

中国科学技术大学

博士学位论文



流动场诱导高分子构象演化机理 的分子动力学模拟

作者姓名： 杨俊升

学科专业： 核科学与技术

导师姓名： 李良彬 教授

完成时间： 二〇一九年五月四日

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



Molecular Dynamic Simulations of Flow Induced Conformational Transitions of Polymers

Author: Junsheng Yang

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Liangbin Li

Finished time: May 4st, 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: _____

签字日期: _____

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: _____

导师签名: _____

签字日期: _____

签字日期: _____

摘要

聚合物材料在我们的日常生活中随处可见, 聚合物材料的发展也影响着我们的生活的点点滴滴。聚合物加工过程中一般都会伴随着一个强的流场, 研究流动场下高分子构象的演变机理对工业成型加工和聚合物材料最终的宏观特性有着非常重要的指导意义。聚合物材料作为一种应用广泛的材料主要的归功于它们可以很容易地加工(它们可以被拉伸、剪切或挤压成我们想要的任何形状)。但是在这种加工处理过程中, 聚合物结构和晶体形貌到底发生什么变化, 是工业加工过程中一个非常重要的问题, 所以了解聚合物在不同流场下的构象演变机理是控制加工过程的关键。关于这些问题, 目前实验上已经发展了更高时间分辨率和更小空间的尺寸探测技术, 如宽角 (WAXS) 和小角 (SAXS) 等 X 射线探测技术, 其目的就是为了探索高分子材料在加工过程中构象转变的机理, 以及各结构参数之间的相互关系对加工后聚合物材料最终物理特性的影响机制。虽然目前实验技术已经有了很大的改进, 但是, 现在的实验技术还是很难从分子层面或者原子层面直接的检测到构象转变的相关信息。

基于以上背景, 本论文主要从分子层面的动力学模拟技术出发, 采用非平衡状态的分子动力学方法研究聚合物熔体在拉伸和剪切流场下的成核与结晶及其相关的流变过程中其结构演化特性的研究。具体研究内容和研究成果如下:

(1) 采用非平衡分子动力学的方法研究了流动场诱导聚乙烯 (PE) 熔体成核与结晶过程。这个工作中, 我们首次引入键取向有序 (Bond orientational order) 参数来判定拉伸诱导成核过程中六方晶体和正交晶体的链间取向有序过程。分子动力学模拟的结果显示: 拉伸外场首先会诱导链内构象有序, 链内构象有序进一步与链间取向相互耦合产生六方有序结构晶体。随着全 trans 链段的生长, 链内与链间的进一步调整构象就会导致正交有序结构的产生。这个结果进一步证明了流动场诱导结晶是一个多重态有序耦合的过程, 其中涉及了链内和链间有序过程。基于模拟的结果, 我们提出了链内构象, 链间取向和密度有序的流动场诱导结晶的物理机制。其中, 链内构象有序直接与应力相关。研究还进一步证明了, 链内和链间有序不仅是熵诱导产生的结果, 还有来自能量的贡献。

(2) 采用非平衡分子动力学与理论分析相结合的方法探究了缠结聚合物熔体在剪切形变过程中应力和取向过冲的分子起源。通过模拟, 给出了应力过冲与取向和拉伸的关系。为了解释取向过冲为什么发生在应变为 2 的位置, 非共轴应变椭球的方法首次被应用到高分子流变的工作中。理论计算结果显示: 简单剪切流场实际是一个持续衰减的流场, 而且取向过冲与系统自身的旋转有关。这个理论结果与我们模拟的结果是一致的, 这也说明分子链的取向过冲主要是由于分子链的取向旋转决定。这个工作非常清晰的展示了应力与构象的分子图像。

(3) 基于粗粒化模型的非平衡分子动力学方法探究了线性链和梳型链的流变特性及过冲应变点链拉伸和取向的分子机理。为了阐明主链和支链的拉伸和取向的分子机理,本章主要分析了线性和梳状链的整体和局部链段在过冲应变所对应的拉伸比和取向参数。对于线性链体系,应力过冲应变主要是以 Rouse 维森伯格数等于 1 为分界线,表现出两个标度区间;对于梳型链,过冲应变随着流场强度的变化显示了三个幂指标度区间。通过局部链段的拉伸和取向分析,还得到小应变速率下过冲应变附近链的拉伸主要来源于链段的取向排列;在大应变速率下,链拉伸主要来源于链段取向和链段 coil-stretch 拉伸的叠加。除此以外,我们还给出了线性链和梳型链体系在不同标度区间所满足的标度关系。

(4) 基于粗粒化模型的非平衡分子动力学方法研究了环状聚合物分子及其对应的线性链熔体在启动剪切场下的结构与流变特性。模拟结果显示:低剪切速率下环状分子链体系相比于线性链体系并没有出现明显的过冲现象,这个结果也与最近实验观察的结果一致。为了进一步探究这种现象的分子机理,分析了链段的长度和取向角分布在不同剪切速率下随着应变的变化。环状聚合物拉伸过程中的弱过冲现象证明其在剪切流动过程中链段弱的形变是导致其弱的剪切变稀的主要因素,并且根据回转半径张量 (R_g) 和取向参数 ($\tan 2\theta$) 的变化,给出了不同剪切速率下剪切到稳态时环状分子及对应的线性链结构和取向与维森伯格数所满足的标度关系。

本论文的主要创新点:

(1) 采用非平衡分子动力学方法研究了流动场诱导结晶过程中链内和链间有序的耦合机理。首次采用键取向的方法定义了正交晶核和六方晶核结构,并且有效的给出了链内构象、链间取向和密度有序耦合的流动场诱导结晶物理机制。

(2) 将非平衡动力学模拟与数值模拟结合,给出了应变速率下时取向、拉伸与应力之间的关系,并且给出了缠结高分子熔体在剪切场下应力和取向过冲的分子机理。首次引入非共轴应变椭球的方法解释取向过冲的机理。

(3) 基于非平衡分子动力学方法探究了线性链和梳型链的流变特性及过冲应变点的拉伸和取向的分子机理。构建了链取向和拉伸的关系。

(4) 基于非平衡分子动力学方法研究了环状聚合物分子及其对应的线性链熔体在启动剪切场下的结构与流变特性。

关键词: 高分子 流动场 结晶 应力-应变 非平衡分子动力学 剪切和拉伸

ABSTRACT

Polymeric material is everywhere to be seen in our daily life, and the developing of polymers effects every bit of our lives. Polymer processing is commonly involving strong flow, during which flow-induced conformation transition plays a central role on the structural hierarchy of semi-crystalline polymeric products and consequently the final properties. Polymers are versatile and useful because they can be processed easily due to they can be stretched, pulled, and squeezed into any shape we desire. But what happens to the stringy polymers in such processing? Understanding the shapes that the polymers are forced into when their host materials are processed is key to controlling the processing. About these problems, shorter time resolution and smaller size detection in-situ techniques like synchrotron radiation small- and wide-angle X-ray scattering (SR-SAXS/WAXS) have been developed. The aim of these in-situ techniques is to detect the evolution of the structural and conformational information and the relationship between these parameters of the polymers. However, SR-SAXS/WAXS is not capable to acquire the molecular details like intra-chain conformation, which is remains unknown.

Thus, the mechanism of flow induced polymer crystallization and the rheology properties of the polymer under flow have been studied by the non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulations in this thesis. The main researches and conclusions have been shown in follows:

(1) Non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulations have been performed to study the molecular mechanism of flow-induced crystallization (FIC) of polyethylene (PE). The bond orientational order parameter Q_4 is first taken to depict inter-chain hexagonal and orthogonal orders. Our simulation results show that upon imposing extension intra-chain conformational ordering or *gauche-trans* transition occurs first, which further couples with inter-chain ordering and results in hexagonal order. The growth of the all-*trans* segments and hexagonal order finally leads to the formation of orthorhombic order. This process clearly demonstrates that FIC is a multi-stage ordering process involving intra-chain and inter-chain orderings. Based the simulation results, we propose that coupling between intra-chain conformational and inter-chain orientation and density orderings is the essential physics of FIC, in which intra-chain conformational ordering is directly related to stress. In this intra-chain and inter-chain coupling mechanism, not only entropic reduction but also inter energy, either due to *gauche-trans* transition or from inter-chain packing, contribute

simultaneously in FIC.

(2) Using combination of NEMD simulations and theoretical analytical calculations, the molecular origin of stress and orientation overshoots of entangled polymers under different shear rate have been studied. To explain why the shear orientation overshoot occurs at a constant strain ($\gamma_s = 2$), the concept of non-coaxial strain ellipsoid method is first imposed to explain this phenomenon. The theoretical calculation shows that simple shear is a continuous attenuation flow field. The results proved that the orientation overshoot is caused by the rotation of the system, whilst γ is equal to 2 is a constant for the orientation overshoot. The theoretical result is consistent with our simulation results, which indicates that the orientation overshoot of the segments is only determined by the rotation of the chain segment orientation. Clearly physical pictures of stress-strain response of entangled polymers under the simple shear have been displayed in this work.

(3) The molecular mechanism of the chain stretching and orientation for the stress overshoot response of comb polymers under shear are analyzed using the non-equilibrium molecular dynamics simulation. To clarify the stretching and orientation of the backbone and branches, we analyzed the overall and segmental stretch ratios and order parameters of linear and comb polymers. The peak strain γ_{\max} vs. the Rouse-Weissenberg number Wi_R displays two scaling law regions for linear system. However, the γ_{\max} vs. Wi_R displays three scaling law regions for comb systems. From the detail segmental orientation and stretching dynamics, the following conclusions can be drawn: (i) The occurrence of orientation is in advance of stretching for different length segment. (ii) The stretching of chains mainly comes from the ordered alignment of segments when $Wi_R < 10$. (iii) The stretching of chains mainly comes from the *coil-stretch* transition is not ignored when $Wi_R > 10$. And the molecular pictures are given for the three scaling law regions.

