

高压物理学报

高温高压条件下聚合物的状态方程和相变

苏琪琦 李蕾 李俊 胡建波 耿华运 柳雷

Polymers at High Pressures and High Temperatures: Advances in Equation of State and Phase Transition Investigations

SU Qiqi, LI Lei, LI Jun, HU Jianbo, GENG Huayun, LIU Lei

引用本文:

苏琪琦, 李蕾, 李俊, 等. 高温高压条件下聚合物的状态方程和相变[J]. 高压物理学报, 2025, 39(2):021301. DOI: 10.11858/gywlb.20240863

SU Qiqi, LI Lei, LI Jun, et al. Polymers at High Pressures and High Temperatures: Advances in Equation of State and Phase Transition Investigations[J]. Chinese Journal of High Pressure Physics, 2025, 39(2):021301. DOI: 10.11858/gywlb.20240863

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.11858/gywlb.20240863>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

聚合物在冲击荷载下的物性及“相变”实验研究进展

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

高压物理学报. 2024, 38(3): 030109 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230787>

高温高压下高能钝感炸药TATB物性及相关实验技术研究进展

Advances of High-Temperature and High-Pressure Physical Properties and Experimental Technology on High-Energy Insensitive Explosive TATB

高压物理学报. 2022, 36(3): 030101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20220520>

非静水压下HMX炸药晶体的高压相变

High Pressure Phase Transition of HMX Crystal under Non-Hydrostatic Pressure

高压物理学报. 2022, 36(3): 030102 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20220559>

高压固相拓扑聚合合成纳米碳材料

Synthesis of Nano-Carbon Materials by High Pressure Solid-State Topochemical Polymerization

高压物理学报. 2023, 37(6): 060101 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20230749>

关于层状结构聚合氮存在性的探讨

On the Existence of Layered Polymeric Nitrogen

高压物理学报. 2024, 38(4): 040105 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20240821>

K_2N_2 中一维氮链的压力诱导聚合

Pressure-Induced Polymerization of One-Dimensional Nitrogen Chains in K_2N_2

高压物理学报. 2024, 38(4): 040104 <https://doi.org/10.11858/gywlb.20240719>

高温高压条件下聚合物的状态方程和相变

苏琪琦, 李 蕾, 李 俊, 胡建波, 耿华运, 柳 雷

(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全国重点实验室, 四川 绵阳 621999)

摘要: 聚合物是现代社会最实用的材料之一,也是含能材料领域的研究热点之一。随着应用范围的不断拓展,聚合物材料的服役环境日益极端。然而,到目前为止,人们对聚合物在高温高压极端条件下的状态方程和结构相变等重要物性还知之甚少,一定程度上限制了聚合物在更广阔领域的应用。聚合物自身的混合相态和多尺度分级结构给其在极端条件下的结构和物性研究带来了巨大的挑战。本文概述了近年来高温高压条件下聚合物状态方程和相变研究领域的进展,指出了目前聚合物状态方程和相变研究所面临的问题,以及现有实验技术的局限性,最后,从实验上提出了相关问题的潜在解决方法,希望对今后高温高压极端条件下聚合物状态方程和相变研究有所裨益。

关键词: 聚合物; 高温高压; 状态方程; 相变

中图分类号: O63; O521.2

文献标志码: A

聚合物材料与金属材料、陶瓷材料并称为现代社会最重要的 3 类材料,在农业、汽车工业、生物医学、电子学、航空航天、能源、国防等诸多领域有着广泛的应用^[1]。毫无疑问,聚合物的应用越来越广,解决了日常生活中所面临的诸多挑战。在含能材料领域,聚合物具有多种关键作用,已成为研究热点。作为黏结剂,聚合物能将含能成分紧密黏合,形成稳定的复合材料,聚合物的性能和行为对于含能材料的整体性能至关重要^[2-4]。通过包覆技术,聚合物还能保护敏感成分,提高材料的安全性和环境适应性^[5]。此外,高能聚合物本身可以作为能量释放的来源,为推进剂和炸药提供高能量密度^[6]。因此,理解聚合物在极端条件下的响应机制,对于优化含能材料的设计并提升其性能具有重要意义。

在汽车工业、航空航天和国防等领域,聚合物的服役场景较为复杂,涉及到高温高压等极端环境。聚合物是实现弹体、坦克、航天器和飞行器轻量化的关键材料。因此,聚合物材料受到了美国国防部、能源部和国家航空航天局持续而广泛的关注。在上述机构的资助下,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室(Los Alamos National Laboratory, LANL)从 20 世纪 60 年代开始,对聚合物在高温高压、高应变速率条件下的结构相变、状态方程、损伤断裂、化学反应等持续开展了大量的深入研究^[7-10]。

聚合物也是当前凝聚态物理学研究的前沿热点。在国家自然科学基金委和中国科学院 2020 年联合编撰出版的《中国学科发展战略——软凝聚态物理学》中明确指出:“聚合物是最有实用价值的材料,未来亟待解决的基础问题包括超越平均场的理论、非平衡系统的动力学等……”^[11]。遗憾的是,该报告并未涉及高温高压极端条件下的软物质研究。

聚合物一般由低 Z 元素组成,具有跨尺度的微-介观结构,通常表现为晶态和非晶态混合相。聚合物的这些特点与我们熟知的金属材料或陶瓷材料有很大的不同。极端条件下,适用于金属等传统晶体

* 收稿日期: 2024-07-26; 修回日期: 2024-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(12174356); 中国工程物理研究院院长基金(YZJJZQ202203); 冲击波物理与爆轰物理全国重点实验室基金(JCKYS2021212002)

作者简介: 苏琪琦(2001—),女,硕士研究生,主要从事高压材料科学与化学研究. E-mail: suqiqi22@gscaep.ac.cn

通信作者: 柳 雷(1982—),男,博士,副研究员,主要从事高压材料结构和物性研究. E-mail: lei.liu@caep.cn

耿华运(1976—),男,博士,研究员,主要从事凝聚态物理研究. E-mail: s102genghy@caep.cn

材料的实验手段对聚合物并不一定有效, 需要有针对性地发展跨尺度的结构诊断技术和相应的物性测量技术。另外, 聚合物的很多宏观性质对应变率、温度和相结构非常敏感, 进一步加剧了聚合物结构和物性实验研究和理论建模的复杂性。

早在 1948 年, 高压物理先驱、诺贝尔物理奖得主 Bridgman^[12] 就测量了 3 种不同分子量的聚乙烯在 3 GPa 以内的压缩性。1964 年, Wunderlich 等^[13] 发现了高压下结晶的聚乙烯 (polyethylene, PE) 中 3 μm 厚的伸直链晶体, 并通过高压方法获得了含有伸直链结构的 PE 纤维, 将 PE 纤维的拉伸强度提高至 2 GPa^[14]。Wunderlich 等^[13] 的研究促进了 20 世纪 60 年代到 80 年代初期人们对高压下聚合物结构和物性的研究。随着先进同步辐射光源 (synchrotron radiation source) 的出现, 高亮度的同步辐射 X 射线源被用于研究聚合物在极端条件下的结构。目前, LANL 正在大力发展基于先进同步辐射光源、X 射线自由电子激光 (X-ray free-electron lasers, XFELs) 以及实验室的诊断技术, 以解决极端条件下聚合物研究中所面临的困难与挑战^[7]。最近, Kraus 等^[15-16]、He 等^[17] 利用激光冲击加载 C-H 和 C-H-O 聚合物体系, 以模拟冰巨行星内部的行为, 将极端条件下聚合物的研究与行星/天体物理联系起来。极端条件下聚合物的研究日益呈现出交叉学科的特征。

近年来, 随着加载与诊断技术的不断进步, 晶态聚合物的高温高压状态方程和相变研究取得了巨大的进展。但是, 关于聚合物在高压下的一些基础问题仍未得到解决, 例如, 压缩条件下, 能量在聚合物的晶态与非晶态之间是如何分配的, 高压下聚合物中冲击波速度异常的起因是什么等等。本文将系统总结近年来聚合物状态方程和相变研究中的代表性工作, 指出目前所面临的挑战, 以及现有实验技术的局限, 最后, 从实验角度提出相关问题的潜在解决方法, 希望对今后极端条件下聚合物的状态方程和相变研究有所裨益。

