

中国科学技术大学

University of Science and Technology of China

# 硕士学位论文



论文题目

高分子在加工中的构象演化及力

学特性研究

解春

作者姓名

材料科学与工程

学科专业

李良彬 研究员

导师姓名

二〇一九年五月

完成时间



中国科学技术大学  
硕士学位论文



高分子在加工中的构象演化及力  
学特性研究

作者姓名： 解春  
学科专业： 材料科学与工程  
导师姓名： 李良彬 研究员  
完成时间： 二〇一九年五月六日

University of Science and Technology of China  
A dissertation for master's degree



# **Study on conformational evolution and mechanical properties of polymers in processing**

Author: Chun Xie  
Speciality: Materials Science and Engineering  
Supervisors: Prof. Liangbin Li  
Finished time: May 6<sup>th</sup>, 2019

## 中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: 解春

签字日期: 2019.6.2

## 中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(\_\_\_\_年)

作者签名: 解春

导师签名: 李

签字日期: 2019.6.2

签字日期: 2019.6.2

## 摘要

高分子加工成型是高分子从原料到产品的最后一步，其加工工艺多种多样，如吹膜、挤出成型、拉伸成膜、注塑等。但是在这些加工过程中都存在着一个相同的问题，即加工流场会引起高分子结晶度、晶型、晶体取向等发生变化，从而影响了高分子产品光学、力学和电学等实际性能。基于几十年的实验和理论工作，研究人员对高分子流动场诱导结晶现象也有了一些初步的认识。其中一个很重要的实验观察就是流动场可以诱导和加速结晶的前序过程：无规蜷曲链向伸直有序链转变。但由于红外和拉曼等实验手段在研究尺度上的限制，具体的转变过程依然不清晰，如转变的驱动力，转变方式等仍是未解之谜。同时对于高分子流场加工后的取向半晶聚合物力学性能等也知之甚少。

近几十年来，分子动力学模拟的发展方兴未艾。基于其研究尺度在原子分子层面上，便于揭示流动场诱导链构象有序中的微观机制和动态过程，本论文采用分子动力学模拟方法来研究拉伸场中等规聚丙烯(*i*PP)分子链从无规构象(coil)向螺旋(helix)构象转变的过程。结果显示：拉伸场可以诱导*i*PP分子链发生无规-螺旋构象转变(coil-helix transition, CHT)，过程中螺旋的含量和平均长度都有所增加。长螺旋的生成存在一定的应变阈值，其生成的动力学路径主要是邻近短螺旋的合并。但是大应变下的过度拉伸又会导致链螺旋构象破坏，转而向伸直构象发展。基于数据统计和理论计算，发现拉伸诱导 CHT 的驱动力是拉伸降低了转变的自由能差，且自由能差的减小主要是由链内能量变化引起的，而不是传统理论描述的熵减引起的。不同于短螺旋的生成主要是链内相互作用，长螺旋的生成需要链间相互作用，其通常伴随着螺旋簇的形成。

对于流动场诱导产生的取向半晶聚合物，我们用分子动力学模拟方法研究了其取向程度对力学性能的影响。研究发现取向半晶聚合物沿取向方向的力学强度远大于垂直取向方向，且模量随着取向程度的增大而增加。半晶聚合物中的晶体取向则主要影响其前期的力学性能。

**关键词：**分子模拟；构象；coil-helix 转变；取向；半晶聚合物。



## ABSTRACT

Polymer processing is the last step of polymer from raw material to product. Its processing technology is various, such as blown film, extrusion molding, stretch film formation, injection molding and so on. However, there is a similar problem in these processes, that is, the processing flow field causes changes in the crystallinity, crystal form, crystal orientation, etc. of the polymer, thereby affecting the actual properties such as the optical, mechanical and electrical properties of the polymer product. Based on decades of experimental and theoretical work, researchers have also had some preliminary understanding of the phenomenon of flow-induced crystallization in polymer. One of the most important experimental observations is that the flow field can induce and accelerate the pre-ordering process of crystallization: the random twisted chain transitions to the straight-ordered chain. However, due to the limitations of the experimental methods such as infrared and Raman, the specific transformation process is still unclear. For example, the driving force of transformation and the transformation mode are still unsolved. At the same time, little is known about the mechanical properties of oriented semi-crystalline polymers after polymer flow field processing.

The development of molecular dynamics simulations has been on the rise in recent decades. Based on its research scale at the atomic and molecular level, it is easy to reveal the microscopic mechanism and dynamic process of the flow induced chain conformation order. In this paper, the molecular dynamics simulation method is used to study the microscopic mechanism of stretch-induced coil-helix transition in isotactic polypropylene (iPP) molecular chain. The results show that the stretch can induce coil-helix transition (CHT) of the iPP molecular chain, and the content and average length of the helices increase during the process. The formation of long helices has a certain strain threshold, while the resulting dynamic path is mainly the combination of adjacent short helices. However, excessive stretching under large strains leads to the transition of the chain from helix conformation to the extended coil conformation. Based on statistical data and theoretical calculations, it is found that the driving force of stretch-induced CHT is that the stretching reduces the free energy difference of the transition, and the decrease of the free energy difference is mainly caused by the energy variation in the chain, rather than the entropy reduction described by the traditional theory. Unlike the generation of short helices, which is only based on intra-chain interaction, the formation of long helices requires interchain interaction, which are usually

accompanied by the formation of helical clusters.

For the oriented semi-crystalline polymer induced by the flow field, we studied the influence of the degree of orientation on the mechanical properties by molecular dynamics simulation. It is found that the mechanical strength of the oriented semi-crystalline polymer in the orientation direction is much larger than the vertical alignment direction, and the modulus increases as the degree of orientation increases. The crystal orientation in a semi-crystalline polymer mainly affects its early mechanical properties.

**Key Words:** molecular dynamics simulation, conformation, coil-helix transition, orientation, semi-crystalline polymer.



## 目 录

第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 分子动力学模拟的发展与应用.....	2
1.2.1 分子动力学的原理和发展.....	2
1.2.2 分子动力学在 高分子领域的应用.....	4
1.3 流动场诱导聚合物结晶.....	5
1.3.1 流动场诱导聚合物结晶研究进展.....	5
1.3.2 流动场诱导高分子结晶前序过程-构象有序.....	8
1.4 取向半晶聚合物的力学性能.....	11
1.4.1 高分子半晶聚合物的力学性能优势.....	11
1.4.2 取向对聚合物材料力学性能影响.....	11
1.5 本论文的研究内容及意义.....	12
参考文献.....	13
第 2 章 拉伸诱导聚丙烯链构象有序过程.....	19
2.1 引言.....	19
2.2 模型和模拟过程.....	20
2.3 参数定义.....	21
2.4 模拟结果.....	22
2.4 分析与讨论.....	27
2.4.1 外力对 CHT 的影响.....	27
2.4.2 拉伸诱导奇偶效应起因.....	33
2.4.3 螺旋的链间分析.....	35
2.5 小结.....	37
参考文献.....	38
第 3 章 取向半晶聚合物力学性能研究.....	43
3.1 引言.....	43
3.2 聚合物熔体模型建立.....	44
3.2 建立粗粒化分子力场.....	46
3.4 取向 PVA 半晶聚合物力学研究.....	50
3.4.1 模拟力场和模型.....	50
3.4.2 剪切场诱导生成取向半晶聚合物.....	51
3.4.3 取向半晶聚合物应力-应变响应.....	52
3.4.4 结果分析与讨论.....	53
3.5 小结.....	59
参考文献.....	61

目 录

---

第 4 章 总结与展望 .....	65
致 谢 .....	67
在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果 .....	69

# 第1章 绪论

## 1.1 引言

高分子材料在现代生活中无处不在,影响着人们生活的方方面面。高分子材料的生产中原料的合成是基础环节,但是从最初的高分子原料到最终的形态、功能各异的成型产品的加工过程也是很重要的一环,这其中既有科学上的基础研究问题,也有工业上的生产指导需求,值得我们去研究。在 高分子加工中,不可避免的存在着复杂流场,其会促使分子链取向、构象转变等,从而诱导生成种种形态各异的晶体,这对产品的力学,光学等性能有着很大的影响<sup>[1-3]</sup>。与此同时流动场诱导结晶也可以作为一种手段来调控产品生产,改善产品性能。不同于一般的小分子,高分子独有的一个特性就是原子之间基于键相连,形成独特的柔性分子链,因此一般高分子熔体中分子链多呈现为无规的蜷曲态。然而高分子晶体中的分子链却多呈现为伸直或者螺旋的刚性棒。对于高分子结晶过程中独特的分子链从柔性向刚性转变现象,学术界给予了很多关注,目前一般认为这种高分子链的构象有序过程是高分子结晶的前序过程。在流动场诱导结晶中,分子链构象有序过程也已被很多实验观察者发现<sup>[4-6]</sup>。但是由于采用的实验手段本身的尺度限制,这一过程的微观机制和动态过程依然存在较多空白。与此同时,分子动力学模拟方法的兴起<sup>[7, 8]</sup>,给流动场诱导结晶中的构象有序过程研究提供了新思路,其可以很好的从原子和分子层面去揭示这一微观过程。因此我们采用了分子动力学模拟方法去研究等规聚丙烯在流动场中的构象有序过程。并在之后,进一步研究了流动场诱导生成的取向半晶聚合物的力学性能和结构取向的关系。

本章的第二部分将介绍近几十年兴起的分子动力学模拟方法的发展背景和原理,以及其在高分子研究领域中的应用。第三部分将会对流动场诱导聚合物结晶的研究背景进行一个详细的介绍,包括流动场诱导结晶的整体研究进展和结晶前序的分子链构象有序过程的研究近况。最后则是取向半晶聚合物取向结构与力学性能研究的相关介绍。

## 1.2 分子动力学模拟的发展与应用

### 1.2.1 分子动力学的原理和发展

分子动力学模拟 (Molecular dynamics simulation) 兴起于上世纪七十年代, 是一种基于牛顿力学的计算机模拟方法。其基本原理是基于波恩-奥本海默近似把原子中高速运动的电子忽略, 将原子近似化为球状粒子, 再依据对应的分子力场和经典力学计算确定原子的运动状态。分子动力学模拟方法是一种确定性模拟方法, 相比于另一种经典的蒙特卡罗模拟方法, 其计算成本较低, 且能够确定所有的原子状态过程信息。不同于规模限制在几十到几百个原子的量子计算, 分子动力学模拟的计算规模已经达到了百万千万原子量级。由于具有大规模, 低成本, 过程确定性等优势, 分子动力学模拟已在生物大分子, 聚合物和无机材料等领域获得了广泛的研究和应用。

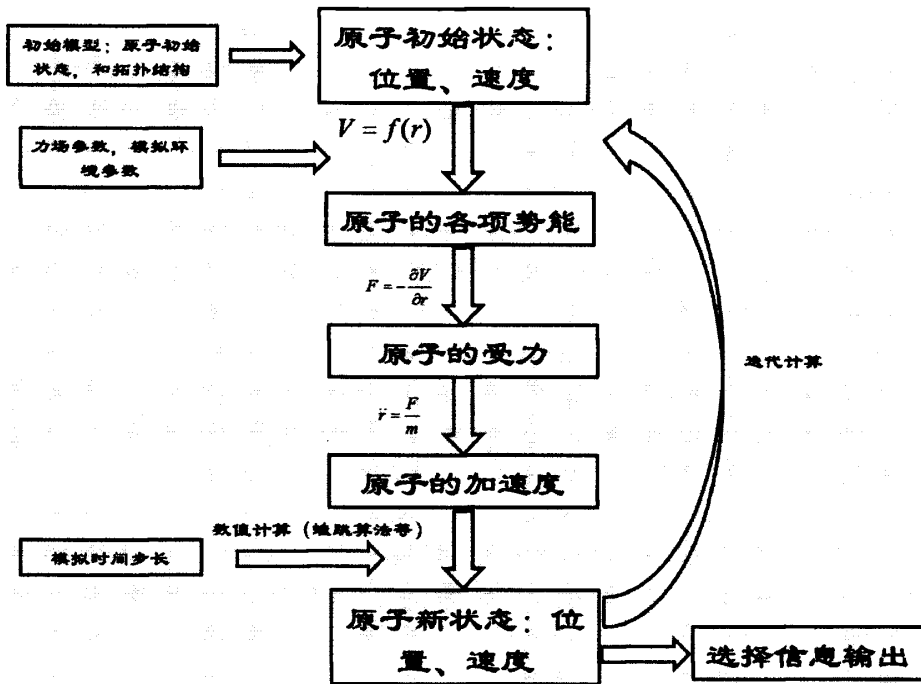


图 1.1 分子动力学模拟流程示意。

分子动力学方法的基本原理是求解原子的牛顿运动学方程, 其一般步骤是这样的: (一)、建立体系初始模型, 包括原子当前状态 (位置和速度), 原子间拓扑结构 (键, 键角和二面角等), 确定体系适用力场 (力场多由经验或者量子计算获得) 和模拟环境参数 (系综、温度和压力); (二)、依据当前各原子位置状

态和力场参数计算当前各项势能；(三)、基于各项势能，利用牛顿力学方法，确定各原子所受的力，以及进一步的原子加速度；(四)、基于当前原子状态，加速度和时间步长（一般为体系中最快的运动周期的十分之一），采用数值计算得到下一时刻的原子状态信息。循环二、三、四步，直到达到停止条件。在整个过程中原子的状态信息都是确定的，且可以根据需要随时计算输出体系的运动状态，热力学量等，图 1.1 是整个模拟过程的示意图。

分子力场是分子动力学模拟的关键，具体来说力场就是原子间相互作用的函数表达式（包含具体参数）。分子力场随分子动力学模拟在二十世纪七十年代开始兴起，从第一代的基于经验的传统力场如 CHARMM、AMBER 等力场发展为如今的基于量子计算的第二代力场，如 PCFF 力场、CFE 力场和广泛应用于凝聚态领域的 COMPASS 力场等。不同的力场有着各自适用领域，在进行模拟实验时，很重要的一点就是基于研究体系，选择恰当分子力场。一般来说，完整的分子力场主要由范德瓦尔斯能  $V_p$ 、键伸缩能  $V_b$ 、键角弯曲能  $V_a$ 、键二面角扭转能  $V_\phi$ 、离平面振动能  $V_\psi$  和库伦势能  $V_e$  组成。

$$V = V_p + V_b + V_a + V_\phi + V_\psi + V_e \quad (1.1)$$

范德瓦尔斯能表示非键相连的两个原子之间的范德瓦尔斯相互作用势能，一般采用 Lenard-Jones 势能，表达式为：

$$V_p = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1.2)$$

其中， $\varepsilon$  和  $\sigma$  为常数， $r$  为两原子间距离。

键伸缩能表示成键原子间键长变化引起的势能改变，一般表达式为：

$$V_b = \frac{1}{2} k_b (b - b_0)^2 \quad (1.3)$$

其中， $k_b$  为键弹性常数， $b$  为键长， $b_0$  为平衡键长。

键角弯曲能一般也采用如下的二次项形式：

$$V_a = \frac{1}{2} k_a (\theta - \theta_0)^2 \quad (1.4)$$

同样  $k_a$  为键角弯曲常数， $\theta$  和  $\theta_0$  分别为键角和平衡键角。

键二面角扭转能反映相邻的四个原子三个键之间的空间扭转关系，其一般表达式为：

$$V_\phi = \frac{1}{2} [V_1(1 + \cos \phi) + V_2(1 - \cos 2\phi) + V_3(1 + \cos 3\phi)] \quad (1.5)$$

式中  $V_1$ 、 $V_2$  和  $V_3$  是二面角扭转的弹性常数，而  $\phi$  则是相邻的三个键二面角。

离平面振动能反映的是共平面的四个原子中的中心原子偏离平面振动，一般表达式如下：

$$V_\phi = \frac{1}{2} k_\phi \phi^2 \quad (1.6)$$

其中的  $k_\phi$  为振动弹性常数， $\phi$  为振动角度。

最后一项库伦项则是带电原子间的库伦相互作用，就是库伦势能公式：

$$V_e = -\frac{q_1 q_2}{D r_{12}} \quad (1.7)$$

$q_1$  和  $q_2$  是原子电荷量， $D$  为介电常数， $r_{12}$  是原子间距离。

此外分子动力学模拟中很重要的一点就是系综的选择。一般来说系综分为以下四种：

- 1) 微正则系综 (NVE)，即粒子数、能量和体积保持不变的系统，平衡时可以认为是一个完全与外界孤立的系统。
- 2) 正则系综 (NVT)，粒子数、体积和温度保持不变的系统，存在与外界的能量交流。
- 3) 巨正则系综 (VTU)，体系体积、温度、化学势保持不变，和外界进行粒子和能量交流，完全开放体系。
- 4) 等温等压系综 (NPT)，保持体系温度、粒子数和压力不变，体积可以发生变化。

在进行分子动力学模拟时，同样需要根据研究目的和体系选择恰当的系综以及对应的控温控压方式。

目前来说分子动力学模拟中边界的处理都是采用周期性边界条件，即将体系进行对称的复制，形成周期性排列的体系。当原子从左侧边界出体系时对应的有一个对称的原子从右侧边界进入体系中，同时左侧边界附近的原子也受到右侧边界附近原子的相互作用。周期性边界条件解决了边界原子以及体系较小等模拟问题。

## 1.2.2 分子动力学在高分子领域的应用

近二十年来，随着计算机性能提升，密度泛函理论等量子计算方法逐渐占据了原本分子动力学模拟的优势领域，如小分子和中等分子结构解析等领域。而对于聚合物这种典型的大分子多体相互作用体系的量子计算即使在今天也是一个不可能的挑战，因此聚合物等凝聚态体系已渐渐成为分子动力学模拟重要应用领域。分子动力学模拟在高分子领域应用的早期，多是模拟一些如聚乙烯等结构简单的聚合物。Donald 等人采用分子动力学方法模拟聚乙烯的熔融过程，观察到

聚乙烯熔融过程中线性分子链均方回转半径和末端距对于时间具有指数依赖性,且速率常数取决于温度和分子链长度<sup>[9]</sup>。而聚乙烯熔体的结晶过程则是在几年后被 Kavassalis 等人采用分子动力学模拟方法所研究,他们发现聚乙烯结晶过程中会通过链扩散进行结构调整,形成片晶结构,且此过程中的分子链末端距和回转半径与聚乙烯溶液结晶一样遵循指数关系<sup>[10]</sup>。为满足更精确更复杂和更大规模的聚合物模拟,科学界一方面开发新的适用于聚合物体系的高精度分子力场,如孙淮教授在 CFF 力场基础上开发出了针对于凝聚态领域的 Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Study (COMPASS) 力场,其对于高分子等凝聚态体系的分子构象、晶体结构等物理性质的预测都取得了不错的结果<sup>[11]</sup>;另一方面也在逐步发展适用于大规模和复杂体系模拟的粗粒化模型<sup>[12, 13]</sup>,即将多个原子组成的官能团或分子片段整合为一个粗粒子,这种粗粒化模型既能增大模拟的体系空间尺度,也能通过粗粒化体系中快速运动部分,进而改用更大的模拟时间步长,增大模拟的时间尺度,如 Meyer 等人开发出了针对聚乙烯醇 (PVA) 的粗粒化模型<sup>[14-18]</sup>。基于分子力场的发展和计算能力的提升,分子动力学模拟逐渐应用于更复杂体系和反应过程<sup>[19-21]</sup>。郭占虎等人基于粗粒化力场研究了聚合物纳米复合材料表面纳米粒子的扩散和聚集,研究发现填料粒子的均匀扩散主要是由于中间界面的相互作用<sup>[21]</sup>。总体上分子动力学模拟已经成为高分子领域的重要计算机模拟方法,正快速成为与实验、理论并驾齐驱,驱动高分子发展的第三驾马车。但客观来说目前仍存在问题亟待解决,如分子动力学模拟分子力场的普适性问题,即对于新体系新材料的预测能力有待提高;还有分子动力学模拟忽略了电子的运动,因此对于高分子材料重要的光、电、磁等性质能力有限。开发高精度普适力场,融合新的模拟理论和方法将是未来高分子领域分子动力学模拟发展的重要方向。

## 1.3 流动场诱导聚合物结晶

### 1.3.1 流动场诱导聚合物结晶研究进展

早在十九世纪,流动场诱导聚合物结晶现象就出现在了哲学家的笔下,英国哲学家 Gough 写到在拉伸天然橡胶时,他的嘴唇有种温暖的感觉<sup>[22]</sup>。从科学的角度解读这可能就是天然橡胶在拉伸时,发生了诱导结晶,放热升温。拉伸流动场诱导聚合物结晶的早期理论主要是由 Flory<sup>[23]</sup>等人完成的,即熵减模型 (Entropy Reduction Model)。流动场诱导聚合物结晶的热力学唯象解释主要是拉伸诱导分子链取向,使体系的熵降低,从而取向结晶所需的熵变减小,降低了结

晶难度,减小了结晶所需的驱动力,即增加了过冷度,最终表现为聚合物熔点的升高。从动力学角度出发,流动场诱导分子链取向,使分子链相互平行排列,与晶体中分子链排列方式更接近,减少了聚合物结晶时分子链排入晶格时的扩散调整,从而加快了结晶速率。因此流动场诱导结晶既能升高结晶的平衡熔点也能加快结晶速率。Flory 通过发展链构象统计理论,推导出了拉伸过程中的聚合物熔点升高公式<sup>[23]</sup>:

$$\frac{1}{T_{m2}} = \frac{1}{T_m} - \frac{k}{\Delta h} \left[ \left( \frac{6}{\pi N} \right)^{1/2} (\varepsilon + 1) - \frac{1}{N} \left( \frac{\varepsilon^2 + 2\varepsilon - 1}{2} + \frac{1}{1 + \varepsilon} \right) \right] \quad (1.8)$$

式中  $T_m$  和  $T_{m2}$  分别为拉伸前后的聚合物熔点,  $k$  为玻尔兹曼常数,  $\Delta h$  为熔融热,  $N$  为分子链长度,  $\varepsilon$  为聚合物拉伸应变。同时期的 Krigbaum-Roe<sup>[24]</sup>和 Hong-Yeh 等人<sup>[25]</sup>提出的理论的表达式形式与 Flory 的基本一致,区别只在于熵变减小的形式有所不同。此后基于 Doi-Edwards 的链动力学理论, Grizzuti 等将应变速率、松弛时间等因素加入理论中,提出了微流变模型<sup>[26]</sup>。不同于早期理论,微流变理论认为取向诱导结晶的驱动力即结晶自由能差需要在静态自由能差基础上添加一项用以表征流动场效应。

与此同时,众多实验者们观察到取向诱导结晶会使晶体形貌从球晶转变为纤维晶或串晶<sup>[27-29]</sup>。1965年, Pennings 在搅拌聚乙烯溶液实验中观察到了由中心纤维 (shish) 和周边片晶 (kebab) 组成的串晶结构<sup>[27]</sup>。

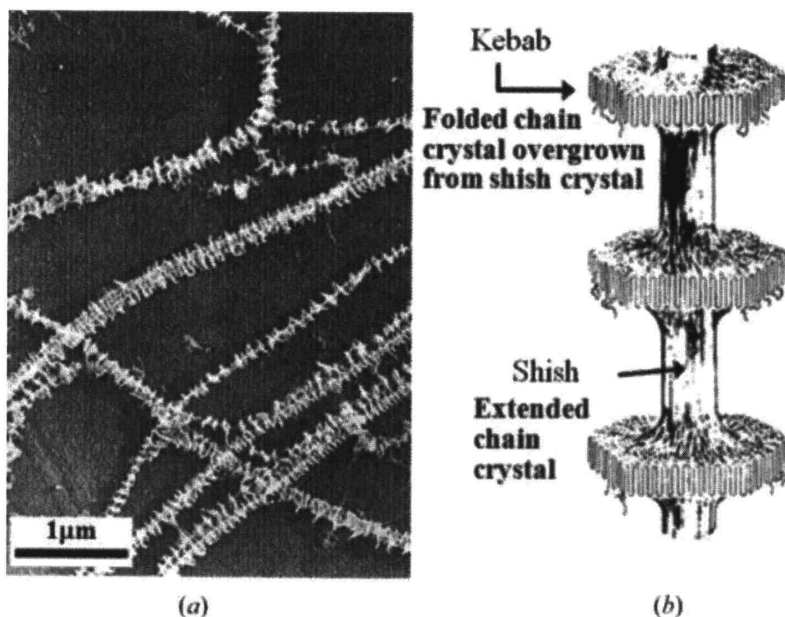


图 1.2 (a) shish-kebab 的 TEM 照片; (b) 对应的 shish-kebab 模型图<sup>[30]</sup>。

对这种 shish-kebab 结构的形成,学术界看法不一。Keller 认为 shish 是由伸



直链构成<sup>[31]</sup>。但后来的 Hong 等人分析<sup>[25]</sup>和一些刻蚀实验表明 shish 中存在着部分的折叠链。de Gennes 对此提出了串晶的蜷曲-伸直转变 (coil-stretch) 理论, 他认为流动场诱导高分子结晶过程中分子链构象会由无规蜷曲构象突变为完全伸直构象<sup>[32]</sup>。其后 Keller 也通过实验验证了 coil-stretch 转变理论。基于超高分子量聚乙烯纺丝实验, Pennings 提出了不同观点, 他认为串晶晶核主要是拉伸中的缠结网络被破坏, 分子链被拉直形成的 shish 结构<sup>[30, 33]</sup>。Hsiao 等人基于高低分子量聚乙烯共混实验, 提出 coil-stretch 转变仅发生在部分链段上, 转变的伸直链作为串晶的晶核 shish, 而蜷曲构象链则依附 shish 生长成为 kebab<sup>[34]</sup>。