(4) Structure and rheological properties of ring and linear polymers under shear are analyzed using the non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulation. The simulation results have shown that the linear have more prominent stress overshoot than the ring chains. Since the overshoot reflects the maximum flow-induced deformation of the polymer, this qualitative observation already implies that the rings experience less deformation than its linear precursors in simple shear flows. This is

consistent with the recent experimental results. In order to further study the molecular mechanism of this phenomenon, the segmental structure and orientation angle distribution as function of strain under the different Weissenberg number have been given in this study. The weak overshoot of the stretching of the ring polymers proved that the weak shear thinning and peak strain is due to the weak deformation of the segment chain of the ring in the shear flow. According to the gyration tensor and orientation angle ($\tan 2\theta$), the power-law relationship is obtained for the given Weissenberg number (Wi_R) rang in this work.

The main innovations are summarized as follows:

(1) Non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulations have been performed to study the molecular mechanism of flow-induced crystallization (FIC) of polyethylene (PE). The bond orientational order parameter Q_4 is first taken to depict inter-chain hexagonal and orthogonal orders.

(2) To explain why the shear orientation overshoot occurs at a constant strain ($\gamma_s = 2$), the concept of non-coaxial strain ellipsoid method is first imposed to explain this phenomenon. Thus, it provides a new experimental method for the study of rheology properties of polymer under flow.

(3) The molecular mechanism of the chain stretching and orientation for the stress overshoot response of comb polymers under shear are analyzed using the non-equilibrium molecular dynamics simulation.

(4) The structure and rheological properties of ring and linear polymers under shear are analyzed using the non-equilibrium molecular dynamics (NEMD) simulation.

目 录

第 1 章 绪 论.....	1
1.1 引言.....	1
1.2 流动场下高分子结晶与流变学研究进展.....	1
1.2.1 流动场诱导高分子成核与结晶研究进展.....	1
1.2.2 流动场下高分子流变学研究进展.....	5
1.3 高分子链结构模型理论.....	7
1.3.1 Doi-Edwards 管道模型理论.....	7
1.3.2 Rouse 模型理论.....	11
1.4 计算机模拟在分子科学中的应用进展.....	12
1.4.1 蒙特卡洛模拟.....	12
1.4.2 分子动力学模拟.....	13
1.4.3 耗散粒子动力学模拟.....	15
1.5 本论文的研究内容和意义.....	15
参考文献.....	17
第 2 章 模拟与分析方法简介.....	29
2.1 分子动力学简述.....	29
2.2 分子动力学基本步骤.....	30
2.3 分子动力学系综.....	31
2.4 分子动力学力场.....	32
2.4.1 联合原子 (United-atom) 力场.....	32
2.4.2 粗粒化(Coarse-grained)力场.....	34
2.5 积分算法.....	35
2.6 结构参数和扩散特性.....	35
2.6.1 径向分布函数与结构因子.....	35
2.6.2 均方位移和扩散系数.....	36
2.6.3 高分子的末端距与回转半径.....	38
2.7 小 结.....	38
参考文献.....	40
第 3 章 流动场诱导聚乙烯链内与链间取向耦合机理.....	43
3.1 引言.....	43
3.2 计算方法与模型.....	44
3.2.1 计算方法.....	44
3.2.2 模型选取.....	45
3.2.3 分析方法.....	47
3.2.4 模拟过程.....	48

3.3 计算结果.....	49
3.3.1 恒速率下流动场诱导结晶的链内链间耦合机理.....	49
3.3.2 不同拉伸速率下流动场诱导结晶的链内链间耦合机理.....	51
3.4 讨论.....	56
3.5 小结.....	57
参考文献.....	58
第 4 章 线性链熔体在剪切场下应力和取向过冲的分子起源	65
4.1 引言.....	65
4.2 理论模型和计算方法.....	66
4.2.1 理论模型.....	66
4.2.1 计算方法.....	67
4.3 管道模型理论分析背景.....	68
4.4 计算结果与讨论.....	69
4.4.1 聚合物熔体在剪切过程中的应力-应变曲线.....	69
4.4.2 聚合物熔体在剪切过程中的取向过程.....	70
4.4.3 聚合物熔体在剪切过程中的拉伸过程.....	73
4.4.4 应力计算过程中分子动力学模拟与管道理论差异性来源分析.....	75
4.5 小结.....	77
参考文献.....	78
第 5 章 梳型链体系链拉伸和取向的剪切流变特性研究	83
5.1 引言.....	83
5.2 计算方法与理论模型.....	85
5.2.1 计算方法.....	85
5.2.2 模型构建.....	86
5.3 计算结果与讨论.....	87
5.3.1 剪切流变特性.....	87
5.3.2 整链的拉伸和取向.....	89
5.3.3 链段的拉伸和取向.....	90
5.4 小结.....	93
参考文献.....	95
第 6 章 环状聚合物及其对应线性链的剪切流变特性研究	99
6.1 引言.....	99
6.2 计算方法与模型.....	100
6.2.1 计算方法.....	100
6.2.2 模型构建.....	101
6.3 计算结果与讨论.....	102
6.3.1 线性链及其环状链聚合物熔体的应力及粘性响应.....	102

6.3.2 线性链及其环状链聚合物熔体的流变特性	103
6.3.3 线性链及其环状链聚合物熔体的构象与取向机理	105
6.3.4 线性链及其环状链的链段构象和取向机理	105
6.4 小结	107
参考文献	108
第 7 章 总结与展望	111
致 谢	113
在读期间发表的学术论文与取得的研究成果	115

第1章 绪论

1.1 引言

高分子材料是我们生活中最常见和最普通材料之一，最近几年关于外场下高分子结构转变机理的研究受到了学术界和工业界的广泛关注。例如，拉伸，剪切，注塑，吹膜，纺丝等。其主要原因是外场对高分子的终态结构与宏观特性都会产生不同程度的影响。如，最终的力学，光学和热力学稳定等宏观物理特性都受到加工条件的影响。目前，高分子研究主要分为两个方面：(1) 流动场诱导高分子成核与结晶的分子机理研究；(2) 不同流场形式下高分子流变特性的分子机理研究。由于加工条件不同，研究的问题也有所不同，基础研究的目的主要是解决诸如剪切或者拉伸对相转变行为、微观组织形成、链式结构变形和宏观领域结构的影响等基本问题。结合两方面的研究，其归根结底研究的都是高分子的形态结构热力学和动力学演化问题，这也是高分子物理研究的核心问题。在研究外场下高分子的流变过程或者成核结晶特性时，首先看到的宏观特性是其应力-应变响应特性，而影响应力-应变特性的主要因素是高分子链在空间构象的排布。实验技术在不断的改进和提高，近些年发展很多更高时间分辨率和更小空间尺寸的探测技术如宽角(WAXS)和小角(SAXS)等去探究结构与性能的关系。但就目前而言，单纯借助于实验的方法我们还是很难直接在原子或分子层面上定量的解析高分子链的结构及其动力学演化路径。所以，关于高分子空间结构特性及动力学特性的研究目前并没有一个非常成熟的理论。在本章的内容中我们会对剪切和拉伸场下高分子结晶和流变特性的实验研究和理论研究做一个简要的概述。

1.2 流动场下高分子结晶与流变学研究进展

1.2.1 流动场诱导高分子成核与结晶研究进展

了解外场条件下聚合物的结晶动力学对高分子基础科学和聚合物加工业都具有重要意义。在世界合成聚合物的生产中，半晶聚合物占了相当大的比例。与简单分子不同的是，聚合物分子的连接性意味着它们会结晶成晶体和非晶态区域的复合结构。非晶态和晶态材料的比例，以及晶体的排列和取向，统称为晶体形貌。晶体形貌对聚合物材料的力学强度、渗透性和透明度等性能会产生重要的影响。此外，在聚合物加工过程中普遍存在的流动对聚合物结晶有根本性的影响。

流动场大大提高了聚合物的结晶速度，并对其形貌产生了深远的影响。结晶聚合物中的非平衡相变是由动力学控制的，即由外部驱动的非平衡相变过程。此外，流动场诱导结晶在半晶聚合物的工业加工中是普遍存在的。深入了解流动场诱导结晶为利用加工条件控制结晶动力学和最终形态提供可能性。最终，这种结晶控制可以改善多种最终产品的性能。聚合物结晶由于其在基础科学和工业科学上的重要地位，在聚合物物理化学领域也得到了广泛的研究，特别是强流场作用下的分子起源对工业加工的重要性。

聚合物的结晶是通过成核发生的，晶核由于其晶液界面的自由能不稳定，为了使晶体变得稳定，晶体必须通过扩散越过势垒达到临界尺寸。成核速率与势垒高度呈指数关系，因此流诱导的成核势垒的变化会极大地改变成核速率。聚合物链在流场下会取向或者拉伸，导致它们失去一些构象的自由度，并将链向结晶所必需的拉伸构型转变。这些流动引起的链结构的变化使自身更容易形成稳定的晶核结构。然而，流场诱导结晶的机理及应该使用什么模型理论框架来描述这一机理是目前学术界争论的主题。近几十年来，随着计算机技术和表征技术的不断提升，高分子的结晶和成核机理受到了很大的挑战，技术的发展也使得高分子科学的发展有了长足的进步。直到目前为止，高分子结晶领域仍然是一个吸引人和富有研究价值的研究领域，这不仅仅是由于高分子工业生产的指导需求，也是由于其本身就是一个很有价值的基础科学研究课题。不同于小分子模型，高分子本身就是由很多链结构连接起来的复杂模型体系（如图 1.1 所示），这也是其区别于小分子的重要结构特性。长链分子固有特性导致的高度复杂和不同层次的结构本身就使高分子的理论和实验研究富有挑战。接下来将对聚合物的结晶机理做一个概述：