1 聚合物的结构特点

聚合物的结构一般可以分为 3 级^[18]。一级结构是高分子的化学结构, 包括高分子的构造与构型; 二级结构指分子链的尺寸与形态; 三级结构是高分子的凝聚态结构, 包括晶态结构、非晶态结构、取向态结构及织态结构等。本文所指的聚合物的结构一般指三级结构, 即高分子的凝聚态结构。

根据第三级结构的划分, 聚合物可分为晶态聚合物和非晶态聚合物。晶态聚合物呈部分结晶或半结晶状态。与常见的晶体材料相比, 晶态聚合物 ((semi)crystalline polymer) 的结构复杂, 具有典型的多尺度分级结构特点^[18]。图 1 为晶态聚合物在不同尺度上的结构简化模型^[19], 可以看出, 分子链有序排列和折叠形成晶体薄片; 晶体结构与非晶结构交错堆叠形成片晶 (lamellar) 结构 (尺度为 $10 \sim 10^2 \text{ nm}$); 片晶扭曲形成球晶 (spherulite) 结构 (尺度为 $10^3 \sim 10^6 \text{ nm}$); 最后, 球晶接连形成聚合物。这种晶态与非晶态的混合、跨尺度的分级结构给聚合物的结构和物性研究带来了巨大的挑战。

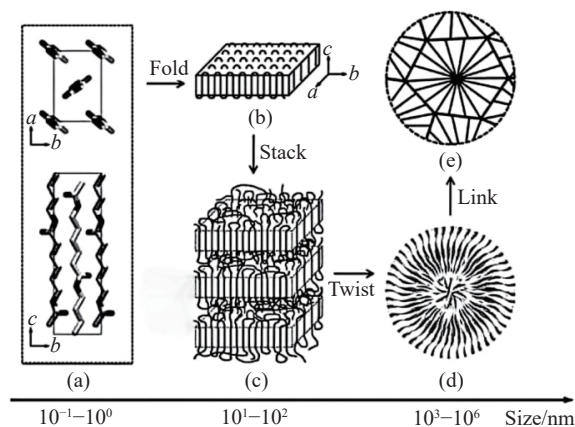


图 1 简化的晶态聚合物多尺度分级结构模型^[19]

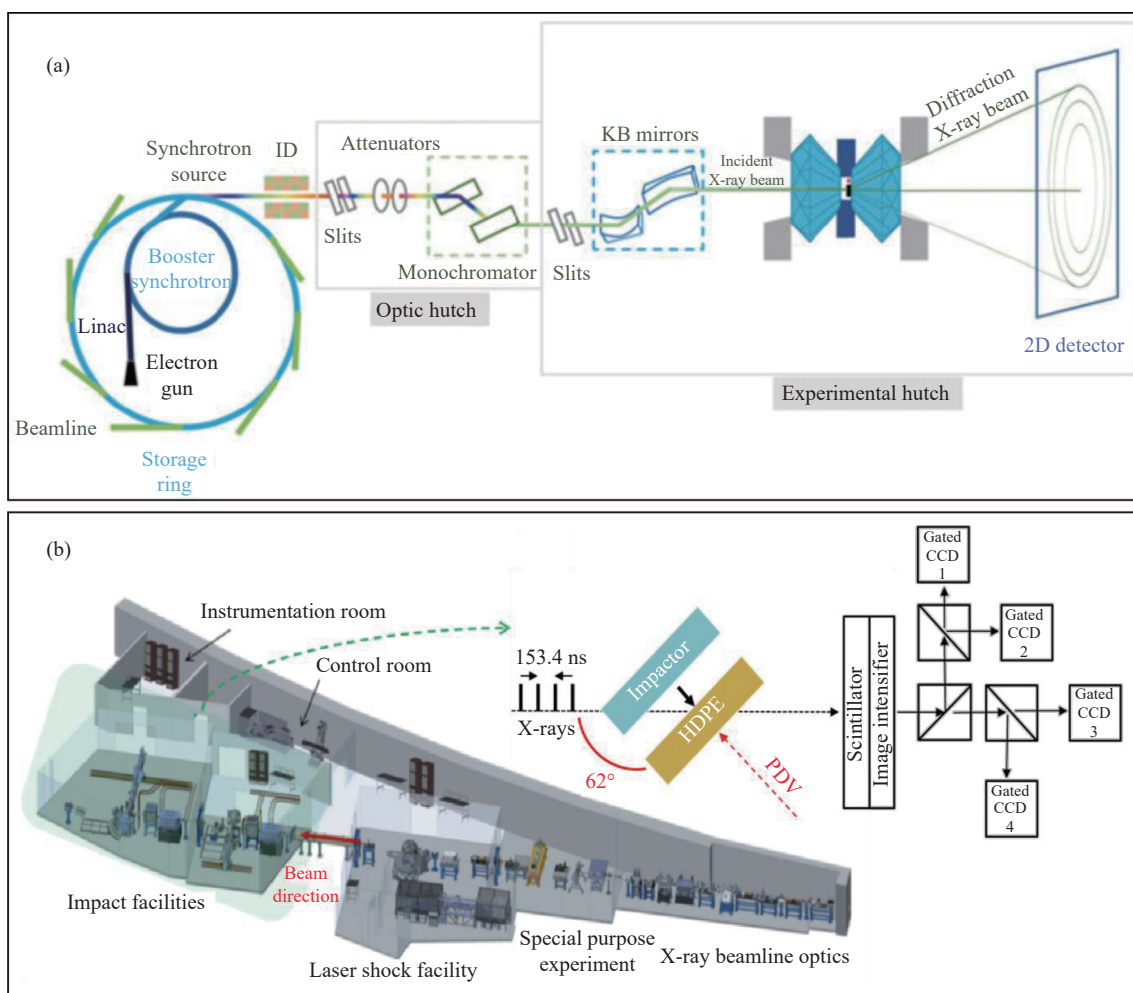
Fig. 1 Simplified model of hierarchical structures of the crystalline polymer^[19]

2 高温高压实验技术进展

20 世纪 90 年代出现的美国 APS (Advanced Photon Source)、欧洲 ESRF (European Synchrotron Radiation Facility)、日本 SPring-8 (Super Photon ring 8 GeV) 等第三代同步辐射光源给聚合物结构的研究提供了高能量、高亮度的 X 射线源^[20]。21 世纪出现的硬 X 射线 XFELs 将第三代同步辐射 X 射线光源的亮度 (brilliance) 提升了几个量级^[20-21]。金刚石对顶砧 (diamond anvil cell, DAC)、轻气炮和激光冲击

等加载方式与同步辐射光源或 XFELs 的结合, 为聚合物在高温高压极端条件下的结构研究提供了前所未有的机遇。

图 2(a) 为同步辐射高压衍射实验站^[22]。由插入件引出的白光经单色器(monochromator)单色化后, 经聚焦元件(KB 镜(Kirkpatrick-Baez mirror)或 CRL(compound refractive lenses)等)聚焦, 可得到微米级甚至纳米级的光斑。聚焦后的光斑照射到 DAC 加载的样品上, 产生的衍射信号通过面探测器收集。如果 X 射线能量足够高(一般在 60 keV 以上), 还可以从测量的无定形材料(液体和玻璃等)的 X 射线散射信号中得到其局域结构信息^[23]。DAC 产生的压力可达数百吉帕, 甚至太帕量级^[24], 结合电阻加温或激光加温等方法, 可以产生高达约 6000 K 的温度^[25]。经过几十年的发展, 基于同步辐射和 DAC 加载的 X 射线衍射实验系统已成为目前最成熟、应用最广泛的高温高压条件下材料结构和状态方程研究平台^[26]。图 2(b) 是由华盛顿州立大学的 Gupta 教授领衔建立的 APS 光源上的动态压缩实验站(Dynamic Compression Sector, DCS), 通过将轻气炮和激光冲击加载技术与同步辐射技术相结合, 可以实现高应变率加载下时间分辨结构测量^[27-29]。图 2(b) 右上角为轻气炮加载的 X 射线衍射实验光路^[17]。图 2(c) 为结合了激光冲击加载技术、基于 XFELs 的 X 射线衍射技术和小角散射技术开展的聚合物在冲击下的化学反应研究的实验光路^[16]。该技术可以实现太帕压力范围内纳秒时间分辨测量。这些技术的发展, 为实现宽广温压范围内聚合物的状态方程和结构研究提供了强有力的研究工具支撑。