随着同步辐射 X 射线散射和毫秒级超快探测器等新技术方法的应用, 流动场诱导结晶研究取得了一系列新的成果, 也对流动场诱导结晶有了一个新的整体认知。对于一个随机无规熔体, 在拉伸场下, 首先发生链段尺度上的链内构象有序: 如聚丙烯等 coil-helix 转变和聚乙烯等的 gauche-trans 转变; 在构象有序的链段浓度达到一定程度后, 发生密度波动, 构象有序的链段聚集成簇, 在体系内形成高低密度区域; 更进一步的高密度区域发生类似液晶相转变的 isotropic-nematic 转变, 使构象有序链段发生取向有序; 更进一步通过其他方式调整有序程度, 最终形成晶体。经过几十年的努力, 流动场诱导结晶研究尽管已经取得了许多重大突破, 但由于整个流动场诱导结晶涉及到的时间和空间尺度范围大, 结构和机制复杂, 目前仍存在很多挑战, 崔昆朋等对这些亟待解决的问题进行了总结<sup>[35]</sup>:

- (1) 首先是流动场诱导结晶的分子机制问题。由于长链的本身特性, 聚合物有着多层次多尺度的结构和松弛时间。在流场诱导成核过程中, 各向异性的长链通过链内有序、链间有序等多尺度的有序过程形成多层次的晶体结构。这些有序过程诱导产生了结晶的中间相如前驱体等, 这些中间相结构的出现是对传统的两相成核理论的冲击, 因此需要一个可以囊括中间相结构的拉伸诱导聚合物结晶成核新理论。
- (2) 对于这些前驱体, 我们需要新的序参量来描述。快速 X 射线散射研究表明流动场诱导结晶过程中, 会诱导产生前驱体, 这些前驱体对于结晶成核, 结晶动力学和最终的晶体形貌都有着很大的影响。但是由于缺少一个准确的描述序参量, 这种前驱体到目前都还没有一个准确的定义。寻找一个能准确描述前驱体的序参量是建立新的流动场诱导聚合物结晶成核新理论的必要工作。
- (3) 接着是流动场诱导结晶中的非平衡特性。当前流动场诱导结晶理论主要都是建立在两相成核模型之上, 流场对于成核的影响仅仅是通过一个成核驱动力的简单加和来描述, 这远远是不够的。很明显, 强流场

下的成核是一个典型的非平衡相变问题，不能简单的将平衡相变进行一个小修改来描述这个问题。基于此和其他的一些原因，流动场诱导聚合物结晶成核问题需要考虑其非平衡相变特性。

- (4) 对于流动场诱导聚合物结晶来说，除了普适的构象有序，成核密度等影响外还受到其本身的材料固有属性影响，因此在进行研究时，分子结构和流场条件需要进行一个系统性的设计，以便于更普适的研究流动场诱导结晶问题。
- (5) 如上所言，流动场诱导结晶是一个多尺度多步骤的过程，发展更新更有力的实验和模型方法迫在眉睫，将各空间和时间尺度的探测技术整合起来是一个重要研究方向。
- (6) 最后则是关键的真实工业化生产过程中的流动场诱导结晶研究，目前的研究工作都是实验室条件下进行的，相比于大工业生产条件下，其流场强度较小，流场条件较为简单，适合于科学研究。但科学研究的一个重大目的就是服务于工业生产，因此真实工业化生产过程中的流场诱导结晶研究也是必不可少。

### 1.3.2 流动场诱导高分子结晶前序过程-构象有序

一般认为结晶是一级相变，但是大量实验研究表明高分子结晶成核过程却并不是从熔体相到晶体相的突变过程，而是一个多尺度多步的演化过程<sup>[35,36]</sup>。在高分子静态结晶中，Kaji 等人利用 X 射线衍射发现在代表晶体信号的 X 射线宽角峰信号出现前，小角 X 射线就已检测到了信号。而一般小角 X 射线信号表示体系中的密度波动，这表明在结晶前高分子熔体中可能已出现密度不均匀<sup>[37]</sup>。随后 Doi 提出这种密度不均匀的相分离可能是由于高分子结晶过程中存在结晶前序体<sup>[38]</sup>。Pincus 等人认为对于高分子柔性链来说这种前期的有序体多是由于分子链发生构象转变，从柔性的无规蜷曲构象 (coil) 转变为刚性的伸直链构象 (stretch)，随后这种刚性 stretch 构象链取向耦合形成液晶向列相，其与周边熔体密度差表现为先于宽角出现的小角信号<sup>[39]</sup>。

相比于静态结晶，流动场诱导结晶中由于流动场的存在，分子链更易发生 coil-stretch 构象转变和取向。虽然流动场诱导结晶研究在上个世纪 60 年代就已经开始，但是对于流动场诱导结晶过程中的分子链构象有序研究却没有得到足够的重视。一般来说聚合物熔体的分子链构象都是无规的蜷曲构象，而聚合物晶体中分子链则是处于有序构象（高压聚乙烯晶体等特殊情况下）。从熔体到晶体，聚合物分子链都会经历构象有序转变，典型代表就是等规聚丙烯 (iPP) 等螺旋构象的 coil-helix 转变和聚乙烯(PE)等伸直链构象的 gauche-trans 转变。

平面锯齿形 (zigzag) 是许多聚合物晶体中的晶体构象, 如间规聚苯乙烯 (sPS)、PE、尼龙等, 这些聚合物在结晶时会发生 *gauche-trans* 转变。例如, sPS 熔体中分子链是 *gauche* 和 *trans* 随机分布的无规蜷曲构象, 但是晶体中分子链就是由两个 *trans* 构成 TT 构象。1999 年, Matsuba 观察到在 sPS 结晶诱导期中全 *trans* 序列逐渐增多, 而 *gauche* 含量却随之减小, 表明在 sPS 结晶诱导期中存在着 *gauche-trans* 转变<sup>[40]</sup>。对于尼龙, 在强流场下一样能观察到全 *trans* 序列的形成<sup>[41]</sup>。1998 年, Schmidt-Rohr 等人采用核磁共振方法 (NMR) 直接从分子层面上统计了 PET 熔体和晶体中 *gauche*、*trans* 构象含量。结果显示: 熔体中 *trans* 含量只有 19%, 而晶体中的 *trans* 含量近乎 100%, 表明 PET 在结晶过程中存在大量的 *gauche-trans* 转变<sup>[42]</sup>。PE 作为 *gauche-trans* 转变的典型代表, 已被很多课题组所研究<sup>[43-46]</sup>。Sasaki 基于傅里叶红外和小角 X 射线联用, 确认了在 PE 结晶前, 流场就已诱导产生全 *trans* 序列<sup>[45]</sup>。流动场促进了 *gauche-trans* 转变, 从而提高了全 *trans* 序列的形成。Pigeon 的工作表明流动场熔体中的 *trans* 构象链会被流动场诱导沿着流场方向取向, 但是已取向的 *gauche* 链却基本不受流场影响<sup>[43]</sup>。

对于聚合物 coil-helix 构象转变, 因为 helix 是一种小尺度的有序结构, 无法用传统的 X 射线散射方法研究。而傅里叶变换红外对于螺旋结构检测和追踪则是一种较好的跟踪检测手段<sup>[47, 48]</sup>。我们课题组基于此做了一系列关于流动场诱导结晶前序链构象演化研究工作<sup>[49-53]</sup>。安海宁等利用傅里叶变换红外追踪等规聚丙烯 (*iPP*) 在剪切场中的构象变化, 发现无论是在熔点以上还是熔点以下都会发生流动场诱导分子链发生无规蜷曲-螺旋 (coil-helix) 转变, 只是 coil-helix 的转变有一个临界应变, 且形成的单独螺旋和存在相互作用的螺旋簇的松弛时间存在差异<sup>[49, 52]</sup>。崔昆朋等进一步研究发现, 只有当流动场诱导产生的 helix 长度和浓度大于某个值 (与温度相关) 时, helix 片段才会自发的聚集和调整, 发生类似液晶向列相转变, 形成串晶晶核<sup>[53]</sup>。Meier 利用拉曼光谱在聚乙烯 (PE) 上也得到了类似的结论, 观察到只有长度大于 10 个 *trans* (PE 伸直状态构象) 时才能引发 PE 结晶<sup>[46]</sup>。

对于流动场诱导高分子构象转变, 尽管在实验上已经有了很大突破, 但是在理论上却鲜有人迹。幸而螺旋构象不仅仅是聚丙烯等合成大分子的最低能量构象, 也是 DNA 和很多蛋白质的最佳构象选择。生物领域的学者在生物大分子的螺旋构象和拉伸诱导构象转变理论上已经取得了很大成绩<sup>[54-58]</sup>。Zimm 和 Bragg 是 coil-helix 转变理论研究工作的开拓者<sup>[59, 60]</sup>, 其提出的 Zimm-Bragg 模型也被后续众多学者借鉴和使用。Zimm-Bragg 模型是一个二态模型, 其假设聚合物分子链片段只可以处于无规蜷曲构象 (coil) 和有序的螺旋构象 (helix), 且整个分子链的构象由一系列的 coil 和 helix 组成的序列构成。由于 helix 构象中氢键的存在,

模型认为 helix 构象相比 coil 构象能量更低, 存在一个焓差  $\Delta h$ 。但是由于 helix 构象是规则的螺旋, 其相比于无规的 coil 构象熵较低, 两者差记为  $\Delta s$ 。因此模型假设在发生 coil-helix 转变时存在焓的减少和熵的减少, 而转变能否发生则取决于熵减和焓减的博弈, 即自由能差  $\Delta f = \Delta h - T\Delta s$  的符号。此后 Buhot 等人将 Zimm-Bragg 模型应用到拉伸场下<sup>[56]</sup>。新模型将整条链视为两部分, 一端为构象无序的 coil 链, 另一端为构象有序的 helix 链, 而将 coil 和 helix 构象间的混合熵进行了忽略。对于无规的 coil 部分构象熵, Buhot 等人采用 Flory 的无规行走构象熵进行表达。基于以上假设, 新模型给出了如下的链自由能表达式:

$$\Delta F = 2\Delta f_{if} + \phi N\Delta f + \frac{3(R - \gamma a N \phi)^2}{2(1 - \phi)Na^2} \quad (1.9),$$

其中第一项表示 coil 构象链段和 helix 构象链段界面能;  $N$  是总单体数目,  $\phi$  是 helix 构象含量,  $\Delta f$  即为上面提到的 coil-helix 转变自由能差, 第二项表示总的 coil-helix 转变自由能变化; 第三项表示无规 coil 链段的构象熵, 式中  $R$  为总的链末端距,  $\gamma$  是单个单体相对拉伸比率, 而  $a$  则为单体长度。下图则是 Buhot 等人根据模型给出的拉伸过程中分子链的构象变化示意图。初始应变为零时, 分子链处于无规的 coil 态; 随着拉伸的进行部分分子链发生 coil-helix 转变, 分子链处于 coil 构象和 helix 构象共存的状态; 当应变达到某个值时, 所有分子链都从 coil 构象转变为 helix 构象; 但是随着应变的进一步增大, 原本的 helix 构象会逐渐被破坏, 变成伸直的 coil 态。这个模型把 helix 含量和大分子应变定量的联系起来, 并且由于合成大分子和生物大分子有着相似的物理结构, 我们也可以用这个模型来描述流动场中的合成大分子构象演化。但有些不足之处是上面的模型都是单链模型, 其对多链体系的处理都一定的问题。对此, Courty 等人利用虚链网络方法将上述的单链拉伸诱导 coil-helix 模型成功的应用到多链体系中<sup>[54, 55]</sup>。

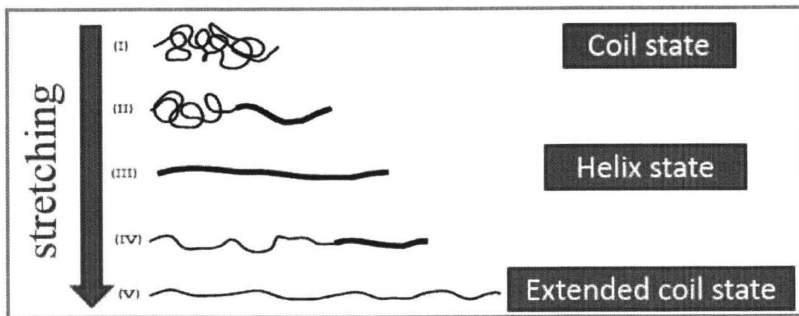


图 1.3 Buhot 模型中, 不同拉伸应变下大分子链的构象变化<sup>[56]</sup>。

## 1.4 取向半晶聚合物的力学性能

### 1.4.1 高分子半晶聚合物的力学性能优势

高分子材料使用广泛，在光、电、磁等性能方面都有着独特的优势，但是在使用中最常见的也是最受关注的则是其独特的力学性能。不同与陶瓷材料的硬而脆或金属材料的韧而软，高分子材料的力学性能有其独特优势，即既硬且韧。高分子材料的力学性能除依赖于本身的化学成分和分子量分布，还依赖于其结晶度，晶体形貌，以及独特的分子取向。例如，高分子在玻璃化转变温度以上时，随着结晶度的增大，其杨氏模量也会增大，基于此高分子材料的杨氏模量就有着较大的调节空间。在此基础上高分子材料还可以通过选择合适的温度进行冷拉，使材料发生取向，从而进一步提高材料的力学强度。此外，高分子材料由于多是半晶聚合物，存在大量的包围硬核晶体的无定形成分，其材料本身多具有不错的韧性，一般来说高分子材料的拉断伸长率都在10%以上。

### 1.4.2 取向对聚合物材料力学性能影响

半晶聚合物具有晶体相和无定形相组成的复杂结构，目前的主流结构模型认为晶体层之间被无定形相所包围，同时晶体层之间由无定形相分子链所连接<sup>[61,62]</sup>。聚合物产品通常通过常规加工技术如挤出、注塑等进行加工制造。在这些过程中半晶聚合物的分子链经历剪切和拉伸流动场作用，通常在结晶之前就会被诱导形成一定程度的取向。因此各种半结晶聚合物的加工成型样品，多显示出各项异性特性。Govaert 等人在 PE 和 PP 中都观察到了沿流场方向取向的晶体<sup>[63]</sup>。这种沿特定方向的取向，同样会给产品带来某些性质上的各向异性<sup>[64]</sup>。实际上，聚合物材料存在着多尺度的结构，从最底层的原子、分子链、到片晶、及片晶组成的球晶。在流动场中，多种尺度的结构都可能会发生某种程度的取向，进而形成各种各样的各向异性性质。例如，PVA 等材料可以通过拉伸加工方式，形成具有光学各向异性的光学膜材料；聚合物填充材料中，填充物沿特定方向取向也能形成力学等性质各向异性的材料。这种诱导聚合物取向，生产特定性质材料的方式目前已在产业界被广泛应用。20 世纪 50 年代，就有人提出利用 C-C 键的高强度，通过制造分子链取向聚合物，生产高强度聚合物材料。此后，Porter 等人通过诱导聚乙烯结晶和取向，成功得到在取向方向上有近似钢铁模量的高强度聚乙烯<sup>[65]</sup>。随着高分子行业的发展，基于取向自增强的加工方式发展迅速，并开发出多种产品<sup>[66-69]</sup>。

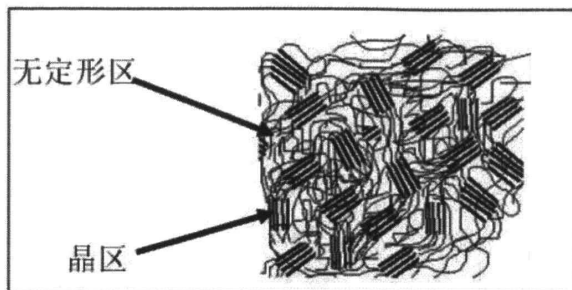


图 1.4 半晶聚合物模型。

## 1.5 本论文的研究内容及意义

流动场诱导聚合物构象有序在实验上已取得较多进展,但是在理论上却鲜有研究。由于傅里叶变换红外和拉曼等光谱学方法本身限制,只能检测总体的 helix 含量或者某些特定长度 helix 含量,因此整个 coil-helix 转变分子层面上的机制和演化过程仍待研究,我们采用了分子动力学模拟方法来从微观层面揭示 coil-helix 转变的机理。对于流动场诱导产生的取向半晶聚合物,分子动力学模拟方法也是很好的一种结构和力学性能关系研究的工具。

本论文的工作主要分为两个部分。第一部分是基于分子动力学模拟方法研究等规聚丙烯体系在拉伸场中的构象演化过程,一方面观察到了传统的 coil-helix 转变,另一方面还发现在过度拉伸下存在着 helix-extended coil (完全伸直链) 转变。且通过理论计算和实验统计发现短螺旋的生成主要是链内相互作用,而长螺旋的生成则需要链间相互作用的协同,且观察到长螺旋的生成主要是相邻短螺旋的合并。此外,在拉伸过程中存在着奇数螺旋含量比偶数螺旋高的独特现象。第二部分工作基于分子动力学模拟方法,先通过剪切的方式使 PVA 体系预取向,然后通过拉伸检测不同预取向的半晶聚合物的力学性能差异。模拟观察到,在取向和垂直取向方向力学强度存在显著差别,预取向可以增强取向方向的力学强度。

## 参考文献

- [1] K Katayama, K Nakamura, T Amano. Structural formation during melt spinning process[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*. 1968, 226(2): 125-134
- [2] Joseph E Spruiell, James L White. Structure development during polymer processing: Studies of the melt spinning of polyethylene and polypropylene fibers[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1975, 15(9): 660-667
- [3] Joshua M Samon, Jerold M Schultz, Jing Wu, Benjamin Hsiao, Fengji Yeh, Rainer Kolb. Study of the structure development during the melt spinning of nylon 6 fiber by on - line wide - angle synchrotron X - ray scattering techniques[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1999, 37(12): 1277-1287
- [4] M Imai, K Kaji, T Kanaya, Y Sakai. Ordering process in the induction period of crystallization of poly (ethylene terephthalate)[J]. *Physical Review B*. 1995, 52(17): 12696
- [5] Masayuki Imai, Keisuke Kaji. Polymer crystallization from the metastable melt: The formation mechanism of spherulites[J]. *Polymer*. 2006, 47(15): 5544-5554
- [6] M Imai, K Kaji, T Kanaya. Structural formation of poly (ethylene terephthalate) during the induction period of crystallization. 3. Evolution of density fluctuations to lamellar crystal[J]. *Macromolecules*. 1994, 27(24): 7103-7108
- [7] Martin Karplus, J Andrew McCammon. Molecular dynamics simulations of biomolecules[J]. *Nature Structural & Molecular Biology*. 2002, 9(9): 646
- [8] Kurt Binder, *Monte Carlo and molecular dynamics simulations in polymer science*[M]. Eds.; Oxford University Press: 1995.
- [9] Donald W Noid, George A Pfeffer, Stephen ZD Cheng, Bernhard Wunderlich. Computer simulation of the melting process in linear macromolecules[J]. *Macromolecules*. 1988, 21(12): 3482-3485
- [10] TA Kavassalis, PR Sundararajan. A molecular-dynamics study of polyethylene crystallization[J]. *Macromolecules*. 1993, 26(16): 4144-4150
- [11] Huai Sun. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998, 102(38): 7338-7364
- [12] Luca Monticelli, Senthil K Kandasamy, Xavier Periole, Ronald G Larson, D Peter Tieleman, Siewert-Jan Marrink. The MARTINI coarse-grained force field: extension to proteins[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2008, 4(5): 819-834
- [13] Siewert J Marrink, H Jelger Risselada, Serge Yefimov, D Peter Tieleman, Alex H De Vries.

- The MARTINI force field: coarse grained model for biomolecular simulations[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2007, 111(27): 7812-7824
- [14] Hendrik Meyer, Florian Müller-Plathe. Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2001, 115(17): 7807-7810
- [15] Hendrik Meyer, Florian Müller-Plathe. Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts examined by MD simulations[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(4): 1241-1252
- [16] Dirk Reith, Hendrik Meyer, Florian Müller-Plathe. Mapping atomistic to coarse-grained polymer models using automatic simplex optimization to fit structural properties[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(7): 2335-2345
- [17] Thomas Vettorel, Hendrik Meyer. Coarse graining of short polyethylene chains for studying polymer crystallization[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2006, 2(3): 616-629
- [18] Thomas Vettorel, Hendrik Meyer, Jörg Baschnagel, Matthias Fuchs. Structural properties of crystallizable polymer melts: Intrachain and interchain correlation functions[J]. *Physical Review E*. 2007, 75(4): 041801
- [19] Jean-Louis Barrat, Jörg Baschnagel, Alexey Lyulin. Molecular dynamics simulations of glassy polymers[J]. *Soft Matter*. 2010, 6(15): 3430-3446
- [20] Jun Mo Kim, Rebecca Locker, Gregory C Rutledge. Plastic deformation of semicrystalline polyethylene under extension, compression, and shear using molecular dynamics simulation[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(7): 2515-2528
- [21] Jun Liu, Yangyang Gao, Dapeng Cao, Liqun Zhang, Zhanhu Guo. Nanoparticle dispersion and aggregation in polymer nanocomposites: insights from molecular dynamics simulation[J]. *Langmuir*. 2011, 27(12): 7926-7933
- [22] John Gough. A description of a property of Caoutchouc, or Indian rubber[J]. *Memories of the Literacy and Philosophical Society of Manchester*. 1805, 1: 288-295
- [23] Paul J Flory. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1947, 15(6): 397-408
- [24] WR Krigbaum, R - J Roe. Diffraction study of crystallite orientation in a stretched polychloroprene vulcanizate[J]. *Journal of Polymer Science Part A: General Papers*. 1964, 2(10): 4391-4414
- [25] Gregory SY Yeh, KZ Hong. Strain - induced crystallization, Part III: Theory[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1979, 19(6): 395-400
- [26] Salvatore Coppola, Nino Grizzuti, Pier Luca Maffettone. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(14): 5030-5036
- [27] AJ Pennings, AM Kiel. Fractionation of polymers by crystallization from solution, III. On the



- morphology of fibrillar polyethylene crystals grown in solution[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1965, 205(2): 160-162
- [28] DA Blackadder, HM Schleinitz. Effect of ultrasonic radiation on the crystallization of polyethylene from dilute solution[J]. *Nature*. 1963, 200(4908): 778
- [29] HB Van der Heijde. Whisker-like growth of polyoxymethylene from solution[J]. *Nature*. 1963, 199(4895): 798
- [30] AJ Pennings, JMAA Van der Mark, AM Kiel. Hydrodynamically induced crystallization of polymers from solution[J]. *Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere*. 1970, 237(2): 336-358
- [31] A Keller, MJ Machin. Oriented crystallization in polymers[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*. 1967, 1(1): 41-91
- [32] PG De Gennes. Coil - stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1974, 60(12): 5030-5042
- [33] J Smook, J Pennings. Influence of draw ratio on morphological and structural changes in hot-drawing of UHMW polyethylene fibres as revealed by DSC[J]. *Colloid and Polymer Science*. 1984, 262(9): 712-722
- [34] Benjamin S Hsiao, Ling Yang, Rajesh H Somani, Carlos A Avila-Orta, Lei Zhu. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Physical Review Letters*. 2005, 94(11): 117802
- [35] Kunpeng Cui, Zhe Ma, Nan Tian, Fengmei Su, Dong Liu, Liangbin Li. Multiscale and multistep ordering of flow-induced nucleation of polymers[J]. *Chemical Reviews*. 2018, 118(4): 1840-1886
- [36] Ralph Jaccodine. Observations of spiral growth steps in ethylene polymer[J]. *Nature*. 1955, 176(4476): 305
- [37] Keisuke Kaji, Koji Nishida, Toshiji Kanaya, Go Matsuba, Takashi Konishi, Masayuki Imai. Spinodal crystallization of polymers: Crystallization from the unstable melt[M]. In *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization III*, Springer: 2005; pp 187-240.
- [38] Masao Doi, Samuel Frederick Edwards, *The theory of polymer dynamics*[M]. Eds.; oxford university press: 1988; Vol. 73.
- [39] Rajesh H Somani, Ling Yang, Lei Zhu, Benjamin S Hsiao. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*. 2005, 46(20): 8587-8623
- [40] Go Matsuba, Keisuke Kaji, Koji Nishida, Toshiji Kanaya, Masayuki Imai. Conformational change and orientation fluctuations prior to the crystallization of syndiotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(26): 8932-8937

