

ПОЛУЭМПИРИЧЕСКОЕ УРАВНЕНИЕ СОСТОЯНИЯ И ФАЗОВАЯ ДИАГРАММА ДВУХ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ ПОЛИСТИРОЛА

В.М. Елькин, В.Н. Михайлов, Т.Ю. Михайлова

РФЯЦ-ВНИИТФ, Снежинск, Россия

Введение

Полистирол – термопластичный полимер преимущественно линейного строения с повторяющимся химическим звеном $\text{CH}_2\text{CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ (молекулярная масса 104.15 г.) [1]. В нормальных условиях полистирол находится в аморфном стеклообразном состоянии. При ударном нагружении полистирол претерпевает физико-химическое превращение (при давлении ~20 ГПа) со значительным уменьшением объема (~20%) и сжимаемости [2,3], с образованием смеси алмазоподобной формы углерода и низкомолекулярных компонент [4]. В данной работе это превращение рассматривается в рамках формализма фазового перехода первого рода; фазы низкого и высокого давлений обозначаются, как α и β фазы, соответственно.

При подборе параметров использовались теплофизические свойства полистирола, полученные при квазистатических измерениях [1, 5, 6], и данные ударно-волновых экспериментов на сплошных и пористых образцах в широком диапазоне начальных плотностей [2, 3, 7, 8]. Помимо этого, были использованы расчеты по методу Томаса-Ферми с поправками Копышева на движение ядер (ТФПК) в гомогенном приближении [9, 10], а также расчеты методом квантовой молекулярной динамики (QMD) [11].

Модель уравнения состояния

Для построения термодинамически полного уравнения состояния полистирола используется традиционное представление свободной (молярной) энергии Гельмгольца в виде

$$F(V, T) = F_C(V) + F_A(V, T) + F_E(V, T) - T \cdot S_{tr}, \quad (1)$$

где V – молярный объем, T – температура $F_C = E_C(V)$ – потенциальная (“холодная”) энергия взаимодействия атомов при $T=0$ К; $F_A(V, T)$ и $F_E(V, T)$ – тепловые вклады атомов и термически возбужденных электронов в свободную энергию. Последнее слагаемое $-T \cdot S_{tr}$ используется для описания фазового перехода.

Холодная составляющая давления в области сжатия записывается в виде, [12]

$$P_C(y) = 3B_{0K} \frac{1-y}{y^5} \exp[C_0(1-y)] \left\{ 1 + C_1 y(1-y) + C_2 y(1-y)^2 + C_3 y(1-y)^3 \right\}, \quad (2)$$

где $y = x^{1/3}$, $x = V/V_{0K}$, V_{0K} , B_{0K} – молярный объем и модуль объемного сжатия при $x = 1$. Потенциальная составляющая свободной энергии определяется путем интегрирования $E_C(V) = E_{0K} - \int_{V_{0K}}^V P_C(V) dV$. Здесь E_{0K} – значение холодной энергии при $x = 1$.

В области растяжения $x > 1$ холодная энергия задается полиномом

$$E_{\tilde{N}}(x) = V_{0K} \left[\frac{\tilde{A}}{m} (x^{-m} - 1) + \frac{\tilde{A}}{n} (x^{-n} - 1) + \frac{\tilde{N}}{k} (x^{-k} - 1) \right] + E_{0K}, \quad (3)$$

из которого следует уравнение для давления

$$P_C(x) = Ax^{-(1+m)} + Bx^{-(1+n)} + Cx^{-(1+k)}. \quad (4)$$

При этом параметры уравнения (3) связаны с энергией сублимации соотношением $\frac{A}{m} + \frac{B}{n} + \frac{C}{k} = -\frac{E_{sub}}{V_{0K}}$. Уравнения для давлений (2) и (4) «сшиваются» вместе с их первыми и вторыми производными по объему при $x = 1$, что налагает ряд условий на параметры уравнений:

$A+B+C = 0$, $mA + nB + kC = B_{0K}$, $m^2A + n^2B + k^2C = (B'_{0K} - 2) \cdot B_{0K}$. В качестве свободных (подгоночных) используются параметры k и m .