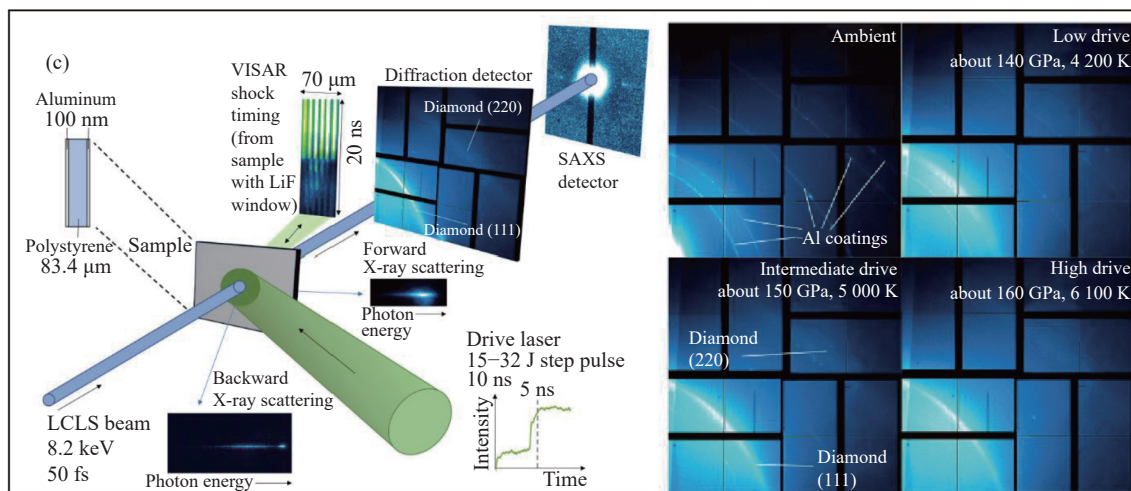


图 2 高温高压条件下聚合物的状态方程和结构研究采用的实验技术: (a) DAC 加载的基于同步辐射光源的 X 射线衍射实验的实验系统^[22], 其中, ID 为插入件(insertion device), 包括扭摆器(wiggler)和波荡器(undulator), (b) 美国阿贡国家实验室 APS 光源的 DCS 实验站(该实验站建有基于轻气炮加载的同步辐射 X 射线衍射实验系统^[29], 其中, HDPE 为高密度聚乙烯(high-density polyethylene), PDV(photon Doppler velocimetry)为光子多普勒测速), (c) 基于激光冲击加载和 XFEL 的聚合物结构测量实验光路(包括 X 射线广角衍射和小角散射等^[16], 其中, LCLS(Linac Coherent Light Source)是位于斯坦福的 XFEL 装置, VISAR 为任意面反射激光干涉测速系统(velocity interferometer system for any reflector))

Fig. 2 Experimental techniques for research of equation of state and phase transition of polymers at high pressures and high temperatures: (a) schematic of synchrotron-based X-ray diffraction beamline with diamond anvil cell, which generates high pressure and high temperature conditions^[22], in which ID is insertion device, including wigglers and undulators; (b) synchrotron-based X-ray diffraction beamline combined with gas-gun driven compression at Dynamic Compression Sector of Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory^[29], in which HDPE is high-density polyethylene, and PDV is photon Doppler velocimetry; (c) structure determination of laser-shocked polymer using X-ray free electron laser, including X-ray wide-angle diffraction and small angle scattering techniques^[16], in which LCLS is linac coherent light source

3 状态方程研究进展

美国 LANL 自 20 世纪 60 年代起至今, 测量了一系列聚合物的 Hugoniot 状态方程, 部分数据如图 3(a) 所示, 其中, u_s+n ($n=1, 2, 3, 4$) 对应不同的聚合物。这一系列聚合物的 Hugoniot 状态方程^[30] 呈现出 2 个显著特点。

(1) 粒子速度(u_p)线性外推到零压时, 相应的 u_s 均比零压下超声实验测得的体声速大。最近, Millett 等^[31] 和 Roberts 等^[32] 对聚醚醚酮(polyether ether ketone, PEEK)在低压区的冲击波速度与粒子速度的关系进行了详细研究, 他们发现, 当粒子速度 $u_p < 1.2$ km/s 时, u_s-u_p 表现出明显的非线性关系, 如图 3(b) 所示, 需要采用二次函数 $u_s=c_0+s_1u_p+s_2u_p^2$ 进行拟合。造成这一现象的原因可以用“自由体积(free volume)”加以解释: 晶态聚合物中非晶态部分的链的排列密实度小于晶态部分的链的密实度, 因此存在一定的“自由体积”。当对聚合物进行压缩时, 首先主要对自由体积进行压缩, 直至非晶态部分的链的密实度与晶态部分的链的密度接近时, 非晶态部分与晶态部分才会以相同的规律被协同压缩。

(2) 粒子速度在 2.5~3.5 km/s 时, u_s-u_p 曲线的斜率发生了明显的变化, 见图 3(c)。Carter 等^[8] 认为可能有 2 种原因: 一种原因是链间成键, 发生类似于石墨到金刚石的转变; 另一种原因是聚合物发生分解, 分解产物的密度比聚合物密度高, 造成 u_s-u_p 关系的变化。后者被后续一些研究者^[33-34] 采纳, 即认为粒子速度低于该速度时测得的是聚合物的 u_s-u_p 关系, 粒子速度高于该速度时测得的是分解产物的 u_s-u_p 关系。但是, 目前高温高压条件下聚合物是否存在化学分解尚有争论。

由于聚合物材料的密度和体声速都很低, 传统的平板冲击加载方式很难获得很高的压力。近年来, 利用激光冲击加载, 已经将聚合物状态方程的压力测量范围拓展至 1 TPa 量级, 进入温稠密区域^[35]。

典型的例子是 2021 年 Lütgert 等^[36] 采用激光冲击加载技术测量聚对苯二甲酸乙二酯 (polyethylene terephthalate, PET, 分子式为 $(C_{10}H_8O_4)_n$) 在 (155 ± 20) GPa、 (6000 ± 1000) K 温压条件下的状态方程, 并与 SESAME 和 PrOpacEOS 状态方程模型进行了对比, 验证了相关状态方程的可靠性。利用圣地亚国家实验室的 Z 装置, Root 等^[37] 将 PMP (poly(4-methyl-1-pentene)) 加载至 985 GPa, 并测量了其在 550 GPa 压力范围内的状态方程。