- [41] Jean S Stephens, D Bruce Chase, John F Rabolt. Effect of the electrospinning process on polymer crystallization chain conformation in nylon-6 and nylon-12[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(3): 877-881
- [42] K Schmidt-Rohr, W Hu, N Zumbulyadis. Elucidation of the chain conformation in a glassy polyester, PET, by two-dimensional NMR[J]. *Science*. 1998, 280(5364): 714-717
- [43] Marie Pigeon, Robert E Prud'Homme, Michel Pezolet. Characterization of molecular orientation in polyethylene by Raman spectroscopy[J]. *Macromolecules*. 1991, 24(20): 5687-5694
- [44] CK Chai, NM Dixon, DL Gerrard, W Reed. Rheo-Raman studies of polyethylene melts[J]. *Polymer*. 1995, 36(3): 661-663
- [45] Sono Sasaki, Kohji Tashiro, Masamichi Kobayashi, Yoshinobu Izumi, Katsumi Kobayashi. Microscopically viewed structural change of PE during the isothermal crystallization from the melt: II. Conformational ordering and lamellar formation mechanism derived from the coupled interpretation of time-resolved SAXS and FTIR data[J]. *Polymer*. 1999, 40(25): 7125-7135
- [46] Robert J Meier. Studying the length of trans conformational sequences in polyethylene using Raman spectroscopy: a computational study[J]. *Polymer*. 2002, 43(2): 517-522
- [47] Xinyuan Zhu, Deyue Yan, Yapeng Fang. In situ FTIR spectroscopic study of the conformational change of isotactic polypropylene during the crystallization process[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2001, 105(50): 12461-12463
- [48] RG Snyder, JH Schachtschneider. Valence force calculation of the vibrational spectra of crystalline isotactic polypropylene and some deuterated polypropylenes[J]. *Spectrochimica Acta*. 1964, 20(5): 853-869
- [49] Haining An, Xiangyang Li, Yong Geng, Yunlong Wang, Xiao Wang, Liangbin Li, Zhongming Li, Chuanlu Yang. Shear-induced conformational ordering, relaxation, and crystallization of isotactic polypropylene[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008, 112(39): 12256-12262
- [50] Fengmei Su, Youxin Ji, Lingpu Meng, Zhen Wang, Zeming Qi, Jiarui Chang, Jianzhu Ju, Liangbin Li. Coupling of Multiscale Orderings during Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(5): 1991-1997
- [51] Yong Geng, Guanglin Wang, Yuanhua Cong, Liangui Bai, Liangbin Li, Chuanlu Yang. Shear-induced nucleation and growth of long helices in supercooled isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2009, 42(13): 4751-4757
- [52] Haining An, Baijin Zhao, Zhe Ma, Chunguang Shao, Xiao Wang, Yapeng Fang, Liangbin Li, Zhongming Li. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(14): 4740-4743

- [53] Kunpeng Cui, Dong Liu, Youxin Ji, Ningdong Huang, Zhe Ma, Zhen Wang, Fei Lv, Haoran Yang, Liangbin Li. Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(3): 694-699
- [54] Sebastien Courty, Joanne L Gornall, Eugene M Terentjev. Mechanically induced helix-coil transition in biopolymer networks[J]. *Biophysical Journal*. 2006, 90(3): 1019-1027
- [55] S Courty, JL Gornall, EM Terentjev. Induced helicity in biopolymer networks under stress[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2005, 102(38): 13457-13460
- [56] Arnaud Buhot, Avraham Halperin. Extension behavior of helicogenic polypeptides[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(8): 3238-3252
- [57] A Buhot, A Halperin. Extension of rod-coil multiblock copolymers and the effect of the helix-coil transition[J]. *Physical Review Letters*. 2000, 84(10): 2160
- [58] Mário Noboru Tamashiro, Philip Pincus. Helix-coil transition in homopolypeptides under stretching[J]. *Physical Review E*. 2001, 63(2): 021909
- [59] Bruno H Zimm, JK Bragg. Theory of the phase transition between helix and random coil in polypeptide chains[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1959, 31(2): 526-535
- [60] BH Zimm, JK Bragg. Theory of the One - Dimensional Phase Transition in Polypeptide Chains[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1958, 28(6): 1246-1247
- [61] JA Roetling. Yield stress behaviour of isotactic polypropylene[J]. *Polymer*. 1966, 7(7): 303-306
- [62] Andrew Keller. Polymer crystals[J]. *Reports on Progress in Physics*. 1968, 31(2): 623
- [63] BAG Schrauwen, LCA v Breemen, AB Spoelstra, LE Govaert, GWM Peters, HEH Meijer. Structure, deformation, and failure of flow-oriented semicrystalline polymers[J]. *Macromolecules*. 2004, 37(23): 8618-8633
- [64] B Alcock, NO Cabrera, N-M Barkoula, CT Reynolds, LE Govaert, T Peijs. The effect of temperature and strain rate on the mechanical properties of highly oriented polypropylene tapes and all-polypropylene composites[J]. *Composites Science and Technology*. 2007, 67(10): 2061-2070
- [65] John H Southern, Roger S Porter. Polyethylene crystallized under the orientation and pressure of a pressure capillary viscometer. Part I[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 1970, 4(3): 541-555
- [66] J Zhao, L Mascia. Orientation Evolution in Convergent-Divergent Dies: Solid-State Extrusion of Crystalline Polymers[J]. *International Polymer Processing*. 1994, 9(1): 60-66
- [67] IM Ward. A review of recent developments in the processing and properties of oriented

polyethylene[J]. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*. 1993, 19(1): 7-13

[68] Paul Smith, Piet J Lemstra, Bernhard Kalb, Albert J Pennings. Ultrahigh-strength polyethylene filaments by solution spinning and hot drawing[J]. *Polymer Bulletin*. 1979, 1(11): 733-736

[69] M Prox, GW Ehrenstein. Polypropylen beim Zspritzgiessen eigenverstärken[J]. *Kunststoffe*. 1991, 81(11): 1057-1060

## 第2章 拉伸诱导聚丙烯链构象有序过程

### 2.1 引言

由于在聚合物加工过程中不可避免的存在着流动场诱导结晶(FIC)现象,在过去的几十年里 FIC 一直是一个很重要的研究课题,并且被学者们投入了大量的精力去研究<sup>[1-9]</sup>。研究发现对聚合物施加流动场可以很大程度上增加成核速率,并且可以诱导生成新的晶型,如 shish-kebab 等<sup>[10-14]</sup>。但这些更多是链间有序相关的研究,而对于链内构象有序如 gauche-trans<sup>[15-17]</sup>、coil-helix<sup>[18-21]</sup>转变等则研究较少。在高分子结晶过程中,这些柔性链需要转变成构象有序的刚性链才能排入晶体中,这也是高分子结晶与原子或者小分子结晶的主要不同之处之一<sup>[22-24]</sup>。不幸的是,在已有的静态结晶或流动场诱导结晶模型中,柔性链是怎样转变为构象有序的刚性链段仍然没有得到很好的解释。

理论上,施加流动场可以诱导产生如 coil-helix transition (CHT) 等链内构象有序转变现象。Tamashiro<sup>[25]</sup>和 Buhot<sup>[26, 27]</sup>等人通过将弹性能外推应用到链自由能上建立了生物大分子单链拉伸诱导 CHT 的理论框架,其后 Courty<sup>[28, 29]</sup>等人进一步发展了该理论模型。在合成高分子如 *i*PP 和 PE 中也观察到了类似的流动场诱导构象有序现象<sup>[30-35]</sup>。安海宁等人<sup>[31]</sup>使用傅里叶红外方法发现,无论是在熔点以下还是熔点以上, *i*PP 熔体在结晶前都会被剪切流场诱导产生 coil-helix 转变。更进一步的,耿勇<sup>[33]</sup>观察到在剪切场中短螺旋含量在下降,而长螺旋的含量却在增加。然而,像 FTIR 和 Raman 等光谱方法只能探测特殊长度螺旋含量或者所有螺旋的整体含量,因此对于分子水平上的螺旋演化过程仍存在很多疑问。对此,计算机模拟或许是条可行之道。分子动力学模拟(MD)对于聚合物结晶是一种很有效的研究方式,其可以展示和研究整个过程中的结构及其演化信息<sup>[36-41]</sup>。基于分子动力学模拟方法, Yamamoto 对 *i*PP 的拉伸诱导结晶进行了研究,并观察到了 *i*PP 的 coil-helix 转变<sup>[40]</sup>。采用蒙特卡洛模拟方法,李等人发现在拉伸变形过程中, PE 分子链更倾向于伸直构象(trans)<sup>[42]</sup>。虽然这些计算机模拟工作表明聚合物拉伸诱导构象有序是存在的,但是不同长度螺旋的演化机制和过程等具体信息并没有得到阐述。

在这部分工作中,我们采用全原子模型和分子动力学模拟方法研究了拉伸过程中的 *i*PP 的 coil-helix 构象转变。这里选择 *i*PP 作为研究对象主要是因为 *i*PP 的晶体分子链采取的是标准的 3/1 螺旋构象,很具有代表性,且 *i*PP 本身的结构也相对简单。通过分析不同长度螺旋的演化,我们观察到短螺旋的合并是生成长螺

旋的最优路径，同时大应变会使链过度拉伸，引起 helix-extended coil 转变。同样比较有趣的是，奇数原子长度的螺旋含量在拉伸过程中明显高于偶数原子长度的螺旋含量，这主要是由奇偶原子数螺旋的长度不同引起的。

## 2.2 模型和模拟过程

初始模型是由 Materials Studio 软件 Amorphous Cell 模块建立的全原子模型，模型包含 50 根长度为 500 个单体的 *i*PP 链，总共有 22500 个原子。初始模型建立后先是在 *NPT* ( $T=500\text{K}$ ,  $P=1\text{ atm}$ ) 系综下松弛了 2ns (2000000 时间步)，此时体系的链均方回转半径  $R_g$  为 4.36 nm，与由理论公式  $R_g = C^\infty \sqrt{M}$  计算得到的 4.64 nm 很接近，式中  $M$  是分子量， $C^\infty = 0.032$  是常数<sup>[43]</sup>，表明体系链基本处于无规熔体状态。之后，体系被冷却到 360K，并经过一个短暂的松弛后，此时模型 xyz 三个方向尺寸分别为 18.865 nm, 18.865 nm 和 6.083 nm。为了研究 *i*PP 在拉伸场中的构象变化，我们对优化完毕的体系沿 z 轴施加了一个单轴拉伸，拉伸速率为  $\dot{\epsilon}=10^9\text{s}^{-1}$ ，拉伸持续到 9 个工程应变。整个分子动力学模拟工作都是由开源模拟软件 LAMMPS<sup>[44]</sup>完成的，该软件由美国 Sandia 国家实验室开发，支持多种系综、百万量级原子分子体系模拟，软件还具有良好的并行扩展性，目前已被众多模拟工作者所采用。在整个拉伸过程中，盒子沿着 z 方向变形，且另外两个方向随之变化。拉伸过程中采用的控温控压器为常见的 Nose'-Hoover 恒温恒压器，体系温度被控制在 360 K，x 和 y 方向的压强被控制在 1 atm，而拉伸方向 z 方向的压力并没有进行控制。总的来说，这里采用的系综可以称之为  $NL_z P_x P_y T$  系综<sup>[45-48]</sup>。本部分工作采用的分子力场是 1998 年孙淮教授开发的针对凝聚态物质模拟的 COMPASS<sup>[49]</sup>力场，该力场也已被广泛应用到高分子模拟工作中<sup>[50-52]</sup>。最后，模拟采用的边界条件为标准的周期性边界条件。

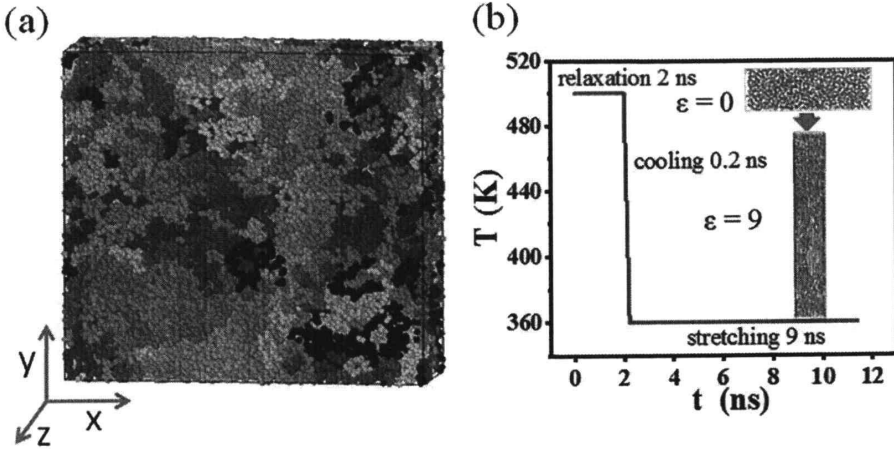


图 2.1 (a) 由 50 根长度为 500 个 *i*PP 单体组成的初始模型；(b) 整个模拟过程展示。初始模型先在 500K 下松弛 2 ns，然后快速冷却到 360 K，经过短暂松弛后，对体系进行速率为  $\dot{\epsilon}=10^9 \text{s}^{-1}$  的单轴拉伸，拉伸共进行 9 ns。

### 2.3 参数定义

分子链的构象是由如图 2.2 (a) 所示的沿链骨架上的二面角所决定的，且该二面角可以用下面的公式进行计算：

$$\varphi = \cos^{-1} \frac{(\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2) \cdot (\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3)}{|\mathbf{r}_1 \times \mathbf{r}_2| \cdot |\mathbf{r}_2 \times \mathbf{r}_3|} \quad (2.1)$$

这里的  $\mathbf{r}$  是沿键方向的矢量。如图 2.2 (a) 所示，一个二面角是与四个原子或者说三根键相关。为方便统计，我们在计算链微构象的时候把每个二面角都指定到第二个原子上。因此，下文提到的序列长度，如几个原子长度序列等，都表示该序列包含几个二面角。基于图 2.2 (b) 所示的二面角的分布情况，我们定义了三种微构象：trans(T)，right gauche( $G^-$ )和 left gauche( $G^+$ )。在此基础上，我们将连续的 TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>、TG<sup>+</sup>TG<sup>+</sup>TG<sup>+</sup>和 TTTTTT 定义为右 3/1 螺旋，左 3/1 螺旋和过度伸直构象。如图 2.2 (c) 所示，上述的三种构象都至少包含了 6 个主链原子。对于其他的微构象序列如 TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup> (短于 6 个原子)，TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>TG<sup>+</sup> (同时包含 TG<sup>-</sup>和 TG<sup>+</sup>) 都被认为是无规构象 (coil)。这里，螺旋结构具有着最低的能量，而过度拉伸构象则处于最高能量状态。

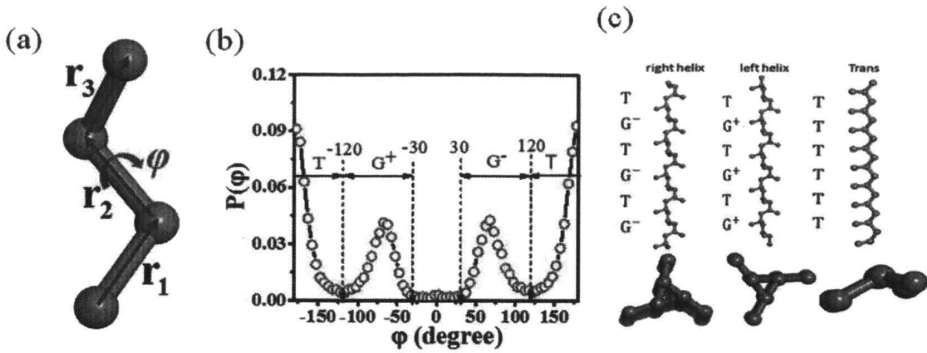


图 2.2 (a)  $r_1$ ,  $r_2$  和  $r_3$  是沿着主链键方向的矢量，并且每个二面角  $\varphi$  都是由这三个矢量决定的；(b)  $P(\varphi)$  是二面角  $\varphi$  的分布，trans(T), right gauche( $G^-$ )和 left gauche( $G^+$ )是在该分布基础上定义的三种微构象；(c) 三种微构象按特定序列连续排布形成的三种构象：右螺旋构象，左螺旋构象，过度伸直构象。

### 2.4 模拟结果

图 2.3 是单轴拉伸过程中的模型快照，其中绿色代表 coil 构象，红色部分是右螺旋构象，而蓝色部分则表示左螺旋构象。在应变为 0 时，体系中只能观察到少量的螺旋状态链段。随着拉伸的进行，在达到 4 个应变前，螺旋含量一直随应变连续的增加，这表明拉伸场的确可以促进螺旋的生成。此后，进一步的拉伸并没有引起螺旋含量的明显增加。

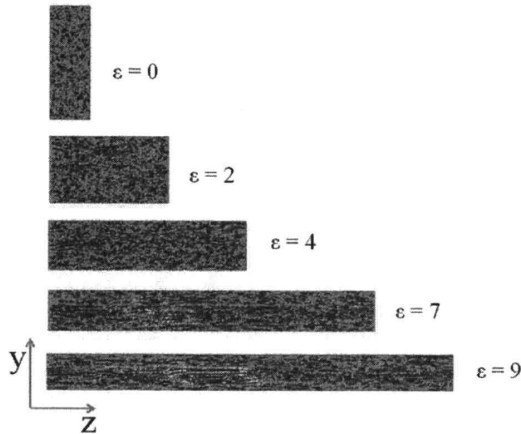


图 2.3 体系处于几个代表性应变时的模拟快照。绿色，红色和蓝色部分分别代表右螺旋，左螺旋和无规 coil 构象链段。

为了定量分析 coil-helix 转变，图 2.4 (a) 展示了螺旋链段总数目  $N_{hs}$  和平均



长度  $L_{hs}$  在整个拉伸过程中的变化。螺旋链段总数目随拉伸应变先增大，在 3 个应变时到达峰值，然后开始一直减小。而螺旋平均长度在拉伸过程中近似线性增加，从最初的 4 个 monomer 到接近 6.5 个 monomer。这里的 monomer 表示一个聚丙烯单体，相当于主链上两个碳原子。螺旋链段总数目和平均长度的不同变化趋势表明长螺旋的生成方式可能主要是近邻短螺旋的合并(螺旋链段总数目的减小)<sup>[31,53]</sup>，从热力学的角度出发，这也能降低 coil 构象和 helix 构象的界面数目，减少界面能<sup>[27]</sup>。coil-helix 转变可以直接由链内能量  $E_{intra}$  所反映，图 2.4 (b) 将链内能量，螺旋态原子数目  $N_h$  和过度拉伸状态原子数目  $N_t$  三者的变化进行了对比。在 4.4 个应变以下时， $N_h$  有一个快速的增加，同时  $N_t$  也略有增加，表明有大量的 coil-helix 转变发生，而伴随这一转变过程的则是链内能量  $E_{intra}$  的减小，这表明 coil-helix 转变将使链处于一个更低的能量状态。但是此后随着  $N_t$  的增加即过度拉伸构象快速生成，螺旋原子数目有一个微弱的减小，而链内能量却迅速增加。这个现象表明过度拉伸将会诱导低能量的螺旋构象向高能量的过度拉伸态 extended coil 构象转变，这也与早期理论预测及其他模拟结果相吻合<sup>[23,27]</sup>。

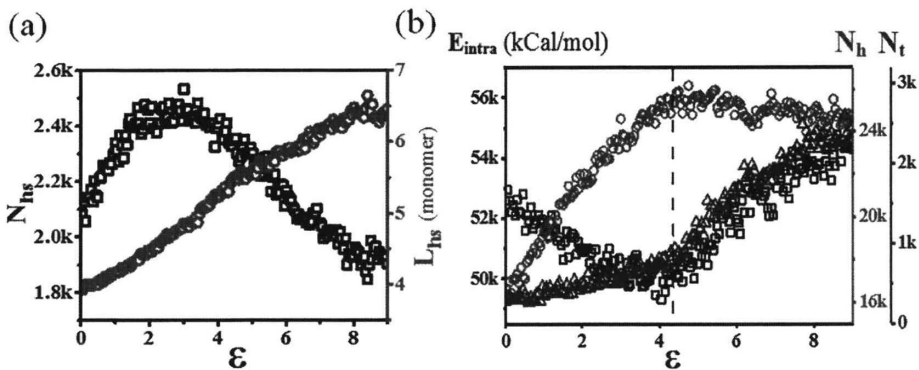


图 2.4 (a) 螺旋总数目  $N_{hs}$  (黑色) 和螺旋平均长度  $L_{hs}$  (红色) 在整个拉伸过程中的变化;

(b) 链内能量  $E_{intra}$ ，螺旋态原子数目  $N_h$  和 extended coil 态原子数目  $N_t$  在拉伸过程中的变化对比。三条曲线对应应在 4.4 个应变左右发生转折。

为了直接观察在拉伸过程中不同构象是怎样演化的，图 2.5 展示了两条具有代表性的分子链构象随应变的变化。这里，从蓝色到红色的颜色变化对应原子所属螺旋的长度的增加，而深蓝色代表的是 coil 态原子，深红色代表 extended coil 态的原子。图 2.5 中可以直接观察到很多传统的螺旋演化路径。图 2.5 (a1) (a4) 和 (a6) 展示的是两个或多个近邻短螺旋是如何逐渐合并形成长螺旋的过程，反映了螺旋的合并模型<sup>[53]</sup>。为了考察短螺旋合并中螺旋手性的影响(左旋或右旋螺

旋)，我们统计了短螺旋合并前的手性分布。图 2.6 是合并形成长螺旋的短螺旋手性与长螺旋手性相同的比例。从图中可以看到在整个拉伸过程中，几乎所有的短螺旋在合并形成长螺旋时都具有相同的手性。相反手性的短螺旋链段即使靠的很近也不能进行合并，因为相反螺旋链段间存在着螺旋翻转位垒。此外，短螺旋可能会忽然的产生或消逝（图 2.5 (a2), (a3)），也有机会成长为更长的螺旋（图 2.5 (a5)）。过度拉伸下分子链段从 helix 到 extended coil 构象的转变也可以从图 2.5 (a7) 中观察到。图 2.5 (b) 是另一条具有代表性的链构象演化图，从中可以看到更明显的大拉伸比下，链构象从 helix 到 extended coil 转变的过程。在应变超过 4.4 后，大量的螺旋破坏，然后逐渐生成 extended coil 构象链段。图 2.5 中的快照揭示了长螺旋的生成主要有两种方式，一种是短螺旋的生长，而另一种则是近邻短螺旋的合并。结合图 2.4 (a) 和 (b)，我们可以认为短螺旋的合并是长螺旋生成的主要方式。螺旋的合并消耗了短螺旋，从而引起螺旋链段数目  $N_{hs}$  下降（图 2.4 (a)）。如图 2.5 (a) 所示，大部分的长螺旋所包含的原子在形成长螺旋之前都处于短螺旋状态，这也支持了合并是长螺旋形成的主要方式这一观点。

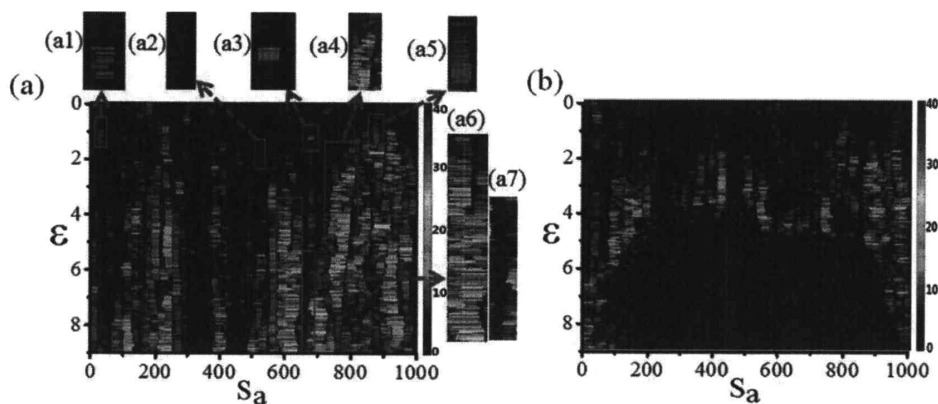


图 2.5(a)某条具有代表性的分子链的构象演化；包含螺旋合并，生长，消逝，helix 向 extended coil 转变等快照；(b)另一条分子链构象演化，在过度拉伸下，大量螺旋先破坏然后逐渐转变为 extended coil 构象。

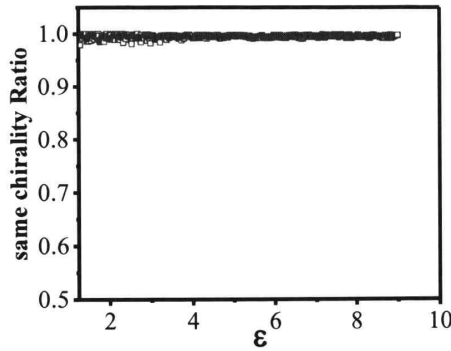


图 2.6 合并形成长螺旋的短螺旋与该长螺旋手性相同的比例随应变的变化。

除了构象演化的图像外，我们也尝试用定量的方式来统计长螺旋的原子来源，这里我们主要考察合并和生长这两种方式。我们首先对合并和生长形成的长螺旋进行定义，如图 2.7 (a) 所示，对于从当前长度一半生长而来的长螺旋我们定义为生长型长螺旋；而对于由众多短螺旋合并形成，且短螺旋原子数目总和在长螺旋原子数目 80% 以上时，将该长螺旋定义为合并型长螺旋。基于上述带有主观性但是又比较合理的定义，我们统计了大于 9 个 monomer 长度长螺旋的来源，结果如图 2.7 (b) 所示。可以看到，合并生成的长螺旋比例要更大一些，大约占据了 60%，这也进一步支持了我们的观点，即短螺旋的合并是长螺旋形成的主要机制。