早在 1938 年，Storks 等人^[1]在实验上首次观察到菱形聚合物层状晶体结构。聚合物链的长度要比这个菱形层状晶体的厚度大得多，故而，Storks 等人认为聚合物链应该是折叠在晶体中的。樱束模型在当时是比较受大家广泛关注和认可的模型（如图 1.1b 所示），折叠链模型在当时的聚合物研究领域并没有受到广泛的关注。关于聚合物折叠链的片晶模型，直到 1957 年，Keller 等人^[2-5]同时发现了 PE 的片晶结构，这样才认为高分子链比较合理的链排布方式应该是折叠模型。在该模型中分子链是在一个相邻的区域内进行来回的折叠穿插。另外，折叠链模型和樱束状模型对应的自由能是 Flory 计算出来的，他发现处在晶体之间的非晶区分子链过于密集，从而限制了它们的运动，这导致了大量的构象熵的损失。折叠链模型和樱束状模型的最佳长宽比是 Zachman 等人^[6]估算的，确定其最高可以达到 56.8\AA 。很显然，自发形成本质上的不对称纤维模型在无序的熔体状态下是很困难的。因此，实验结果结合理论计算证明樱束状模型是不合理的，此后折叠

链模型才被广泛接受。很长时间以来，传统的高分子结晶主流理论是由 Lauritzen 和 Hoffman 提出的 LH 理论^[7]。在描述高分子结晶行为中，LH 理论有一个假设：非晶态是由一种或者多种组分组成的均相体系，并且被认为是结晶的初始态。当然，关于高分子结晶理论争议一直都是存在的，随着实验测量技术的不断发展和改进，学术界提出了好几种关于高分子结晶的新模型^[8, 9]。目前影响比较大并且被广大研究者所认同的模型是 Strobl 所提出的高分子结晶中介相机理模型^[8]。Strobl 中介相机理主要是建立在结晶高分子小角 X 射线散射的大量研究基础上的，它从与传统 LH 成核生长理论不同的全新角度解释熔融状态的高分子结晶过程。目前实验技术方面关于高分子结晶实验研究主要还是基于 X 射线散射技术，其可以给出高分子晶胞，结晶度及晶体维度等相关信息。

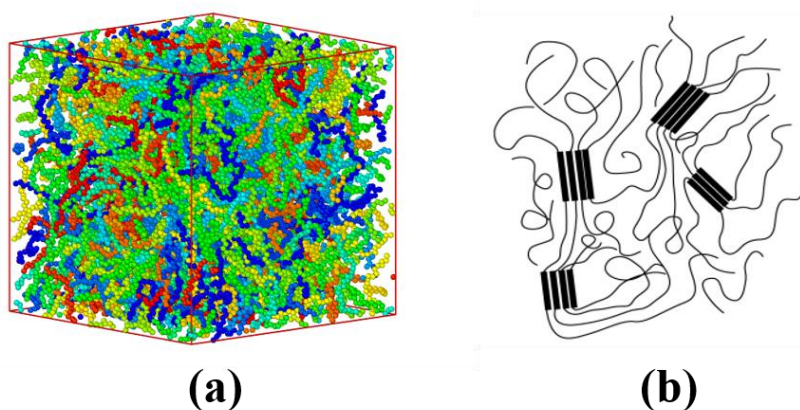


图 1.1 (a)无序高分子模型; (b) 折叠链缨束状模型^[10]。

以上对应的是高分子静态结晶的一些理论研究进展与经典理论概述，但是在高分子的加工过程中，高分子体系常常是处在一个外场（如，拉伸和剪切等流动场）条件下进行加工和处理的。与静态结晶相比，流动场不仅可以改变晶体形貌，还可以改变其结晶过程的热力学和动力学。早期关于流动场诱导结晶主要是以研究稀溶液的研究为主。串晶结构是 1963 年，Mitsuhashi 等人^[11]在搅拌 PE 稀溶液时，从中发现了 PE 晶体的串晶结构。后来 Pennings 等人^[12]利用电子显微镜 (SEM) 在稀溶液中也发现了这样的晶体结构，这也就是我们后面经常会提到的 shish-kebab 结构。随后的剪切或者拉伸实验中经常会看到这种串状的晶体结构，如图 1.2 所示。Keller 等人在研究高分子稀溶液的过程时，发现当稀溶液的剪切速率增加到某个临界值时会出现双折射的现象，Keller 等人把这样的过程定义为卷曲-伸直转变 (Coil-stretch transition, CST) 分子模型，这套模型理论当前经常被用来解释拉伸流变过程中的 shish-kebab 结构的形成过程。关于结晶过程中的动力学问题，通常采用的是 Flory 提出的熵减模型来解释 (Entropic reduction model, ERM)^[13, 14]。CST 和 ERM 可以成功的描述高分子结晶过程中的很多问题，而且最近从 Lamberti 的文献调研结果发现目前相关的理论研究成果数目已经达到了

一个稳定值^[15]。虽然，以上这些理论可以对流动场诱导高分子结晶的现象做一个很好的解释，但是这些理论基本都是基于一个粗粒化（Coarse-grained, CG）的模型。在聚合物形变过程中，流动场诱导高分子结晶被认为是一个非平衡态热力学相变过程，控制动力学耦合过程实际包含了链结构的松弛和结晶。基于这些过程，一些修正的理论模型也被提了出来，也就是 Doi-Edwards (DE) 管道模型理论^[16]。随着实验技术的不断提升，更精确的流动场诱导结晶的分子机理也是目前实验和理论发展中大家所更关注的一个更深层次的科学问题。相关的实验工作，国内李忠明教授^[17-19]，傅强教授^[20,21]，李良彬教授及马哲博士^[22-25]课题^[26-33]组都取得了一些重要的研究成果。

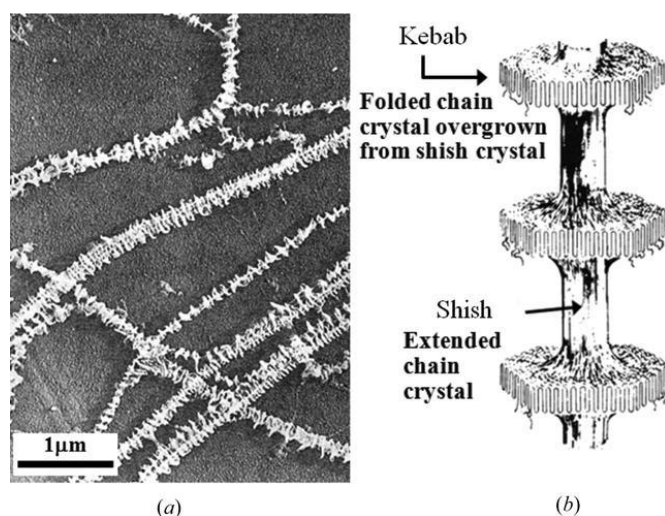


图 1.2 串晶模型 (shish-kebab) 结构^[12]。

虽然实验技术在不断的更新和提高，发展了更快时间分辨率和更小的空间尺寸的 X 射线探测技术，但是实验发展到今天还是很难从分子层面关于流场诱导结晶的一些问题做出一些合理的解释，如，晶体成核的路径，中间态是什么结构？流动场下流强对链尺寸的影响及链段的拉伸和取向满足什么关系？这些在实验上都很难观察到，但是计算机模拟就可以取而代之完成一些实验所不能完成的工作。最近关于计算机模拟也出现了一些新的方法和技术。在追踪更小的时间尺度和结构尺度方面，分子模拟就展现了其独特的跟踪能力^[34-39]。所以，非平衡的分子动力学 (Non-equilibrium molecular dynamics, NEMD) 可以作为一种有效的工具解决流动场诱导结晶过程中的遇到的一些难题^[38, 40-47]，比如可以确定一些 SAXS 或者 WAXS 看到的，但是又不确定的结构，是否是中间态或者形成的新晶型等等。关于这些问题分子动力学方法都可以作为一种有效的方法来弥补实验上的不足，进而在分子层面观察构象的演化过程，这些都是实验所不具备的。关于流动场诱导高分子结晶的模拟，以前的非平衡分子动力学模拟的结果显示：弹性形变或者分子链的屈服都是来自链间的非键相互作用的，而应变硬化 (Strain

hardening) 主要是来源于链内的二面角转动^[40,41,44]。最近的动力学模拟显示: 高分子量的体系(单链主链原子数在 600 到 800 时), 在温度低于 200K 时展现会出现断裂的现象, 在这个过程中也没有应变硬化的产生^[45]。根据实空间的分子结构以及傅里叶转变, Yamamoto 等人^[39]提出六方结构形成以后, 伴随着是一个取向有序的晶体结构, 然后会沿着拉伸的方向堆积成片晶结构^[39]。这些研究都证明非平衡分子动力学方法可以作为一种有效的工具来解决流动场诱导结晶过程中的一些问题。但是, 目前的研究关于动力学路径及链内和链间的取向耦合机理仍然是不清楚的。分子动力学在流动场诱导结晶研究中仍然有很大的发展空间和潜力。

1.2.2 流动场下高分子流变学研究进展

流变学是研究物质的流动和变形的学科。流变学还用于测定复杂材料的流动和变形, 如橡胶、熔融塑料、聚电解质溶液、泥浆和浆料、电流变液、血液、肌肉、复合材料、土壤和油漆。材料流变学的研究对材料的流变学研究具有重要的意义。首先, 流变学可以用来确定在生产过程中进行混合、运输、分配和储存等操作的工艺窗口。其次, 流变学可以作为一种质量控制工具, 在加工和生产阶段, 以确定批次之间的变化。作为一种质量控制工具, 流变学测量对材料中微小结构差异的敏感性可以为质量控制工程师在决策时提供有用的帮助。高分子熔体的流变学主要研究的是其流变特性与其链结构的关系。目前高分子流变学的研究主要还是集中在缠结的高分子浓溶液方面的研究。缠结是高分子熔体或者液体最重要的一个特性^[48-50]。目前被广大研究者所接受的关于缠结高分子的理论模型都是基于 de Gennes^[51]和 Do-Edwards^[16]提出的管道模型发展起来的。最开始柔性高分子链蠕虫模型主要是用来解释其扩散的问题, 并且这个模型对实验现象也能做出一些合理的解释。经过一系列的发展之后, Doi-Edwards 将管道模型理论用到了流场下或者形变场下分子的运动行为解释。并对高分子熔体的线性和非线性的粘弹响应特性得到了一些成功的解释。但是, 由于管道模型的前提假设存在一些争议, Doi-Edwards 的管道理论对于一些实验现象还不能有效的解释, 需要进一步的发展和改进。同时管道理论也受到了一部分研究者的质疑, 主要是因为管道理论的回弹假设与实验现象有些出入。除了现有的用的比较多的管道理论之外, 不同的学术团体关于流变学也发展出不同的流变方法来解释实验中的流变现象和流变机理^[52-54]。