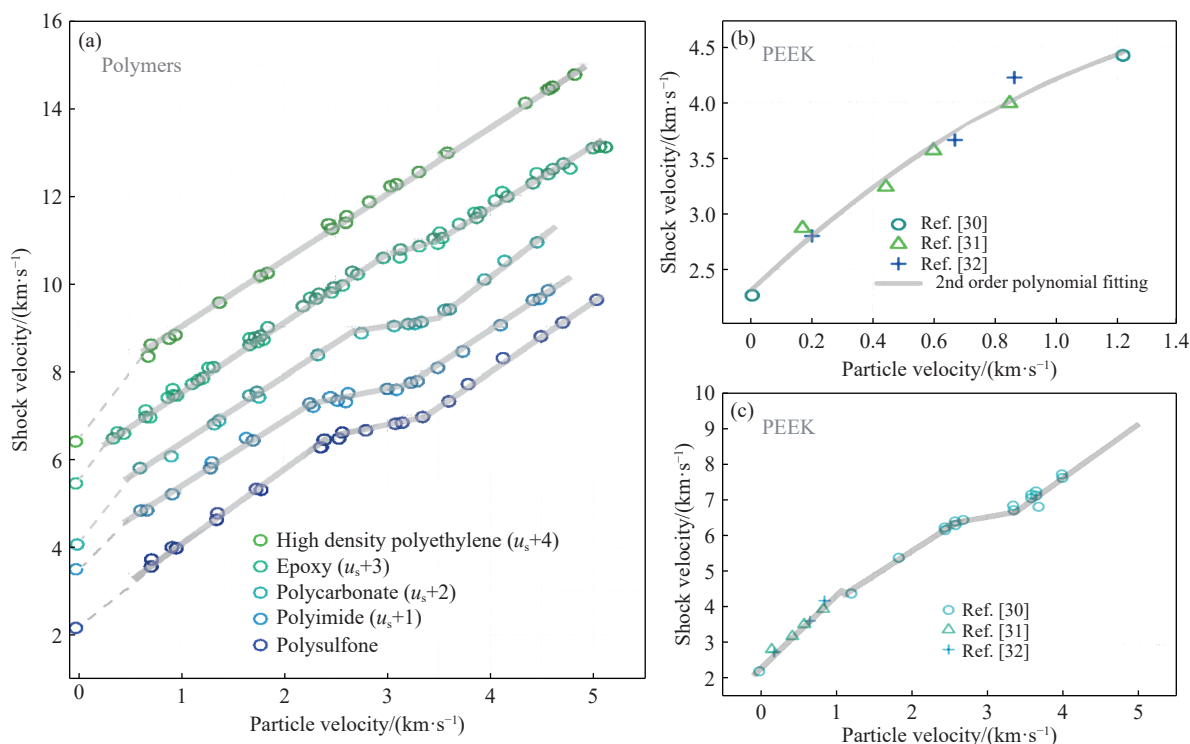


图 3 (a) 聚合物的 Hugoniot 状态方程^[8], (b) PEEK 的 Hugoniot 状态方程在低压段的数据, 图中的实线是采用二次函数的拟合结果: $u_s = c_0 + s_1 u_p + s_2 u_p^2$, (c) PEEK 的 Hugoniot 状态方程^[30-32] (图中的实线是一次函数拟合结果, u_s-u_p 关系需分 4 段进行拟合)

Fig. 3 (a) Hugoniot equation of states of polymers^[8], (b) Hugoniot equation of states of PEEK at low pressures (Solid line show the quadratic fitting result: $u_s = c_0 + s_1 u_p + s_2 u_p^2$); (c) Hugoniot equation of states of PEEK^[30-32] (Solid lines show the linear fitting results, which are made up of four distinct lines in different regimes.)

由于聚合物具有独特的黏弹性 (viscoelasticity), 其性质一般表现出很强的应变率相关性, 导致冲击加载条件下测量得到的压缩特性与低应变率条件下测得的结果存在一定的差异。另外, 冲击加载伴随不可避免的温升过程, 若冲击加载过程中温度超过了材料在相应条件下的玻璃态转变温度, 则测量的结果为玻璃态 (glassy) 聚合物的性质。因此, 有必要测量聚合物在较低应变率或准静态加载、温度可控条件下的状态方程。

在 (准) 静态加载下, 对于传统的晶体材料, 一般采用 DAC 加载结合同步辐射广角 X 射线衍射 (wide-angle X-ray diffraction, WAXD) 技术测量状态方程。然而, 对于聚合物, WAXD 技术仅能反映其晶态部分的相关信息, 无法反映聚合物整体的压缩特性。因此, 传统的 WAXD 技术对于聚合物的状态方程测量已经不再适用, 需要发展其他方法。

(1) 布里渊散射技术。根据聚合物的特点, 可发展布里渊散射技术来测量聚合物的状态方程。利用布里渊散射技术测量聚合物在高压下的纵波声速 (v_L) 和横波声速 (v_T), 再结合声速与密度 (ρ) 的关系, 即可得到聚合物在高压下的密度 (ρ_p)

$$\rho_p - \rho_0 = \int_{p_0}^p \frac{\gamma}{v_B^2} dp \quad (1)$$

$$v_B^2 = v_L^2 - \frac{4}{3}v_T^2 \quad (2)$$

式中: p 为压力, ρ_0 为初始密度, γ 为比定压热容和比定容热容的比值, v_B 为体波声速。

Stevens 等^[38-39] 利用布里渊散射技术测量了 4 种聚合物在 0~20 GPa 压力范围内的状态方程。随后, Benjamin 等^[40] 将该技术拓展至 85 GPa。上述研究发现, 这些聚合物在低压段($p < 3$ GPa)的体积压缩率(V/V_0)和在高压段($p > 3$ GPa)的体积压缩率不一致(详见图 4), 这一现象与冲击加载下聚合物的 Hugoniot 曲线类似, 也可以用“自由体积”加以解释。

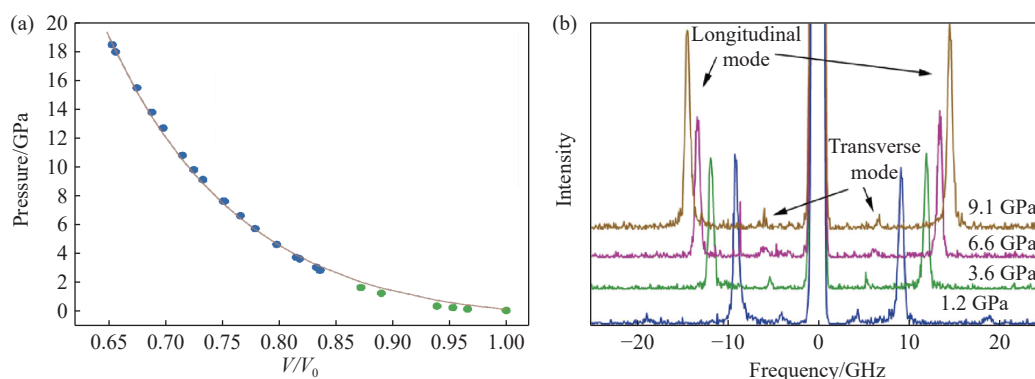


图 4 (a) Kel-F800(chlorotrifluoroethylene-co-vinylidene fluoride)在 0~18.5 GPa 压力范围内的状态方程^[39](Kel-F800 在低压段的压缩趋势(绿色数据点)与高压段(蓝色数据点)明显不同, 实线为采用三阶 Birch-Murnaghan 状态方程拟合整个压力范围内的数据的结果), (b) Kel-F800 在高压下的典型布里渊散射谱

Fig. 4 (a) Equation of state of Kel-F800 up to 18.5 GPa^[39], which indicates the different compressive behaviors of Kel-F800 at low pressures (green points) and high pressures (blue points) (Solid line is the fitting result of all the experimental data points using 3rd order Birch-Murnaghan equation of state); (b) the typical Brillouin spectra of Kel-F800 at high pressures

但是, 布里渊散射技术也有其自身的限制。首先, 由于聚合物自身的动力学性质, 即具有较小的 Pockel 常数(p_{44})或较低的玻璃转变温度(T_g), 其在常温低压段会发生因信号太弱而无法探测到横波信号的情况, 或因聚合物变得类似于“液体”而无法支撑剪应变而最终没有横波信号的情况, 因此, 无法根据式 (1) 和式 (2) 获得相应条件下的状态方程; 其次, 聚合物的力学性能与外部激励的频率相关——聚合物在高频激励下表现得比平衡条件下更硬, 导致布里渊散射技术测得的状态方程中体模量随压力的一阶导数偏大; 最后, 在计算密度时需要知道 γ 的具体值(式 (1)), 而很多情况下聚合物的 γ 的确切值(约在 1.0~1.2 之间)未知, 因而, 会在状态方程中引入额外误差^[41], 降低实验结果的精度。