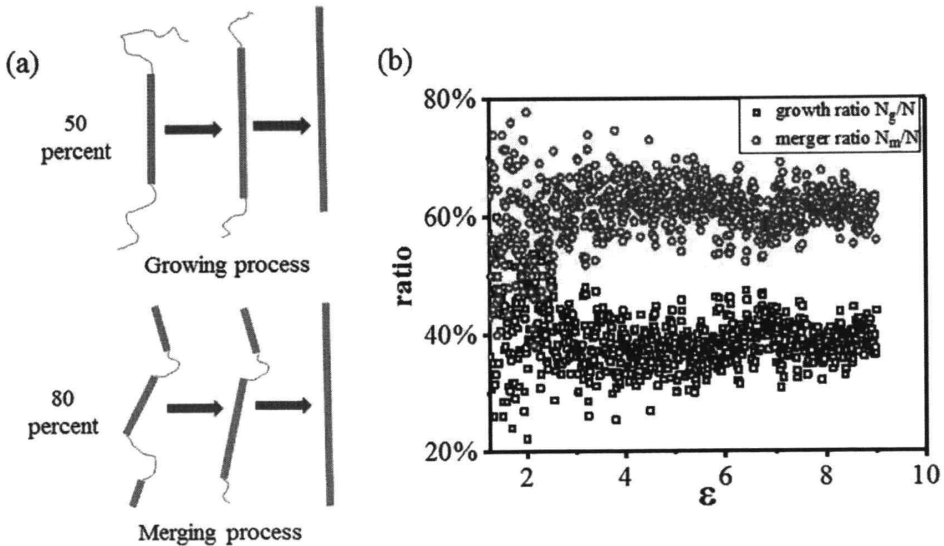


图 2.7 (a) 生长形成长螺旋过程示意和合并形成长螺旋过程示意；(b) 合并生成的长螺旋和生长生成的长螺旋在 9 个 monomer 长度以上长螺旋的占比。

图 2.8 展示了以 monomer 衡量的不同长度的螺旋含量  $N_{hm}$  在整个拉伸过程中的变化。在施加拉伸场之前，长度小于 10 个 monomer 的短螺旋在熔体中就已存在，这也与实验观察所吻合<sup>[33]</sup>。在施加了拉伸场之后，短螺旋的数目立即开始增加，并逐渐到达一个峰值，然后随着拉伸的进一步进行开始下降（图 2.8 (a)）。这里短螺旋数目的减少某种程度上也证实了合并是长螺旋形成的主要方式。短螺旋数目峰值对应的应变点随着螺旋的长度增加而增加，并且对于长度大于 8 个 monomer 的螺旋在我们的研究应变范围内没有观察到数目峰值。对于长度大于 10 个 monomer 的长螺旋，其出现存在一个应变诱导期，即只有施加的应变达到一定的程度，长螺旋才会形成，实验中也观察到了类似的现象<sup>[33]</sup>，在流动场诱导结晶实验中也存在着类似的应变诱导期现象<sup>[54]</sup>。例如，长度为 13 个 monomer 的长螺旋的出现就需要一个临界应变阈值 1.2 个应变。这些表明对于长度大于 10 个 monomer 的长螺旋的生成主要是由外加拉伸场引起的，即拉伸诱导 coil-helix 转变。长螺旋的数目增长较慢，并且在接近 4.4 个应变之后，处于一个平台，表明过度拉伸并不能诱导螺旋的生成，相反会诱导发生 helix-extended coil 转变。

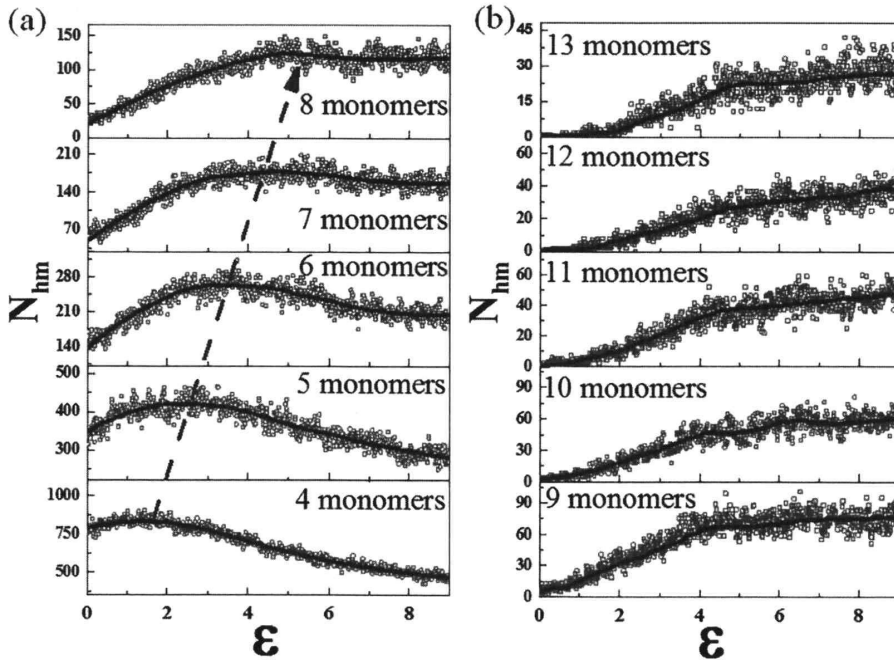


图 2.8 (a) 长度为 4, 5, 6, 7, 8 个 monomer 的螺旋数目变化; (b) 长度为 9, 10, 11, 12 和 13 个 monomer 的长螺旋数目变化。

图 2.9 同样也是不同长度的螺旋数目在整个拉伸过程中的变化，但与图 2.8 不同的是这里的长度单位是原子数，而不是 monomer。为了避免误解，我们使用  $N_{ha}$  来表示以原子为单位的不同长度的螺旋的数目。与图 2.8 对比，我们最初的

估计是长度为  $N$  个 monomer 的螺旋的数目应该等于长度为  $2N$  和  $2N+1$  个原子的螺旋数目之和, 并且长度为  $2N$  个原子的螺旋数目大于长度为  $2N+1$  个原子的螺旋数目, 因为按照常理来说短螺旋更易形成和存在。在施加拉伸场之前, 与我们通常的预测一致, 较短的螺旋数目都大于较长的螺旋数目 (见图 2.9 (a))。施加拉伸场后, 奇偶原子数长度的螺旋数目相对大小发生了变化。奇原子数长度的螺旋数目逐渐超过了偶原子数长度的螺旋数目, 即使后者比前者的原子数目要少, 这种现象我们称之为奇偶效应。例如, 在 3 个应变以上时, 长度为 9 个原子的螺旋链段数目已经比相邻的长度为 8 个或者 10 个原子数的螺旋链段数目要多, 从图 2.9 (b) 长螺旋的数目变化中也能观察到相同的现象。在最后 9 个应变时, 长度为 17 个原子数的螺旋链段甚至比 12, 14 或者 16 个原子数的螺旋链段还多。很明显的, 在拉伸过程中奇原子数长度螺旋要比相邻的偶原子数长度螺旋更受欢迎。

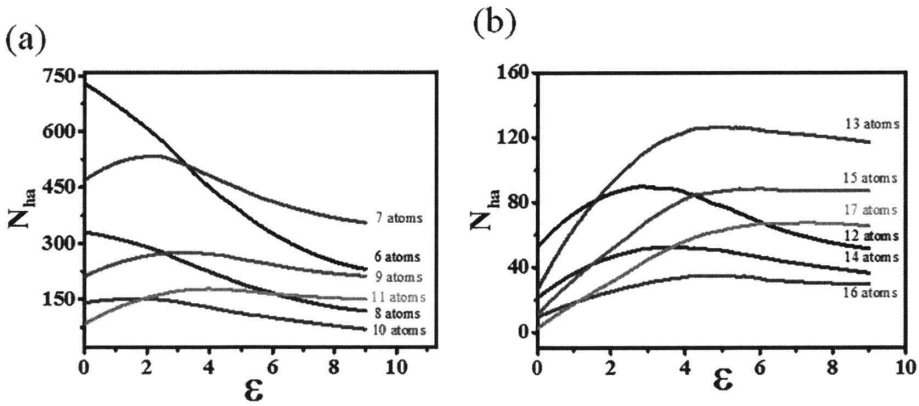


图 2.9 (a, b) 不同原子数长度的螺旋数目随应变的变化, 为了更好的展示变化趋势, 这里的曲线都是原始数据点的平滑曲线。

## 2.4 分析与讨论

上述的分子动力学模拟结果表明拉伸的确可以诱导长螺旋的形成, 并且长螺旋生成的主要机制是相邻的多个短螺旋的合并, 同时过度拉伸会引起 helix-extended coil 转变。这些结果都与实验观察和拉伸诱导 coil-helix 转变 (CHT) 理论描述一致。接下来我们将在螺旋长度分布统计定量分析基础上, 讨论它们的热力学起源。

### 2.4.1 外力对 CHT 的影响

如图 2.8 所示, 施加拉伸场引起了螺旋含量的变化和静态熔体中不存在的长

螺旋的生成。CHT 是每个单体在发生转变时的势能降低  $\Delta h$  和平均的熵损失  $\Delta s$  之间的竞争, 可以用每个单体的自由能差(或者说化学势差)来表示  $\Delta f = \Delta h - T\Delta s$  [25-27]。外力场通过改变  $\Delta h$  和  $\Delta s$ , 从而降低转变的自由能差  $\Delta f = \Delta h - T\Delta s$  来最终加速螺旋的生成。

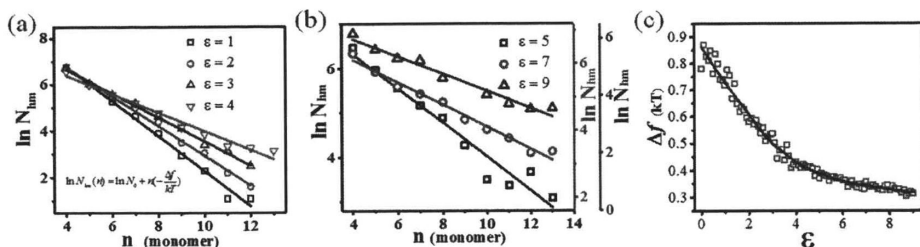


图 2.10 (a, b) 不同应变下  $\ln N_{hm}$  和  $n$  线性关系的拟合; (c) CHT 的自由能差随着应变的变化。

为了对 helix 和 coil 构象的自由能差进行估计, 我们提出了两个合理的假设。首先, 我们假设 helix 和 coil 构象之间每个单体的平均自由能差在相同应变下保持不变, 即意味着在相同外界条件下每个 monomer 的平均自由能差不会随螺旋长度的不同而不同。在此假设基础上, 有  $n$  个 monomer 长的螺旋链段的总自由能差可以表示为  $\Delta E = n\Delta f$ 。我们需要指出这里提到的自由能差  $\Delta f$  代表的是 CHT 的整体难度, 界面能业已包含在其中。另一个假设就是, 不同长度螺旋链段的数目遵循玻尔兹曼分布, 意味着各长度螺旋的含量由该螺旋链段的能量所决定。因此我们可以得到螺旋含量表达式  $N_{hm}(n) = N_0 \exp(-\frac{\Delta E}{kT})$ 。在上述两个假设基础上, 我们可以得到螺旋含量随螺旋长度变化的表达式:

$$N_{hm}(n) = N_0 \exp(-\frac{n\Delta f}{kT}) \quad (2.2),$$

式中  $k$  是玻尔兹曼常数, 并且  $N_0$  也是一个常数。进一步的, 可将上式转换为

$$\ln N_{hm}(n) = \ln N_0 + n(-\frac{\Delta f}{kT}) \quad (2.3).$$

在式 2.3 的基础上, 我们把不同应变下的螺旋链段数目对数关于螺旋长度  $n$  的线性关系进行了拟合(图 2.10 (a, b))。从曲线拟合获得的斜率, 我们可以得到不同应变下对应的每个 monomer 的平均转换自由能差, 图 2.10 (c) 即为 coil-helix 转变的自由能差随着拉伸应变的变化。其中  $\Delta f$  为正值表明模拟温度在 coil-helix 转变温度之上。结果表明转变的自由能差  $\Delta f$  随着应变的增加而减小。在 4 个应

变前,  $\Delta f$  的变化近似线性变化。4 个应变之后, 应变的进一步增大只带来了  $\Delta f$  微弱的减小, 这与前面描述的过度拉伸相一致。根据单链拉伸诱导 coil-helix 转变理论<sup>[25-27]</sup>并考虑由拉伸引起的链内势能变化, 我们将 coil-helix 转变的自由能差表示为:

$$\begin{aligned}\Delta f &= \Delta f_0 + T\Delta S_e + \Delta H_e \\ &= \Delta f_0 + F_{el} + \Delta E_{\text{intra}}\end{aligned}\quad (2.4).$$

这里  $\Delta f_0$  是静态条件下自由能差, 数值大概在  $0.87 kT$  (此处及下文的符号  $k$  均表示玻尔兹曼常数)。  $F_{el}$  是缠结点之间的链段弹性能, 代表着转变时构象熵的变化<sup>[27, 55-58]</sup>, 可以从高斯链的熵弹性推导出。对于一根高斯链, 可以根据三维空间随机行走模型得到其链末端距分布 (微观态分布)

$$P(N, R) = \frac{e^{-\frac{3R^2}{2L^2N}}}{\left(\frac{2}{3}\pi NL^2\right)^{3/2}}\quad (2.5).$$

然后, 我们可以得到链的弹性熵为

$$\begin{aligned}S(R) &= k \ln P(N, R) = k \ln \frac{e^{-\frac{3R^2}{2L^2N}}}{\left(\frac{2}{3}\pi NL^2\right)^{3/2}} \\ &= -\frac{3k}{2} \left(\frac{R}{\sqrt{NL}}\right)^2 - \frac{3k}{2} \ln \frac{2\pi NL^2}{3} \\ &= -\frac{3k}{2} \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + S_0\end{aligned}\quad (2.6)$$

更进一步的,

$$\begin{aligned}G_s(R) &= -TS(R) \\ &= -T\left[-\frac{3k}{2} \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 + S_0\right] \\ &= \frac{3kT}{2} \left(\frac{R}{R_0}\right)^2 - TS_0 \\ &= F_N(R) - TS_0\end{aligned}\quad (2.7)$$

最后

$$F_N(R) = \frac{3kT}{2} \left(\frac{R}{R_0}\right)^2\quad (2.8).$$

在此基础上, 得到转变时的构象熵变化

$$F_{el} = -\frac{3kT}{2N_0} \left(\frac{R_{ete}}{R_0}\right)^2 \quad (2.9)$$

其中  $N_0=100$  是体系分子链的缠结链段长度<sup>[59]</sup>,  $R_0=5.1$  nm 是缠结链段处于随机无规态时的末端距<sup>[43]</sup>, 而  $R_{ete}$  则是缠结链段在拉伸过程中的实际末端距。Helix 和 coil 态的能量差  $\Delta E_{intra}$  代表着在拉伸过程中链内势能的改变, 这一项我们可以根据使用的分子力场进行计算。注意, 到目前为止我们只考虑了链内能, 所以后面我们会进一步考虑基于链间相互作用的链间协同效应。图 2.11 (a) 展示了  $F_{el}$ ,  $\Delta E_{intra}$  和  $F_{el} + \Delta E_{intra}$  随应变的变化。因为我们关注的是拉伸诱导 coil-helix 转变而不是 helix-extended coil 转变, 所以图 2.11 (a) 各项能量的变化只考虑到 4.4 个应变。在 4.4 个应变的时候  $F_{el}$  下降了  $0.074 kT$ , 而  $\Delta E_{intra}$  则减少了  $0.32 kT$ , 几乎是前者的四倍。这个结果表明在拉伸诱导 coil-helix 转变过程中链内势能差的改变起着很重要的作用, 这与传统的拉伸诱导 coil-helix 转变理论是不相符的<sup>[25-27]</sup>, 但主要也是因为早期的理论都只关注  $F_{el}$  的影响而没有引入由于拉伸引起的链内势能变化。图 2.11 (b) 中的  $\Delta f_{cal}$  是基于式 2.4 计算得到的不同应变下的转变自由能差, 而  $\Delta f_{fit}$  则是从图 2.10 中拟合得到的不同应变下的转变自由能差。在 1.3 个应变之前, 公式计算的自由能差  $\Delta f_{cal}$  和统计拟合得到的自由能差  $\Delta f_{fit}$  很接近, 表明拉伸诱导 coil-helix 转变的主要机制在于拉伸降低了 coil 和 helix 之间的自由能差, 不同与以往理论阐述的是, 链内势能的改变  $\Delta E_{intra}$  比链熵弹性的改变  $F_{el}$  贡献更大。



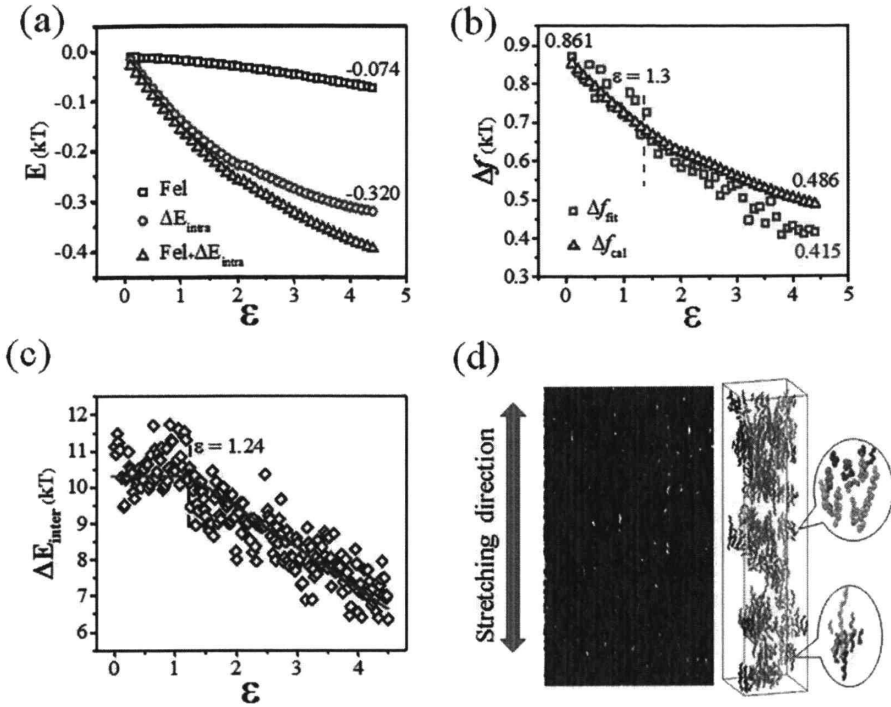


图 2.11 (a) 链 coil 态和 helix 态之间的熵弹性能  $F_{el}$ , 势能差  $\Delta E_{intra}$ , 以及两者之和随应变的变化; (b) 基于式 2.4 计算得到自由能差  $\Delta f_{cal}$  和图 2.10 统计拟合得到的自由能差  $\Delta f_{fit}$  随应变的变化对比; (c) coil 态和 helix 态链间相互作用能差的随应变的变化; (d) 左图是体系在 4.4 个应变时的快照, 其中红色部分为螺旋而蓝色部分则是 coil 态。而右图则是螺旋链段簇及其放大图。

在应变大于 1.3 后, 理论计算值  $\Delta f_{cal}$  与统计拟合结果  $\Delta f_{fit}$  开始出现明显的偏差, 这表明随着长螺旋的出现上述的忽略链间相互作用的单链模型已经不能很好的描述 coil-helix 转变了。这里我们需要指出, 图 2.8 (b) 显示长螺旋在静态熔体中是不存在, 也是在 1.3 个应变附近开始出现。为了考察更多可能的长螺旋生成驱动力, 我们对 helix 和 coil 态的链间相互作用差进行了估算, 具体的计算方式与上述的链内势能相似。首先基于螺旋链段的定义, 从体系中找出所有的螺旋态原子, 然后可以用 MATLAB 程序计算这些螺旋原子的链内能和链间能, 而计算使用的 MATLAB 程序则是我们基于模拟采用的 COMPASS 力场编写的。图 2.12 (a) 和 (b) 分别是 helix 态和 coil 态的平均链内能和链间能。最后得到如图 2.12 (c) 和 (d) 所示的 helix 态和 coil 态之间链内能差和链间能差。Helix 和 coil 态链间能差  $\Delta E_{inter}$  在 1.3 个应变左右存在一个突变。在 1.3 个应变之前  $\Delta E_{inter}$  保持不变, 但是随着应变的进一步增大,  $\Delta E_{inter}$  近似成线性下降。很明显, 在 1.3 个

应变之前主要是短螺旋的生成, 此时链间相互作用相关的链间能差  $\Delta E_{\text{inter}}$  基本没有变化, 表明在短螺旋的生成时是不需要链间相互作用参与的, 即短螺旋的生成主要是链内相互作用, 可以用单链的拉伸诱导 coil-helix 转变模型解释, 图 2.11 (b) 也证明了这一点。进一步的, 长螺旋生成起始应变 (图 2.8 (b))、 $\Delta f_{\text{cal}}$  和  $\Delta f_{\text{fit}}$  开始出现区别对应应变 (图 2.11 (b))、以及 helix 和 coil 态链间能差  $\Delta E_{\text{inter}}$  突变应变, 三者如此的一致, 很大程度上表明长螺旋的生成和生长不仅仅需要链内相互作用也存在着链间协同相互作用。图 2.11 (d) 左子图是体系在 4.4 个应变时的快照, 其中红色和蓝色部分分别代表 helix 和 coil 态部分, 很明显已经存在在螺旋的聚集簇。右子图则是螺旋簇的放大图, 可以看到螺旋间平行排列, 这可能就是 1.3 个应变之后链间能差  $\Delta E_{\text{inter}}$  下降的原因, 可见螺旋间的协同作用确实可以促进长螺旋的生成。基于上面的分析, 我们可以得到结论: 拉伸诱导 coil-helix 转变对于短螺旋来说主要依赖于降低链熵弹性  $F_{el}$  和链内势能差  $\Delta E_{\text{intra}}$ , 其中后者起主导作用; 与此同时长螺旋的生成则是链内构象和链间取向有序的协同作用, 这也与早期实验和模拟观察相吻合<sup>[33, 35, 56, 60, 61]</sup>。

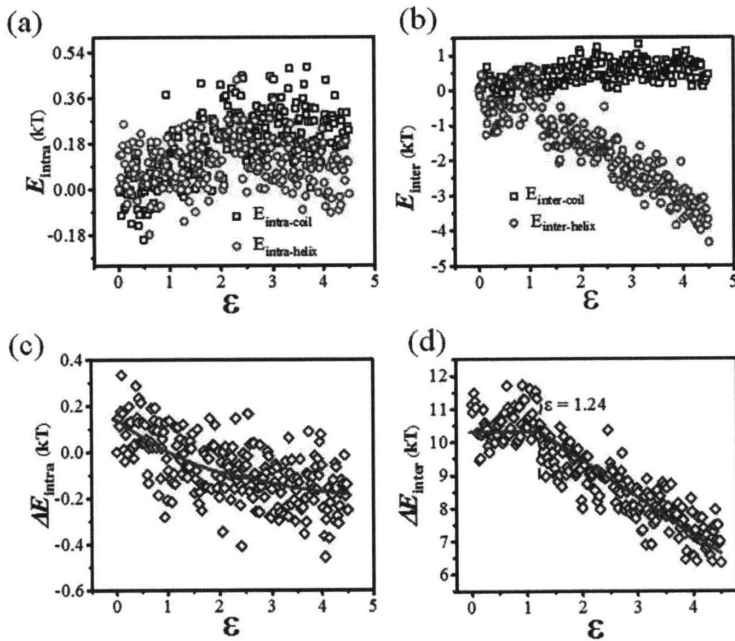


图 2.12 (a,b) helix 态和 coil 态的平均链内能  $E_{\text{intra}}$  和链间能  $E_{\text{inter}}$ ; (c, d) helix 态和 coil 态之间链内能差  $\Delta E_{\text{intra}}$  和链间能差  $\Delta E_{\text{inter}}$ 。

### 2.4.2 拉伸诱导奇偶效应起因

为了讨论方便,我们用  $H_{\text{odd}}$  和  $H_{\text{even}}$  来分别表示有着奇数个原子长度的螺旋和有着偶数个原子长度的螺旋。如图 2.9 所示,在拉伸过程中  $H_{\text{odd}}$  含量会逐渐超过相邻的  $H_{\text{even}}$  含量,这暗示着  $H_{\text{odd}}$  相比于  $H_{\text{even}}$  可能有更低的自由能。对于  $H_{\text{odd}}$  TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>T 和具有相同原子数但是添加了一个随机构象的  $H_{\text{even}}$  TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>G<sup>-</sup>,我们发现  $H_{\text{odd}}$  要比相邻的  $H_{\text{even}}$  (添加随机构象,保证原子数相同)长。图 2.13 就是基于 Materials Studio 软件建立的模型,可见前者比后者要长 0.16 nm。