Тепловая составляющая свободной энергии ионов записывается в виде суперпозиции дебаевского и эйнштейновских вкладов с разными характеристическими температурами

$$F_a(V, T) = w_D F_D(V, T) + \sum_i w_{Ei} F_{Ei}(V, T), \quad (5)$$

$$F_D(V, T) = RT \left\{ \frac{9}{8} \tau_D + 3 \ln [1 - \exp(-\tau_D)] - D(\tau_D) \right\}, \quad (6)$$

$$F_{Ei}(V, T) = 3RT \ln [1 - \exp(-\tau_{Ei})], \quad (7)$$

$$\tau_D = \frac{\sqrt{\theta_D^2 + \theta_G^2}}{T}, \quad \tau_{Ei} = \frac{\sqrt{\theta_{Ei}^2 + \theta_G^2}}{T}, \quad \theta_G(V, T) = \lambda^{-1/3} T^{1/2}, \quad D(\tau) = \frac{3}{\tau^3} \int_0^\tau \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad \text{функция Дебая,}$$

w_D, w_{Ei} - относительные доли степеней свободы $w_D + \sum_i w_{Ei} = 1$, λ - подгоночный параметр.

Уравнение (5) с характеристической температурой в виде $\theta = \sqrt{\theta_{D,Ei}^2 + \theta_G^2}$ [10] позволяет при низких температурах ($\theta \approx \theta_{D,Ei}$) описывать твердое тело, а при высоких ($\theta \approx \theta_G$) - идеальный газ атомов.

Функция Грюнайзена принимается в виде эмпирического соотношения [13]

$$\tilde{A}(V) = \frac{2}{3} + \frac{\left(\Gamma_0 - \frac{2}{3} \right) (B^2 + D^2)}{B^2 + (D - \ln x)^2}, \quad (8)$$

где Γ_0 - параметр Грюнайзена при $x=1$, B и D - подгоночные коэффициенты.

Электронная составляющая свободной энергии задается в виде [13]

$$F_A(V, T) = -\tilde{N}_E(V, T) T \ln \left[1 + \frac{B_E(T) T}{2\tilde{N}_{Ai}} x^{\Gamma_E(V, T)} \right], \quad (9)$$

где $B_E(T) = \frac{2}{T^2} \int_0^T \left[\int_0^\tau \beta(\tau) d\tau \right] dT$, $\tilde{N}_{Ei} = \frac{3RZ}{2}$. Уравнение (9) содержит обобщенные аналоги теплоемкости электронного газа

$$C_E(V, T) = \frac{3R}{2} \left[Z + \frac{T_Z^2 (1-Z)x}{(x+x_z)(T^2 + T_Z^2)} \right] \exp\left(-\frac{\tau_i}{T}\right), \dots \tau_i = T_i \exp\left(-\frac{x}{x_i}\right) \quad (10)$$

коэффициента Грюнайзена электронов

$$\Gamma_E(V, T) = \Gamma_{Ei} + \left(\Gamma_{E0} - \Gamma_{Ei} + \gamma_m \frac{T}{T_g} \right) \exp\left(-\frac{T}{T_g}\right), \quad (11)$$

и коэффициента электронной теплоемкости

$$\beta(T) = \beta_i + (\beta_0 - \beta_i) \exp\left(-\frac{T}{T_b}\right). \quad (12)$$

Параметры уравнений состояний подбирались с использованием генетического алгоритма [14] из условия оптимального описания экспериментальных и теоретических данных.

Сравнение расчетных и экспериментальных данных

Адекватность функционального представления свободной энергии и оптимальность выбранных параметров иллюстрируются далее при сравнении результатов расчетов (по УРС) с экспериментальными данными и расчетами по теоретическим моделям.