(2) 可见光成像技术。根据聚合物各向同性的特点, Dattelbaum 等^[42] 利用可见光成像技术测量了聚合物垂直于 DAC 加载轴的截面积 S , 并由此推算其在相应条件下的体压缩 $V/V_0 = (S/S_0)^{3/2}$, 还测量了 PDMS(poly(dimethylsiloxane))在 10 GPa 压力范围内的状态方程, 初步证明了该技术的可行性。但是, Dattelbaum 等的方法还相当粗糙(压力测量不确定度约为 1 GPa, 压缩率(V/V_0)的测量不确定度达 0.03~0.04), 对于状态方程测量而言, 精度还远不够高。该方法还需在如下方面进一步完善: 首先, 该实验使用 N_2 作为传压介质, 若传压介质的小分子进入聚合物的“自由体积”内, 将对聚合物形成额外的支撑, 从而改变聚合物的压缩特性^[43-44]; 其次, 在较高的压力下, 非静水压效应的产生可能使得各向同性压缩的假设不成立, 所以, 该方法适用的压力范围有限; 再次, 在焦平面判断和图像处理方面, 该技术还需进一步完善。因此, 该技术在聚合物中的应用还需进行进一步的研究。

最近, Fedotenko 等^[45] 从样品加工、样品边界判定、焦平面判定等方面对可见光成像技术进行了规范和改进, 使得该方法的样品尺寸测量精度达到了 60 nm。利用该方法, Fedotenko 等^[45] 测量了金属 Ti 和玻璃碳的状态方程, 测得金属 Ti 的状态方程与 X 射线衍射实验的测量结果在实验误差范围内吻合得很好(见图 5)。与 Dattelbaum 等^[42] 的结果相比, Fedotenko 等^[45] 大幅提升了该方法的测量精度, 使该方法成为测量聚合物状态方程的有效方法之一。

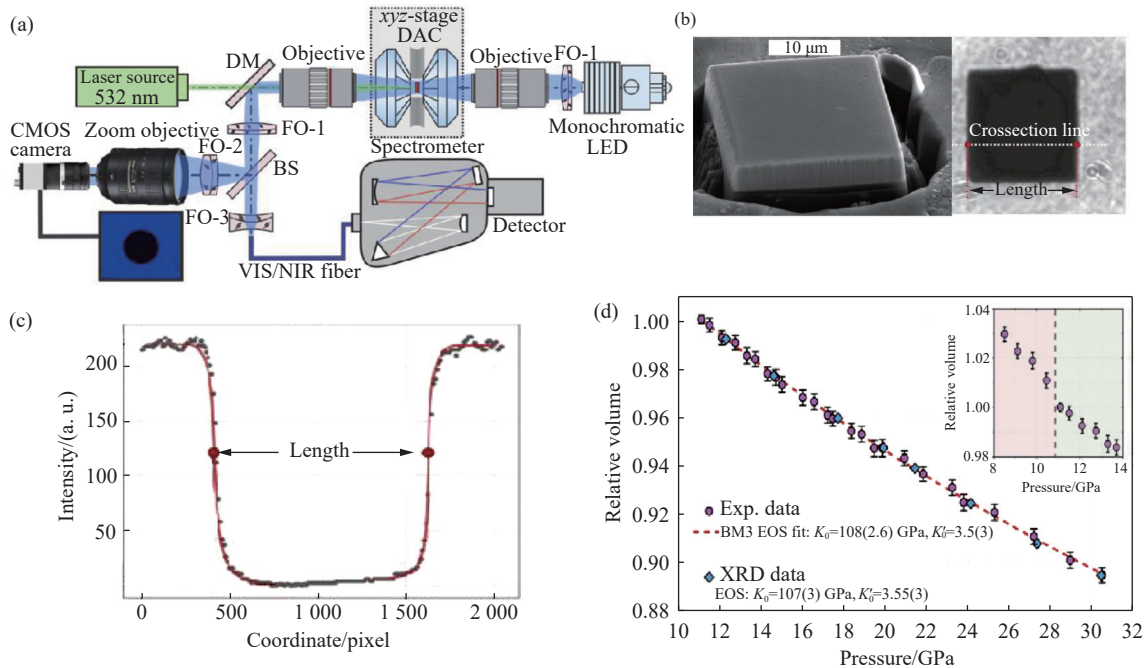


图 5 Fedotenko 等^[45]发展改进的可见光成像状态方程测量方法: (a) 可见光成像状态方程测量系统(DM(dichroic mirror)为二色镜, FO (focusing optics)为聚焦光学器件, BS 为 50/50 分光镜, CMOS 是用于图像观察的相机, VIS(visible)表示可见光, NIR(near-infrared)表示近红外光), (b) 利用 FIB 聚焦离子束切割的规则形状样品, (c) 样品尺寸的判读方法,

(d) 可见光成像测量获得的金属 Ti 的状态方程与 X 射线衍射实验测量结果的对比,

其中, K_0 和 K'_0 分别为体积模量及体积模量在环境压力下的压力导数

Fig. 5 Optical equation of state measurement method developed by Fedotenko *et al.*^[45]: (a) optical equation of state measurement system, in which DM is the long-pass dichroic mirror, FOs are the focusing optics, BS is the 50/50 beam splitter, and CMOS is the camera for image observation, VIS is visible light, NIR is near-infrared light; (b) the sample with sharp edges manufactured by focused ion beam technique; (c) linear size measurement; (d) comparison of the equation of states of metallic Ti measured by the optical method and X-ray diffraction technique, in which K_0 and K'_0 are the bulk modulus and its pressure derivative at ambient pressure, respectively

综上所述, 目前聚合物状态方程的测量还存在各种各样的困难和挑战(详见表 1), 亟需发展合适的实验技术来解决聚合物状态方程测量中存在的各种问题。图 6 比较了几种方法测量的乙烯-醋酸乙烯共聚物 VCE(ethylenevinyl acetate-vinyl alcohol copolymer)在 0~12 GPa 压力范围内的状态方程。可以看到, 不同的方法测量得到的状态方程差异较大, 而且同一种方法测得的状态方程的分散性也较大^[46], 说明现有实验方法在聚合物状态方程的精密测量方面还存在较大挑战。

表 1 聚合物状态方程的测量方法比较

Table 1 Comparison of different techniques for equation of state measurement of polymers

Measurement method	Measurement information	Pressure range/GPa	Potential issues
Shock Hugoniot	Compressibility of bulk materials	>1 000	Temperature effect: if the shock temperature is higher than T_g , then the measured properties are those of the glassy polymer. Strain rate dependency.
Brillouin scattering	Compressibility of bulk materials	about 1–85	Pressure limitations: for materials with a low T_g , v_T can't be measured at low pressure (1 GPa), and at high pressure (85 GPa), the Brillouin signal of the diamond obscures the v_L signal of the polymer, which limit the pressure range for sound velocity measurements. Frequency effect: the frequency of Brillouin scattering experiments is 10^9 Hz, which results in an overestimation of the first derivative of the bulk modulus of the polymer with respect to pressure. Numerical errors introduced by γ

表 1 (续)
Table 1 (Continued)

Measurement method	Measurement information	Pressure range/GPa	Potential issues
Visible light imaging	Compressibility of bulk materials	>80	Small molecules of the pressure-transmitting medium enter the “free volume” of the polymer. Non-hydrostatic conditions at high pressures lead to the failure of the isotropy assumption. Low accuracy
Dilatometer	Compressibility of bulk materials	about 0.2	Pressure range too small
X-ray diffraction	Compressibility of crystalline phases	>200	Only reflects the information of the crystalline part, lacking of the information about amorphous parts, and not reflecting the compressibility of bulk materials

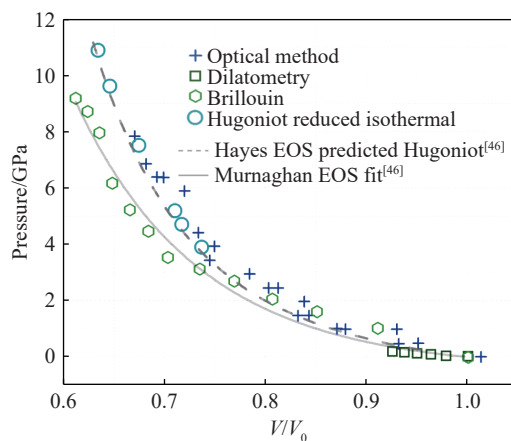


图 6 不同方法测量的 VCE 的状态方程^[46](即使在 12 GPa 较低的压力范围内,不同方法测量的 VCE 的状态方程表现出很大的差异,实验数据的分散性很大)

Fig. 6 Equation of states of VCE measured by different techniques^[46] (The results measured by different techniques present large discrepancy even in the very low pressure condition of 12 GPa. Furthermore, the experimental data points are quite scattered.)