在实验研究方面, 美国阿克隆大学王十庆教授课题组发展了粒子示踪的技术 (PTV) 来对高分子溶液的情况进行追踪^[55-62]。他们的实验研究对目前比较成熟的 Doi-Edwards 理论在强流场及远离平衡态条件下是否适用也提出了一些质疑。同时利用该实验装置该课题组也提出了一些自己的理论模型。最近美国国家橡树

岭国家实验室的王哲和王洋洋等人通过中子散射技术结合空间球谐函数处理中子散射数据的方法提出了 Q 模型的方法来研究仿射形变以后的缠结高分子熔体的松弛特性^[63,64]，方法如图 1.3 所示，他们的结果同样也对目前的一些理论假设提出了一些质疑。这些实验现象和新的理论的发展也告诉我们目前高分子流变学的理论并不是那么完美，还有很多需要改进和急需解决的问题。

在理论研究方面，关于剪切流变实验的结果显示，聚合物链在剪切流场下会同时受到拉伸和旋转的作用^[64]。因此缠结聚合物在剪切流场下的应力主要来源于分子链的取向和拉伸，这个分子图像也可以解释很多流变现象^[65]。基于原子层面的分子动力学 (Molecular dynamics, MD) 模拟可以作为一种有效的实验工具来解决聚合物在流场下应力-应变的微观起源问题。最近，不同的研究课题组也在采用不同结构尺度的模拟方法解决聚合物分子在剪切场下的流变特性，这其中主要的方法包含了蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC)^[66]，粗粒化的分子动力学 (Coarse-grained molecular dynamics, CGMD)^[67]和原始链网络 (Primitive chain network, PCN)^[68] 模拟方法。最近的 CGMD 和 PCN 模拟方法都显示应力的过冲来源主要是分子链取向张量的过冲。基于原子层面的 MD 方法也验证了应力过冲主要是由取向过冲引发的这一结论^[69,70]。在管道模型理论中， τ_d (Reptation time) 和 τ_r (Rouse time) 分别代表分子链取向松弛的时间和链被拉伸开始的时间。当维森伯格数大于 1 时，链段拉伸对于应力的影响也是必须考虑的一个因素。当然，在管道模型发展过程中，Marrucci 等人将拉伸的影响添加到了 Doi-Edwards-Marrucci-Grizzuti (DEMG) 理论中^[71-73]，该理论也成功的对应力过冲增长做了合理的解释，并且验证了实验观察结果^[74-76]。但是，到目前到为止关于缠结聚合物在剪切流场下的取向和拉伸的分子机理仍然是不清楚的，包括分子结构的影响和流场作用时的实际效率。

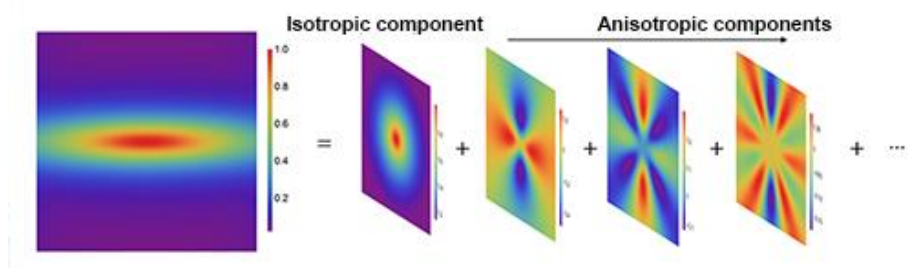


图 1.3 拉伸仿射形变以后不同维度上的中子散射花样^[77]。

目前除了线性缠结高分子链的基本问题以外，支化高分子体系也是大家比较关心的问题。所谓的支化高分子链指的就是在线性链的侧边接枝一些短链的高分子体系，如图 1.4 所示。根据支化链的密度和其侧链的长度，这些体系可以分为梳型链或者缠结密度较高的刷型链。目前关于支化链体系的研究主要集中在其松

弛动力学和流变特性方面的研究。在 Doi 管道模型的理论中, 关于最简单的支化链体系, 指出链结构的松弛主要与侧链的长度满足一定的标度关系。后面 Daniel 和 Mcleish 等人^[78-81]关于更复杂的支化链体系做了大量的研究工作, 同时也提出了很多值得思考的见解。Daniel 的工作指出链的松弛主要是这样一个从外向里松弛的过程。最近的实验和模拟研究发现支化链的松弛实际是一个多尺度的松弛过程, 不同的结构尺寸满足不同的松弛时间。Mcleish 对于星形链的研究表明侧链实际在松弛的过程中和主链有一个竞争的关系^[81]。关于支化链结构体系的结构研究, 一直都是高分子科学领域比较关注的研究热点, 但是由于其体系的复杂性, 目前还没有一个标准的理论能解释一些特别的现象, 对于相关的体系也缺乏定量的描述。支化链体系除了链松弛机理的研究以外, 其流变特性也是大家比较关系的话题, 如, 弱的剪切变稀行为^[82], 弱流场下的应变硬化^[83], 双应力过冲^[84]等实验现象, 都需要从分子层面对相关的现象做出合理的解释。

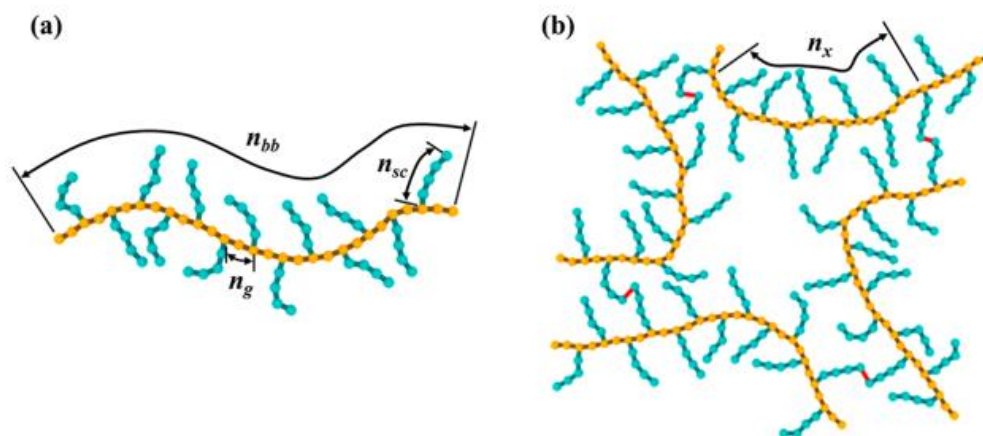


图 1.4 支化连体系模型^[85]。

1.3 高分子链结构模型理论

1.3.1 Doi-Edwards 管道模型理论

①管道模型定义

管道理论是 Doi-Edwards 在 1970 年针对单分散体系和线性缠结聚合物体系发展出来的一套理论^[86]。管道模型理论假设原始链在一个管道中运动, 如图 1.5 所示。为了量化的描述这个模型, Doi-Edwards 理论需要做出一些假设: 这个管道是被周围其它的链包围着的; 单体的位移的方向垂直于原始路径; 链与周围的平均距离称为管道直径 a 。管道理论假设处于平衡状态的原始路径是随机游走的, 而且步长与管径大小 a 是一样。根据原始链的路径就可以得到以下关系:

$$Nb^2 = Za^2 \quad (1.1)$$

其中， Z 是缠结数目。根据这个关系式我们就能得到缠结链段长度， $N_e=N/Z$ 。其中， N 是链的总长度。当然，对应的链结构的刚性不同，缠结长度也会发生相应的变化。

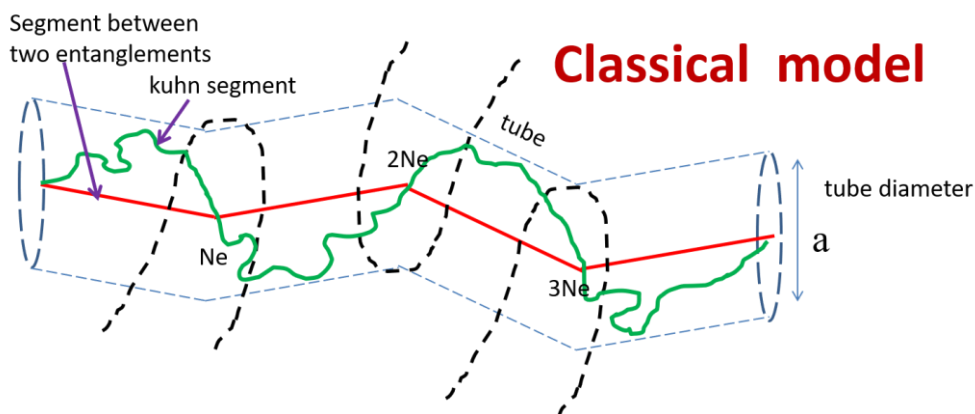


图 1.5 管道模型结构^[86]。

②链蠕动假设 (Reptation)

现在我们来阐述原始链的动力学。一开始，原始分子链被困在一个管状区域。如图 1.6a 所示。接着原始链会沿着等高线做收缩形式运动，链条的一端会从原来的管道中逃逸出来，随后管子的另一端也会消失，如图 1.6b 所示。当链在两个方向上来回移动时，管子两端都将被破坏，如图 1.6c 所示。与时间相关的末端矢量 $\mathbf{R}_e(t) = \mathbf{R}(L; t) - \mathbf{R}(0; t)$ 可以定义为：

$$\langle R_e(t)R_e(0) \rangle = Nb^2 \sum_{p=odd} \frac{8}{p^2\pi^2} \exp\left(-\frac{p^2t}{\tau_d}\right) \quad (1.2)$$