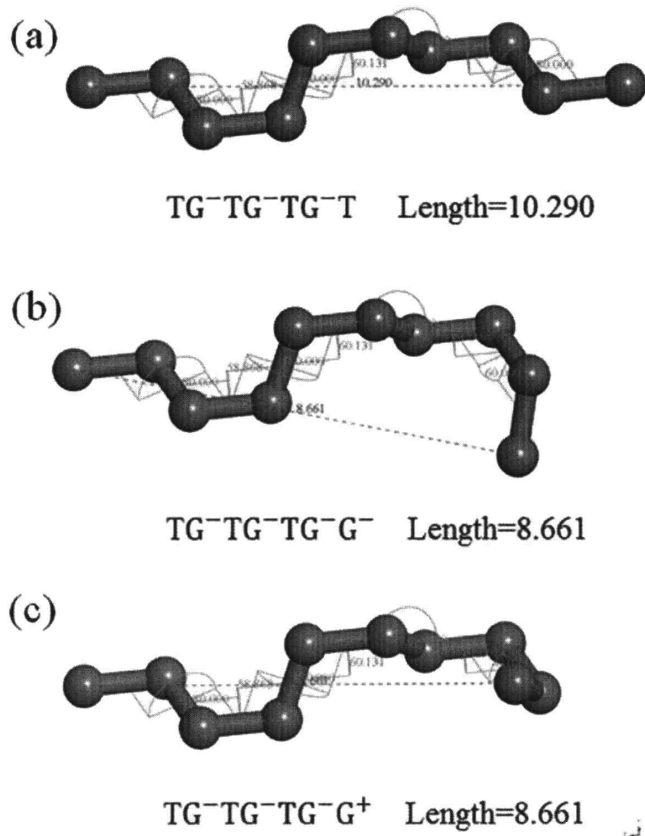


图 2.13 (a) 构象为奇原子数长度的螺旋模型 TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>T; (b, c) 构象为相邻的偶原子数螺旋加一个随机构象原子模型 TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>TG<sup>-</sup>G<sup>±</sup>。

在拉伸场的特殊条件下,空间长度更长的  $H_{\text{odd}}$  可能更受欢迎。对于包含着  $m$  个原子的聚合物链段,假设其中有  $m_h$  原子处于螺旋状态,那么根据 Buhot 和

Halperin<sup>[26, 27]</sup>的理论, 其自由能表达式可以写为:

$$F_{ch} = m_h \Delta f_a + \frac{3kT(\lambda R - L_h(m_h))^2}{2R^2(m - m_h)} \quad (2.10)$$

这里,  $\Delta f_a$  是每个原子发生 coil-helix 转变时的自由能差, 而  $\lambda$  则是链段末端距的拉伸比。  $R = 0.036\sqrt{m}$  是长为  $m$  个原子的高斯链末端距<sup>[43]</sup>,  $L_h(m_h)$  是有  $m_h$  个原子数的螺旋长度。对于式 2.10, 第一部分是螺旋部分的转变自由能, 第二部分则是剩余的  $(m - m_h)$  个 coil 态原子组成的链段熵弹性能。当前的模拟体系中共 50000 个主链碳原子, 其中总共约有 2200 个螺旋链段。因此每个螺旋链段和 coil 态链段组成的二嵌段长度  $m$  平均约为 22 (50000/2200) 个原子。在这个小研究尺度上, coil 态链段的熵弹性能相比于大尺度的如缠结链段尺度的熵弹性能要重要的多。从图 2.10 (c) 可以得到在 0 应变时的转变的单位 monomer 自由能差为  $\Delta f_0 = 0.87kT$ , 进而得到应变为 0 时单位原子转变自由能差  $\Delta f_a = 0.435kT$ 。考虑到链内势能差  $\Delta E_{intra}$  (图 2.11 (a)) 随应变的变化,  $\Delta f_a$  也将随应变增大而减小。在应变为 1,2,3 时对应的值分别为  $0.366kT, 0.321kT$  和  $0.297kT$ 。而螺旋空间长度可以由下式获取:

对于  $H_{odd}$

$$L_h(m_h) = 0.108m_h \quad (2.11),$$

对于  $H_{even}$

$$L_h(m_h) = 0.108(m_h + 1) - 0.16 \quad (2.12),$$

其中, 0.108 nm 是两个相邻螺旋原子之间的平均距离, 而 0.16 nm 则是有  $m_h$  个原子的奇数螺旋与有  $m_h - 1$  个原子的偶数螺旋加一个随机构象原子链段长度差异。即对于  $m_h$  (奇数) 个原子长度链段, 全是螺旋的链段比  $m_h - 1$  个原子是螺旋的链段要长 0.16 nm。这些数值都可以从图 2.13 上获得。基于上面的参数, 可以计算得到拥有不同螺旋原子数的链段总自由能。图 2.14 则分别展示了应变为 0,1,2,3 时对应的链段总自由能随链段螺旋原子数的变化。其中黑色的是基于上述公式计算结果, 而蓝色的则是通过统计不同原子数长度螺旋链段数目分布得到的自由能差, 这里我们主要是假设该分布遵循玻尔兹曼分布公式:

$$F_{data} = -kT \ln \frac{P(m_h)}{P(m_h = 6)} \quad (2.13)$$

其中  $F_{data}$  与 2.4.1 节中的  $\Delta E = n\Delta f$  有着相似的含义。图 2.14 中的两条曲线比较接近, 奇偶效应发生在 2 个应变之后, 理论计算和统计计算得到的链段总自由能都随着原子数的增加而呈阶梯状增加。因此, 我们认为这种奇偶效应主要是因为奇数螺旋和偶数螺旋长度不同导致链整体的自由能存在差异, 这一点随着应变的增加迅速增强。

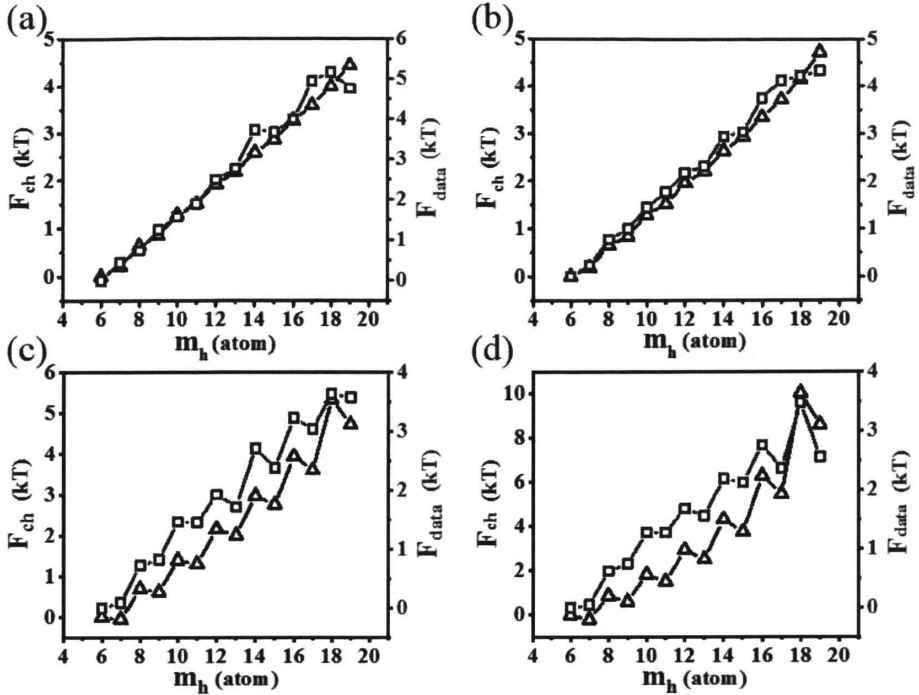


图 2.14 应变为 0, 1, 2, 3 时理论计算 (黑色) 得到的链段总自由能  $F_{ch}$  和统计计算得到的链段总自由能  $F_{data}$  随含有的螺旋原子数目变化。

### 2.4.3 螺旋的链间分析

在 2.4.1 节讨论中, 我们提到了不同于短螺旋的生成只是链内作用的结果, 长螺旋的出现还需要链间相互作用的协同。文献报导密度波动可能是结晶成核的一种重要前提<sup>[62]</sup>, 为了考察实验上观察到的密度波动是否是由长螺旋引起的, 我们通过引入泰森多面体来计算螺旋和非螺旋原子所占空间体积。泰森多面体又称 Voronoi 图<sup>[63]</sup>, 是俄国数学家沃罗诺伊采用笛卡尔凸域分割空间的思想, 建立的空间分割算法, 在晶体学, 气象学等领域有广泛的应用。我们对体系进行 Voronoi 分割, 得到每个原子的 Voronoi 体积, 进一步的根据原子的质量, 计算体系中每个原子的密度。为了考察螺旋的生成是否会影响局部的密度, 我们分别考察了螺旋原子和非螺旋原子的密度, 并将两者的平均结果进行了对比展示, 图 2.15 即是两者密度和体系整体密度随拉伸应变的变化图。如图所示, 在整个拉伸过程中, 螺旋原子的密度显著大于 coil 原子的密度, 表明螺旋原子相比 coil 原子有着更紧密的排布, 螺旋链段整体密度是要大于无规 coil 链段密度, 在此基础上螺旋链段的取向有序排列和聚集成簇很可能会进一步的加大螺旋链段聚集簇和无规 coil

区域的密度差，形成体系的高低密度分布，为进一步的结晶成核提供可能，这与Olmsted等提出的链内构象有序和密度耦合可诱导产生液-液相分离理论也是比较接近<sup>[64]</sup>。

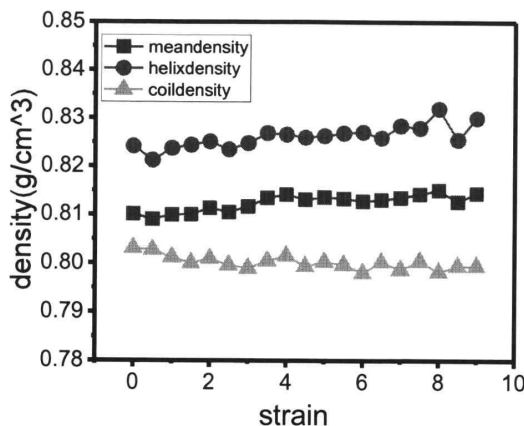


图 2.15 体系平均密度、螺旋原子密度和 coil 原子密度随应变变化。

在流动场诱导结晶过程中，螺旋构象链段的聚集成簇是一个重要过程。为研究左右旋螺旋是否存在这种手性相关关系，我们定义了如下的相关函数  $L$ ：

$$L_i = \frac{1}{N_i} \sum_{j=1}^n \frac{s_i \times s_j \times N_j}{(r_{ij} / r_0)^6} \quad (2.14)$$

$s$  代表手性，左旋为 1，右旋为 -1， $N$  为对应的螺旋链段的原子数目， $r_{ij}$  为两个螺旋链段之间的距离， $r_0$  为 0.5 nm 用来约化量纲，使相关函数为无量纲参数。对某一螺旋链段来说，如果其附近有相同手性螺旋链段，则相关函数为正值，且两者越接近值越大，手性相反则为负值，因此对所有螺旋链段的相关函数值平均后就可以作为螺旋间手性相关性的一种表示。图 2.16 方形（蓝色）数据点即为螺旋间平均相关系数随应变的变化，如图所示在整个拉伸过程中螺旋间平均相关系数都为负值，表明螺旋手性相关上，异性相关更为强烈。为排除部分异性螺旋距离过近从而主导了相关函数的值，我们统计了相关函数为负值的螺旋链段总数目与相关函数为正值的螺旋链段数目之比，如图 2.16 圆形（红色）数据点所示，该比值也是异性相关更占优势。综上所述我们可以认为螺旋链段之间是存在螺旋手性相关关系的，且异性相关关系更强烈。

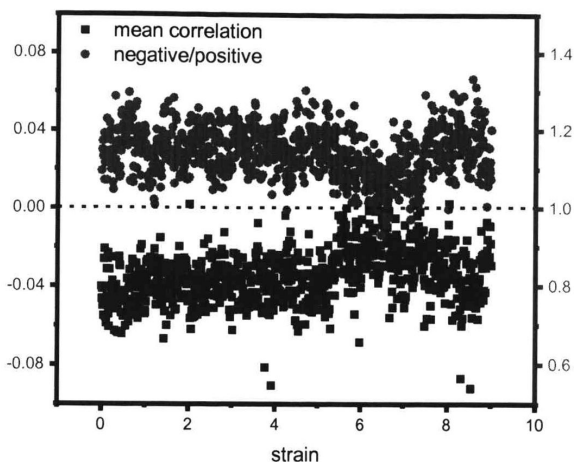


图 2.16 平均相关函数（方形）和相关函数为负值的螺旋链段总数目与相关函数为正值的螺旋链段数目之比（圆形）随应变的变化。

## 2.5 小结

我们的分子动力学模拟结果显示拉伸确实可以诱导等规聚丙烯 coil-helix 转变并促进生成静态熔体中不存在的长螺旋，但是过度拉伸会破坏构象有序，引起 helix-extended coil 转变。在模拟中，同时观察到了螺旋的合并和生长，其中螺旋的合并是长螺旋生成的主要方式。基于数学统计和拟合方法，我们发现外力能通过降低转变的自由能差来诱导 coil-helix 转变并促进构象有序。在小应变时（小于 1.3 个应变），单链模型就已经能很好的描述短螺旋的含量变化，其中起主要作用的是拉伸引起的链内势能改变，而不是传统理论描述的熵弹性能。在大应变时单链模型已经不足以描述长螺旋的生成，长螺旋的生成需要链内构象有序和链间取向有序的协同作用。此外，统计结果表明在拉伸过程中奇原子数长的螺旋含量会逐渐超过偶原子数长的螺旋，这可以由拉伸场下空间长度更长的奇原子数螺旋总链段自由能更低来解释。在进行螺旋链间相互作用分析时，我们统计发现螺旋链段的密度是要大于 coil 链段区域密度，这可能是流动场诱导结晶中密度波动的一个来源；此外，螺旋链段手性相关分析表明螺旋链段间存在一定的异性手性相关。

## 参考文献

- [1] Antonios K Doufas, Anthony J McHugh, Chester Miller. Simulation of melt spinning including flow-induced crystallization: Part I. Model development and predictions[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 2000, 92(1): 27-66
- [2] Wenbing Hu, Daan Frenkel, Vincent BF Mathot. Simulation of shish-kebab crystallite induced by a single prealigned macromolecule[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(19): 7172-7174
- [3] Shuichi Kimata, Takashi Sakurai, Yoshinobu Nozue, Tatsuya Kasahara, Noboru Yamaguchi, Takeshi Karino, Mitsuhiro Shibayama, Julia A Kornfield. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*. 2007, 316(5827): 1014-1017
- [4] A Nakatani, MD Dadmun, Flow Induced Structure in Polymers, ACS Symp. Series: 1995.
- [5] Yijing Nie, Yunfeng Zhao, Go Matsuba, Wenbing Hu. Shish-Kebab Crystallites Initiated by Shear Fracture in Bulk Polymers[J]. *Macromolecules*. 2018, 51(2): 480-487
- [6] Masayuki Okura, Oleksandr O Mykhaylyk, Anthony J Ryan. Effect of matrix polymer on flow-induced nucleation in polymer blends[J]. *Physical Review Letters*. 2013, 110(8): 087801
- [7] Joshua M Samon, Jerold M Schultz, Benjamin S Hsiao, Sönke Seifert, Norbert Striebeck, Inga Gurke, CollinsCheng Saw. Structure development during the melt spinning of polyethylene and poly (vinylidene fluoride) fibers by in situ synchrotron small-and wide-angle X-ray scattering techniques[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(24): 8121-8132
- [8] Nan Tian, Weiqing Zhou, Kumpeng Cui, Yanping Liu, Yuye Fang, Xiao Wang, Liangbao Liu, Liangbin Li. Extension flow induced crystallization of poly (ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(19): 7704-7712
- [9] Zhen Wang, Zhe Ma, Liangbin Li. Flow-induced crystallization of polymers: molecular and thermodynamic considerations[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(5): 1505-1517
- [10] Yan-Hui Chen, Du-Fei Fang, Jun Lei, Liang-Bin Li, Benjamin S Hsiao, Zhong-Ming Li. Shear-induced precursor relaxation-dependent growth dynamics and lamellar orientation of  $\beta$ -crystals in  $\beta$ -nucleated isotactic polypropylene[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2015, 119(17): 5716-5727
- [11] Yuji Hayashi, Go Matsuba, Yunfeng Zhao, Koji Nishida, Toshiji Kanaya. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow[J]. *Polymer*. 2009, 50(9): 2095-2103
- [12] Toshiji Kanaya, Inga A Polec, Tetsuaki Fujiwara, Rintaro Inoue, Koji Nishida, Tomohiko Matsuura, Hiroki Ogawa, Noboru Ohta. Precursor of shish-kebab above the melting temperature by microbeam X-ray scattering[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(8): 3031-3036



- [13] Rajesh H Somani, Ling Yang, Benjamin S Hsiao, Pawan K Agarwal, Hitesh A Fruitwala, Andy H Tsou. Shear-induced precursor structures in isotactic polypropylene melt by in-situ rheo-SAXS and rheo-WAXD studies[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(24): 9096-9104
- [14] Rajesh H Somani, Ling Yang, Lei Zhu, Benjamin S Hsiao. Flow-induced shish-kebab precursor structures in entangled polymer melts[J]. *Polymer*. 2005, 46(20): 8587-8623
- [15] Go Matsuba, Keisuke Kaji, Koji Nishida, Toshiji Kanaya, Masayuki Imai. Conformational change and orientation fluctuations prior to the crystallization of syndiotactic polystyrene[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(26): 8932-8937
- [16] Marie Pigeon, Robert E Prud'Homme, Michel Pezolet. Characterization of molecular orientation in polyethylene by Raman spectroscopy[J]. *Macromolecules*. 1991, 24(20): 5687-5694
- [17] Xiaoliang Tang, Junsheng Yang, Tingyu Xu, Fucheng Tian, Chun Xie, Liangbin Li. Local structure order assisted two-step crystal nucleation in polyethylene[J]. *Physical Review Materials*. 2017, 1(7): 073401
- [18] Akihiro Kagamoto, Ryoichi Fujishiro. Enthalpy change of the coil - helix transition of poly( $\gamma$  - benzyl L - glutamate) in dichloroacetic acid - 1, 2 - dichloroethane mixtures[J]. *Biopolymers*. 1968, 6(12): 1753-1758
- [19] Fred Van de Velde, Anna S Antipova, Harry S Rollema, Tatiana V Burova, Nataliya V Grinberg, Leonel Pereira, Paula M Gilseman, R Hans Tromp, Brian Rudolph, Valerij Ya Grinberg. The structure of  $\kappa/\iota$ -hybrid carrageenans II. Coil-helix transition as a function of chain composition[J]. *Carbohydrate Research*. 2005, 340(6): 1113-1129
- [20] BH Zimm, JK Bragg. Theory of the One - Dimensional Phase Transition in Polypeptide Chains[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1958, 28(6): 1246-1247
- [21] Bruno H Zimm, JK Bragg. Theory of the phase transition between helix and random coil in polypeptide chains[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1959, 31(2): 526-535
- [22] Hector L Casal, Ronald N McElhaney. Quantitative determination of hydrocarbon chain conformational order in bilayers of saturated phosphatidylcholines of various chain lengths by Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Biochemistry*. 1990, 29(23): 5423-5427
- [23] Bernard Lotz, Toshikazu Miyoshi, Stephen ZD Cheng. 50th Anniversary Perspective: Polymer Crystals and Crystallization: Personal Journeys in a Challenging Research Field[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(16): 5995-6025
- [24] Mark S Searle, Dudley H Williams. The cost of conformational order: entropy changes in molecular associations[J]. *Journal of the American Chemical Society*. 1992, 114(27): 10690-10697

- [25] Mário Noboru Tamashiro, Philip Pincus. Helix-coil transition in homopolypeptides under stretching[J]. *Physical Review E*. 2001, 63(2): 021909
- [26] A Buhot, A Halperin. Extension of rod-coil multiblock copolymers and the effect of the helix-coil transition[J]. *Physical Review Letters*. 2000, 84(10): 2160
- [27] Arnaud Buhot, Avraham Halperin. Extension behavior of helicogenic polypeptides[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(8): 3238-3252
- [28] S Courty, JL Gornall, EM Terentjev. Induced helicity in biopolymer networks under stress[J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 2005, 102(38): 13457-13460
- [29] Sebastien Courty, Joanne L Gornall, Eugene M Terentjev. Mechanically induced helix-coil transition in biopolymer networks[J]. *Biophysical Journal*. 2006, 90(3): 1019-1027
- [30] Haining An, Xiangyang Li, Yong Geng, Yunlong Wang, Xiao Wang, Liangbin Li, Zhongming Li, Chuanlu Yang. Shear-induced conformational ordering, relaxation, and crystallization of isotactic polypropylene[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2008, 112(39): 12256-12262
- [31] Haining An, Baijin Zhao, Zhe Ma, Chunguang Shao, Xiao Wang, Yapeng Fang, Liangbin Li, Zhongming Li. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(14): 4740-4743
- [32] CK Chai, NM Dixon, DL Gerrard, W Reed. Rheo-Raman studies of polyethylene melts[J]. *Polymer*. 1995, 36(3): 661-663
- [33] Yong Geng, Guanglin Wang, Yuanhua Cong, Liangui Bai, Liangbin Li, Chuanlu Yang. Shear-induced nucleation and growth of long helices in supercooled isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2009, 42(13): 4751-4757
- [34] Robert J Meier. Studying the length of trans conformational sequences in polyethylene using Raman spectroscopy: a computational study[J]. *Polymer*. 2002, 43(2): 517-522
- [35] Fengmei Su, Youxin Ji, Lingpu Meng, Zhen Wang, Zeming Qi, Jiarui Chang, Jianzhu Ju, Liangbin Li. Coupling of Multiscale Orderings during Flow-Induced Crystallization of Isotactic Polypropylene[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(5): 1991-1997
- [36] Jeffrey D Carbeck, Gregory C Rutledge. A Method for Studying Conformational Relaxations by Molecular Simulation: Conformational Defects in  $\alpha$ -Phase Poly (vinylidene fluoride)[J]. *Macromolecules*. 1996, 29(15): 5190-5199
- [37] Chuanfu Luo, Martin Kröger, Jens-Uwe Sommer. Entanglements and crystallization of concentrated polymer solutions: molecular dynamics simulations[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(23): 9017-9025
- [38] Javier Ramos, Juan F Vega, Javier Martínez-Salazar. Molecular Dynamics Simulations for the

- Description of Experimental Molecular Conformation, Melt Dynamics, and Phase Transitions in Polyethylene[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(14): 5016-5027
- [39] Takashi Yamamoto. Molecular dynamics simulation of polymer crystallization through chain folding[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1997, 107(7): 2653-2663
- [40] Takashi Yamamoto. Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(9): 3192-3202
- [41] Peng Yi, C Rebecca Locker, Gregory C Rutledge. Molecular dynamics simulation of homogeneous crystal nucleation in polyethylene[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(11): 4723-4733
- [42] Jing Li, Tim Mulder, Bart Vorselaars, Alexey V Lyulin, MAJ Michels. Monte Carlo simulation of uniaxial tension of an amorphous polyethylene-like polymer glass[J]. *Macromolecules*. 2006, 39(22): 7774-7782
- [43] Johannes Brandrup, Edmund H Immergut, Eric A Grulke, Akihiro Abe, Daniel R Bloch, *Polymer handbook*[M]. Eds.; Wiley New York etc: 1989; Vol. 7.
- [44] Steve Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of Computational Physics*. 1995, 117(1): 1-19
- [45] In-Chul Yeh, Joseph L Lenhart, Gregory C Rutledge, Jan W Andzelm. Molecular dynamics simulation of the effects of layer thickness and chain tilt on tensile deformation mechanisms of semicrystalline polyethylene[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(4): 1700-1712
- [46] Ali Makke, Olivier Lame, Michel Perez, Jean-Louis Barrat. Influence of Tie and loop molecules on the mechanical properties of lamellar block copolymers[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(20): 8445-8452
- [47] Daan Frenkel, Berend Smit, *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*[M]. Eds.; Elsevier: 2001; Vol. 1.
- [48] Glenn J Martyna, Douglas J Tobias, Michael L Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1994, 101(5): 4177-4189
- [49] Huai Sun. COMPASS: an ab initio force-field optimized for condensed-phase applications overview with details on alkane and benzene compounds[J]. *The Journal of Physical Chemistry B*. 1998, 102(38): 7338-7364
- [50] Asegun Henry, Gang Chen, Steven J Plimpton, Aidan Thompson. 1D-to-3D transition of phonon heat conduction in polyethylene using molecular dynamics simulations[J]. *Physical Review B*. 2010, 82(14): 144308
- [51] Tengfei Luo, Keivan Esfarjani, Junichiro Shiomi, Asegun Henry, Gang Chen. Molecular dynamics simulation of thermal energy transport in polydimethylsiloxane[J]. *Journal of*