4 相变研究进展

晶态聚合物的结构特点导致其相变可能涉及晶态-晶态相变、非晶态-非晶态相变、晶态-非晶态相变和非晶态-晶态相变 4 种类型, 远比传统晶体材料相变复杂。目前, 聚合物的高压相变研究仅限于聚合物晶态部分的晶体-晶体结构相变。此外, 在高温高压极端条件下, 聚合物还可能存在化学分解现象。

2007 年, Fontana 等^[47] 利用 DAC 结合同步辐射 WAXD 技术, 研究了 40 GPa 以内、280 ℃ 的 PE 的晶体结构相变。发现 PE 在熔化之前会由正交结构($Pnma$)转变为六方结构, 在 6 GPa 左右转变为单斜结构($P2_1/m$), 在 14~16 GPa 的更高压力下进一步转变为另一种单斜结构($A2/m$)。同时发现, PE 在高压下主要是在垂直于链的方向上被压缩, 因为平行于链方向的模量比垂直于链方向的模量高 1 个数量级, 其内在原因是链内的共价键远强于链间的范德瓦尔斯力。该结果同时证明了在此温度压力范围内, PE 是化学稳定的, 没有发生化学分解。2010 年, Fontana 等^[48] 又利用红外和拉曼光谱技术, 在 50 GPa 以内、280 ℃ 条件下, 对 PE 的结构相变进行了研究, 确认了 PE 在此温度压力范围内的相图。Fontana 等^[48] 在 40.4 GPa 以内的 X 射线衍射和拉曼光谱实验结果见图 7。然而, 这些相变过程无法解释图 3 中粒子速度在 2.5~3.5 km/s 时冲击波速度与粒子速度的斜率发生的变化。

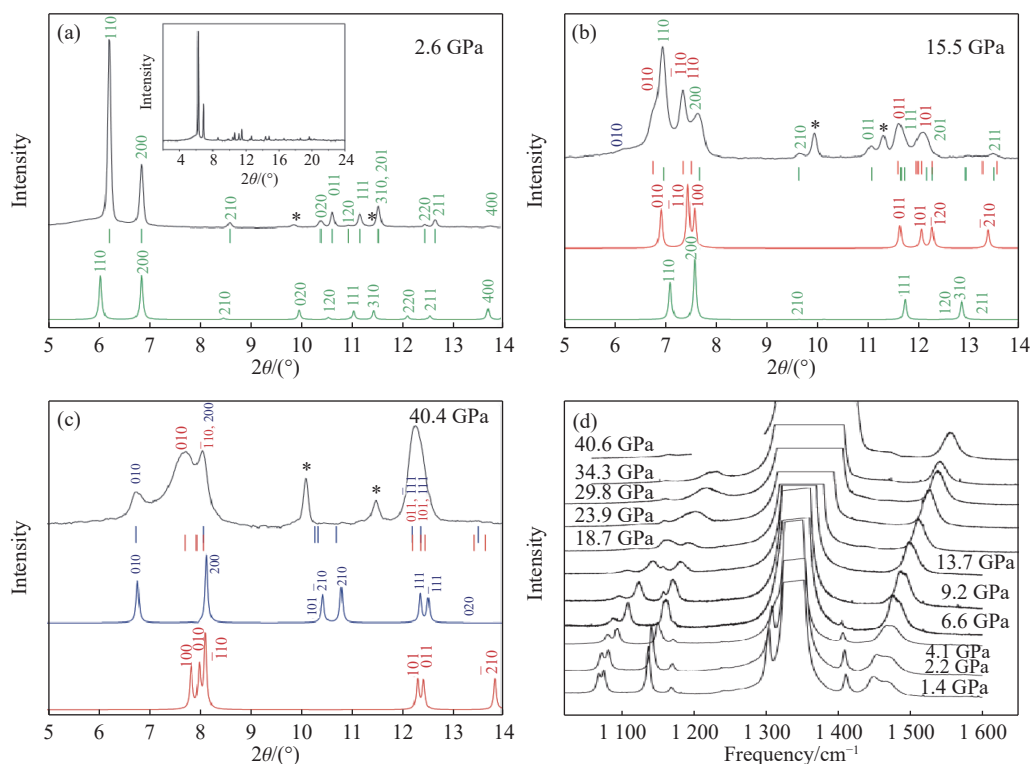


图 7 (a)~(c) 不同压力下 PE 的典型衍射谱^[47](绿色为理论模拟的正交的 $Pnma$ 结构的衍射谱, 红色为单斜的 $P2_1/m$ 结构的衍射谱, 蓝色为单斜的 $A2/m$ 结构的衍射谱), (d) 不同压力下 PE 的拉曼谱^[48](1340 cm^{-1} 附近的强峰是金刚石的拉曼峰)
 Fig. 7 (a)~(c) Typical X-ray diffraction spectra of PE at high pressures^[47] (The green, red and blue spectra are the *ab initio* simulated patterns of the orthorhombic $Pnma$, monoclinic $P2_1/m$, and the monoclinic $A2/m$ structures, respectively.); (d) Raman spectra of PE at selected pressures^[48] (The broad and strong peak at about 1340 cm^{-1} is the Raman peak from diamond anvils.)

2015 年左右, 由美国国家核安全管理局 (National Nuclear Security Administration, NNSA) 和 DOE 资助的 DCS 在世界最先进的第三代同步辐射装置——美国先进光源 APS 建成^[49]。DCS 配备了霍普金森杆、轻气炮和强激光等多种加载方式, 配合 APS 高亮度的诊断 X 射线源, 成为重要的聚合物高温高压研究实验平台^[7]。2021 年, Huber 等^[29] 利用 DCS 的轻气炮加载和 X 射线衍射诊断平台, 研究了 PE 在低于 10.12 GPa 和约 24.3 GPa 下 (冲击 Hugoniot 状态方程 u_s-u_p 斜率变化的区域) 的相变行为, 发现在 6 GPa 左右, PE 由正交结构转变为单斜结构, 与 Fontana 等^[47] 的 DAC 实验结果相吻合。Huber 等^[29] 发现: 高压下 PE 的衍射环呈现出明显的织构现象, 认为是由冲击加载后 PE 分子链平行于冲击方向排列所致; 在 24.3 GPa 下, X 射线衍射谱中出现了一个新的衍射峰, 但不能确定是 PE 的 $A2/m$ 结构的衍射峰还是分解产物的衍射峰。换句话说, 根据现有的实验结果, 并不能确认 PE 的 u_s-u_p 斜率变化是由结构相变还是化学分解引起的。

早在 20 世纪 80 年代, Ross^[50] 就推测在冰巨行星 (如天王星、海王星等) 内部 CH_4 可能发生热分解, 其中的碳以金刚石的形式存在。2017 年, 为了研究冰态行星内部的相变过程, Kraus 等^[15-16] 利用激光加载和基于 X 射线自由电子激光的原位衍射技术研究发现, 聚苯乙烯 (polystyrene) 在加载到 150 GPa 时出现了金刚石的衍射信号, 进一步证实了聚合物在高温高压条件下发生了分解。但是, 2019 年, Hartley 等^[51] 利用相同的技术将 PE 加载到 200 GPa 时发现, 聚乙烯晶体的衍射信号仍然可见, 其晶体结构已由正交结构 ($Pnma$) 转变为单斜结构 ($A2/m$), 该结果支持了 Fontana 等^[47] 的静压 WAXD 结果。这 2 个结果不一致的原因目前尚不清楚。因此, 聚合物在高温高压条件下 (粒子速度在 2.5~3.5 km/s 区间) 到底是化学分解, 还是结构相变, 仍存在争议, 这也是目前聚合物研究的热点之一。

