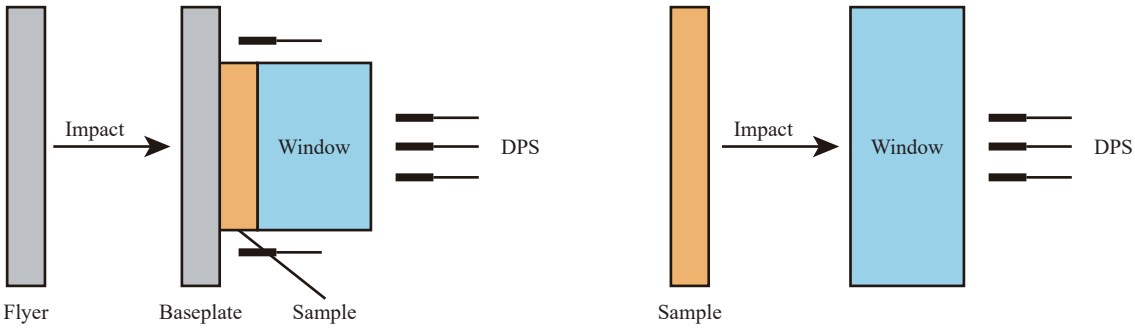
在轻气炮上开展的平板撞击实验常用正碰和反碰两种实验设计[24]，如图 1 所示。正碰实验采用标准材料做飞片，被测样品则置于碰撞靶位置，样品前后可视情况添加基板和窗口。利用电探针、光探针（如 DPS、VISAR 等）测量冲击波到达样品前后界面（基板后界面和样品后界面）的时刻，可得到样品中的冲击波走时，结合样品厚度，可计算样品中的冲击波速度。再进一步结合阻抗匹配原理以及质量、动量、能量守恒方程[25]，即可计算得到样品的粒子速度、压力、密度等物性信息。守恒方程可表示为

$$\frac{\rho_0}{\rho}=\frac{D-u_{\mathrm{p}}}{D-u_{\mathrm{p0}}} \tag{1}$$

$$p-p_0=\rho_0(D-u_{\mathrm{p0}})(u_{\mathrm{p}}-u_{\mathrm{p0}}) \tag{2}$$

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

式中：ρ 为密度，D 为波速，u_{p} 为粒子速度，p 为压强，e 为比内能，v 为比容；下标 0 代表未受冲击压缩的波前区状态量，无下标代表受冲击压缩的波后区状态量。另外，采用光探针测量样品后界面的粒子速度时，还可获得样品冲击压缩和卸载的波剖面特征信号，进而分析其中携带的物理力学信息。反碰实验与正碰实验略有不同，被测样品置于飞片位置，而碰撞靶则是一块标准的窗口材料，样品（飞片）与窗口的碰撞面即光探针的测试界面。反碰实验的优点在于加载过程的波系简单，可以更好地分析样品/窗口界面粒子速度剖面的卸载信号，更简单方便地获取声速等物理力学信息。



(a) Transmission experiment (forward impact)　　(b) Front surface impact experiment (inverse impact)

图 1　实验装置示意图

Fig. 1　Schematic diagram of experimental setup

2　冲击荷载下的物性实验研究

与常见的金属材料不同，聚合物是由分子链的有序排列和无序排列堆叠而成，其内部同时存在晶区和非晶区，且分子链内和分子链间的相互作用存在很大的区别[2]。这种复杂的结构使聚合物具有不

同于金属的性能和冲击响应，同时也给聚合物的物性研究带来了巨大的挑战。国内外学者对聚合物在冲击荷载下的物性开展了大量的研究，尤其是雨贡纽状态方程及相变研究。美国洛斯阿拉莫斯国家实验室开展了大量的聚合物状态方程研究[3−4]，获取了大多数聚合物的雨贡纽数据，部分典型聚合物的雨贡纽参数和数据如图 2[4] 和表 1[4] 所示，其中：C_l 为零压纵波声速，C_t 为零压横波声速，C_b 为零压体波声速，C_0、s 为雨贡纽参数，下标 a 和 b 分别代表“相变”前和“相变”后，p_t 为相转变压力。从图 2 可以看出，大部分聚合物的雨贡纽线存在十分明显的转折区域，如聚乙烯等少数聚合物的雨贡纽线虽然没有表现出明显的拐折，但是在对应的压力区域内同样存在类似的细微转折过渡。根据这种转折特征，可以将雨贡纽线划分为低压区、过渡区和高压区 3 个区域。

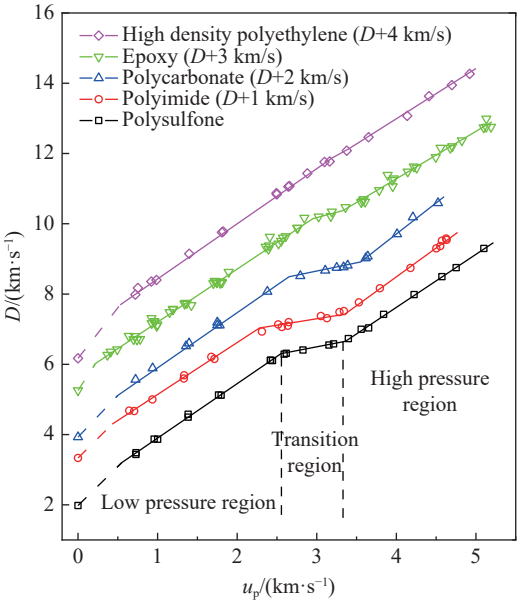


图 2　部分聚合物的雨贡纽数据[4]

Fig. 2　Hugoniot data of some polymers[4]

表 1　部分聚合物的雨贡纽状态方程参数[4]

Table 1　Parameters of Hugoniot equation of state of some polymers[4]

Material	Before phase transition			After phase transition		
	C_{0a}/(km·s^{-1})	s_a	$u_{p,a}$/(km·s^{-1})	C_{0b}/(km·s^{-1})	s_b	$u_{p,b}$/(km·s^{-1})
High density polyethylene	2.86	1.57	0.7−3.2	3.27	1.43	3.4−5.3
Epoxy	2.69	1.51	0.4−2.8	2.88	1.35	3.6−5.2
Polycarbonate	2.33	1.57	0.4−2.6	2.06	1.39	3.6−5.2
Polyimide	2.66	1.48	0.6−2.2	0.93	1.64	3.4−4.6
Polysulfone	2.35	1.55	0.7−2.4	1.58	1.51	3.4−5.1