其中 τ_d 对应的就是回缩时间，它可以由分子链对应的参数表示：

$$\tau_d = \frac{\xi N^3 b^4}{\pi^2 k_p T a^2} = 3Z\tau_R \quad (1.3)$$

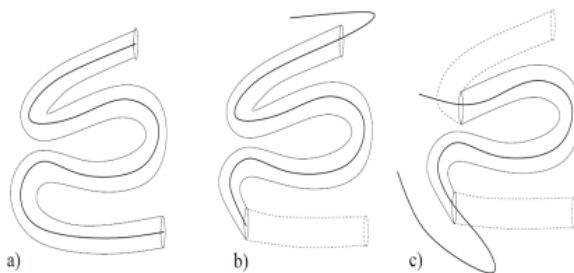


图 1.6 链蠕动模型机理^[51]。

以上是链在近平衡条件下的蠕虫假设模型，Doi 也对流场下的蠕虫模型做了进一步的描述。Doi 认为链在仿射形变之后，即在 Rouse 松弛时间之后会有一个快速的回弹过程，但是管道的半径并没有开始膨胀，过了 Rouse 松弛时间之后才开始发生管道的膨胀，如图 1.7 所示。当然，这个模型最近也受到了来自中子散射实验和理论模拟方面的质疑^[63, 77]。

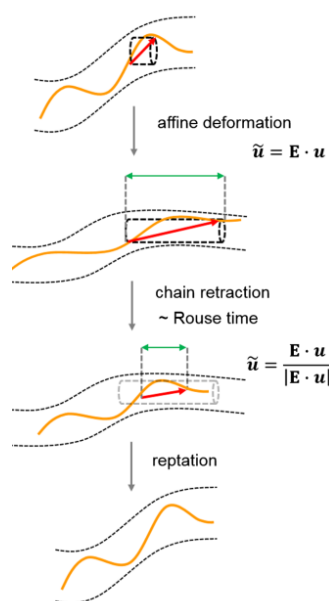


图 1.7 管道模型关于拉伸形变体系松弛动力学过程^[63]。

③应力张量定义

高分子体系在给定的载荷作用下，体系内任意一个斜截面上应力的方向和大小都是确定的，即这一点的应力状态是确定的。它不会随着坐标系的改变而变化，但是描述一点应力状态的应力分量是在确定的坐标系下确定的，它随着坐标系的改变而改变。那么相应的应力分量可以表示为：

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} \sigma_x & \tau_{xy} & \tau_{xz} \\ \tau_{yz} & \sigma_y & \tau_{yz} \\ \tau_{zx} & \tau_{zy} & \sigma_z \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

其中， σ 和 τ 分别对应的是正应力和切应力。如果我们的体系对应的是一个简单剪切场，这时候这个应力张量就可以表示为以下形式：

$$\sigma_{ij} = \begin{pmatrix} 0 & \tau_{xy} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

在管道理论中，应力张量的大小主要与缠结链段的取向和拉伸相关。每根链段对应的应力的贡献可表示为图 1.8 所示。在剪切场下，对应的剪切应力的计算可根据如下方程得到^[87]：

$$\sigma_{\alpha\beta}^{DE} = \frac{3ck_B T}{Zl_0^2} \int_0^Z \left\langle \frac{\partial R_\alpha}{\partial s} \frac{\partial R_\beta}{\partial s} \right\rangle ds \quad (1.5)$$

其中， c 对应的是缠结链段的数密度， l_0 对应的是缠结链段长度， α 或者 $\beta = x, y, z$ 和 s 对应的都是原始链坐标方向。 $\frac{\partial R_n}{\partial s}$ 是一个连续变量，根据这个公式我们没法直接计算剪切应力的大小，将公式 (1.5) 离散化以后，我们可以得到如下表达式：

$$\sigma_{\alpha\beta}^{DE} = \frac{3ck_B T}{(N-1)l^2} \sum_{n=1}^{N-1} \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})_\alpha (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})_\beta \rangle \quad (1.6)$$

其中 \mathbf{R}_n 是缠结链段的末端距矢量， N 是缠结链段数目。如果我们不考虑拉伸的影响应力来源，取向的方程可以描述成以下形式：

$$\sigma_{\alpha\beta}^{ori} = 3ck_B T S_{\alpha\beta} \quad (1.7)$$

$S_{\alpha\beta}$ 就是对应的取向张量，可以表达成以下形式：

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^{N-1} \left\langle \frac{(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})_\alpha (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})_\beta}{(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2} \right\rangle \quad (1.8)$$

在聚合物熔体中以上公式给出的都是弹性熵对于体系的贡献。整个过程中没有考虑来自内能对于体系的贡献。

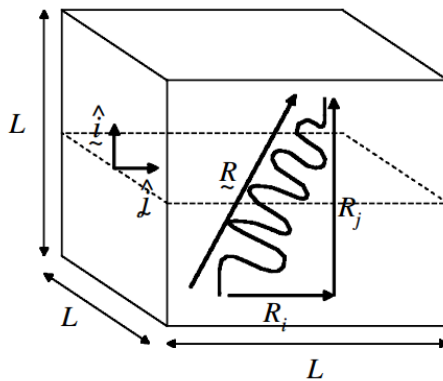


图 1.8 每根链段在体系中对应的应力的贡献^[88]。

1.3.2 Rouse 模型理论

Rouse 模型基于将聚合物链划分为足够大的子段,以显示类似橡胶的弹性(弹性行为为小伸长)。在 Rouse 模型中,链的子段大致呈球形(珠状),相对于熔体或溶液的剩余部分,存在一个机械阻力,可以用一项(小运动的子段摩擦系数)来量化。一个小节的两个元素可以串联表示为无体积弹簧和无限模量的刚性珠,如图 1.9 所示。Rouse 模型描述了理想链的构象动力学。在该模型中,单链扩散由谐波弹簧连接的小球的布朗运动来表示。不排除颗粒之间的体积相互作用,每个颗粒都受到随机的热力和阻力,就像在朗之万动力学。该模型是 1953 年由 Rouse^[89]提出来的。一个重要的扩展,包括流体动力学相互作用介导的溶剂之间的不同部分的链,是 1956 年由 Zimm^[90]提出的。在聚合物熔体中,Rouse 模型只能正确地预测长度小于纠缠长度的链的长时间扩散。在较长时间内,链条只能在由周围链条构成的管道内移动。这种慢速运动通常用爬行模型来近似。

Rouse 模型的优点是可以很好地描述低剪切速率下高分子稀溶液的流变性和线性粘弹性,但是对于非线性粘弹性,例如“剪切变稀”行为不能很好的说明。原因是高剪切速率下高分子链的形变是非高斯化的。为了进一步解决这个问题 Johnson 和 Segalman 首次引入了滑动因子 α ,来描述这种非仿射形变^[91]。研究结果表明带滑动函数的 Rouse-Zimm 珠簧模型可以很好的描述“剪切变稀”、“应力过冲”、存在第二法向应力差等典型的非线性流变现象,其效果优于通过改善本构方程的方法。通过滑移函数可以定量的描述高分子稀溶液的非线性粘弹特性。而后的研究还表明,引入滑移坐标系之后,Rouse-Zimm 珠簧模型还适用于说明高分子亚浓溶液的非线性流变特性。

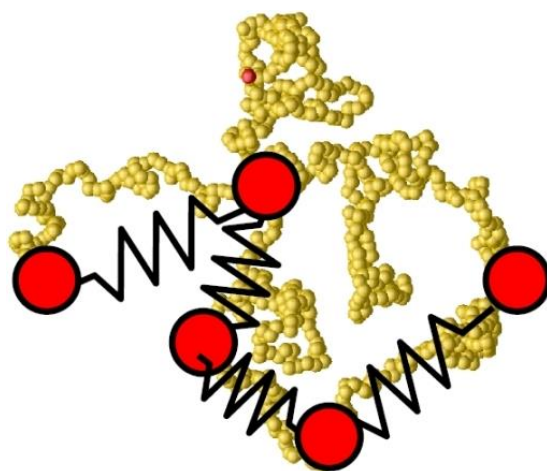


图 1.9 珠-簧模型构象。

1.4 计算机模拟在分子科学中的应用进展

1.4.1 蒙特卡洛模拟

蒙特卡罗方法 (Monte Carlo method, MC), 也称统计模拟方法, 是一类依赖于重复随机抽样来获得数值结果的计算算法。其基本概念是使用随机性来解决原则上可能是确定性的问题。它们经常用于物理和数学问题中。高分子链构象的演变过程是一个典型的通过分子布朗运动实现的从非平衡态向平衡态方向转变的过程。这一过程主要是由分子间的相互作用来驱动的, 是体系焓和熵在局部竞争产生的结果。也是基于这个原因, MC 模拟方法已经广泛地应用于高分子结晶和流变的研究中, 如高分子链的构象统计、高分子链动力学及橡胶网络的拉伸等等。其中, 南京大学胡文兵教授等人在格子空间中利用 MC 模拟方法深入系统地研究了高分子结晶的许多特殊现象^[92-96], 成功地解释了这些结晶现象的微观机理。MC 方法模拟高分子物理有着更深远的意义, 一般高分子因为热运动而绕其化学键做旋转, 使得高分子构象也在不停的发生变化, 高分子本身分子量很大, 故构象统计就变成了非常复杂的问题。如果要合理的模拟解释高分子结晶或者构象转变过程, 首先要做的是给出合理的高分子布朗运动的微观过程。这一过程也被称为微松弛过程。基于 MC, 第一个微松弛模型^[97]是 Verdier 和 Stockmayer 等人提出来的, 他们的模型中允许分子链通过链末端翻转和这点向对角线跃迁来实现局部链构象的变化。然而, Wall 和 Mandel 的模型则是采用从链的一端到另一端沿着分子链的链滑移来模拟分子链在格子空间中的运动^[98]。Larson 等人提出了折点激发模型^[99]。基于以上理论, 胡文兵老师课题组提出了链滑移可以终止于沿着链延伸的第一折点被打开模型, 根据此模型也得到了一些重要的研究结论^[92-96]。除此以外, 基于 Wunderlich 等人的成核理论模型, 胡文兵教授课题组还提出了链内成核理论模型。他们的结果认为高分子成核过程中更倾向于链内的折叠来降低表面自由能, 事实就是单链更有利于自由能的降低, 如图 1.10 所示。