- Applied Physics. 2011, 109(7): 074321
- [52] Teng Zhang, Tengfei Luo. High-contrast, reversible thermal conductivity regulation utilizing the phase transition of polyethylene nanofibers[J]. ACS Nano. 2013, 7(9): 7592-7600
- [53] Gerhard Hummer, Angel E García, Shekhar Garde. Conformational diffusion and helix formation kinetics[J]. Physical Review Letters. 2000, 85(12): 2637
- [54] Fawzi G Hamad, Ralph H Colby, Scott T Milner. Onset of flow-induced crystallization kinetics of highly isotactic polypropylene[J]. Macromolecules. 2015, 48(11): 3725-3738
- [55] OV Borisov, A Halperin. Polysoaps: extension and compression[J]. Macromolecules. 1997, 30(15): 4432-4444
- [56] Kunpeng Cui, Dong Liu, Youxin Ji, Ningdong Huang, Zhe Ma, Zhen Wang, Fei Lv, Haoran Yang, Liangbin Li. Nonequilibrium nature of flow-induced nucleation in isotactic polypropylene[J]. Macromolecules. 2015, 48(3): 694-699
- [57] GA Holzapfel, JC Simo. Entropy elasticity of isotropic rubber-like solids at finite strains[J]. Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering. 1996, 132(1-2): 17-44
- [58] Samuel Kutter, Eugene M Terentjev. Networks of helix-forming polymers[J]. The European Physical Journal E. 2002, 8(1): 539-547
- [59] LJ Fetters, DJ Lohse, RH Colby, Physical Properties of Polymers Handbook, edited by JE Mark. AIP Press, Woodbury, NY: 1996.
- [60] Junsheng Yang, Xiaoliang Tang, Zhen Wang, Tingyu Xu, Fucheng Tian, Youxin Ji, Liangbin Li. Coupling between intra-and inter-chain orderings in flow-induced crystallization of polyethylene: A non-equilibrium molecular dynamics simulation study[J]. The Journal of Chemical Physics. 2017, 146(1): 014901
- [61] Xinyuan Zhu, Deyue Yan, Yapeng Fang. In situ FTIR spectroscopic study of the conformational change of isotactic polypropylene during the crystallization process[J]. The Journal of Physical Chemistry B. 2001, 105(50): 12461-12463
- [62] Nicholas J Terrill, Patrick A Fairclough, Elizabeth Towns-Andrews, Bernd U Komanshek, Robert J Young, Anthony J Ryan. Density fluctuations: the nucleation event in isotactic polypropylene crystallization[J]. Polymer. 1998, 39(11): 2381-2385
- [63] Atsuyuki Okabe, Barry Boots, Kokichi Sugihara, Sung Nok Chiu, Spatial tessellations: concepts and applications of Voronoi diagrams[M]. Eds.; John Wiley & Sons: 2009; Vol. 501.
- [64] Peter D Olmsted, Wilson CK Poon, TCB McLeish, NJ Terrill, AJ Ryan. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. Physical Review Letters. 1998, 81(2): 373

## 第3章 取向半晶聚合物力学性能研究

### 3.1 引言

高分子在成型加工中不可避免的存在着流动场,而这带来的最直接结果之一就是高分子成型产品中存在着不同结构和不同尺度的取向。这些取向将大大影响产品实际使用时的性能。例如,近些年发展很快的光学薄膜的一种思路就是基于在高分子加工过程中引入适当的流动场,促使聚合物某种结构取向,从而获得具有特定光学偏振方向的光学膜<sup>[1-4]</sup>。此外,高分子聚合物取向带来的另一项关键性性能差异就是力学性能的差异。一般来说在高分子聚合物取向方向上,其模量能有数量级上的提升,这很大程度上弥补了高分子韧性有余、刚性不足的缺陷。除模量外,聚合物的取向也能提高产品的屈服强度和断裂强度,扩大了聚合物材料的适用范围。从上世纪五十年代开始,就有人通过制造分子链取向聚合物,生产高强度聚合物材料。此后,Porter等人通过诱导聚乙烯结晶和取向,成功得到在取向方向上有近似钢铁模量的高强度聚乙烯<sup>[5]</sup>。随着高分子行业的发展,基于取向自增强的加工方式发展迅速,并开发出多种产品<sup>[6-9]</sup>。

对于如何获得取向半晶聚合物,目前来说主流的诱导取向方法有挤出、往复剪切、压制成型、roll-casting 和 Zone annealing 等。对于热塑性塑料来说,挤出是最常见的一种加工方式。Keller 率先利用这种加工方式来取向高分子聚合物,并且这方面研究的主要贡献也是来自于 Keller 及其同事<sup>[10]</sup>。往复剪切是 Skoulios 等人提出的一种用来取向高分子聚合物的技术<sup>[11,12]</sup>。装置包含两个平行板,之间的距离可调,在使用时两个平行板进行剪切诱导聚合物取向。和挤出一样,压制成型则是一种常见的取向方式,但是学界对其取向机制了解相对较少。其典型的流程是这样的,先将聚合物进行加热融化,然后再压制到一个预定厚度。这种方式由于流场是平面流场,最后的聚合物也是在平面上随机取向<sup>[13]</sup>。Roll-casting 是 Albalak 等人采用的一种生产取向半晶聚合物的技术,其使聚合物均匀溶液中的溶剂缓慢蒸发,同时施加周期性流场以产生具有取向形态的膜<sup>[14-16]</sup>。Zone annealing 方法通过对样品施加一个陡峭梯度的温度场使晶体在生长时进行取向生长从而诱导产生取向晶体。这种方法的一个优势就是诱导生成的晶体取向很大程度上由温度场的梯度决定,便于进行取向控制<sup>[17]</sup>。

如上所言在高分子成型产品中聚合物的取向是多尺度,多结构的,相关的研究虽然较有难度,但具有很高的科学意义和工业应用价值。Hine 等人研究了聚苯乙烯不同尺度的取向和松弛对其力学行为的影响<sup>[18]</sup>。实验设计很巧妙,利用各尺

度的松弛时间差异,通过控制松弛时间进而保留不同层次的分子链取向,来研究不同尺度的取向对体系各种性能的影响。此外,对于聚合物复合材料,其中的聚合物取向也对材料的性能有着很大的影响,如 Zeng 等人就研究了 PA-Al-PP 复合材料中 PP 的取向对材料力学性能等的影响<sup>[19]</sup>。

本章中首先将介绍我们基于有限条件无规随机行走建立聚合物熔体模型的过程;然后讲述我们对于等规聚丙烯分子力场的粗粒化工作;最后详细讨论基于粗粒化分子动力学模拟的取向半晶聚合物力学性能研究。

### 3.2 聚合物熔体模型建立

对于分子动力学模拟来说,初始模型的建立是模拟工作的第一步。第二章中,我们的等规聚丙烯初始模型是采用 Materials Studio 软件中的 Amorphous Cell 模块建立的。作为一款商业化软件,该软件的建模能力毋庸置疑,但是也有一些缺陷。首先,MS 只能用于建立全原子模型,对于粗粒化模型无能为力;其次,其创建的模型大小有限,对于太大的模型,比如百万原子量级软件则会崩溃。为了更好的进行一些粗粒化模拟工作和大体系模拟,我们基于 MATLAB 程序采用有限条件的无规行走思想建立了所需的聚合物熔体模型。

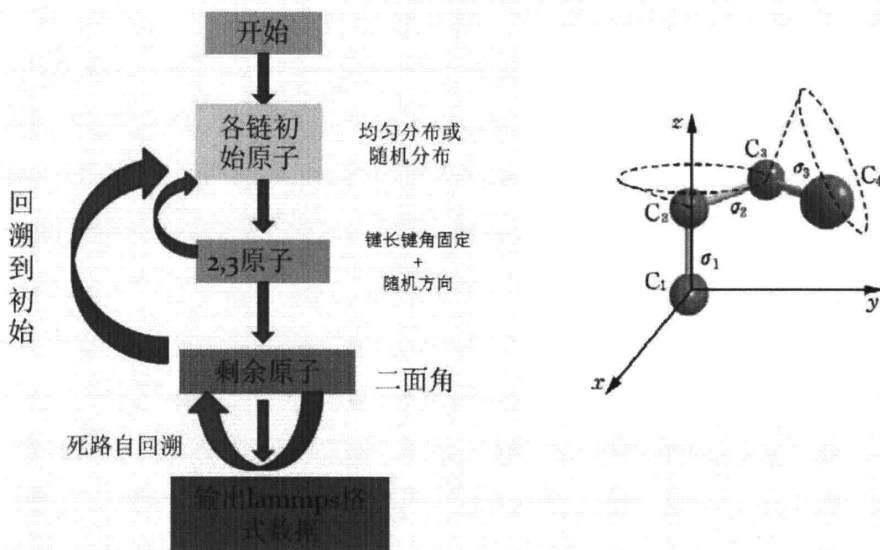


图 3.1 聚合物熔体模型建立过程和固定键长键角随机二面角确定原子位置方式。

在 MS 软件中, Amorphous Cell 模块建立聚合物模型的最终目标是建立一个均匀、无序、原子间距离合适,并且键长键角等拓扑结构合理的初始模型。在建模过程中,分子链是通过类似生长的方式从最初的空盒子里生长逐渐充满整个盒

子空间。在这个过程中，为了确定下一个原子的空间位置，需要先给出若干个候选位置，再基于所选择的分子力场计算各位置的势能，再根据玻尔兹曼分布确定各候选位置出现的几率，最后通过随机数和各位置出现几率确定下一个原子的位置。我们的建模程序也是大致的思想，以 PE 为例具体的步骤如下：

- 1) 设置好所需模型的分子链数目、链长、模型的密度以及盒子的形状等参数。
- 2) 在空盒子中随机放置所有链初始原子。
- 3) 接着固定键长、随机方向放置链的第二个原子。这里由于我们的模型盒子都是采用周期性边界，我们还需要记录原子的周期性坐标，即根据周期性边界条件将原子的实空间坐标转换为对应的盒子内的空间坐标，同时为了保证原子间的适当距离，我们还需要对新添加的原子进行自回避判定。如果两个原子相距过近，我们将重新随机获取后来原子位置。
- 4) 对于第三个原子，先固定键角键长，然后确定 36 个候选方位角(360 度均分)，基于采用的分子力场计算每个候选位置的能量，依据玻尔兹曼分布确定各候选位置的概率，在各候选位置概率基础上，获取随机数最终确定原子的位置，同样的也在此过程中进行自回避判定和周期性坐标记录。
- 5) 重复步骤 4) 放置接下来的原子，但是由于在大模型建立过程中容易出现无规行走进入死路导致程序陷入死循环。为了避免这种情况，我们添加并实施了一个无规自行走的回朔设定。在进行下一个原子放置时，如果因自回避判定而被连续否决 500 次，表明在当前原子附近已经找不到合适的位置放置下一个原子。此时程序将舍弃已经确定的当前原子位置，并将该位置放入缺陷记录列表中，回溯到上一步重新进行当前原子位置的确定。即在链自行走过程中如果陷入死路，则允许链往前回溯，选择新的行走方向。
- 6) 最后对所有链原子添加如键，键角，二面角等拓扑结构关系，并调整格式输出 lammmps 软件可识别的模型文件。

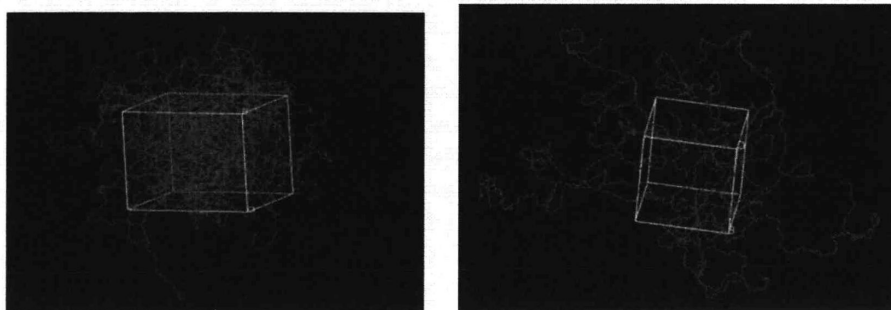


图 3.2 左图为我们建立的 PE 熔体模型，右图为 MS 建立的 PE 熔体模型，在经过充分的高温松弛后，两者的均方回转半径很接近。

### 3.2 建立粗粒化分子力场

如果说初始模型是模拟工作的第一步,那么合适的分子力场选择则是模拟工作成败的关键。分子动力学模拟的理论基础之一就是玻恩-奥本海默近似,忽略电子运动,将原子近似为一个球形粒子,从而相比于量子计算,计算规模提升了几个数量级,但是这仍然不够。为了模拟更大规模更长时间的体系,原子间相对不重要的某些运动被进一步忽略,先是忽略碳氢键的振动和氢原子的运动,将整个  $\text{CH}_n$  近似为一个粒子,更进一步的忽略整个高分子单体内部运动,将整个高分子单体近似为一个粒子,这就是目前应用广泛的粗粒化分子力场。相比于全原子力场,粗粒化力场一方面直接提高了模拟的空间尺度规模,另一方面由于内部的高速运动如碳氢键的振动被忽略,模拟的基本时间步可以大大提高,从而间接提高了模拟的时间尺度规模,即采用粗粒化分子力场可以模拟更大规模更长时间的体系。但是相对的就是粗粒化力场一般都是针对特定体系建立的分子力场,不具有体系迁移性。为了更好的研究取向半晶聚合物的力学性能,我们进行了等规聚丙烯体系的粗粒化工作。

目前来说有三种主流的粗粒化方法。第一种是玻尔兹曼反转法,首先在一个精细的全原子力场基础上进行全原子模拟,获得各原子的位置,然后将各原子团按照规则进行近似成球体粒子,进而获得各拓扑结构如键长键角二面角等和非键原子间距离分布,最后基于玻尔兹曼分布获取各项的势能分布:

$$U(q) = -k T \ln P(q) \quad (3.1).$$

这种方法优点很明显即简单,但是缺点是要求各自由度之间相互独立没有依赖关系。第二种方法是基于玻尔兹曼反转法的迭代方法。每次在前面势能的基础上进行修正,修正项为

$$\Delta U(q)^{n+1} = U_{\text{PMF}}^{\text{target}} - U_{\text{PMF}}^n = kT \ln \frac{P^n(q)}{P^{\text{target}}(q)} \quad (3.2).$$

迭代法的优势就是更精确,但是多次迭代带来的是计算量的大大提高。第三种方法则是从力的角度出发的力匹配法,即保证粗粒化粒子间受力和全原子团间受力相同,

$$\chi^2 = \sum_i^M \sum_j^N \left| F_{ij}^{\text{ref}} - F_{ij}^{\text{cg}} \right|^2 \quad (3.3).$$

这种方法适用于多种粗粒化粒子模型,但是方法复杂。在有了势能函数的具体分布后,还需要将其写入力场中,在这个过程中常用的是选择一种恰当的函数式对势能函数进行拟合,另一种则是直接采用断点的方式,即势表法,将势能函数分



布制成表格形式, 这种势表法可以用来描述部分很难用简单解析表达式描述的势能函数, 在某些情况下效果显著, **lammmps** 模拟软件支持这种势表势函数。

我们采用的是玻尔兹曼反转法来进行等规聚丙烯的粗粒化。我们先基于 **COMPASS** 分子力场优化了一个全原子等规聚丙烯熔体模型。然后将每个聚丙烯单体粗粒化为单个粒子, 这里我们选取每个单体的重心作为粗粒化粒子的坐标。在此基础上, 可以得到粗粒化粒子间的链间径向分布函数  $P_p$ 、键长分布函数  $P_b$ 、键角分布函数  $P_a$  和二面角分布函数  $P_d$ , 接着利用玻尔兹曼公式得到相应的势能分布,

$$U_{pair} = -kT \ln[P_p(r)] \quad (3.4),$$

$$U_{bond} = -kT \ln[P_b(l)] \quad (3.5),$$

$$U_{angle} = -kT \ln[P_a(\theta) / \sin(\theta)] \quad (3.6),$$

$$U_{dihedral} = -kT \ln[P_d(\psi)] \quad (3.7).$$

针对势能函数的分布, 我们选择了如图 3.3 所示的函数表达式进行了拟合, 图中蓝线是势能函数分布, 而红线为拟合结果。

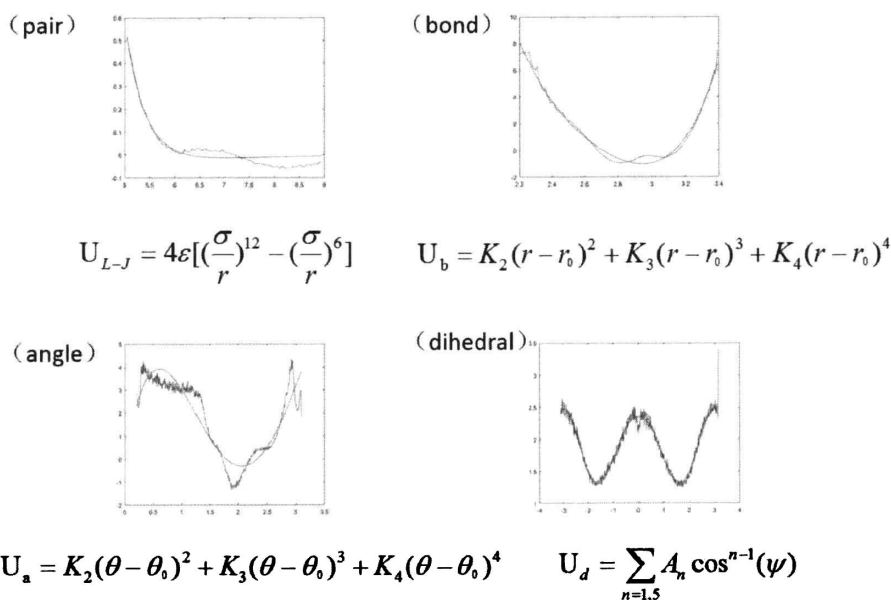


图 3.3 粗粒化粒子势能函数分布 (蓝线) 和函数拟合结果 (红线),  $U_{L-J}$ 、 $U_b$ 、 $U_a$  和  $U_d$  分别为非键项、键长项、键角项和二面角项势能函数表达式。

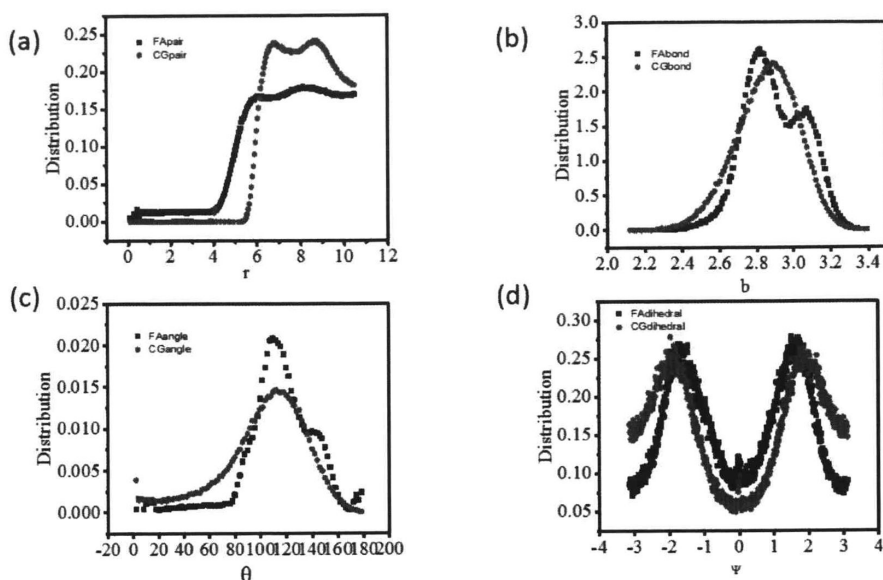


图 3.4 (a-d) 为等规聚丙烯粗粒化力场和 COMPASS 全原子力场在非键项、键长、键角和二面角项的分布对比。

基于该粗粒化分子力场，我们进行了相应的粗粒化分子模拟，在 500 K 温度下将之与 COMPASS 全原子力场模拟结果进行比较。粗粒化体系的密度为  $0.68 \text{ g/cm}^3$ ，与全原子力场的  $0.71$  较接近。同时我们也对拓扑结构各项的分布进行了对比。如图 3.4 所示，全原子力场和粗粒化力场的键长项和二面角项比较接近，而非键 pair 项和键角项趋势相同，但是峰值存在较大差距。从图 3.3 可以看到键角项的误差主要是来自于势能函数拟合的误差，而非键项的误差可能来自于粒子间的多体相互作用。基于误差的分析，我们摒弃了键角项的函数表达式拟合，转而选择用势表方式描述键角项，下面是拟合得到的势函数参数。首先是 pair 项，

$$U_{L-J} = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6\right] \quad (3.8);$$

$$\varepsilon = 0.245 \text{ Kcal} \quad \sigma = 0.485 \text{ nm}$$

对于键长项，

$$U_b = K_2(r-r_0)^2 + K_3(r-r_0)^3 + K_4(r-r_0)^4 \quad (3.9);$$

$$r_0 = 0.295 \text{ nm} \quad K = 22.567, 23.904, 20.855 (\text{Kcal/mol})$$

键角项则是由表格形式的势表表示；最后的二面角项为

$$U_d = \sum_{n=1,5} A_n \cos^{n-1}(\psi) \quad (3.10).$$

$$A = 1.3000, 0.0903, 1.3226, -0.1785, -0.1913 (\text{Kcal/mol})$$

同样的，我们将基于新粗粒化力场的模拟结果与全原子模拟结果进行了对比。图 3.5 即为非键 pair 项、键长项、键角项和二面角项分布的对比。可以看到粗粒化力场模拟结果的拓扑结构与全原子力场模拟结果很接近，特别是二面角分布几乎完全一致。更进一步的，我们还比较了两者的密度随温度的变化。如图 3.6 (a) 所示，粗粒化力场和全原子力场的密度在温度为 360-500K 之间时最大误差只有 0.4%。而对于链的整体形态结构，我们统计了粗粒化力场模拟过程中的链均方回转半径和均方末端距。图 3.6 (b) 即为链均方回转半径随松弛时间的变化，其值与理论计算得到的值 29.3 Å 相差无几。与此同时图 3.6 (c) 为链均方末端距与链均方回转半径之比，随着松弛时间的增加，比值基本在理论描述的 6 左右。可见基于玻尔兹曼反转法和势表函数的引入能建立一个较准确的等规聚丙烯粗粒化力场。

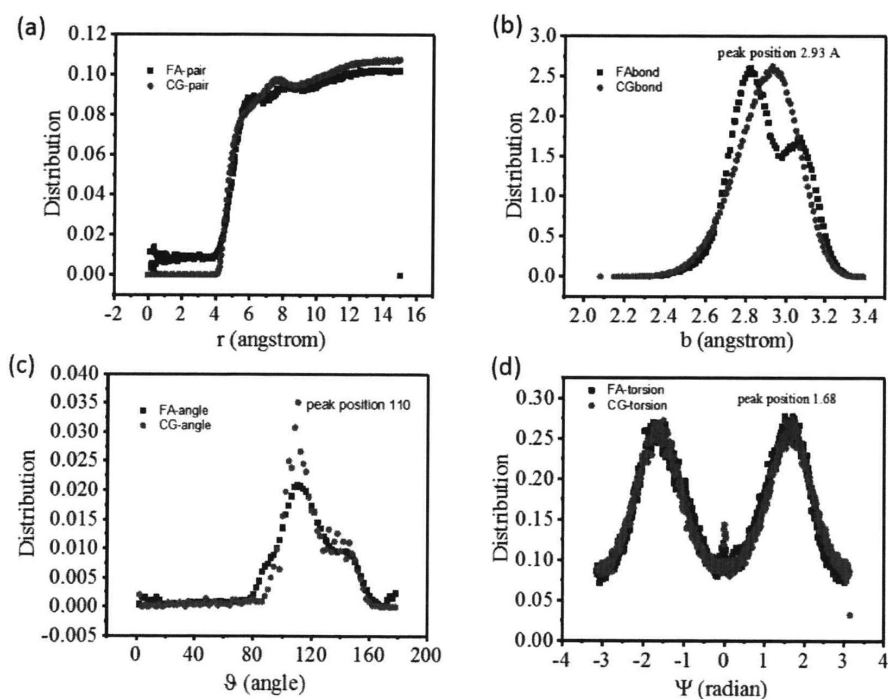


图 3.5 (a-d) 为等规聚丙烯粗粒化力场和 COMPASS 全原子力场在非键项、键长、键角和二面角项的分布对比。

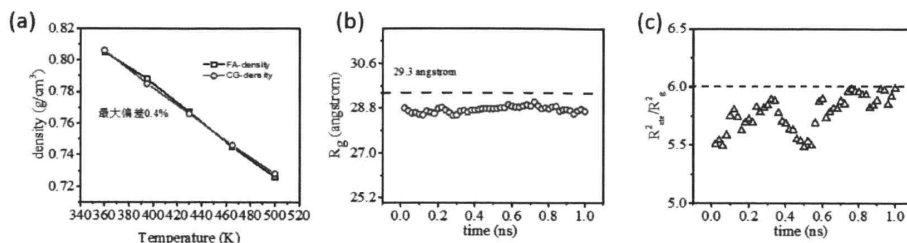


图 3.6 (a) 等规聚丙烯全原子力场体系密度和粗粒化力场密度随温度的变化。(b) 粗粒化力场松弛模拟过程中均方回转半径的变化。(c) 粗粒化力场松弛模拟过程中均方末端距和均方回转半径比值随时间的变化。