Material	At zero pressure				p_t/GPa
	ρ_0/(g·cm^{-3})	C_l/(km·s^{-1})	C_t/(km·s^{-1})	C_b/(km·s^{-1})	
High density polyethylene	0.954	2.462	1.014	2.166	24.7
Epoxy	1.192	2.641	1.177	2.264	23.1
Polycarbonate	1.196	2.187	0.886	1.933	20.0
Polyimide	1.414	2.723	1.217	2.332	17.8
Polysulfone	1.235	2.249	0.930	1.976	18.5

2.1　低压区

雨贡纽线发生转折变化之前的区域称为“低压区”。通常情况下，低压区的数据（除了极低压的数据）可以用最小二乘法进行线性拟合，从而获得低压下聚合物的雨贡纽状态方程

$$D = C_0 + su_p \tag{4}$$

然而，与金属等大多数材料不同的是，聚合物在低压区的雨贡纽线外推的零压截距 C_0 均大于其零压体波声速 C_b，如图 2 所示。也就是说，在这段极低压力区间，雨贡纽线应为弧线。这意味着聚合物在极低压力区间的压缩性能发生变化，该现象与聚合物本身的结构息息相关。聚合物中非晶区的密度比晶区的密度低，存在一定的自由体积，因而在冲击压缩初期会优先压缩自由体积，之后再协同压缩非晶

区和晶区[26–27]；此外，聚合物分子链内的作用力较分子链间的作用力大，压缩时会优先对分子链间进行压缩[4]。因此，在较低压力区间，许多聚合物的雨贡纽数据更适合用二次关系拟合

$$D = C_0 + s_1 u_\mathrm{p} + s_2 u_\mathrm{p}^2 \tag{5}$$

式 (5) 在聚甲基丙烯酸甲酯（polymethyl methacrylate, PMMA）等材料[28–29]得到了很好的应用。

除了雨贡纽状态方程之外，聚合物的冲击波剖面也与金属等大多数材料存在较大差异。对于金属等大多数材料，冲击波经过后，波剖面会出现一个间断性的跃变，然后紧跟一段平台段，代表材料达到一个平衡的雨贡纽态。然而，聚合物由于黏弹性作用，冲击波作用产生强间断跃变后会先经历一段弧形的上升过程，之后才是雨贡纽平台段，如图 3[30–31] 所示，其中：u_fs 为自由面粒子速度。该弧形段表明聚合物材料存在一段非平衡过程。这种现象在低压时尤为明显，且随着压力的上升，弧形段逐渐缩短。在足够高的压力下，该弧形段基本消失，冲击波剖面呈现出与金属相同的单波结构。

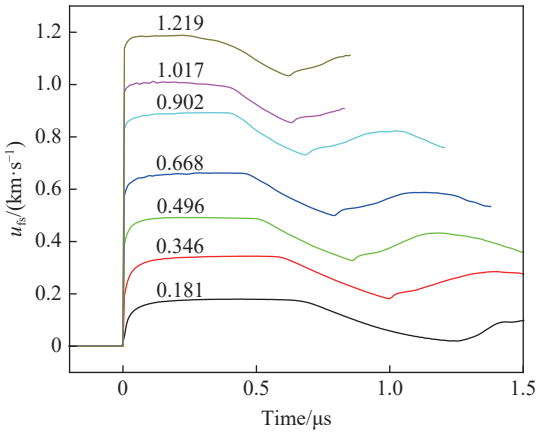
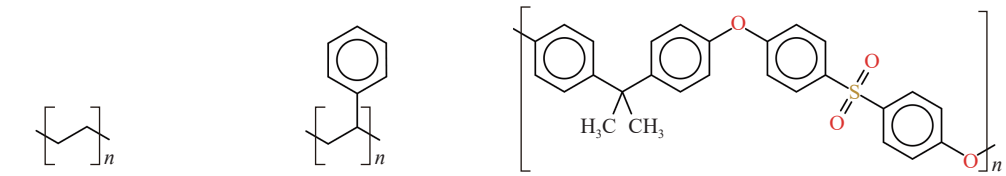


图 3　聚碳酸酯（polycarbonate, PC）在低压区的波剖面[30–31]

Fig. 3　Wave profiles of polycarbonate in low pressure region[30–31]

2.2　过渡区

从图 2 可以发现，在 20～30 GPa 压力范围，大部分聚合物的雨贡纽线在粒子速度 3 km/s 附近存在明显的转折，将该转折区称为过渡区。雨贡纽线的转折表明，在过渡区内材料发生了“相变”，而且不同聚合物表现出不同程度的体积塌缩。例如：聚乙烯的体积变化最小，约为 0.5%；聚砜（polysulfone, PSF）和聚苯乙烯（polycarbonate, PS）的体积变化较大，约为 15%[24]。定性上看，体积塌缩大小与分子链的结构相关，如图 4 所示。与聚乙烯十分简单的分子链相比，聚苯乙烯和聚砜等具有复杂的分子链（苯环及支链），链间的排斥力很强，分子链被压缩破坏后，可以释放出更多的体积，因而“相变”后体积塌缩更大[4, 24]。值得一提的是，聚合物的雨贡纽线从低压区经过连续的过渡区后再到高压区，并未出现金属等大多数材料相变时出现的雨贡纽线间断。



(a) Polyethylene　　(b) Polystyrene　　(c) Polysulfone

图 4　聚乙烯、聚苯乙烯和聚砜的分子链结构

Fig. 4　Molecular chain structures of polyethylene, polystyrene and polysulfone

聚合物发生“相变”后，其冲击波剖面也与金属等大多数材料存在较大差别。它既不是传统的双波结构，也不是单波结构，而是出现了与低压区情况相似的带弧形的波系结构，如图 5[8] 所示。在刚进入过渡区时，弧形波的持续时间很长，且粒子速度变化较小；随着压力升高，弧形波的持续时间逐渐缩短，粒子速度变化不断增大。

2.3　高压区

过渡区之上的更高压力区间称为高压区。在该区域内，聚合物材料已发生“相变”，且暂未出现再次相变，其雨贡纽状态方程可以用简单的线性关系描述。与低压区和过渡区类似，高压区内聚合物材料的波剖面呈现的弧形波段同样随着压力的进一步升高而逐渐缩短，最后在足够高的压力下完全消失，转变为简单的单波结构，如图 6[24, 32] 所示。

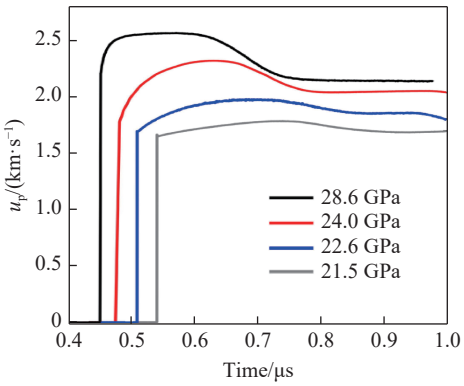


图 5　聚酰亚胺在过渡区的波剖面[8]