图 1.10 单根分子链结晶形貌图^[93]。

1.4.2 分子动力学模拟

分子动力学(Molecular dynamics simulation)方法简称 MD，它是伴随着计算机技术的发展，在原子水平上求解多体问题发展起来的材料模拟技术。该方法主要是通过求解牛顿运动学方程来模拟原子或者分子的运动轨迹，然后在不同状态下对体系进行抽样，然后以保存样本为基础对其进行热力学积分，计算其宏观性质的过程。描述分子性质的函数，我们将其称为力场，不考虑外部情况，计算出来的是静态性质，但是真实分子体系除了受势能影响外，还受到外部因素如压力、温度等条件的影响。将外部因素加进来以后，分子动力学的计算变为更符合真实状态的计算方法，而且每个粒子都遵从经典力学运动规律，这也使得分子动力学有了正确的物理依据。分子动力学模拟不仅能得到被模拟系统总的特性和某些感兴趣的行为，而且还能像做实验一样地进行观察与显示。特别是许多在实验中无法获得的微观和原子尺度上的细节，在分子动力学模拟中都可以方便地观察到。这种优点使得分子动力学模拟在物理、化学、生物、材料科学等领域研究中非常有吸引力。

在 高分子结晶方面：长春应化所罗传富课题组最近几年利用 MD 的方法取得了一系列关于高分子结晶机理的研究成果^[100-103]。他们的结果显示折叠链片晶在预有序过程中就已经生成，如图 1.11 所示。他们的结果还显示缠结和链的构象都会影响晶体的成核过程。关于晶体成核与拉伸诱导结晶过程 Rutledge 课题组同样取得了一些重要的研究成果^[14, 104-109]。

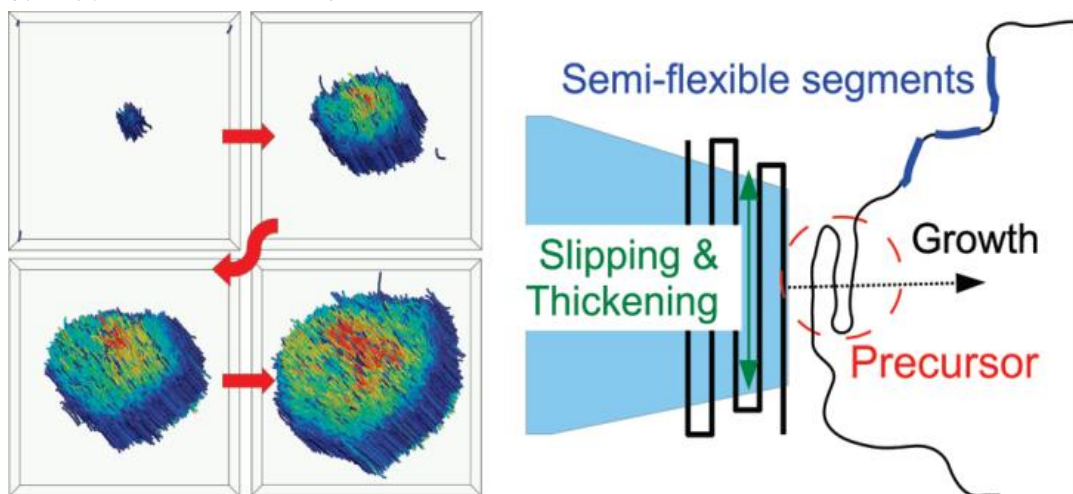


图 1.11 单个片晶生长过程^[100]。

在 高分子流变学方面，分子动力学同样取得了不小的成就^[40, 41, 110, 111]。关于线性链的过冲机理，最近的实验和模拟做了大量的工作。Baig 课题组通过 MD 模拟的结果显示应力过冲的起源主要是链段的取向。这个结论验证了 Doi 管道模型的理论推测。关于松弛动力学方面王洋洋课题组通过模拟结果显示在分子链受到

仿射形变之后链并没有发生回弹这个过程，这个结论却与 Doi 的理论不符，如图 1.12 所示在体系受到仿射形变之后（图 1.12a），分子链在垂直于拉伸的方向会存在一个在 Rouse 时间之内的收缩，然后开始松弛。但是模拟的结果显示分子链并没有发生这个过程，与中子实验结论一致。这样的结论引起了科学界的广泛关注。关于支化高分子体系也是最近几年大家研究的焦点，因为支化可以改变聚合物体系的很多流变特性，例如，弱的剪切变稀^[82]，小应变速率下的应变硬化^[83]，双应变过冲^[84]等现象。但是，关于支化链体系链的拉伸和取向动力学目前也是大家关心的主要问题。此外，MD 方法最近几年在高分子流变领域也取得了很多其他重要成果^[102, 103, 112-114]。

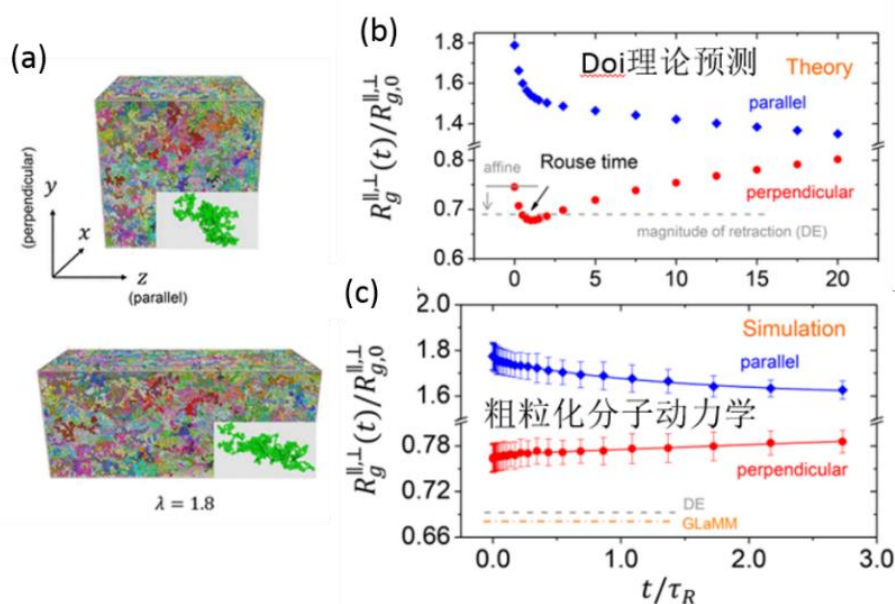


图 1.12 (a)MD 过程中体系的仿射形变过程; (b)Doi 理论预测结论; (c)粗粒化分子动力学模拟结论关于链的松弛过程^[63]。

关于高分子体系 MD 的研究包含了以下几个方面：

(1)目前关于高分子体系在静态结晶或者流动场下的结晶理论和实验都有一些争论，所以 MD 模拟在这方面可以验证实验的正确性，并且弥补实验的不足；

(2)高分子流变特性的研究最近几年也是大家研究的热点，随着计算机模拟技术的不断改进，原来的理论此时也受到了更大的争议；

(3)以前由于计算条件的和硬件设备的限制，随着计算机的发展，目前力场的研究也是高分子研究的一个热点，更精确的力场可以更好的描述高分子体系的结构变化。

1.4.3 耗散粒子动力学模拟

耗散粒子动力学(Dissipative particle dynamics, DPD) 是一种模拟简单流体和复杂流体的动态和流变特性的随机模拟技术。为了避免所谓的晶格气体自动机的晶格伪迹, 并处理超出分子动力学(MD)可用的流体动力学时间和空间尺度, 这种方法是 1992 年由 Hoogerbrugge^[115]和 Koelman^[116]提出来的。随后 Espanol^[117]对其进行了重新配方和微改性, 以保证其处于合适的热平衡状态, 提出了一种新的 DPD 算法, 该算法具有计算复杂度低、传输特性控制好等优点。DPD 是一种非点阵介观仿真技术, 它涉及一系列在连续空间和离散时间内运动的粒子。粒子代表整个分子或流体区域, 而不是单个原子, 原子的细节与处理的过程无关。将粒子的内部自由度积分出来, 用简化的成对耗散力和随机力代替, 从而在局部保持动量, 保证正确的动力行为。该方法的主要优点是比传统的 MD 模拟方法具有更长的时间和长度尺度。在线性尺寸下, 聚物流体的体积可达 100 纳米, 模拟时间可达数十微秒的范围内。

DPD 模拟方法主要是基于软球系统进行模拟计算的, 但是软球的运动又满足一定的碰撞规律。耗散力和随机力必须满足一个确定的关系使得体系满足正则系综的统计规律。这一对力耦合到一起, 起到了一个热浴的作用, 使体系的温度保持不变。体系的温度和这一对力的相对大小有关。目前这种方法可以有效的与分子动力学模拟结合起来实现多尺度的分子模拟研究。通过在此方法中引入“珠-簧”模型, 也可以对聚合物体系进行模拟研究。例如, Groot 和 Warren^[118]将 DPD 方法与 Flory-Huggins 理论有机的结合起来^[119], 得到了 DPD 中的排斥力和 Flory-Huggins 理论中的 χ 参数, 从而将分子模拟和介观模拟有机的结合了起来。与原子动力学比较, DPD 允更大的长度和时间范围的模拟, 这使得耗散粒子动力学方法可以用来描述在微米级别上的体系, 如嵌段共聚物的微观相分离^[120-122]、高聚物共混^[123]、两亲性分子自组装成膜^[124], 囊泡形态的转变和分裂^[125]等诸多体系。DPD 方法目前作为一种大尺度模拟方法可以与分子动力学模拟有机的结合起来研究高分子多尺度的问题, 起到一个为理论和实验建立连接桥梁的作用。