### 3.4 取向 PVA 半晶聚合物力学研究

#### 3.4.1 模拟力场和模型

尽管我们建立了一个看起来似乎还不错的等规聚丙烯粗粒化力场，但是很遗憾的是不知是力场的原因还是等规聚丙烯本身的性质，这个粗粒化力场和原本的全原子力场一样难以结晶，这就意味着我们无法使用这个力场来研究取向半晶聚合物的力学性能。万幸，我们在 Meyer 等人的工作中，找到了一个比较理想的 PVA（聚乙烯醇）粗粒化力场，称之为 CG-PVA<sup>[20]</sup>。CG-PVA 力场是 Meyer 和 Müller-Plathe 采用系统性粗粒化方法针对 PVA 建立的一个粗粒化力场<sup>[21-25]</sup>。在这个 CG-PVA 模型中，每个粗粒化粒子都代表一个 PVA 单体单元，而每个粒子都是由一个简谐振动的弹簧键所相连，更进一步的通过相邻的三个粒子间的弯曲键角来保留了 PVA 主链的键角和二面角信息。为了简化模型，加快模拟计算速度，CG-PVA 模型非键 pair 项采用的是常见的 LJ96 势

$$U_{nonb}(r) = \epsilon \left( \left( \frac{\sigma_0}{r} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right) \quad (3.11),$$

而键长项则是最简单的简谐振动

$$U_{bond}(r) = \frac{1}{2} k_{bond} (r - b_0)^2 \quad (3.12),$$

最后的键角项采用的是上节提到的势表法表示，具体的势场参数可以查阅上述参考文献。除了计算速度快的特点，CG-PVA 力场特别符合我们需求的是容易结晶，且晶体衍射峰位与实验数据相吻合，保证了晶体模型的正确性。此外，模型热力学性质正确性也得到了验证。综上所述，CG-PVA 是一个用来研究取向半晶聚合物力学性能的理想粗粒化力场。

初始模型则是利用 3.2 节描述的 MATLAB 程序创建的，包含 500 根长度为

1000 个 PVA 单体的粗粒化分子链，等价于全原子体系的 350 万原子。在  $T=1$  (约化温度) 高温下松弛，直到体系均方回转半径不再变化，此时体系处于均匀熔体状态。接下来将基于该熔体模型进行取向半晶聚合物力学性能研究。

### 3.4.2 剪切场诱导生成取向半晶聚合物

这里我们采用的是施加剪切场的方式诱导生成取向半晶聚合物。首先将优化松弛结束的熔体模型在温度  $T=1.0$  下沿  $x$  方向施加应变速率为  $10^{-6} \tau^{-1}$  的剪切场，在剪切相应个应变后，对体系迅速降温至  $T=0.8$  (结晶温度在 0.82 附近)，然后等温结晶  $10^7$  步，生成沿  $x$  方向取向的半晶聚合物。图 3.7 即为生成取向的 PVA 半晶聚合物过程。

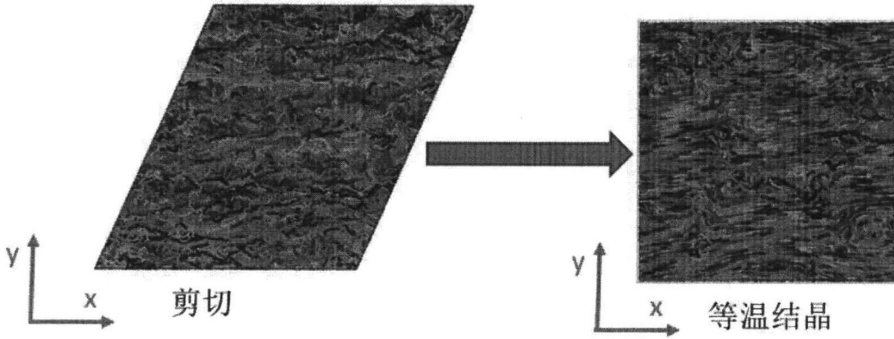


图 3.7 剪切诱导生成取向半晶聚合物过程。

如图 3.8 (a) 我们计算了等温结晶后的体系的静态结构因子,其峰位置与文献报道基本一致 (图 3.8 (b)) [20], 表明体系在等温结晶后的确生成了晶体, 体系处于半晶聚合物状态。

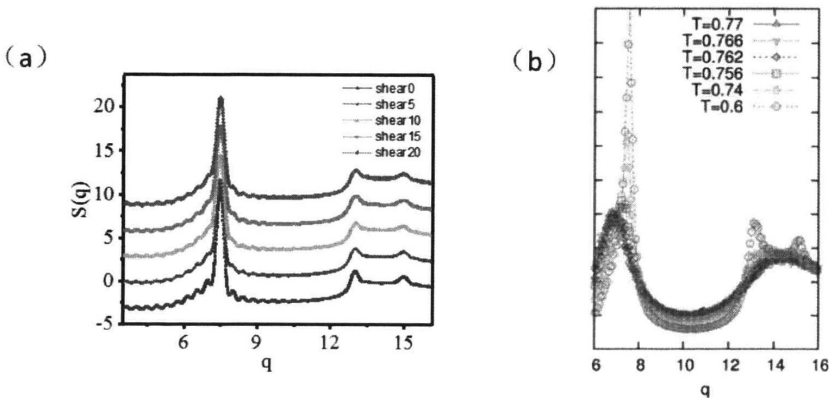


图 3.8 (a) 等温结晶体系静态结构因子; (b) 文献中的 CG-PVA 晶体静态结构因子。

对于晶体的定义,我们尝试了两种定义。第一种是常见的相互取向的伸直链段簇定义。首先根据键角大小寻找出所有的伸直链段,进一步的对于某根伸直链段,如果其周围存在一定数量的和其取向相同的伸直链段,则定义该链段和周围取向伸直链段组成的局部结构为晶体。很明显这种晶体定义优点是简单,但是在之后的拉伸过程中发现这种定义对于拉伸不够敏感,典型的例子就是在拉伸过程中如果一块晶体分裂成两部分,且两部分分别向两个方向滑动,很明显这时候这块晶体已经遭到破坏,但是在上述这种取向伸直链晶体定义中,仍然是晶体。因此我们摒弃了这种定义方式,选择了第二种 **Centrosymmetry parameter** 晶体定义方式<sup>[26]</sup>。这种晶体定义方式主要思想是基于部分晶体中原子的中心对称,计算每个原子周边原子的中心对称值(如图 3.9 (a) 所示),根据中心对称值的大小判定该原子是否是晶体原子。中心对称值越小,表明该原子是晶体的可能性越大,反之,则原子处于熔体状态的概率大。一般来说,在判定晶体时需要设置一个中心对称值的晶体阈值,小于该值即可判定为晶体,在我们的 CG-PVA 体系中,通过多次测试最终确定的阈值为 0.75。图 3.9 (b) 左右两图为等温结晶后未拉伸时和拉伸条件下计算得到各原子中心对称值图,颜色越深,该值越小,可以看到深蓝色的区域基本都是有序的晶体区域。

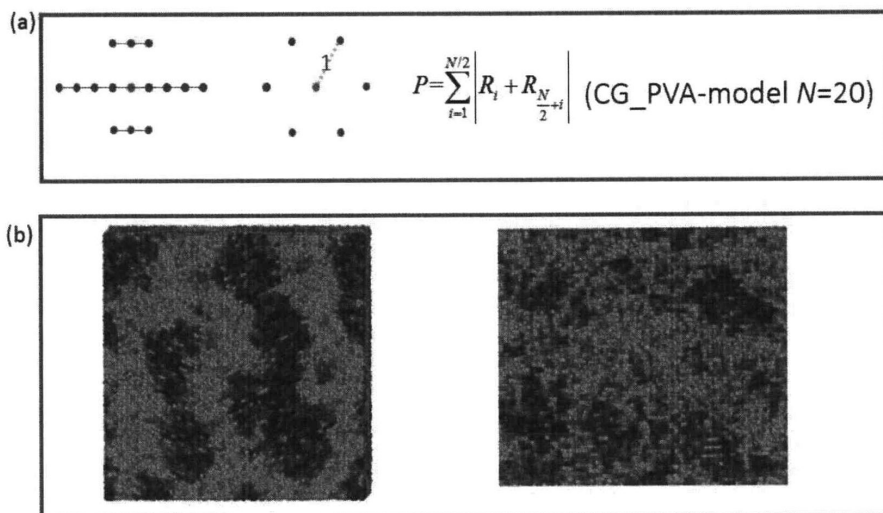


图 3.9 (a) Centrosymmetry parameter 的计算方式,对于 CG-PVA 体系选择的 N 值为 20; (b) 等温结晶后未拉伸时和拉伸时体系中原子的中心对称值分布。

### 3.4.3 取向半晶聚合物应力-应变响应

对于剪切诱导生成的取向半晶聚合物,我们首先分别沿着取向方向和垂直取向方向进行拉伸测试。图 3.10 (a) 为取向方向 (x) 和垂直取向方向 (y, z) 的

力学曲线,可以看到力学曲线相差明显,x方向的屈服应变远大于另外两个方向,但是模量方面区别不大。为了进一步的研究取向对力学性能的影响,我们通过控制施加的剪切应变数诱导生成了不同取向程度的半晶聚合物,然后再对不同取向度的半晶聚合物沿取向方向进行拉伸,考察各体系的力学曲线,图 3.10 (b) 即为不同初始剪切应变下的体系拉伸曲线汇总。从整体上来看,随着初始剪切应变的增加,体系的屈服应变逐渐增加,且初始模量也有所增长,但是在初始应变达到一定数值后,屈服应变和初始模量的变化都较小。

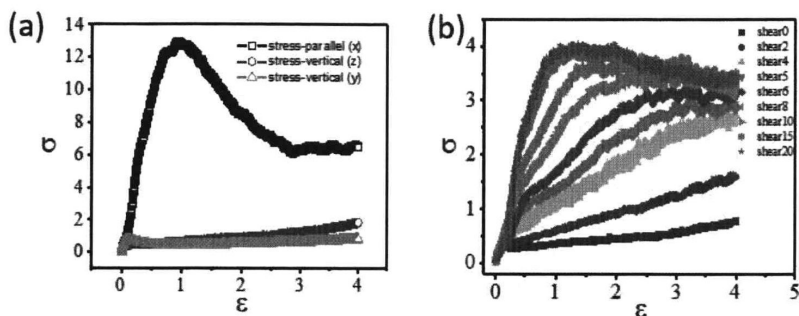


图 3.10 (a) 沿 xyz 三个方向的应力-应变曲线; (b) 在不同预剪切应变下, 沿拉伸方向 x 方向的应力-应变曲线汇总。

### 3.4.4 结果分析与讨论

为了更定量的分析初始剪切应变对取向, 以及进一步的力学性能的影响, 我们基于力学曲线计算了在 0, 1, 2, 3 个拉伸应变时各体系的模量和应力, 对于各应变时刻的体系结晶度、晶体取向度和无定形链段末端距都进行了统计, 结果如图 3.11 所示。在初始未拉伸时 (图 3.11 (a)), 各体系的晶体取向、无定形链段末端距和模量都随初始剪切应变而增大, 而结晶度则先有一个微弱的下降, 随后迅速增加, 其中模量和晶体取向度变化趋势接近, 两者随着初始剪切应变先迅速增加, 然后趋于不变最后甚至有所下降, 因此一个猜测就是初始模量变化可能主要由晶体的取向变化决定。在拉伸过程中的 1, 2, 3, 4 个应变时 (图 3.11 (b-d)), 体系的结晶度、晶体取向、无定形链段末端距、应力都随着初始剪切应变先增加然后趋于平台区, 只有各应变时瞬时模量表现为先增加后迅速减小的趋势。

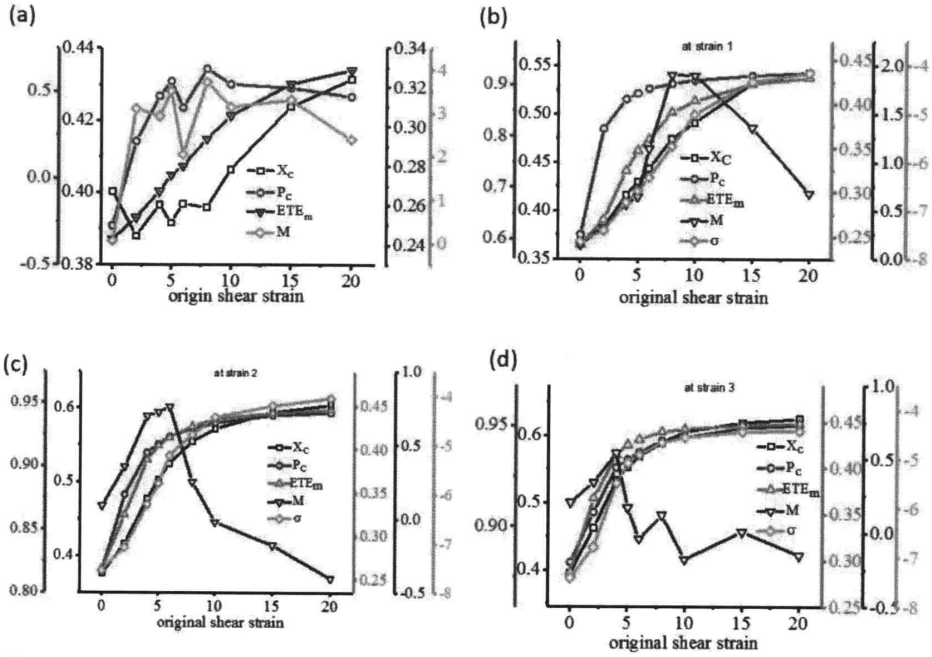


图 3.11 拉伸过程中应变为 0, 1, 2, 3 时体系的结晶度 ( $X_c$ ), 晶体取向度 ( $P_c$ ), 无定形链段末端距 ( $ETEm$ ), 模量 ( $M$ ) 和应力( $\sigma$ )随初始应变的变化。

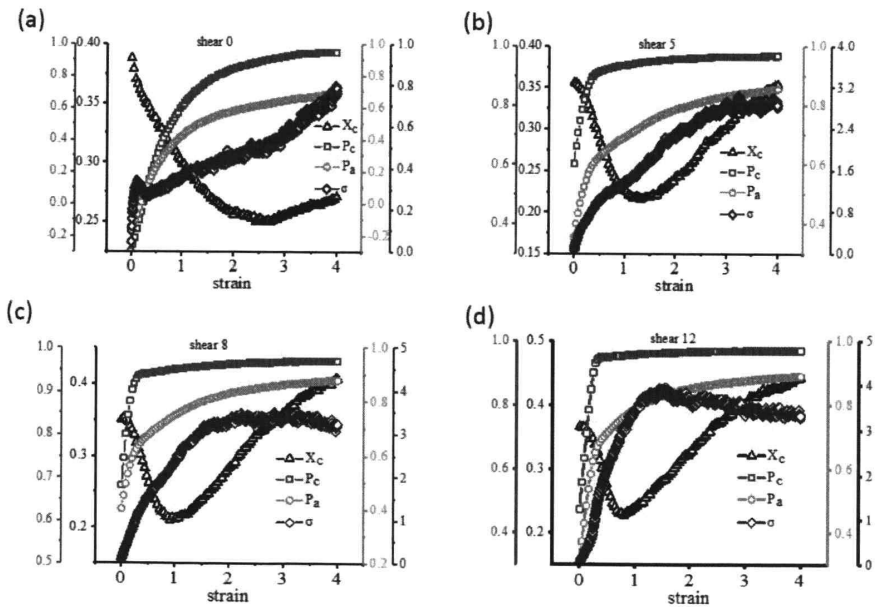


图 3.12 初始剪切应变为 0, 5, 8, 12 的体系拉伸过程结晶度 ( $X_c$ ), 晶体取向度 ( $P_c$ ), 总体取向度 ( $P_a$ ) 以及对应应力( $\sigma$ )曲线。



在时间尺度方向上我们也统计了各体系在拉伸过程中的结晶度,晶体取向和总体取向的变化,图 3.12 选取了具有代表性的几个体系。在拉伸过程中,晶体取向先上升然后趋于一个近似不变的平台,而在拐点处则对应着力学曲线的一个转折,表明在拉伸前期晶体的旋转是一个重要的承力点。此外,结晶度的变化则是先迅速下降,到晶体取向处于平台后开始逐渐缓慢上升。这里我们的理解是在拉伸过程中,前期由于晶体取向不一,伴随着晶体旋转的是晶体的破坏,而拉伸同样能诱导链段取向并进一步生成晶体,在前期主要以晶体破坏为主,因此总结晶度表现为下降,随着晶体与拉伸方向取向一致,晶体拉伸破坏减小,同时高取向的无定形链段以及之前破坏的晶体链段更易结晶,从而使晶体的生成占据主导地位,表现为晶体取向度趋平时,结晶度的逐渐上升。在拉伸前期,晶体的旋转和破坏是一个重要应力来源。图 3.13 是拉伸过程中晶体部分变化视频截图,可以看到随着拉伸的进行晶体发生旋转,沿拉伸方向取向,这些过程也主要是发生在拉伸前期。与此同时,基于视频追踪,我们也考察了晶体在拉伸过程中的熔融,和熔体在拉伸过程中的结晶。图 3.14 则是晶体随着拉伸的进行,从表层开始逐步破坏的过程截图。其中,绿色部分为晶体原子,而红色部分为熔体原子,随着拉伸的进行晶体一部分向拉伸方向取向,另一部分则由于拉伸遭到破坏。相对的图 3.15 则是熔体部分随着拉伸的进行,逐渐结晶的过程截图。蓝色的熔体部分随着拉伸的进行先沿拉伸方向取向,然后逐步开始结晶。图 3.13,3.14 和 3.15 这些拉伸过程快照表明在取向半晶聚合物拉伸过程中,存在着早期的晶体旋转,破坏和无定形部分取向以及进一步的结晶,这些证据在某种程度上使我们的猜测变得更可信,即晶体的旋转和破坏是取向半晶聚合物前期重要力学来源。同时,我们统计了各体系的无定形链末端距在拉伸过程中的变化(图 3.16)。如图中所示,在较大的初始剪切应变下,无定形链末端距与应力变化趋势接近。可能的解释是,在较大初始剪切应变下,晶体取向程度高,晶体的破坏和旋转少,取向晶体类似于伸直链晶体,受拉伸小,此时主要的拉伸部分即为晶体间的无定形链,而对于无定形链来说,从简单的链弹性角度来看,链末端距与应力呈线性关系,因此在此情况下无定形链末端距与应力变化同步。