Fig. 5　Wave profiles of polyimide in transition region[8]

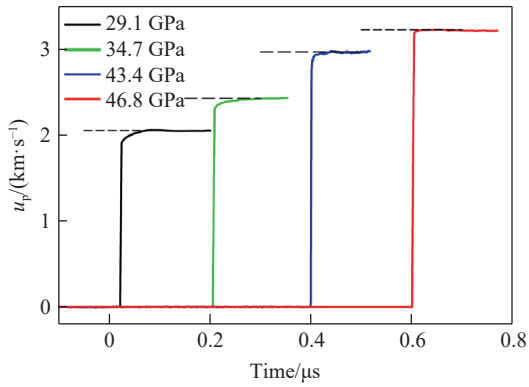


图 6　氰酸酯在高压区的波剖面[24, 32]

Fig. 6　Wave profiles of cyanate ester in high pressure region[24, 32]

3　冲击“相变”机理研究

3.1　“相变”微观机理

对于聚合物在过渡区发生的“相变”，国内外学者对其微观机理开展了大量的研究。在早期研究中，Carter 等[4] 对比分析了大量聚合物的实验数据，在热固性和热塑性塑料中都发现了这种“相变”现象，从而排除了熔化和汽化因素，并且由于许多聚合物“相变”时都伴随着较大的体积变化，因此，进一步排除了玻璃化转变的可能。综合考虑聚合物的分子链结构和特性后，他们认为，分子链的链间距离被压缩到足够小，使得链间相互作用的影响显著增大，导致链内碳碳共价键断裂，形成新的链间四价键，发生类似于石墨向金刚石的转变，从而造成较大的体积变化，由此定性解释了“相变”导致的体积变化与分子链结构的关系。苯环发生此类“相变”时，体积会出现较大的变化，因而含有苯环的聚合物“相变”时，体积变化更大。

随着研究的不断深入，研究人员根据新发现的实验现象对此“相变”提出了新的观点——化学分解。20 世纪 80 年代，Morris 等[33] 将聚乙烯和聚四氟乙烯（polytetrafluoroethylene, PTFE）[6] 置于密封腔内开展了冲击回收实验，并利用 X 射线衍射、透射电镜和质谱仪等对回收样品及腔内气体进行表征分析，结果表明，聚乙烯经 20 GPa 的冲击后，其回收样品依旧是固体聚乙烯，但是当冲击压力达到 28～40 GPa 时，回收样品便不再是聚乙烯，而是甲烷、氢气以及既不是石墨也不是金刚石的碳。除了聚乙烯，他们在聚四氟乙烯的实验中也观察到了类似的现象，该现象证实了聚合物在冲击过程中的确存在化学分解过程。

随着 X 射线光源等新型诊断技术的发展[34–35]，研究人员实现了对材料在冲击过程中的原位实时诊断，并进一步研究了聚合物的“相变”过程，加深了对聚合物“相变”机理的认识。2017 年，Kraus 等[35–36] 结合激光加载和 X 射线自由电子激光原位衍射技术研究了聚苯乙烯的“相变”行为，在高达 150 GPa 的冲击过程中测得了金刚石的衍射信号，进一步证实了聚合物在冲击荷载下发生了化学分解。

聚合物的冲击“相变”除了化学分解这一种形式，在少数晶态聚合物中，如聚乙烯[37–38]、聚四氟乙烯[39] 等，还存在晶格结构转变。2021 年，Huber 等[40] 结合轻气炮和同步辐射 X 射线衍射研究了聚乙烯在冲击荷载下的相变行为，结果表明：当冲击至 6.3 GPa 时，部分聚乙烯由正交结构（*Pnma*）转变为单斜结构（$P2_1/m$），与 2007 年 Fontana 等[37] 的金刚石对顶砧实验结果相吻合；当冲击至 24.3 GPa 时，X 射线衍射谱中出现新的衍射峰，但不能分辨出该衍射峰是聚乙烯高压相（*A*2/*m*）的衍射峰，还是分解产物石墨的衍射峰。2019 年，Hartley 等[7] 结合激光加载和 X 射线自由电子激光原位衍射技术，分别在聚乙烯 40 GPa 单次冲击加载实验和 170 GPa 双冲击加载实验中发现了聚乙烯高压相（*A*2/*m*）的衍射信号，证实了聚乙烯在冲击荷载下发生了晶格结构转变。

因此，聚合物在冲击荷载下的“相变”行为到底是化学分解，还是晶格结构转变，目前仍存有疑点，

并且对于聚合物中非晶部分的结构演化、晶态-非晶态的结构转变也鲜有研究，这些都是当前聚合物研究的难点。期待基于轻气炮、激光等加载平台的超快 X 射线衍射、超快光谱学等微观诊断技术的不断发展和应用，实现冲击荷载下材料的原位实时微观结构诊断，从而对上述问题做出解答。

3.2　“相变”动力学特征

近年来，为了剖析聚合物在过渡区冲击波剖面呈现的弧形波系结构，Huber 等[8, 41] 利用嵌入式电磁粒子速度计和 DISAR（displacement interferometer system for any reflector），结合理论模拟，对聚酰亚胺（polyimide, PI）、聚砜等聚合物开展了研究。他们认为，聚合物（反应物）在遭受冲击的一瞬间会达到一个高压非平衡态，随后反应物逐渐分解，慢慢转变到分解产物的平衡态上。这一非平衡转变过程就是导致波剖面在高于“相变”压力点后呈弧形的原因（图 7(a)）。在此非平衡转变过程中，冲击波速度也随之改变，即从非平衡态的高波速逐渐降低至平衡态的低波速。Huber 等[8] 利用嵌入式电磁粒子速度计捕捉到了这一过程（图 7(b)，其中 $u_{s,1}$ 和 $u_{p,1}$ 分别为前导波的波速和粒子速度），但他们的数据点较少，且误差较大。进一步分析图 7(a) 中聚合物内部不同位置的波剖面演化时发现：在冲击波传播的前半段（距样品碰撞面 0～2 mm），材料处于非平衡态向平衡态转变的演化过程中，随着冲击波逐渐远离碰撞面，波剖面由碰撞面处的单波结构向带弧形的波系结构转变；在冲击波传播的后半段且未受稀疏波影响之前（距样品碰撞面 2 mm 以上的范围），不同位置的波剖面大致相同。