考虑到冰巨星中大量水和氧气的存在, 研究碳氢氧化合物相对于纯碳氢系统来说更为实际。2022 年, He 等^[17] 利用激光加载技术、基于 X 射线自由电子激光的原位衍射技术和小角散射技术, 研究

了 C-H-O 体系的 PET 薄膜在类似于行星内部的高温高压环境下的相变过程。实验结果显示, 氧原子对行星内部 C-H 相分离具有促进作用, 预测了“钻石雨”可能远比想象的更普遍地存在于行星中。小角散射实验结果表明, 形成的金刚石颗粒尺寸是纳米量级。

由于聚合物多是由轻元素组成, 其 X 射线散射界面普遍较小, 从这点上来说, 中子相较于 X 射线具有一定的优势。Fuller 等^[52]通过 X 射线和中子衍射技术研究 PEEK 的结构后发现, PEEK 在压缩和退火过程中形成了高度有序的结构, 其聚合物链具有规则的螺旋构象, 并且相邻链在晶体中排列成结晶阵列。Wu 等^[53]采用小角中子散射 (small angle neutron scattering, SANS) 技术对聚乙烯的塑性变形机制进行了研究, 研究表明, 聚乙烯的塑性变形主要是通过部分熔融和再结晶机制实现的。但是, 由于中子光斑一般较大, 目前利用中子来研究聚合物在高压下的结构演化的工作很少。

对于可能的 4 类相变过程, 现有的研究仅涉及晶体-晶体结构相变。非晶部分的结构演化以及可能的晶态-非晶态结构转变则鲜有报道, 对于极端条件下聚合物的研究来说, 这是不完备的。即使对于晶态部分的结构相变研究, 目前对 PE 的 u_s - u_p 曲线的斜率变化以及高温高压条件下的热分解等问题的认识也存在争论。

5 结 论

聚合物在众多领域广泛应用, 受到越来越多研究者的重视。近年来, 实验技术的长足发展为极端条件下聚合物的研究提供了强有力的实验工具, 获得了一系列重要结果。然而, 目前在极端条件下的状态方程和相变研究方面还存在诸多的挑战, 归纳如下。

(1) 在极端条件下的状态方程研究方面, 对于晶态聚合物而言, 晶态和非晶态在不同压力范围的压缩特性是不一样的, 晶态和非晶态与聚合物整体的压缩特性也不一样。传统的基于同步辐射的 WAXD 可以测量晶态部分的压缩性, 可见光成像方法可以测量聚合物整体的压缩特性。结合这 2 种方法, 有望同时得到晶态部分、非晶态部分和聚合物整体的压缩特性, 从而弄清压缩过程中能量在不同相态中的分配。

(2) 在结构测量方面, 目前主要针对微观结构 (如晶体结构等, 如图 1 所示, 尺度在 0.1~1 nm 量级) 和宏观结构 (如球晶结构等, 如图 1 所示, 尺度在 $10^3 \sim 10^6$ nm 量级) 的研究, 对于晶态/非晶态周期性介观结构 (如图 1 所示, 尺度在 10~100 nm 量级) 还少有涉及。利用中子/X 射线小角散射技术, 有望获得晶态聚合物的晶态/非晶态的周期性介观结构随温度、压力的演化规律^[54-55]。

(3) 在相变研究方面, 目前仅涉及晶态部分的相变研究。对于非晶态部分, 由于其对 X 射线的散射效率低, 结构相变研究挑战很大。未来, 一方面可以利用大腔体压机加载, 并有效增加参与衍射/散射的样品质量, 以提升 X 射线衍射/散射信号; 另一方面, 可寄希望于采用更高亮度的 X 射线自由电子激光来研究聚合物中可能存在的非晶态转变; 此外, 基于轻元素具有较大中子散射截面的特点, 利用散裂中子源来提升衍射/散射信号。

近年来, 国家在大科学装置建设上投入巨大, 一系列大科学装置的建设将为我国的极端条件下聚合物研究提供不可或缺的技术条件保障。在建的上海同步辐射光源 (Shanghai Synchrotron Radiation Facility, SSRF) 的 BL12SW 超硬多功能线站中的 LVP1 和 LVP2 高压原位站^[56]、中国散裂中子源高压中子衍射谱仪^[57]、北京高能同步辐射光源 (High Energy Photon Source, HEPS)^[58] 以及上海高重频自由电子激光装置 (Shanghai high repetition rate XFEL and extreme light facility, SHINE)^[59] 等一系列大科学装置将极大地促进我国在相关领域的研究。

参考文献:

- [1] MISHRA M. Encyclopedia of polymer applications: 3 volume set [M]. Boca Raton: CRC Press, 2019.
- [2] COLCLOUGH M E, DESAI H, MILLAR R W, et al. Energetic polymers as binders in composite propellants and explosives [J].

- [Polymers for Advanced Technologies](#), 1994, 5(9): 554–560.
- [3] XIAO Y C, XIAO X D, XIONG Y Y, et al. Mechanical behavior of a typical polymer bonded explosive under compressive loads [J]. [Journal of Energetic Materials](#), 2023, 41(3): 378–410.
- [4] WOODS H, BODDORFF A, EWALDZ E, et al. Rheological considerations for binder development in direct ink writing of energetic materials [J]. [Propellants, Explosives, Pyrotechnics](#), 2020, 45(1): 26–35.
- [5] HUANG B B, XUE Z H, FU X L, et al. Advanced crystalline energetic materials modified by coating/intercalation techniques [J]. [Chemical Engineering Journal](#), 2021, 417: 128044.
- [6] AGRAWAL J P, DODKE V S. Some novel high energy materials for improved performance [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2021, 647(19): 1856–1882.
- [7] 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.
- [8] CARTER W J, MARSH S P. Hugoniot equation of state of polymers: LA-13006-MS [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1995.
- [9] 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, 2019.
- [10] DATTELBAUM D M, SHEFFIELD S, MCGRANE S D, et al. First reactions: understanding chemistry behind the shock front: LA-UR-12-25050 [R]. Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 2012.
- [11] 国家自然科学基金委员会, 中国科学院. 中国学科发展战略(上): 软凝聚态物理学 [M]. 北京: 科学出版社, 2020.
- [12] BRIDGMAN P W. Linear compressions to 30 000 kg/cm², including relatively incompressible substances [J]. [Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences](#), 1949, 77(6): 189–234.
- [13] WUNDERLICH B, ARAKAWA T. Polyethylene crystallized from the melt under elevated pressure [J]. [Journal of Polymer Science: Part A: General Papers](#), 1964, 2(8): 3697–3706.
- [14] WARD I M. Mechanical properties of solid polymers [M]. 2nd ed. New York: John Wiley, 1983: 135–166.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] HE Z Y, RÖDEL M, LÜTGERT J, et al. Diamond formation kinetics in shock-compressed C-H-O samples recorded by small-angle X-ray scattering and X-ray diffraction [J]. [Science Advances](#), 2022, 8(35): eabo0617.
- [18] 朱诚身. 聚合物结构分析 [M]. 2 版. 北京: 科学出版社, 2010.
- [19] GUO Q P. Polymer morphology: principles, characterization, and processing [M]. Hoboken: John Wiley & Son, 2016.
- [20] ALS-NIELSEN J, MCMORROW D. Elements of modern X-ray physics [M]. 2nd ed. Chichester: John Wiley & Sons, 2011.
- [21] KAO C C. Challenges and opportunities for the next decade of XFELs [J]. [Nature Reviews Physics](#), 2020, 2(7): 340–341.
- [22] LIU L. Synthesis and tuning of multifunctional materials at high pressure [D]. Uppsala: Acta Universitatis Upsaliensis, 2020.
- [23] DREWITT J W E. Liquid structure under extreme conditions: high-pressure X-ray diffraction studies [J]. [Journal of Physics: Condensed Matter](#), 2021, 33(50): 503004.
- [24] DUBROVINSKY L, KHANDARKHAeva S, FEDOTENKO T, et al. Materials synthesis at terapascal static pressures [J]. [Nature](#), 2022, 605(7909): 274–278.
- [25] TATENO S, HIROSE K, OHISHI Y, et al. The structure of iron in Earth's inner core [J]. [Science](#), 2010, 330(6002): 359–361.
- [26] SHEN G Y, MAO H K. High-pressure studies with X-rays using diamond anvil cells [J]. [Reports on Progress in Physics](#), 2017, 80(1): 016101.
- [27] SINCLAIR N W, TURNEAURE S J, WANG Y, et al. The fast multi-frame X-ray diffraction detector at the dynamic compression sector [J]. [Journal of Synchrotron Radiation](#), 2021, 28(4): 1216–1228.
- [28] BROEGE D, FOCHS S, BRENT G, et al. The dynamic compression sector laser: a 100-J UV laser for dynamic compression research [J]. [Review of Scientific Instruments](#), 2019, 90(5): 053001.
- [29] 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.
- [30] BOETTGER J C, JOHNSON J D. SESAME equation of state number 8020: polyetheretherketone (PEEK): LA-12684-MS [R].