Расчетные и экспериментальные (в скобках) значения плотности $\rho = 1.05$ (1.05 [1]) г/см³, коэффициента объемного теплового расширения $\beta_D = 2.04 \cdot 10^{-4}$ К⁻¹ (2.0 $\cdot 10^{-4}$ К⁻¹ [1]) и адиабатического модуля объемного сжатия $B_s = 3.78$ (3.77 [3]) ГПа при нормальных условиях (для α фазы), а так же температурное поведение теплоемкости (при $P=0$ ГПа) хорошо согласуются. Изобарическое падение изотермического модуля с температурой заканчивается при температуре 804 К, при которой он становится равным нулю, что свидетельствует о пересечении изобары с линией абсолютной неустойчивости – спинодалю. Полученное значение температуры на спинодали согласуется с экспериментальным значением ~ 805 К [6].

На рис. 1 представлены ударные адиабаты однократного и двукратного сжатий для сплошного материала в области давлений до 160 ГПа, а на вставке в области сверхвысоких давлений. Результаты расчетов сравниваются с экспериментальными данными для однократного [2, 3] и двукратного сжатий [7] (состояние за фронтом первой волны характеризуется давлением $P = 40.7$ ГПа). Кроме того, производится сравнение с расчетами методом квантовой молекулярной динамики (QMD) [11] и ТФПК.

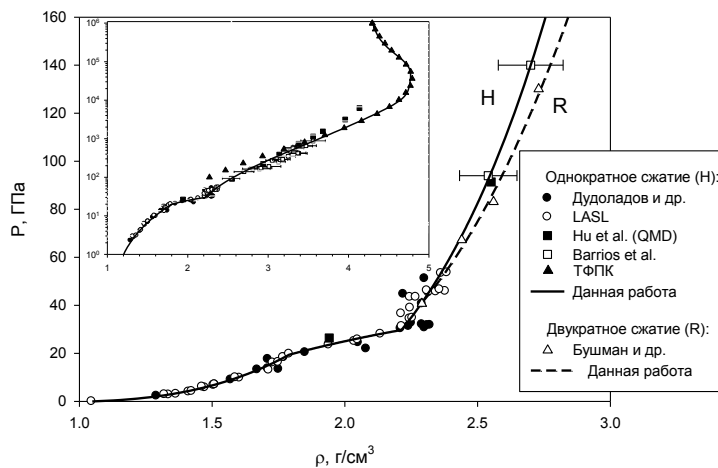


Рисунок 1. Ударные адиабаты однократного (H) и двукратного (R) сжатий полистирола в диапазоне давлений до 160 ГПа. Расчетные и экспериментальные данные из [2, 3, 7, 8, 11]

Изломы на ударной адиабате в области давлений 20 – 30 ГПа (см. рис. 1) являются следствием физико-химического превращения в полистироле. Расчетные координаты начала и конца (в скобках) перехода: $P_{tr} = 19.4$ (29.7) ГПа, $\rho_{tr} = 1.79$ (2.21) г/см³, $T_{tr} = 1370$ (2229) К. Фазовый переход происходит без выделения фазового предвестника.

Экспериментальные ударные адиабаты пористого полистирола [2, 3] в координатах $\rho - P$ характеризуются очень большим разбросом. Поэтому на рис. 2 они представлены в координатах $U - P$ вместе с результатами расчетов. Кроме этого, представлены ударные адиабаты однократного [2, 3] и двукратного сжатий [7] сплошного материала и энтропии разгрузки из состояния $P = 40.7$ ГПа, $U = 4.58$ км/с. Энтропия разгрузки рассчитана по УРС β фазы. Расчет с учетом фазового перехода значительно ухудшает описание экспериментальных данных, что свидетельствует о сохранении (в рамках данного УРС) алмазоподобной β фазы при разгрузке. По-видимому, здесь уместна аналогия с образованием алмазов из продуктов взрыва и сохранением их после разгрузки. Отметим, что последняя экспериментальная точка ($P = 0.2$ ГПа) на расчетной кривой разгрузки находится в

области ограниченной спинодалию в состоянии полной термодинамической неустойчивости конденсированной фазы. Экспериментальные адиабаты пористого полистирола с исходной плотностью $\rho_{00} = 0.7, 0.5 \text{ г/см}^3$ соответствуют УРС α фазы полистирола. При $\rho_{00} = 0.3 \text{ г/см}^3$ разница в описании уравнениями состояния α и β фаз еще сохраняется, а при плотностях от 0.055 до 0.2 г/см^3 УРС α и β фаз практически одинаково (различие не превышает толщины линий) описывают экспериментальные данные (вставка на рис.2).