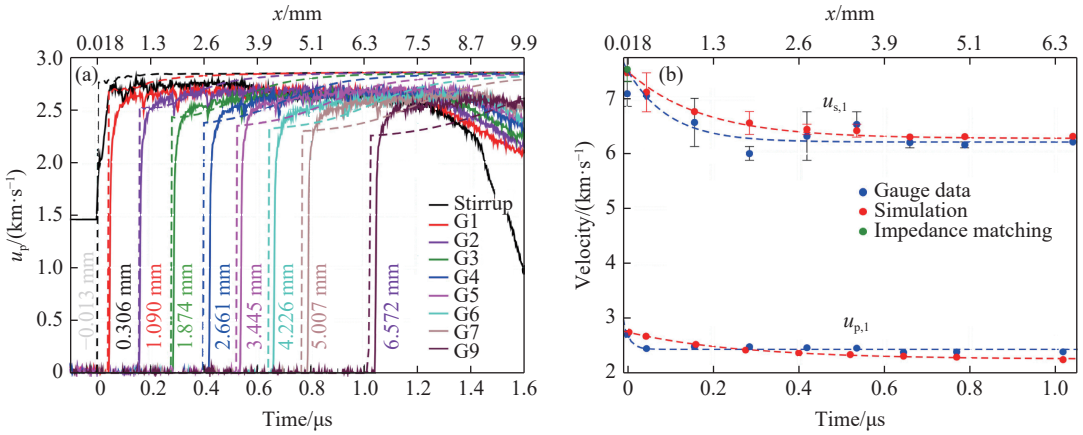
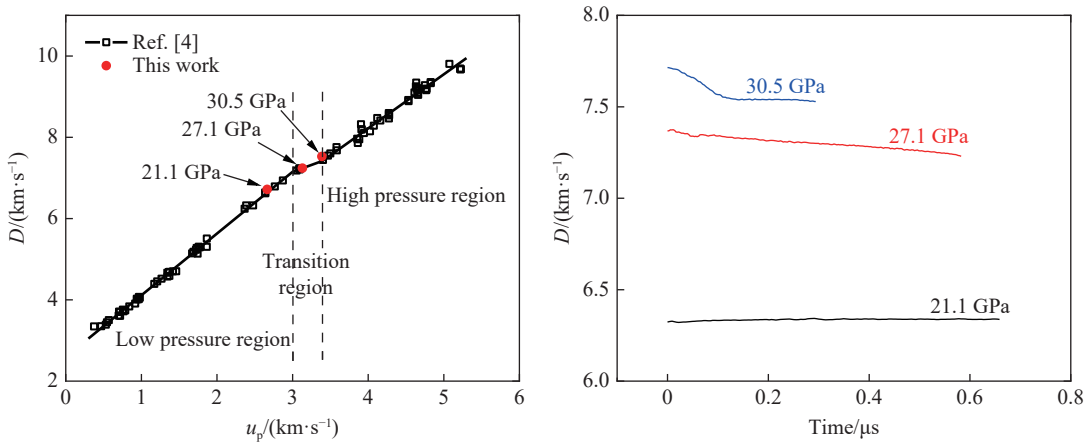


图 7　聚酰亚胺内部不同位置的 (a) 波剖面和 (b) 波速实测值及其模拟结果[8]

Fig. 7　Experimental and simulated results of (a) wave profiles and (b) shock velocities at different positions in polyimide[8]

受实验测试手段的限制，Huber 等[8] 的实验仅测量了样品内部几个区间的平均波速，不能完整地反映冲击波传播过程中的速度变化。为了准确地获取聚合物受冲击发生化学分解过程的波速变化，本课题组利用 PMMA 在过渡区呈现半透明的特性，在一维平面撞击实验中采用 DPS 直接测量了 PMMA 材料中冲击波传播过程的实时波速。图 8 显示了未反应（21.1 GPa）、反应较慢（27.1 GPa）和反应较快（30.5 GPa）3 个压力下 PMMA 中的实时波速变化。未反应时，冲击波在传播过程中的速度保持不变。一旦发生化学分解，在从非平衡态转变到平衡态的过程中冲击波速度明显降低，平衡后冲击波速度逐渐稳定下来。另外，随着压力的升高，波剖面上的弧形段逐渐缩短，波速也更快地稳定，表明随着压力上升，冲击温度升高，化学反应速率加快，非平衡过程时间缩短。

另外，Huber 等[8] 采用嵌入式电磁粒子速度计测量了样品内部的波剖面，然而，嵌入式电磁粒子速度计与样品阻抗不匹配的问题使得波剖面测量存在偏差。为了消除嵌入式电磁粒子速度计带来的阻抗不匹配对冲击波传播造成的影响，本课题组将 3 片 2 mm 厚且表面特定位置镀有铝膜的聚苯乙烯用环氧树脂粘接在一起，结合 DPS 测量了样品在冲击加载下每个界面的波剖面。由于铝膜极薄（厚度为百纳米级别），环氧树脂层也很薄（厚度约 1 μm），且环氧树脂与聚苯乙烯的阻抗十分接近，因此，可以完全忽略阻抗不同对冲击波传播造成的影响。当冲击压力为 30 GPa 时（图 9），可以清晰地观察到碰撞面的单波结构以及距碰撞面 2 和 4 mm 位置的带弧形的波系结构，并且这两处波剖面基本一致，弧形结构



(a) Hugoniot data　　(b) Shock velocities

图 8　PMMA 的雨贡纽数据和波速

Fig. 8　Hugoniot data and shock velocities of PMMA

并未随着冲击波的进一步传播而发生展宽，说明弧形波各处波速一致，与聚苯乙烯在过渡区内的波速大致相同的现象相印证。观察自由面的波剖面可以发现，受冲击波在自由面处反射的稀疏波的影响，其波剖面中的弧形部分与样品中间界面的弧形部分存在不小差异。

3.3　聚合物泡沫的“相变”

除了研究密实聚合物的物性和“相变”，人们对不同孔隙度的聚合物（聚合物泡沫）也开展了研究[24]，并发现温度是聚合物冲击“相变”的主导因素之一。2014 年，Dattelbaum 等[24, 42] 利用轻气炮对不同孔隙度的聚氨酯（polyurethane, PU）泡沫及密实聚氨酯开展研究，发现随着孔隙度的增加，“相变”阈值压力急剧降低，如图 10 所示。密实聚氨酯的“相变”阈值压力为 26 GPa，而当孔隙度增加到 75% 时，“相变”阈值压力下降一个量级，仅略高于 1 GPa。在冲击过程中，聚合物泡沫内部的孔隙被压实，大量能量以压缩体积做功的形式转换为内能[43]，导致相同冲击压力下聚合物泡沫具有更高的温升。综合考虑孔隙材料这一特征，Dattelbaum 等[42] 认为，孔隙度对“相变”阈值压力的影响是由温度造成的。孔隙度的增加会导致更高的冲击温升，因此，达到“相变”所需温度的冲击压力显著降低，即“相变”阈值压力显著降低，这也意味着温度是控制聚合物过渡区“相变”的主导因素之一。此外，压力、应变率等因素也可能影响聚合物的冲击“相变”。