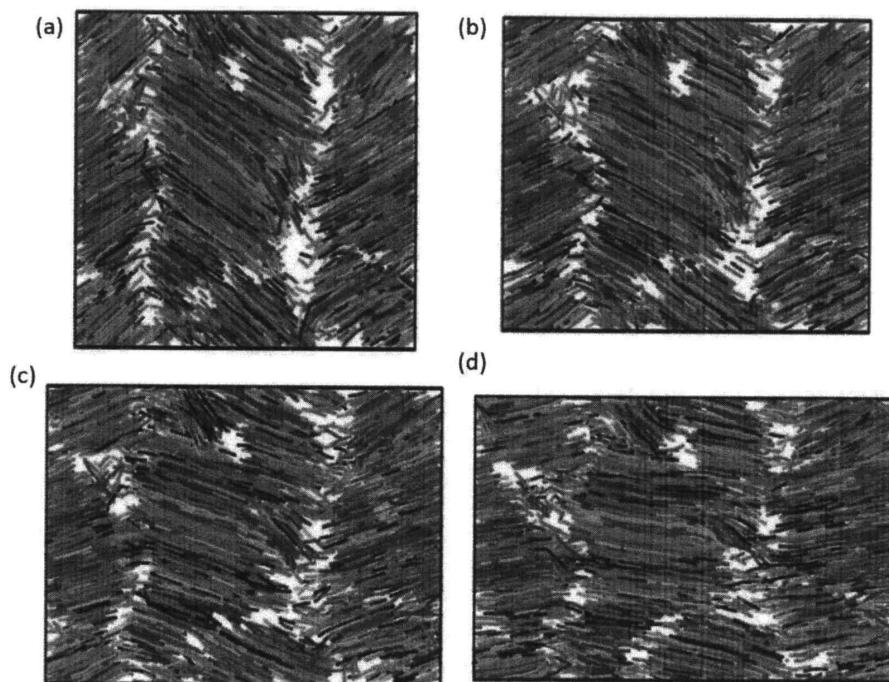


图 3.13 (a-d) 依次为拉伸过程前期晶体的变化。随着拉伸的进行晶体旋转取向。

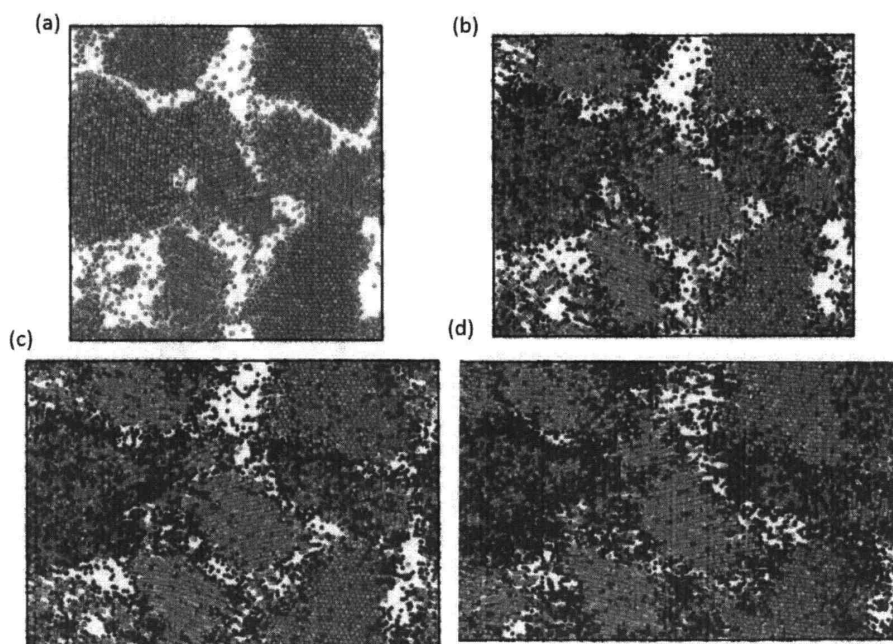


图 3.14 (a-d) 拉伸过程中晶体(绿色)部分的破坏。在拉伸过程中晶体表面先发生破坏, 红色部分为晶体破坏产生的熔体。

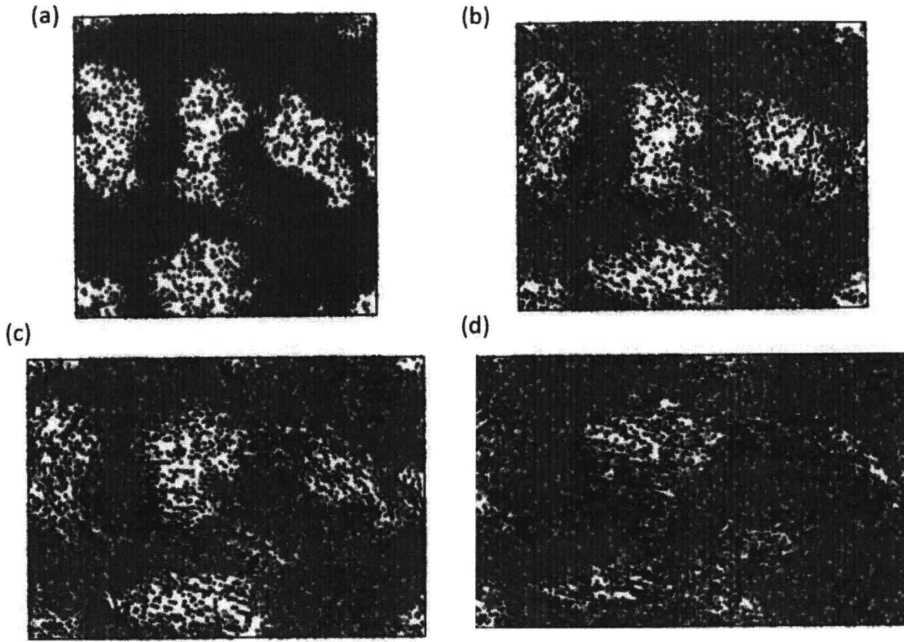


图 3.15 (a-d) 熔体部分在拉伸中的结晶过程，其中红色为非晶部分，蓝色为晶体原子。

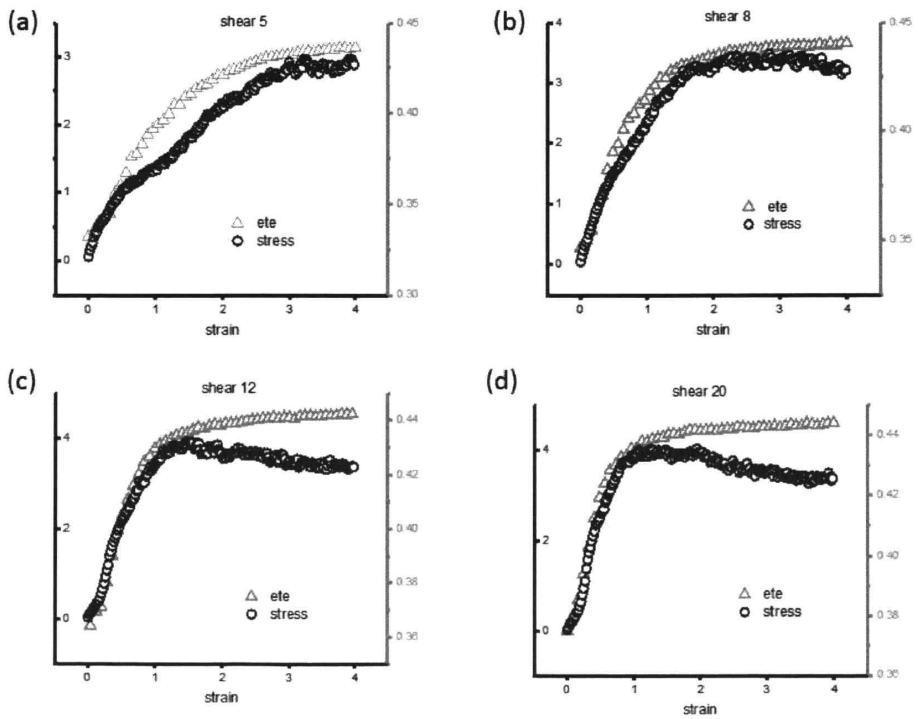


图 3.16 较大初始剪切应变体系末端距 (ete) 和应力( $\sigma$ )随应变的变化。

为了进一步的研究体系的微观应力分布，我们统计了各原子的受力。在我们的研究中，主要关注的是沿拉伸方向的受力，因此对于各原子的受力，我们主要关注其在拉伸方向  $x$  方向的分力。图 3.17 (a) 是某个截面的原子沿  $x$  方向的受力分布图，从蓝色到红色反映原子受力从小到大，可见对于晶体区域原子（规则区域）大多受力较大。图 3.17 (c) 则是原子沿  $x$  方向受力的定量统计，首先在整个拉伸过程中晶体原子沿  $x$  方向受力都大于无定形部分的受力，这里结合结晶度的变化信息就可以得到总的拉伸过程中晶体部分受力和无定形部分受力情况。除此之外，晶体原子沿  $x$  方向受力随应变的变化为先迅速增加，然后转折到近似不变的平台区，这与之前考察的晶体的取向度变化趋势很相近（图 3.12 (b)）。为了验证晶体沿拉伸方向的受力与取向的关系，我们利用 MATLAB 程序统计了各原子的取向与对应的沿拉伸方向受力，并制作了如图 3.17 (b) 所示的取向度-应变的受力云图。整体上来看，原子沿拉伸方向的受力基本随着取向的增加而增加。但是在较大应变下，取向度为 0.5 附近存在着原子受力的极大，一种可能的解释是在这种大拉伸下，存在一些连接晶体间的 loop、bridge 链，无法完全取向，但是作为连接链又有着较大的受力。图 3.17 (d) 则是晶体和无定形原子沿拉伸方向受力以及两者的取向定量计算结果。如前所述，晶体原子沿拉伸方向的受力与晶体取向变化基本一致；而无定形原子沿拉伸方向受力与无定形部分取向变化在小应变下基本相同，但是在较大应变下，两者的变化就存在一定的差距，这与上述关于取向度在 0.5 附近的受力极大是由无定形链引起的猜测相符合。

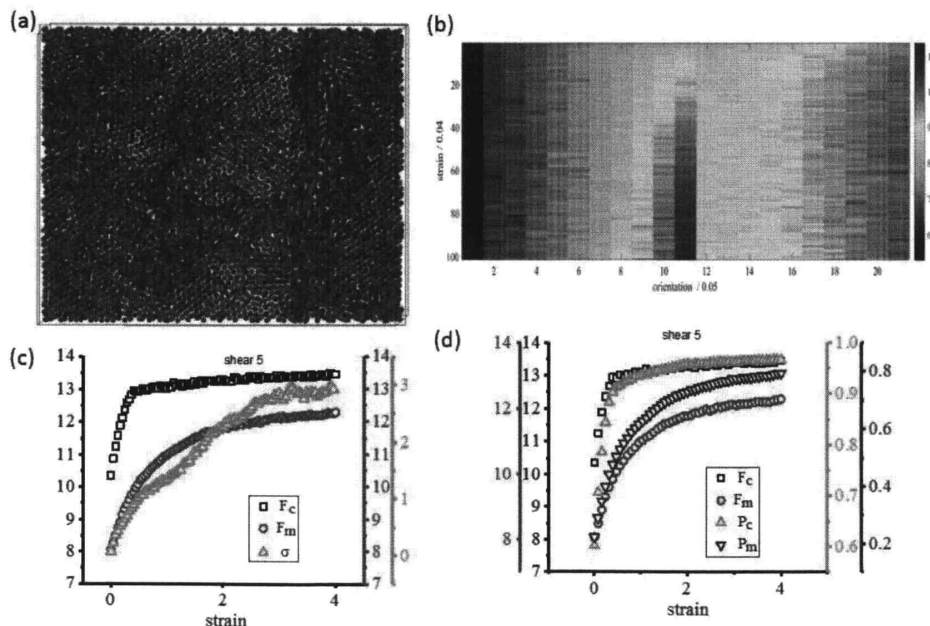


图 3.17 (a) 截面上原子受力分布，颜色从蓝到红表示受力的增加；(b) 应变与取向二维力分布云图；(c) 晶体区域和无定形区域原子沿拉伸方向受力 ( $F_c$ ,  $F_m$ )、应力 ( $\sigma$ ) 随应变的变化；(d) 晶体和无定形区域原子沿拉伸方向受力及两部分取向 ( $P_c$ ,  $P_m$ ) 随应变的变化。

缠结密度也是一个可能的力学影响因素。我们采用了 Yashiro 等人的几何计算方法来表征模拟体系的缠结密度<sup>[27]</sup>。如图 3.18 (a) 所示, 对于某考察的单体  $i$ , 首先确定以单体  $i$  为起点、以同一条分子链上与之相距为  $\pm n$  个单体 ( $i-n$  和  $i+n$ ) 为终点的两个向量, 计算这两个向量的夹角  $s$ , 如果  $s$  小于  $90^\circ$  则定义其为一个缠结点, 这里使用的  $n$  为 3、5、7 和 10。从图 3.18 (b-d) 来看, 不同的初始剪切应变对初始缠结点的影响不大, 各体系在拉伸前的缠结密度基本相同, 但在拉伸最后四个应变时, 初始预剪切应变较大的体系的缠结密度要明显小于初始预剪切应变较小体系。在整个拉伸过程中, 缠结密度随着应变的增加逐渐减小, 且缠结密度减小趋缓时, 应力也进入平台区, 这里对应的是链段基本取向, 链段缠结已经很少, 应力来自于直链间滑移。

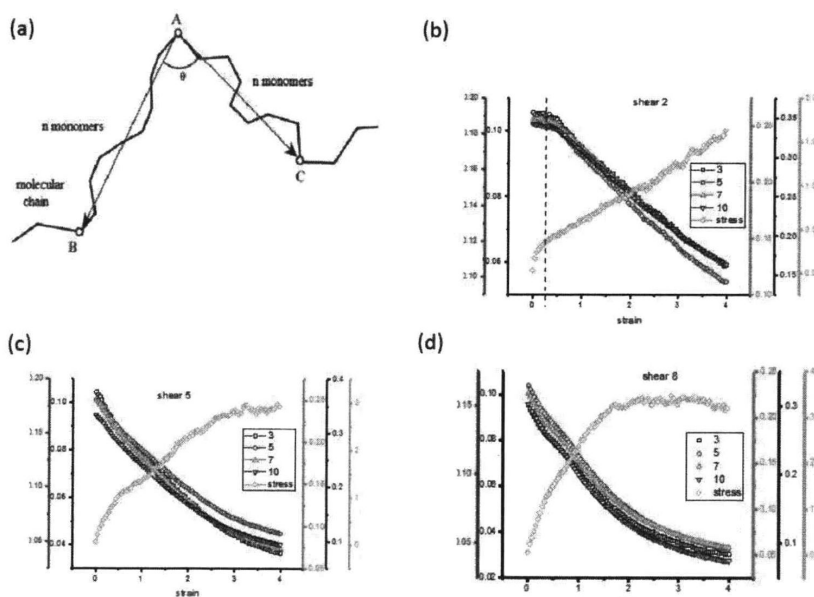


图 3.18 (a) 缠结点判定示意图<sup>[27]</sup>; (b-d) 依次为预剪切 2, 5, 8 个应变体系缠结度随拉伸应变的变化。

### 3.5 小结

在这部分工作中, 我们首先结合无规自由行走模型和玻尔兹曼概率分布思想进行了大体系聚合物熔体的建模工作, 并以此模型作为之后的取向半晶聚合物力学研究的初始模型。同样为了扩大研究体系规模, 加快模拟的计算速度, 我们尝试针对聚丙烯建立相应的粗粒化分子力场。基于玻尔兹曼反转法和势表法势函数表达方式的引入, 建立的聚丙烯粗粒化分子力场表现良好。粗粒化分子力场的键长、键角、二面角和非键 pair 项等拓扑结构与全原子力场结果基本一致; 在热力

学性质上, 360-500 K 温度区间上的粗粒化分子力场和全原子力场的模拟体系密度最大误差也只有 0.4%; 对于链的整体形态上, 粗粒化力场模拟体系的均方回转半径与理论值也很接近, 而均方末端距与均方回转半径的比值在充分松弛下也在理论值 6 左右。尽管这个粗粒化分子力场各方面看起来都还不错, 但该聚丙烯粗粒化力场和其全原子力场一样难以结晶, 无法用于建立取向半晶聚合物模型。最后我们选用了 Meyer 的 CG-PVA 粗粒化模型来进行该研究。我们通过对熔体模型施加不同程度的预剪切, 再降温结晶获取了不同取向程度的半晶聚合物体系, 最后对各体系进行拉伸。经过对各不同初始取向体系的横向对比和单个体系的纵向拉伸过程分析和讨论, 我们对取向半晶聚合物的拉伸过程有了一定的理解。预取向可以提高体系沿取向方向的力学强度, 体系取向方向的屈服应力远大于垂直取向方向的屈服应力; 各体系的初始模量取决于各晶体的取向程度, 取向度越大, 体系初始模量越大; 在早期拉伸过程中, 晶体的旋转和破坏是重要的应力来源, 随着晶体与拉伸方向取向一致, 晶体破坏减少, 此时主要发生取向链段结晶和晶体间的无定形链拉伸, 因此在大应变初始预剪切体系中, 晶体取向较快, 力学曲线进而与无定形链末端距变化近乎一致; 从微观的原子受力角度来看, 晶区原子沿取向方向的受力大于非晶区原子, 整体上随着链段取向的增加, 原子沿取向方向受力也随之增加; 预剪切对缠结密度影响不大, 但是对于拉伸过程的缠结度变化率有较大影响, 整体上缠结度随着拉伸过程下降, 且初始预剪切应变越大体系最终缠结度越小。

## 参考文献

- [1] Hiroshi Ashizawa, Joseph E Spruiell, James L White. An investigation of optical clarity and crystalline orientation in polyethylene tubular film[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1984, 24(13): 1035-1042
- [2] D Boese, H Lee, DY Yoon, JD Swalen, JF Rabolt. Chain orientation and anisotropies in optical and dielectric properties in thin films of stiff polyimides[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1992, 30(12): 1321-1327
- [3] Dae S Kang, Woo S Park, Hyun H Shin, Soon B Kwon, Tatyana Y Marusii, Yuriy A Reznikov, Anatoliy I Khizhnyak, Oleg V Yaroshchuk, Method for forming an orientation film of photopolymer in a liquid crystal display[P]. *U.S. Patents*. 1995,5:464-669.
- [4] Andrew J Ouderkirk, Lockwood W Carlson, Arthur L Kotz, Timothy J Nevitt, Carl A Stover, Michael F Weber, Richard C Allen, Biswaroop Majumdar, Method for making an optical film[P]. *U.S. Patents*. 1998 5:783,120.
- [5] John H Southern, Roger S Porter. Polyethylene crystallized under the orientation and pressure of a pressure capillary viscometer. Part I[J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B*. 1970, 4(3): 541-555
- [6] J Zhao, L Mascia. Orientation Evolution in Convergent-Divergent Dies: Solid-State Extrusion of Crystalline Polymers[J]. *International Polymer Processing*. 1994, 9(1): 60-66
- [7] IM Ward. A review of recent developments in the processing and properties of oriented polyethylene[J]. *Plastics, Rubber and Composites Processing and Applications*. 1993, 19(1): 7-13
- [8] Paul Smith, Piet J Lemstra, Bernhard Kalb, Albert J Pennings. Ultrahigh-strength polyethylene filaments by solution spinning and hot drawing[J]. *Polymer Bulletin*. 1979, 1(11): 733-736
- [9] M Prox, GW Ehrenstein. Polypropylen beim Zspritzgiessen eigenverstärken[J]. *Kunststoffe*. 1991, 81(11): 1057-1060
- [10] MJ Folkes, A Keller, FP Scalisi. An extrusion technique for the preparation of "single-crystals" of block copolymers[J]. *Colloid & Polymer Science*. 1973, 251(1): 1-4
- [11] A Manthis, G Hadziioannou, A Skoulios. Unit cell deformation under elongational stress of oriented SIS three - block copolymers[J]. *Polymer Engineering & Science*. 1977, 17(8): 570-572
- [12] G Hadziioannou, A Mathis, A Skoulios. Obtention de« monocristaux» de copolymères triséquencés styrène/isoprène/styrène par cisaillement plan[J]. *Colloid and Polymer Science*. 1979, 257(2): 136-139

- [13] Tadeusz Pakula, Kenji Saijo, Hiromichi Kawai, Takeji Hashimoto. Deformation behavior of styrene-butadiene-styrene triblock copolymer with cylindrical morphology[J]. *Macromolecules*. 1985, 18(6): 1294-1302
- [14] Ramon J Albalak, Edwin L Thomas. Roll - Casting of block copolymers and of block copolymer - homopolymer blends[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1994, 32(2): 341-350
- [15] Ramon J Albalak, Edwin L Thomas. Microphase separation of block copolymer solutions in a flow field[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1993, 31(1): 37-46
- [16] Ramon J Albalak. The anisotropic thermal expansion of 'single-crystal' triblock copolymer films[J]. *Polymer*. 1994, 35(19): 4115-4119
- [17] Changhuai Ye, Chao Wang, Jing Wang, Clinton G Wiener, Xuhui Xia, Stephen ZD Cheng, Ruipeng Li, Kevin G Yager, Masafumi Fukuto, Bryan D Vogt. Rapid assessment of crystal orientation in semi-crystalline polymer films using rotational zone annealing and impact of orientation on mechanical properties[J]. *Soft Matter*. 2017, 13(39): 7074-7084
- [18] Peter J Hine, Alan Duckett, Daniel J Read. Influence of Molecular Orientation and Melt Relaxation Processes on Glassy Stress- Strain Behavior in Polystyrene[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(8): 2782-2790
- [19] Fangxinyu Zeng, Jinyao Chen, Feng Yang, Jian Kang, Ya Cao, Ming Xiang. Effects of polypropylene orientation on mechanical and heat seal properties of polymer-aluminum-polymer composite films for pouch lithium-ion batteries[J]. *Materials*. 2018, 11(1): 144
- [20] Chuanfu Luo, Jens-Uwe Sommer. Coding coarse grained polymer model for LAMMPS and its application to polymer crystallization[J]. *Computer Physics Communications*. 2009, 180(8): 1382-1391
- [21] Hendrik Meyer, Florian Müller-Plathe. Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2001, 115(17): 7807-7810
- [22] Hendrik Meyer, Florian Müller-Plathe. Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts examined by MD simulations[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(4): 1241-1252
- [23] Dirk Reith, Hendrik Meyer, Florian Müller-Plathe. Mapping atomistic to coarse-grained polymer models using automatic simplex optimization to fit structural properties[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(7): 2335-2345
- [24] Thomas Vettorel, Hendrik Meyer. Coarse graining of short polyethylene chains for studying polymer crystallization[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*. 2006, 2(3): 616-629
- [25] Thomas Vettorel, Hendrik Meyer, Jörg Baschnagel, Matthias Fuchs. Structural properties of crystallizable polymer melts: Intrachain and interchain correlation functions[J]. *Physical*



Review E. 2007, 75(4): 041801

[26] Cynthia L Kelchner, SJ Plimpton, JC Hamilton. Dislocation nucleation and defect structure during surface indentation[J]. Physical Review B. 1998, 58(17): 11085

[27] Kisaragi Yashiro, Tomohiro Ito, Yoshihiro Tomita. Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer: nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension[J]. International Journal of Mechanical Sciences. 2003, 45(11): 1863-1876



## 第4章 总结与展望

流动场诱导结晶广泛存在于高分子加工过程中,无论是从基础科学研究还是从工业生产指导来说都有着很大的研究价值。本论文基于分子动力模拟方法从微观层面研究了流动场诱导结晶中的前期构象有序过程和后期取向半晶聚合物力学性质。在拉伸诱导高分子构象有序研究中,除了传统的 coil-helix 转变还观察到了 helix 构象过度拉伸下向 extended-coil 构象转变;快照展示了拉伸过程中的链构象演化,如螺旋构象的生成、生长、消逝、合并等,其中对于长螺旋来说合并是其主要的生成方式;理论计算和统计分析表明对于短螺旋来说,其生成主要是拉伸引起的链内熵变和势能变化,其中势能变化是主要影响因素,而对于长螺旋来说,其形成则是链内相互作用和链间相互作用的协同结果;在拉伸过程中,空间长度更长的奇原子数螺旋相比偶原子数螺旋由于有着相对更低的能量,在构象转变中更受欢迎。在剪切诱导取向生成的取向 PVA 半晶聚合物力学性质研究中,我们对取向半晶聚合物的力学拉伸过程有一些初步的认识。剪切预取向可以明显的增加体系取向方向上的力学强度,整体上预取向越强,体系的屈服应力越大,在微观上这些链段的取向度越大,链段原子沿拉伸方向受力越大,且晶体区原子沿拉伸方向受力普遍大于非晶区原子。对于预取向的半晶聚合物,其拉伸过程大致是这样的:首先是键长和键角等微观尺度上的线弹性变化;此后则是取向程度不一的晶体在拉伸场下沿拉伸方向旋转取向,这过程中同时伴随着晶体的拉伸破坏,此时晶体的旋转和破坏是一个重要的力学来源,与此同时由于拉伸诱导生成的晶体较少,整体上结晶度呈现下降趋势;进一步的晶体与拉伸方向取向一致,此时晶体破坏较小,而高取向的拉伸链段和破坏的晶体较易结晶,整体上结晶度呈现为上升趋势,而力学方面则是晶体间的无定形链拉伸,其末端距与力学曲线变化同步。

从研究工作本身来说,对于拉伸诱导高分子构象有序,我们只使用了单链的理论模型,因此对于长螺旋生成时的 coil-helix 转变能的计算存在着较大的误差,如果可以引入多链的拉伸诱导 coil-helix 转变理论模型,相信能更精确的描述长螺旋生成的驱动力。对于取向半晶聚合物的力学性能研究,我们目前并没能回答预取向从根本上是如何增强体系的力学强度的,这一点我认为可以从预取向对体系缠结点和晶体间的 loop 和 bridge 等密度去进行更深入的研究。从分子动力学模拟研究流动场诱导结晶的整体框架上来说,还缺少着中间一步,即流动场诱导产生的构象有序体系是如何结晶生成取向的半晶聚合物。



## 致 谢

转眼又是一个三年，多年求学生涯即将结束，心中虽对新生活有着无限的憧憬，但更多的是对这里的人和物的不舍。爽朗的李老师、爱好广博的孝良师兄、傲娇的叶克表弟，还有二里河畔小别墅、小花圃、紫竹林，满满的都是美好回忆。值此论文完成之际，希望能向过去三年里在我的学业生活上予以我帮助、陪伴我成长的人们表达我最衷心的感谢，送上我最诚挚的祝福。

李老师是一个有梦想、有追求的学者，对科学问题的探索和真理的追求孜孜不倦，是马云所说的那种将科学研究视为自己的爱好和理想的奋斗者。科研上，李老师不妥协，打破砂锅问到底的钻研精神令我甚是钦佩。李老师常说：“出了问题，分析原因固然重要，但更重要的是要想着怎么去解决问题！”，我从中受益良多。三年的研究工作中，李老师的悉心指导是我能完成学业的最大助力，我在此深表感谢。生活上，李老师是个爽朗、直率又不失幽默感的益友，感谢您对我的某些行为和决定的理解和包容。最后祝愿李老师身体健康、平安喜乐、桃李满天下，早日攀上科学的最高峰。

感谢组里的詹玉华老师、张文华老师、孟令蒲老师、陈威老师、王道亮老师、张冬梅老师，博后陈晓伟师兄、林元菲师姐以及已经出站的博后苏凤梅师姐和纪又星师兄对于组里科研、生活的管理和指导，感谢你们的无私付出。

感谢陈威老师和杨俊升师兄对本论文的批改和建议。

感谢实验室的教学秘书邱友风和班主任刘毅老师，感谢你们在过去三年里对我学业生活的关心和帮助。

感谢模拟组的杨俊升师兄、唐孝良师兄、许廷雨师兄和田富成师兄。感谢你们在我研究工作中予以我的帮助以及对于小论文的讨论和修改建议。祝愿各位师兄在科学的道路上越走越远。

感谢同届的小伙伴叶克、黄伟恒、李立夫和孙蕾。感谢你们在过去的三年里陪我一起科研、玩耍、成长，祝愿大家前程似锦。

感谢 SMG 大家庭的所有成员，怀念大家一起的日子。祝已毕业的吕艳坤师兄、杨皓然师兄、鞠见竹师兄、王震师兄、张瑞师兄和魏升慧师姐、卢杰师姐、李静师姐、李薛宇师姐工作顺利，生活顺心。恭喜即将毕业的吕飞师兄、张前磊师兄、杨俊升师兄、赵景云师姐和常家瑞师兄踏上新的征程。祝愿仍在求学的万彩霞师姐、陈品章师兄、陈鑫师姐、Obaid、Claude、冯盛尧、余瑞、赵浩远师弟、张文文师弟、严琦师弟、赵敬楠师妹、夏智杰师弟、李亚慧师妹、吴同师弟、杨二杰师弟、张孟楠师弟和曾望师弟学业上顺顺利利，科研上硕果累累。

## 致 谢

---

感谢科大和国家同步辐射实验室给我提供了如此美丽的学习、生活环境。

感谢国家自然科学基金重点项目（“高速拉伸原理平衡条件下结晶性高分子的结构演化机理”，批准号：51633009）对我学习和科研工作的资金支持，感谢天津超算中心的计算机时支持。

祝福一起玩耍的杨博士、晓伟哥、大鞠、飞哥、孝良师兄，张文文娱乐工作两不误，事业爱情双开花。

最后感谢我的父母对我多年求学的支持，感谢我的爷爷奶奶在我求学期间对我的照顾和关怀，愿他们身体健康、生活平安快乐。

解春

2019年5月6日

于中国科学技术大学

## 在读期间发表的学术论文与取得的其他研究成果

已发表学术论文:

- [1]. **Chun Xie**, Xiaoliang Tang, Junsheng Yang, Tingyu Xu, Fucheng Tian, Liangbin Li. Stretch-Induced Coil–Helix Transition in Isotactic Polypropylene: A Molecular Dynamics Simulation[J]. *Macromolecules*. 2018, 51(11): 3994-4002
- [2]. Xiaoliang Tang, Junsheng Yang, Tingyu Xu, Fucheng Tian, **Chun Xie**, Liangbin Li. Local structure order assisted two-step crystal nucleation in polyethylene[J]. *Physical Review Materials*. 2017, 1(7): 073401
- [3]. Fucheng Tian, Xiaoliang Tang, Tingyu Xu, Junsheng Yang, **Chun Xie**, Liangbin Li. Nonlinear stability and dynamics of nonisothermal film casting[J]. *Journal of Rheology*. 2018, 62(1): 49-61
- [4]. Xiaoliang Tang, Junsheng Yang, Fucheng Tian, Tingyu Xu, **Chun Xie**, Wei Chen, Liangbin Li. Flow-induced density fluctuation assisted nucleation in polyethylene[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2018, 149(22): 224901



中国科学技术大学硕士学位论文

---