1.5 本论文的研究内容和意义

无论是在高分子结晶或者高分子流变过程中, 都会存在构象的转变问题, 而在这些构象转变的过程中都会存在体系密度, 构象链段的取向有序化过程。在结晶成核方面, 实验和理论的目的就是想看到各种参数在实验中扮演的角色, 例如, 体系的密度, 分子链间有序, 分子链内有序, 能量或者熵都带来了什么影响? 在

流变学方面,研究者也想看到构象的演化机理,以及构象和外部应力应变响应的关系。除了基本的结晶和流变学方面,支链对于高分子体系流变特性的影响也是大家关心的焦点,例如,支链体系为什么会产生这些特殊的流变特性,分子层面上发生了哪些改变等等。

关于这些问题,实验中已经发展了更高时间分辨率和更小的空间尺寸的探测技术如宽角(WAXS)和小角(SAXS)技术等,其目的就是为了探索高分子材料在加工过程中构象转变的机理,以及各参数之间的相互关系。虽然探测技术已经有了很大的改进,但就目前而言实验技术还是很难从分子或原子层面上直接检测到构象转变的相关信息。高分子体系不同于小分子体系,它相对于其它的体系比较复杂。面对如此多的争议和不确定性,分子动力学模拟就可以作为一种有效的工具来解决这些问题。所以结合实验中发现的问题及模拟方法的改进,我们主要开展了以下方面的研究工作:

(1) 采用原子层面的非平衡分子动力学方法研究拉伸诱导高分子结晶的机理。引入新的结构分析理论,表征其中间结构和终态结构的变化,探索其链内和链间有序的耦合机理。通过链内构象,链间取向及密度的变化,构建出流动场诱导高分子成核过程的物理图像。

(2) 基于原子层面的高分子结构,研究不同剪切流场下缠结高分子体系应力响应的分子机理。分别从取向和拉伸两个方面给出应力来源取向和拉伸的关系。通过应变椭球的机理构建方程,探索小应变速率下,取向过冲发生在应变为2的原因。分析大应变速率下,应力取向过冲的分子起源。

(3) 基于粗粒化模型,探究支链对于聚合物熔体流变特性的影响。进一步探究体系过冲应变点对应的链的拉伸和取向的分子机理,探究流场强度对于链拉伸和取向动力学的影响及探究链拉伸的来源及拉伸和取向之间的关系。

(4) 基于粗粒化模型,给出线性链与其对应的环状链的应力响应规律及流变特性所满足的标度关系,分析线性链和环状链体系应力响应差异的起源。分析环形链的拉伸和取向动力学。

参考文献

- [1] K. Storks. An electron diffraction examination of some linear high polymers[J]. Journal of the American Chemical Society. 1938, 60(8): 1753-1761
- [2] E. Fischer. Stufen-und spiralförmiges Kristallwachstum bei Hochpolymeren[J]. Zeitschrift für Naturforschung A. 1957, 12(9): 753-754
- [3] A. Keller. A note on single crystals in polymers: evidence for a folded chain configuration[J]. Philosophical Magazine. 1957, 2(21): 1171-1175
- [4] P. Till. The growth of single crystals of linear polyethylene[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1957, 24(106): 301-306
- [5] R. Jaccodine. Observations of spiral growth steps in ethylene polymer[J]. Nature. 1955, 176(4476): 305
- [6] H. Zachmann. Der Einfluß der Konfigurationsentropie auf das Kristallisations-und Schmelzverhalten von hochpolymeren Stoffen[J]. Kolloid-Zeitschrift und Zeitschrift für Polymere. 1967, 216(1): 180-191
- [7] S. Jeong, J.M. Kim, S. Cho, C. Baig. Correction: Effect of short-chain branching on interfacial polymer structure and dynamics under shear flow[J]. Soft Matter. 2018, 14(3): 470
- [8] G. Strobl. Crystallization and melting of bulk polymers: new observations, conclusions and a thermodynamic scheme[J]. Progress in polymer science. 2006, 31(4): 398-442
- [9] G. Strobl, T. Cho. Growth kinetics of polymer crystals in bulk[J]. The European Physical Journal E. 2007, 23(1): 55
- [10] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer physics*[M]. Eds.; Oxford university press New York: 2003; Vol. 23.
- [11] D. Bassett, A. Keller, S. Mitsuhashi. New features in polymer crystal growth from concentrated solutions[J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry. 1963, 1(2): 763-788
- [12] B. Kalb, A. Pennings. General crystallization behaviour of poly (L-lactic acid)[J].

- Polymer. 1980, 21(6): 607-612
- [13] P.J. Flory. The configuration of real polymer chains[J]. The Journal of Chemical Physics. 1949, 17(3): 303-310
- [14] I.-C. Yeh, J.W. Andzelm, G.C. Rutledge. Mechanical and Structural Characterization of Semicrystalline Polyethylene under Tensile Deformation by Molecular Dynamics Simulations[J]. Macromolecules. 2015, 48(12): 4228-4239
- [15] G. Lamberti. Flow induced crystallisation of polymers[J]. Chemical Society Reviews. 2014, 43(7): 2240-2252
- [16] M. Doi, S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*[M]. Eds.; 1986.
- [17] J.-Z. Xu, T. Chen, C.-L. Yang, Z.-M. Li, Y.-M. Mao, B.-Q. Zeng, B.S. Hsiao. Isothermal crystallization of poly (l-lactide) induced by graphene nanosheets and carbon nanotubes: a comparative study[J]. Macromolecules. 2010, 43(11): 5000-5008
- [18] P.-G. Ren, D.-X. Yan, X. Ji, T. Chen, Z.-M. Li. Temperature dependence of graphene oxide reduced by hydrazine hydrate[J]. Nanotechnology. 2010, 22(5): 055705
- [19] Y.-H. Chen, G.-J. Zhong, Y. Wang, Z.-M. Li, L. Li. Unusual tuning of mechanical properties of isotactic polypropylene using counteraction of shear flow and β -nucleating agent on β -form nucleation[J]. Macromolecules. 2009, 42(12): 4343-4348
- [20] Y. Wang, Q. Zhang, Q. Fu. Compatibilization of immiscible poly (propylene)/polystyrene blends using clay[J]. Macromolecular Rapid Communications. 2003, 24(3): 231-235
- [21] N.-y. Ning, Q.-j. Yin, F. Luo, Q. Zhang, R. Du, Q. Fu. Crystallization behavior and mechanical properties of polypropylene/halloysite composites[J]. Polymer. 2007, 48(25): 7374-7384
- [22] Z. Ma, L. Balzano, G.W. Peters. Pressure quench of flow-induced crystallization precursors[J]. Macromolecules. 2012, 45(10): 4216-4224
- [23] Z. Ma, L. Balzano, G. Portale, G.W. Peters. Flow induced crystallization in isotactic polypropylene during and after flow[J]. Polymer. 2014, 55(23): 6140-6151
- [24] Z. Ma, L. Balzano, T. van Erp, G. Portale, G.W. Peters. Short-term flow induced crystallization in isotactic polypropylene: how short is short?[J]. Macromolecules. 2013,

46(23): 9249-9258

[25] Z. Ma, L. Fernandez-Ballester, D. Cavallo, T. Gough, G.W. Peters. High-stress shear-induced crystallization in isotactic polypropylene and propylene/ethylene random copolymers[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(7): 2671-2680

[26] K. Cui, Z. Ma, Z. Wang, Y. Ji, D. Liu, N. Huang, L. Chen, W. Zhang, L. Li. Kinetic Process of Shish Formation: From Stretched Network to Stabilized Nuclei[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(15): 5276-5285

[27] K. Cui, L. Meng, Y. Ji, J. Li, S. Zhu, X. Li, N. Tian, D. Liu, L. Li. Extension-Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) Bidisperse Blends: An Entanglement Network Perspective[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(2): 677-686

[28] L. Li, W.H. de Jeu. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. 2005, 181: 75-120

[29] D. Liu, N. Tian, K. Cui, W. Zhou, X. Li, L. Li. Correlation between Flow-Induced Nucleation Morphologies and Strain in Polyethylene: From Uncorrelated Oriented Point-Nuclei, Scaffold-Network, and Microshish to Shish[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(9): 3435-3443

[30] N. Tian, D. Liu, L. Meng, W. Zhou, T. Hu, X. Li, L. Li. How flow affects crystallization in a heterogeneous polyethylene oxide melt[J]. *RSC Advances*. 2014, 4(19): 9632

[31] N. Tian, B. Zhao, X. Li, Y. Liu, W. Zhou, K. Cui, D. Liu, L. Li. Confined crystallization in end-linked PEO network under uniaxial extension[J]. *Polymer*. 2013, 54(26): 7088-7093

[32] N. Tian, W. Zhou, K. Cui, Y. Liu, Y. Fang, X. Wang, L. Liu, L. Li. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(19): 7704-7712

[33] Z. Wang, Z. Ma, L. Li. Flow-Induced Crystallization of Polymers: Molecular and Thermodynamic Considerations[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(5): 1505-1517

[34] P.D. Olmsted, W.C. Poon, T. McLeish, N. Terrill, A. Ryan. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Phys. Rev. Lett.* 1998, 81(2): 373