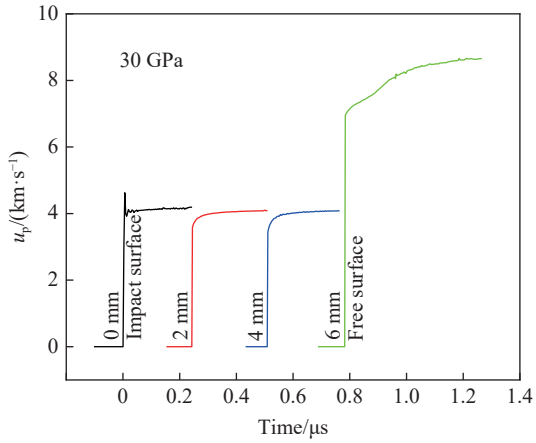


图 9　聚苯乙烯不同位置的波剖面

Fig. 9　Wave profiles of polystyrene at different positions

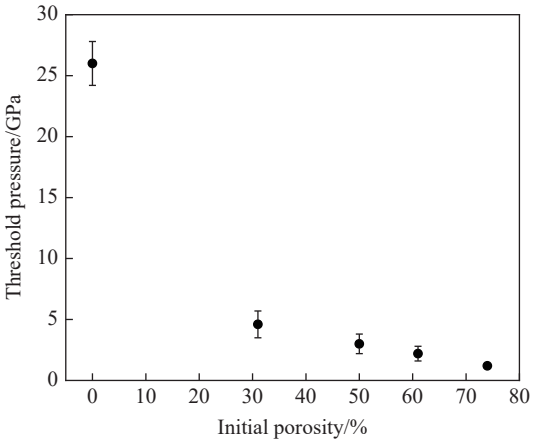


图 10　不同孔隙度的聚氨酯的“相变”阈值压力[24]

Fig. 10　Threshold pressures of “phase transition” of polyurethane with different porosities[24]

4　物态方程建模及原子/分子模拟

鉴于聚合物结构的复杂性，当前仍主要用统计模型描述其状态方程，采用类似 SESAME 对炸药状态方程的建模方法，将聚合物的低压区和高压区用不同的建模方法进行建模，其中低压区对应反应物的物态方程，高压区则对应分解产物的物态方程[44–45]。

4.1　反应物的物态方程

对于反应物，采用三项式物态方程进行物理建模，即将 Helmholtz 自由能分解为冷能项、离子项和热电子项 3 部分[46]

$$F(\rho,T)=\phi_0(\rho)+F_{\rm ion}(\rho,T)+F_{\rm elec}(\rho,T) \tag{6}$$

式中：T 为温度，$\phi_0(\rho)$为冷能项，$F_{\rm ion}(\rho,T)$为聚合物分子振动贡献的能量，$F_{\rm elec}(\rho,T)$为热电子激发的能量。一般而言，$F_{\rm ion}(\rho,T)$与$F_{\rm elec}(\rho,T)$之间的耦合作用很小，因此，采用三项式建模时，忽略这两项之间的耦合作用[47]。

对于聚合物，Mie-Grüneisen 方程[48] 仍适用，即冷曲线（下标 cold）和雨贡纽线（下标 H）上的压强 p 和比内能 e 的关系为

$$p_{\rm H}-p_{\rm cold}=\rho\Gamma(e_{\rm H}-e_{\rm cold}) \tag{7}$$

式中：Γ 为 Grüneisen 参数。Γ 的定义式为

$$\Gamma=\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial p}{\partial e}\right)_{\rho}=\frac{{\rm d}\ln\Theta}{{\rm d}\ln\rho} \tag{8}$$

式中：Θ 为德拜温度。参考 SESAME 中的做法，将聚合物的 Grüneisen 参数的变化规律表示为

$$\Gamma(\eta)=\begin{cases}\Gamma_\infty+\dfrac{g_1}{\eta}+\dfrac{g_2}{\eta^2} & \eta\geqslant 1\\ \Gamma_0+g_3\eta+g_4\eta^2 & \eta<1\end{cases} \tag{9}$$

式中：Γ_0 和 Γ_∞分别为密度取零和无穷大时的 Grüneisen 参数，一般取 Γ_0=2/3，Γ_∞=0.5；g_1～g_4 为待定参数；η 为相对密度，$\eta=\rho/\rho_0$。如果$\Gamma(\eta)$及其导数在$\eta=1$处的取值已知，则根据$\Gamma(\eta)$的连续性可得出待定系数 g_1～g_4。然后，将 Grüneisen 参数的变化规律及冷能函数形式代入式 (7)，对实验获取的雨贡纽数据进行最小二乘法拟合，即可得出冷能参数的取值。该过程中，冷曲线可以平滑地插值为 Thomas-Fermi-Dirac（TFD）模型[49]。

聚合物中 C—C 骨架结构的热振动对自由能的贡献可以采用 Tarasov 模型[50] 描述。其基本思想如下：将聚合物骨架的振动频率分为两组，即分子间的振动和分子内的振动，前者用三维 Debye 模型描述，其特征振动频率为 Θ_3，后者的振动频率均匀地分布于三维特征振动频率 Θ_3 与一维特征振动频率 Θ_1 之间。基于以上假定，Tarasov 模型中聚合物骨架结构振动贡献的比定容热容 c_V 可以表示为

$$c_V=3RD_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right)+R\left\{D_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right)-\frac{\Theta_3}{\Theta_1}\left[D_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right)-D_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right)\right]\right\} \tag{10}$$

式中：D_1 和 D_3 为一维和三维德拜函数，R 为理想气体常数。通过式 (10) 拟合聚合物的比定容热容随温度的变化规律，得出 Θ_3 和 Θ_1 后，将其与其他化学键振动对自由能的贡献结合，即可得出 $F_{\rm ion}$。

热电子部分的贡献 $F_{\rm elec}$ 可以利用 TFD 模型描述。但是，聚合物发生冲击分解时的温度通常不高于 3 000 K，即使在百吉帕压力下电子对自由能的贡献一般也不超过 1.0%，因此，热电子激发的能量可以忽略。

4.2　分解产物的物态方程

分解产物的物态方程可以利用热化学模型描述，即认为聚合物在冲击作用下分解为稠密气体与固体的混合物，并且不同化学组分处于热力学平衡状态。对于分解产物中的气体组分，Ross[51] 认为，混合物中不同化学组分是彼此独立的，并且满足理想混合规则。气体组分之间的相互作用可用 EXP-6 势函