- Los Alamos: Los Alamos National Laboratory, 1993.
- [31] MILLETT J C F, BOURNE N K, GRAY III 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.
- [32] 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 Proceeding*, 2012, 1426(1): 824–827.
- [33] 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.
- [34] 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.
- [35] BARRIOS M A, HICKS D G, BOEHLY T R, et al. High-precision measurements of the equation of state of hydrocarbons at 1–10 Mbar using laser-driven shock waves [J]. *Physics of Plasmas*, 2010, 17(5): 056307.
- [36] LÜTGERT J, VORBERGER J, HARTLEY N J, et al. Measuring the structure and equation of state of polyethylene terephthalate at megabar pressures [J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1): 12883.
- [37] ROOT S, MATSSON T R, COCHRANE K, et al. Shock compression response of poly(4-methyl-1-pentene) plastic to 985 GPa [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, 118(20): 205901.
- [38] STEVENS L L, ORLER E B, DATTELBAUM D M, et al. Brillouin-scattering determination of the acoustic properties and their pressure dependence for three polymeric elastomers [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2007, 127(10): 104906.
- [39] STEVENS L L, DATTELBAUM D M, AHART M, et al. High-pressure elastic properties of a fluorinated copolymer: poly(chlorotrifluoroethylene-co-vinylidene fluoride) (Kel-F800) [J]. *Journal of Applied Physics*, 2012, 112(2): 023523.
- [40] BENJAMIN A S, AHART M, GRAMSCH S A, et al. Acoustic properties of Kel F-800 copolymer up to 85 GPa [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 137(1): 014514.
- [41] ZHA C S, MAO H K, HEMLEY R J. Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2000, 97(25): 13494–13499.
- [42] DATTELBAUM D M, JENSEN J D, SCHWENDT A M, et al. A novel method for static equation-of state-development: equation of state of a cross-linked poly(dimethylsiloxane) (PDMS) network to 10 GPa [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2005, 122(14): 144903.
- [43] SHEN G Y, MEI Q, PRAKAPENKA V B, et al. Effect of helium on structure and compression behavior of SiO₂ glass [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2011, 108(15): 6004–6007.
- [44] ZENG Z D, WEN J G, LOU H B, et al. Preservation of high-pressure volatiles in nanostructured diamond capsules [J]. *Nature*, 2022, 608(7923): 513–517.
- [45] FEDOTENKO T, SOUZA D S, KHANDARKHAIEVA S, et al. Isothermal equation of state of crystalline and glassy materials from optical measurements in diamond anvil cells [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2021, 92(6): 063907.
- [46] DATTELBAUM D M, STEVENS L L. Equations of state of binders and related polymers [M]//PEIRIS S M, PIERMARINI G J. *Static Compression of Energetic Materials*. Berlin Heidelberg: Springer, 2008: 127–202.
- [47] 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.
- [48] FONTANA L, SANTORO M, BINI R, et al. High-pressure vibrational properties of polyethylene [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2010, 133(20): 204502.
- [49] CAPATINA D, D'AMICO K, NUDELL J, et al. DCS—a high flux beamline for time resolved dynamic compression science—design highlights [J]. *AIP Conference Proceedings*, 2016, 1741(1): 030036.
- [50] ROSS M. The ice layer in Uranus and Neptune-diamonds in the sky? [J]. *Nature*, 1981, 292(5822): 435–436.
- [51] 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.
- [52] FULLER W, OATES C R, GREENALL R J, et al. X-ray and neutron diffraction studies of the structure of PEEK [J]. *Conference Series-Institute of Physics*, 1990: 213–224.
- [53] WU W, WIGNALL G D, MANDELKERN L. A SANS study of the plastic deformation mechanism in polyethylene [J]. *Polymer*, 1992, 33(19): 4137–4140.
- [54] RAI D K, GILLILAN R E, HUANG Q Q, et al. High-pressure small-angle X-ray scattering cell for biological solutions and soft

- materials [J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2021, 54(1): 111–122.
- [55] GEORGIEV G, DAI P S, OYEBODE E, et al. Real-time small angle X-ray scattering study of two-stage melt crystallization of PEEK [J]. *Journal of Materials Science*, 2001, 36(6): 1349–1361.
- [56] 杨科, 蒋升, 闫帅, 等. 上海同步辐射光源高压相关线站概述 [J]. *高压物理学报*, 2020, 34(5): 050102.
YANG K, JIANG S, YAN S, et al. Application of shanghai synchrotron radiation source in high pressure research [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2020, 34(5): 050102.
- [57] 程贺, 张玮, 王芳卫, 等. 中国散裂中子源的多学科应用 [J]. *物理*, 2019, 48(11): 701–707.
CHENG H, ZHANG W, WANG F W, et al. Applications of the China spallation neutron source [J]. *Physics*, 2019, 48(11): 701–707.
- [58] 李晓东, 袁清习, 徐伟, 等. 第四代高能同步辐射光源 HEPS 及高压相关线站建设 [J]. *高压物理学报*, 2020, 34(5): 050101.
LI X D, YUAN Q X, XU W, et al. Introduction of fourth-generation high energy photon source HEPS and the beamlines for high-pressure research [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2020, 34(5): 050101.
- [59] 王洪翠, 张波, 谷鸣. SHINE 装置的准直器设计 [J]. *真空电子技术*, 2022(1): 32–35, 47.
WANG H C, ZHANG B, GU M. Design of collimators for SHINE facility [J]. *Vacuum Electronics*, 2022(1): 32–35, 47.

Polymers at High Pressures and High Temperatures: Advances in Equation of State and Phase Transition Investigations

SU Qiqi, LI Lei, LI Jun, HU Jianbo, GENG Huayun, LIU Lei

(National Key Laboratory of Shock Wave and Detonation Physics, Institute of Fluid Physics, CAEP,
Mianyang 621999, Sichuan, China)

Abstract: Polymers are one of the most widely used materials in modern society. The interest of applying polymers under extreme conditions (high pressure and high temperature) is ever increasing. However, our knowledge of the equation of state (EOS) and phase transition of polymers at high pressures and high temperatures is extremely limited, which prevents their applications in broad fields. Because of their mixed phases and their hierarchical structures, investigation on the structures and properties of polymers at extreme conditions is a big challenge to date. In this short review, we summarize the recently published studies on the EOS and phase transition of polymers at extreme conditions. We point out the challenges faced and the limitations of the experimental techniques used, which is expected to be useful for the investigations of the EOS and phase transition of polymers in the future.

Keywords: polymer; high pressure and high temperature; equation of state; phase transition