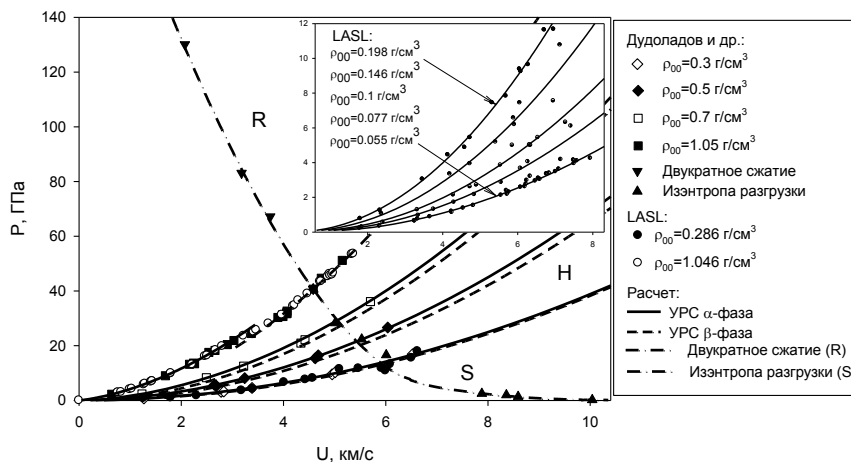


Рисунок 2. Ударные адиабаты с различной начальной плотностью (H), ударная адиабата двукратного сжатия (R) и изэнтропа расширения (S). Эксп. данные из [2, 3, 7]

Экспериментальные данные, касающиеся линии $\alpha - \beta$ фазового перехода, в литературе отсутствуют. Предложенный в данной работе вариант фазовой диаграммы (см. рис. 3) строился следующим образом.

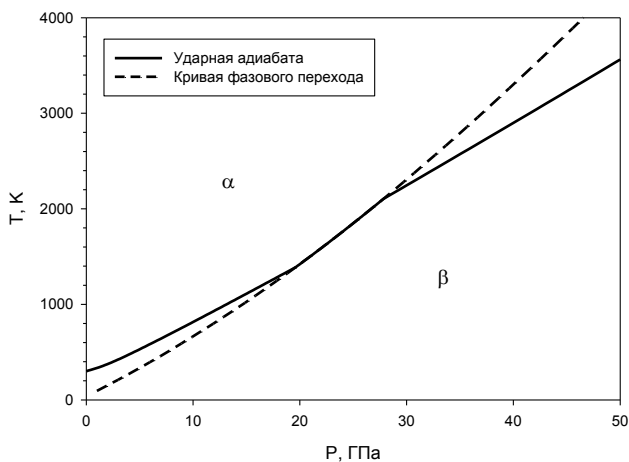


Рисунок 3. Фазовая диаграмма полистирола

Первоначально были рассчитаны температуры на ударной адиабате, соответствующие началу и завершению перехода. На экспериментальной адиабате эти две точки достаточно отчетливо выражены. Затем через эти точки, из условия равенства термодинамических потенциалов двух фаз, была построена линия фазового равновесия с соблюдением следующих дополнительных условий. Во-первых, состояния на $(P - T)$ плоскости тех ударных адиабат для пористого материала, которые хорошо описываются УРС α фазы ($\rho_{00} = 0.3 - 0.7 \text{ г/см}^3$), но не описываются УРС β фазы, должны

находиться в области фазовой диаграммы, соответствующей α фазе, что возможно только при положительном наклоне dT/dP кривой превращения в области давлений 20-36 ГПа. Во-вторых, линия фазового равновесия должна быть монотонно возрастающей, чтобы не допустить обратного β - α превращения в области давлений, по крайней мере, до 100 ГПа. Эти условия были удовлетворены путем оптимизации значений параметров $E_{ок}$, S_{tr} , $\theta_{0E_1}^\beta$ и $w_{E_1}^\beta$.