数近似描述，即

$$U(r)=\epsilon\left\{\frac{6}{\alpha-6}\exp\left[\alpha\left(1-\frac{r}{r_{\rm s}}\right)\right]-\frac{\alpha}{\alpha-6}\left(\frac{r_{\rm s}}{r}\right)^6\right\} \tag{11}$$

式中：α、ϵ 为 EXP-6 势的参数，r 为原子或分子间距，$r_{\rm s}$ 为 EXP-6 势的特征作用距离。常见聚合物的分解产物中气体组分的 EXP-6 势参数列于表 2[44]。另外，根据聚合物中所含化学元素的不同，分解产物中固体组分可能含有 C、S、SiC、Si、SiO_2 等，均可采用 SESAME 状态方程[52] 描述。当混合物中气体和固体组分的自由能已知时，体系的总 Gibbs 自由能可以表示为

$$G_{\rm mix}(p,T)=\sum_{i=1}^{N_{\rm g}}x_{gi}G_{gi}+RT\sum_{i=1}^{N_{\rm g}}x_{gi}\ln x_{gi}+\sum_{j=1}^{N_{\rm s}}x_{sj}G_{sj} \tag{12}$$

式中：G_{gi} 和 G_{sj} 分别为气体组分和固体组分的 Gibbs 自由能，x_{gi} 和 x_{sj} 分别为气体组分和固体组分的摩尔分数，下标 g 表示气体，下标 s 表示固体，$N_{\rm g}$ 为气体组分数，$N_{\rm s}$ 为固体组分数。假设不同化学组分的混合热为零，因此，在式 (12) 中仅需要考虑混合熵对总自由能的贡献。在化学计量平衡的条件下，令特定压力和温度下 Gibbs 自由能取极小值即可得出各化学组分的含量。

表 2　常见分解产物的 EXP6 参数[44]

Table 2　EXP6 parameters of common decomposition products[44]

Constituent	r_s/Å	$\epsilon k_{\rm B}^{-1}$/K	α	Constituent	r_s/Å	$\epsilon k_{\rm B}^{-1}$/K	α
H_2	3.67	36.9	10.6	CO	3.55	155	12
H_2O	3.22	195	13.4	HCOOH	4.096	335	13.781
H	1.55	110	10	C	3.7	71.4	13
CH_4	4.45	152.1	11.47	O	2.41	700	11
C_2H_6	4.86	246.7	13	CO_2	4.096	335	13.781
O_2	4.11	75	13.117				

Huber 等[8] 采用上述方法建立了聚酰亚胺反应前后的物态方程模型，很好地描述了实验数据，如图 11 所示，其中：实心点为实验数据，虚线为实验数据的拟合线，实线为模型计算曲线，SESAME 97711 代表反应物的物态方程模型，SESAME 97720 代表分解产物的物态方程模型。

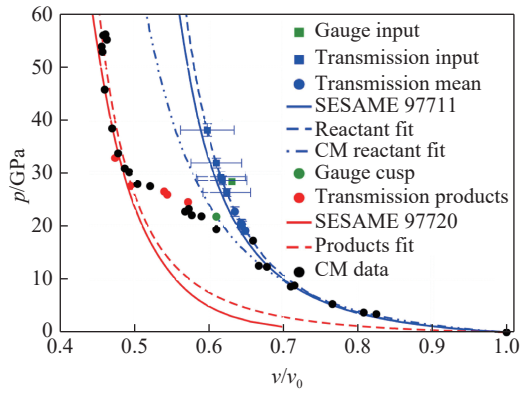


图 11　聚酰亚胺的雨贡纽实验数据与物态方程模型[8]

Fig. 11　Hugoniot experimental data and equation of state model of polyimide[8]

4.3　原子/分子模拟

随着计算机硬件和计算材料学的发展，第一性原理和分子动力学等数值模拟方法已成为聚合物材料“相变”机理研究的重要手段之一[53−55]。2010 年，Mattsson 等[56] 采用基于密度泛函理论和其他 4 种经典力场的分子动力学，研究了聚乙烯和聚 4-甲基-1-戊烯（poly (4-methyl-1-pentene), PMP 或 TPX）在冲击荷载下的动态响应，结果表明：50 GPa 以上时，只有基于密度泛函理论的模拟结果与雨贡纽实验数据吻合得较好；50 GPa 以下时，反应力场（ReaxFF）分子动力学与雨贡纽实验数据吻合得最好。ReaxFF 分子动力学[57] 可以较准确地描述材料在冲击过程中键的断裂和聚合，可用于研究聚合物在冲击荷载下的化学反应过程。2017 年，Islam 等[55] 采用 3 种常用的 ReaxFF 势研究聚乙烯硝酸酯（polyvinyl nitrate, PVN）在冲击荷载下的化学分解机理，发现 3 种模型都显示第 1 步化学反应为 NO_2 的

分解，其最终产物相似，但是中间过程不同，即 3 种模型的反应机理有所不同。通过进一步模拟材料化学分解过程光谱，并与超快光谱诊断实验结果进行对比，发现其中一种 ReaxFF 势的模拟结果与实验结果吻合，证实了该模拟结果的可靠性。可见，通过数值模拟与实验研究相结合能够为聚合物的冲击“相变”机理研究提供极大的帮助。

5　结论与展望

聚合物因其独特的分子链结构，表现出异于金属、陶瓷等材料的物理力学性能。在较低的冲击压力区，聚合物的雨贡纽状态方程更适合用二次关系描述；在 20～30 GPa 的过渡压力区，大部分聚合物的雨贡纽线都出现明显的转折，对应于材料“相变”的发生；在发生“相变”后的更高冲击压力区，雨贡纽线则表现为简单的线性关系。由于黏弹性的作用，相变前的波剖面在雨贡纽平台之前存在一段弧形过渡，且随着冲击压力的升高，弧形过渡逐渐消失；相变后的波剖面呈现出不同于相变前的波系结构，且弧形波的持续时间随着冲击压力的升高而缩短，最终在足够高的冲击压力下消失。

对于聚合物的冲击“相变”，部分研究认为其微观机理是化学分解，但也有研究在晶态聚合物中发现晶格结构转变的现象。因此，聚合物冲击“相变”的微观机理至今仍存有争议。基于“相变”为化学分解的观点分析“相变”动力学过程时发现，波剖面和冲击波速度在冲击初期均存在演化过程，分析认为，这是反应物向产物逐渐分解过渡的非平衡动力学过程。此外，聚合物泡沫冲击“相变”研究发现，温度对“相变”阈值压力有极大的影响。

聚合物的物态方程建模可采用类似于炸药物态方程的统计模型，分为 2 个阶段建模：相变前对应基于三项式物态方程的反应物物态方程，相变后对应基于热化学模型的产物物态方程。

目前，聚合物的物性及“相变”研究仍面临巨大的挑战，需要从以下 3 方面持续开展研究：

(1) 聚合物在冲击荷载下的化学分解仍存在疑点，包括分解速率、分解路径、分解产物以及相应的控制因素等；

(2) 晶态聚合物在冲击过程中发生的是化学分解还是晶格结构转变以及二者的发生条件和竞争关系尚未形成共识；

(3) 聚合物中非晶区的结构演化以及可能的晶态-非晶态结构转变鲜有研究。

参考文献：

[1] 国家自然科学基金委员会, 中国科学院. 中国学科发展战略: 软凝聚态物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2020: 1−25.
National Natural Science Foundation of China, Chinese Academy of Sciences. Chinese discipline development strategy: soft condensed matter physics [M]. Beijing: Science Press, 2020: 1−25.

[2] 朱诚身. 聚合物结构分析 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2010: 1−5.
ZHU C S. Analysis of polymer structure [M]. 2nd ed. Beijing: Science Press, 2010: 1−5.

[3] MARSH S P. LASL shock Hugoniot data [M]. Berkeley: University of California Press, 1980.

[4] CARTER W J, MARSH S P. Hugoniot equation of state of polymers: LA-13006-MS [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1995.

[5] BOURNE N K. On the shock response of polymers to extreme loading [J]. Journal of Dynamic Behavior of Materials, 2016, 2: 33–42.

[6] MORRIS C E, FRITZ J N, MCQUEEN R G. The equation of state of polytetrafluoroethylene to 80 GPa [J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 80(10): 5203–5218.

[7] HARTLEY N J, BROWN S, COWAN T E, et al. Evidence for crystalline structure in dynamically-compressed polyethylene up to 200 GPa [J]. Scientific Reports, 2019, 9(1): 4196.

[8] HUBER R C, DATTELBAUM D M, LANG J M, et al. Polyimide dynamically compressed to decomposition pressures: two-wave structures captured by velocimetry and modeling [J]. Journal of Applied Physics, 2023, 133(3): 035106.

[9] JONES A H, ISBELL W M, MAIDEN C J. Measurement of the very-high-pressure properties of materials using a light-gas gun [J]. Journal of Applied Physics, 1966, 37(9): 3493–3499.

[10] 金柯, 习锋, 杨慕松, 等. 化爆加载装置系列化设计 [J]. 含能材料, 2003, 11(3): 113–115, 122.
JIN K, XI F, YANG M S, et al. Design of serialization explosive-loading device [J]. Energetic Materials, 2003, 11(3): 113–115, 122.

[11] PAISLEY D L, LUO S N, GREENFIELD S R, et al. Laser-launched flyer plate and confined laser ablation for shock wave loading: validation and applications [J]. Review of Scientific Instruments, 2008, 79(2): 023902.

[12] 种涛, 张朝辉, 王贵林, 等. 35 GPa 斜波加载下 RDX 单晶炸药的动力学行为 [J]. 高压物理学报, 2022, 36(3): 030103.
CHONG T, ZHANG Z H, WANG G L, et al. Dynamic behaviors of RDX single crystal under ramp wave compression up to 35 GPa [J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2022, 36(3): 030103.

[13] 王贵林. 磁驱动平面加载实验技术及其在高压物态方程研究中的应用 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
WANG G L. Magnetic loading techniques and its applications in high-pressure EOS [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014.

[14] ZHERNOKLETOV M V, GLUSHAK B L. Material properties under intensive dynamic loading [M]. Berlin: Springer, 2006: 74–91.

[15] HAYES B. Particle-velocity gauge system for nanosecond sampling rate of shock and detonation waves [J]. Review of Scientific Instruments, 1981, 52(4): 594–603.

[16] BARKER L M. The development of the VISAR, and its use in shock compression science [J]. AIP Conference Proceedings, 2000, 505(1): 11–18.

[17] WENG J D, TAN H, WANG X, et al. Optical-fiber interferometer for velocity measurements with picosecond resolution [J]. Applied Physics Letters, 2006, 89(11): 111101.

[18] DOLAN D H. Accuracy and precision in photonic Doppler velocimetry [J]. Review of Scientific Instruments, 2010, 81(5): 053905.

[19] WU J, LI J B, LI J, et al. A sub-nanosecond pyrometer with broadband spectral channels for temperature measurement of dynamic compression experiments [J]. Measurement, 2022, 195: 111147.

[20] TAKAHARA A, HIGAKI Y, HIRAI T, et al. Application of synchrotron radiation X-ray scattering and spectroscopy to soft matter [J]. Polymers, 2020, 12(7): 1624.

[21] CHEN S, LI Y X, ZHANG N B, et al. Capture deformation twinning in Mg during shock compression with ultrafast synchrotron X-ray diffraction [J]. Physical Review Letters, 2019, 123(25): 255501.

[22] WINEY J M, GUPTA Y M. Shock-induced chemical changes in neat nitromethane: use of time-resolved Raman spectroscopy [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 1997, 101(50): 10733–10743.

[23] RASTOGI V, CHAURASIA S, RAO U, et al. Time-resolved Raman spectroscopy of polystyrene under laser driven shock compression [J]. Journal of Raman Spectroscopy, 2017, 48(7): 1007–1012.

[24] DATTELBAUM D M, COE J D. Shock-driven decomposition of polymers and polymeric foams [J]. Polymers, 2019, 11(3): 493.

[25] 谭华. 实验冲击波物理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2018: 1−26.
TAN H. Experimental shock wave physics [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2018: 1−26.

[26] MILLETT J C F, BOURNE N K, GRAY G T. The response of polyether ether ketone to one-dimensional shock loading [J]. Journal of Physics D: Applied Physics, 2004, 37(6): 942–947.

[27] ROBERTS A, APPLEBY-THOMAS G J, HAZELL P. Experimental determination of Grüneisen gamma for polyether ether ketone (PEEK) using the shock-reverberation technique [J]. AIP Conference Proceedings, 2012, 1426(1): 824–827.

[28] BIAN Y L, CHAI H W, YE S J, et al. Compression and spallation properties of polyethylene terephthalate under plate impact loading [J]. International Journal of Mechanical Sciences, 2021, 211: 106736.

[29] BOURNE N K, MILLETT J C F. On the influence of chain morphology on the shock response of three thermoplastics [J]. Metallurgical and Materials Transactions A, 2008, 39(2): 266–271.

[30] YE S J, CHAI H W, XIAO X H, et al. Spallation of polycarbonate under plate impact loading [J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(8): 085105.