Предложенный в данной работе вариант фазовой диаграммы полистирола существенно отличается от диаграммы работы [15] для фенилона наклоном кривой превращения. В работе [15] были построены уравнения состояния полистирола, полиимида и фенилона с учетом происходящих в этих полимерах физико-химических превращений. Фазовая диаграмма, представленная в [15] только для фенилона, имеет положительный наклон в области давлений до ~2.5 ГПа, а при более высоких давлениях наклон кривой превращения становится отрицательным. Предполагается, что и для других ароматических полимеров реализуется подобный вид фазовой диаграммы. Этот вывод находится в противоречии с результатами данной работы. Устранить имеющиеся разногласия могли бы дополнительные эксперименты с пористыми образцами с надежной фиксацией давления превращения.

Заключение

Построено полуэмпирическое уравнение состояния двух фаз полистирола, согласованное как с данными статических, так и динамических экспериментов. Расчетные ударные адиабаты полистирола хорошо согласуются с экспериментальными измерениями во всем исследованном диапазоне давлений (до ~ 1000 ГПа) и температур (до ~ 10^5 К), а за пределами этого диапазона, с расчетами по модели ТФКП. Хорошее согласие получено также и с результатами ударного сжатия пористого полистирола в широком диапазоне начальных плотностей от 1.05 до 0.055 г/см³. Предложен вариант фазовой диаграммы, разделяющей области существования фаз низкого и высокого давлений.

Список литературы

1. В.А.Каргина. Энциклопедия полимеров //М.: Советская энциклопедия, 1972. т.1, 1224 с., Т.2, 1032с., Т.3, 1152с.
2. И.П.Дудолоадов, В.И.Ракитин, Ю.Н.Сутулов, Г.С.Телегин // ПМТФ. 1969. № 4. с. 148-151.
3. S.P. Marsh. Shock Hugoniot Data. Los Alamos series on dynamic material properties //University of California Press, 1980, 658 p.
4. F.H.Ree //J. Chem. Phys. 70, 974(1979).
5. Б.Вундерлих, Г.Баур. Теплоемкость линейных полимеров //М.: Мир, 1972, 237с.
6. К.В.Хищенко, И.В.Ломоносов, В.Е.Фортов, О.Ф.Шленский //Доклады АН т.349, №3, С.322-325(1996).
7. А.В.Бушман, М.В.Жерноклетов, И.В.Ломоносов, Ю.Н.Сутулов, В.Е.Фортов, К.В.Хищенко //ЖЭТФ т.109, вып. 5, С.1662-1670 (1996).
8. M.A.Barrios, D.G.Hicks, T.R.Boehly, D.E.Fratanduono, J.H.Eggert, P.M.Celliers, G.W.Collins, D.D.Meyerhofer // Phys. Plasmas 17, 056307 (2010).
9. В.П.Копышев // Препринт АН СССР Ин-т прикл. математики, № 59. М. 1978.
10. В.П.Копышев. Теория уравнений состояния //Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2009г.
11. S.X.Hu, T.R.Boehly, L.A.Collins // Phys. Rev. E 89, 063104(2014).
12. W.B.Holzapfel //Phys. Rev. B. V.67, 026102(2003); J.S.Tse, W.B.Holzapfel //J. Appl. Phys. V.104, 043525(2008).
13. Л.В.Альтшулер, А.В.Бушман, М.В.Жерноклетов, В.Н.Зубарев, А.А.Леонтьев, В.Е.Фортов //ЖЭТФ. Вып. 2, С.741-760(1980).
14. В.Н.Михайлов, В.М.Елькин, Т.Ю.Михайлова //Препринт РФЯЦ-ВНИИЭФ, № 232, Снежинск, 2007г.
15. K.V.Khishenko, V.E.Fortov, I.V.Lomonosov // Int. J. Thermophys. 23, №1, pp.211-219(2002).