[31] COE J D, BROWN E, CADY C M, et al. Equation of state and damage in polyethylene: LA-UR-17-29234 [R]. Los Alamos:

Los Alamos National Laboratory, 2017.

[32] DATTELBAUM D M, COE J D, RIGG P A, et al. Shockwave response of two carbon fiber-polymer composites to 50 GPa [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 116(19): 194308.

[33] MORRIS C E, LOUGHRAN E D, MORTENSEN G F, et al. Shock induced dissociation of polyethylene: LA-UR-89-2864 [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1989.

[34] ABBOTT A, BRANCH B, BROWN E N, et al. The dynamic response of polymers interrogated by 3rd generation X-ray light source: LA-UR-19-29436 [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2019.

[35] KRAUS D, VORBERGER J, PAK A, et al. Formation of diamonds in laser-compressed hydrocarbons at planetary interior conditions [J]. Nature Astronomy, 2017, 1(9): 606–611.

[36] KRAUS D, HARTLEY N J, FRYDRYCH S, et al. High-pressure chemistry of hydrocarbons relevant to planetary interiors and inertial confinement fusion [J]. Physics of Plasmas, 2018, 25(5): 056313.

[37] FONTANA L, VINH D Q, SANTORO M, et al. High-pressure crystalline polyethylene studied by X-ray diffraction and *ab initio* simulations [J]. Physical Review B, 2007, 75(17): 174112.

[38] FONTANA L, SANTORO M, BINI R, et al. High-pressure vibrational properties of polyethylene [J]. The Journal of Chemical Physics, 2010, 133(20): 204502.

[39] BROWN E N, TRUJILLO C P, GRAY G T, et al. Soft recovery of polytetrafluoroethylene shocked through the crystalline phase Ⅱ-Ⅲ transition [J]. Journal of Applied Physics, 2007, 101(2): 024916.

[40] HUBER R C, WATKINS E B, DATTELBAUM D M, et al. *In situ* X-ray diffraction of high density polyethylene during dynamic drive: polymer chain compression and decomposition [J]. Journal of Applied Physics, 2021, 130(17): 175901.

[41] HUBER R C, PETERSON J, COE J D, et al. Polysulfone shock compressed above the decomposition threshold: velocimetry and modeling of two-wave structures [J]. Journal of Applied Physics, 2020, 127(10): 105902.

[42] DATTELBAUM D M, COE J D, KIYANDA C B, et al. Reactive, anomalous compression in shocked polyurethane foams [J]. Journal of Applied Physics, 2014, 115(17): 174908.

[43] KIPP M E, CHHABILDAS L C, REINHART W D, et al. Polyurethane foam impact experiments and simulations [J]. AIP Conference Proceedings, 2000, 505(1): 313–316.

[44] COE J D, LENTZ M, VELIZHANIN K A, et al. The equation of state and shock-driven decomposition of polymethylmethacrylate (PMMA) [J]. Journal of Applied Physics, 2022, 131(12): 125108.

[45] MAERZKE K A, COE J D, TICKNOR C, et al. Equations of state for polyethylene and its shock-driven decomposition products [J]. Journal of Applied Physics, 2019, 126(4): 045902.

[46] BOCK N, COFFEY D, WALLACE D C. Nonadiabatic contributions to the free energy from the electron-phonon interaction in Na, K, Al, and Pb [J]. Physical Review B, 2005, 72(15): 155120.

[47] BOCK N, WALLACE D C, COFFEY D. Adiabatic and nonadiabatic contributions to the free energy from the electron-phonon interaction for Na, K, Al, and Pb [J]. Physical Review B, 2006, 73(7): 075114.

[48] BENNETT B I. Computationally efficient expression for the zero-temperature isotherm in equations of state: LA-8616-MS [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1980.

[49] COWAN R D, ASHKIN J. Extension of the Thomas-Fermi-Dirac statistical theory of the atom to finite temperatures [J]. Physical Review, 1957, 105(1): 144–157.

[50] WUNDERLICH B. Thermal analysis of polymeric materials [M]. Berlin: Springer, 2005: 121−131.

[51] ROSS M. A high-density fluid-perturbation theory based on an inverse 12th-power hard-sphere reference system [J]. The Journal of Chemical Physics, 1979, 71(4): 1567–1571.

[52] COE J D, GAMMEL J T. A new 5-phase equation of state for carbon: LA-UR-16-26877 [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2016.

[53] ZHANG H R, ZHANG X X, FU X L, et al. Decomposition mechanisms of insensitive 2D energetic polymer TAGP using ReaxFF molecular dynamics simulation combined with Pyro-GC/MS experiments [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2022, 162: 105453.

[54] JONES K, LANE J M D, MOORE N W. A reactive molecular dynamics study of phenol and phenolic polymers in extreme environments [J]. AIP Conference Proceedings, 2020, 2272(1): 070018.

[55] ISLAM M M, STRACHAN A. Decomposition and reaction of polyvinyl nitrate under shock and thermal loading: a ReaxFF

reactive molecular dynamics study [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(40): 22452–22464.

[56] MATTSSON T R, LANE J M D, COCHRANE K R, et al. First-principles and classical molecular dynamics simulation of shocked polymers [J]. Physical Review B, 2010, 81(5): 054103.

[57] VAN DUIN A C T, DASGUPTA S, LORANT F, et al. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons [J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(41): 9396–9409.

Experimental Research Progress on Physical Properties and “Phase Transition” of Polymers under Impact Loading

YE Shijia, HAO Long, WANG Yufeng, LI Shourui, GENG Huayun, LI Jun

（*Institute of Fluid Physics*, *China Academy of Engineering Physics*, *Mianyang* 621999, *Sichuan*, *China*）

Abstract: Polymers are widely used in various fields of national defense and national economy. They are inevitably exposed to extreme conditions of high temperature and high pressure during applying. Thus, it is necessary to study their physical properties and “phase transition” under impact loading. Because of their characteristic molecular chain structure, polymers show different properties from most materials such as metals. The intercept extrapolated from Hugoniot curve at low pressure is obviously higher than their body sound velocity at atmospheric pressure. The wave profile at low pressure presents a structure with an arc shape. At 20–30 GPa, the Hugoniot line turns obviously, indicating that the material has undergone a “phase transition” under impact loading. The “phase transition” is explained as chemical decomposition or lattice structure transformation, and the kinetics of “phase transition” is studied. In addition, the modeling method of equation of state based on chemical decomposition is briefly introduced. Finally, the prospect is put forward according to the doubtful points in the study of physical properties and “phase transition” of polymers under impact loading.

Keywords: polymer; Hugoniot; equation of state; chemical decomposition; lattice structure transformation