- [35] C. Luo, J.-U. Sommer. Growth Pathway and Precursor States in Single Lamellar Crystallization: MD Simulations[J]. *Macromolecules*. 2011, 44: 1523-1529
- [36] C. Luo, M. Kröger, J.-U. Sommer. Entanglements and Crystallization of Concentrated Polymer Solutions: Molecular Dynamics Simulations[J]. *Macromolecules*. 2016, 49: 9017-9025
- [37] C. Luo, J.-U. Sommer. Role of Thermal History and Entanglement Related Thickness Selection in Polymer Crystallization[J]. *ACS Macro Letters*. 2016, 5: 30-34
- [38] T. Yamamoto. Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State[J]. *Macromolecules*. 2014, 47: 3192-3202
- [39] A. Koyama, T. Yamamoto, K. Fukao, Y. Miyamoto. Molecular dynamics simulation of polymer crystallization from an oriented amorphous state[J]. *Physical Review E*. 2002, 65: 050801
- [40] Kröger M, H. S. Rheological evidence for a dynamical crossover in polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics[J]. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85(5): 1128
- [41] M. Kröger, W. Loose, S. Hess. Rheology and structural changes of polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics[J]. *Journal of Rheology*. 1993, 37: 1057-1079
- [42] R.S. Graham, P.D. Olmsted. Coarse-grained simulations of flow-induced nucleation in semicrystalline polymers[J]. *Physical Review Letters*. 2009, 103: 115702
- [43] J. Rottler, S. Barsky, M.O. Robbins. Cracks and crazes: on calculating the macroscopic fracture energy of glassy polymers from molecular simulations[J]. *Phys. Rev. Lett.* 2002, 89(14): 148304
- [44] D. Hossain, M.A. Tschopp, D.K. Ward, J.L. Bouvard, P. Wang, M.F. Horstemeyer. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene[J]. *Polymer*. 2010, 51: 6071-6083
- [45] L. Huang, X. Yang, X. Jia, D. Cao. Fracture mechanism of amorphous polymers at strain fields[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16: 24892-24898
- [46] S. Lee, G.C. Rutledge. Plastic Deformation of Semicrystalline Polyethylene by Molecular Simulation[J]. *Macromolecules*. 2011, 44: 3096-3108

- [47] M.S. Lavine, N. Waheed, G.C. Rutledge. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension[J]. *Polymer*. 2003, 44: 1771-1779
- [48] C.P. Whitby, P.J. Scales, F. Grieser, T.W. Healy, G. Kirby, J.A. Lewis, C.F. Zukoski. PAA/PEO comb polymer effects on rheological properties and interparticle forces in aqueous silica suspensions[J]. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2003, 262(1): 274-281
- [49] P.A. Wiggins, P.C. Nelson. Generalized theory of semiflexible polymers[J]. *Phys Rev E Stat Nonlin Soft Matter Phys*. 2006, 73(3 Pt 1): 031906
- [50] T. Lodge, N. Rotstein, S. Prager. Dynamics of entangled polymer liquids: Do linear chains reptate?[J]. *Advances in chemical physics*. 1992, 79: 1-1
- [51] P.G. de Gennes. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1971, 55(2): 572-579
- [52] M. Green, A. Tobolsky. A new approach to the theory of relaxing polymeric media[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1946, 14(2): 80-92
- [53] M. Yamamoto. The visco-elastic properties of network structure I. General formalism[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1956, 11(4): 413-421
- [54] M. Yamamoto. The visco-elastic properties of network structure II. Structural viscosity[J]. *Journal of the Physical Society of Japan*. 1957, 12(10): 1148-1158
- [55] P.E. Boukany, S.-Q. Wang, X. Wang. Step Shear of Entangled Linear Polymer Melts: New Experimental Evidence for Elastic Yielding[J]. *Macromolecules*. 2009, 42(16): 6261-6269
- [56] S. Ravindranath, S.-Q. Wang. Steady state measurements in stress plateau region of entangled polymer solutions: Controlled-rate and controlled-stress modes[J]. *Journal of Rheology*. 2008, 52(4): 957-980
- [57] S.Q. Wang, S. Ravindranath, Y. Wang, P. Boukany. New theoretical considerations in polymer rheology: elastic breakdown of chain entanglement network[J]. *J Chem Phys*. 2007, 127(6): 064903
- [58] P.E. Boukany, S.-Q. Wang, X. Wang. Universal scaling behavior in startup shear

- of entangled linear polymer melts[J]. *Journal of Rheology*. 2009, 53(3): 617-629
- [59] S. Ravindranath, S.-Q. Wang. Universal scaling characteristics of stress overshoot in startup shear of entangled polymer solutions[J]. *Journal of Rheology*. 2008, 52(3): 681-695
- [60] S.Q. Wang. Nonlinear rheology of entangled polymers at turning point[J]. *Soft Matter*. 2015, 11(8): 1454-8
- [61] S.-Q. Wang, Y. Wang, S. Cheng, X. Li, X. Zhu, H. Sun. New Experiments for Improved Theoretical Description of Nonlinear Rheology of Entangled Polymers[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(8): 3147-3159
- [62] Y. Wang, S.-Q. Wang. Exploring stress overshoot phenomenon upon startup deformation of entangled linear polymeric liquids[J]. *Journal of Rheology*. 2009, 53(6): 1389-1401
- [63] W.-S. Xu, J.-M.Y. Carrillo, C.N. Lam, B.G. Sumpter, Y. Wang. Molecular Dynamics Investigation of the Relaxation Mechanism of Entangled Polymers after a Large Step Deformation[J]. *ACS Macro Letters*. 2018, 7(2): 190-195
- [64] C. Aust, S. Hess, M. Kröger. Rotation and deformation of a finitely extendable flexible polymer molecule in a steady shear flow[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(22): 8621-8630
- [65] D.E. Smith, H.P. Babcock, S. Chu. Single-polymer dynamics in steady shear flow[J]. *Science*. 1999, 283(5408): 1724-1727
- [66] A.P. Sgouros, G. Megariotis, D.N. Theodorou. Slip-Spring Model for the Linear and Nonlinear Viscoelastic Properties of Molten Polyethylene Derived from Atomistic Simulations[J]. *Macromolecules*. 2017, 50: 4524-4541
- [67] J. Cao, A.E. Likhtman. Simulating Startup Shear of Entangled Polymer Melts[J]. *ACS Macro Letters*. 2015, 4: 1376-1381
- [68] Y. Masubuchi, Y. Matsumiya, H. Watanabe, G. Marrucci, G. Ianniruberto. Primitive Chain Network Simulations for Pom-Pom Polymers in Uniaxial Elongational Flows[J]. *Macromolecules*. 2014, 47: 3511-3519
- [69] S. Jeong, J.M. Kim, C. Baig. Effect of Chain Orientation and Stretch on the Stress

- Overshoot of Entangled Polymeric Materials under Start-Up Shear[J]. *Macromolecules*. 2017, 50: 3424-3429
- [70] S. Jeong, J.M. Kim, S. Cho, C. Baig. Effect of short-chain branching on interfacial polymer structure and dynamics under shear flow[J]. *Soft Matter*. 2017, 13(45): 8644-8650
- [71] G. MARRUCCI. Fast Flows of Concentrated Polymers : Predictions of the Tube Model on Chain Stretching[J]. *Gazz. Chim. Itali*. 1988, 118: 179-185
- [72] D. Pearson, E. Herbolzheimer, N. Grizzuti, G. Marrucci. Transient behavior of entangled polymers at high shear rates[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1991, 29: 1589-1597
- [73] D.W. Mead, R.G. Larson, M. Doi. A Molecular Theory for Fast Flows of Entangled Polymers[J]. *Macromolecules*. 1998, 31: 7895-7914
- [74] A.W. Chow, G.G. Fuller. Rheoptical response of rodlike chains subject to transient shear flow. 1. Model calculations on the effects of polydispersity[J]. *Macromolecules*. 1985, 18(4): 786-793
- [75] C. Pattamaprom, R.G. Larson. Constraint release effects in monodisperse and bidisperse polystyrenes in fast transient shearing flows[J]. *Macromolecules*. 2001, 34: 5229-5237
- [76] R.S. Graham, A.E. Likhtman, T.C.B. McLeish, S.T. Milner. Microscopic theory of linear, entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release[J]. *Journal of Rheology*. 2003, 47: 1171-1200
- [77] Z. Wang, C.N. Lam, W.-R. Chen, W. Wang, J. Liu, Y. Liu, L. Porcar, C.B. Stanley, Z. Zhao, K. Hong. Fingerprinting molecular relaxation in deformed polymers[J]. *Physical Review X*. 2017, 7(3): 031003
- [78] P. Bačová, L.G. Hawke, D.J. Read, A.J. Moreno. Dynamics of branched polymers: A combined study by molecular dynamics simulations and tube theory[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(11): 4633-4650
- [79] L.R. Hutchings, S.M. Kimani, D.M. Hoyle, D.J. Read, C. Das, T.C. McLeish, T. Chang, H. Lee, D. Auhl. In silico molecular design, synthesis, characterization, and

- rheology of dendritically branched polymers: closing the design loop[J]. ACS Macro Letters. 2012, 1(3): 404-408
- [80] R.J. Blackwell, O.G. Harlen, T.C. McLeish. Theoretical linear and nonlinear rheology of symmetric treelike polymer melts[J]. Macromolecules. 2001, 34(8): 2579-2596
- [81] T.C. McLeish, S.T. Milner, Entangled dynamics and melt flow of branched polymers[M]. In *Branched Polymers II*, Springer: 1999; pp 195-256.
- [82] L.J. Kaschagen, C.W. Macosko. Nonlinear shear and extensional rheology of long-chain randomly branched polybutadiene[J]. Journal of Rheology. 1998, 42(6): 1303-1327
- [83] L.G.D. Hawke, Q. Huang, O. Hassager, D.J. Read. Modifying the pom-pom model for extensional viscosity overshoots[J]. Journal of Rheology. 2015, 59(4): 995-1017
- [84] F. Snijkers, D. Vlassopoulos, G. Ianniruberto, G. Marrucci, H. Lee, J. Yang, T. Chang. Double Stress Overshoot in Start-Up of Simple Shear Flow of Entangled Comb Polymers[J]. ACS Macro Letters. 2013, 2(7): 601-604
- [85] H. Liang, S.S. Sheiko, A.V. Dobrynin. Supersoft and Hyperelastic Polymer Networks with Brushlike Strands[J]. Macromolecules. 2018, 51(2): 638-645
- [86] M. Doi, S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*[M]. Eds.; oxford university press: 1988; Vol. 73.
- [87] M. Doi, S.F. Edwards. Dynamics of Concentrated Polymer Systems[J]. 1978: 38-54
- [88] T. McLeish. Tube theory of entangled polymer dynamics[J]. Advances in Physics. 2002, 51(6): 1379-1527
- [89] P.E. Rouse. A Theory of the Linear Viscoelastic Properties of Dilute Solutions of Coiling Polymers[J]. The Journal of Chemical Physics. 1953, 21(7): 1272-1280
- [90] B.H. Zimm. Dynamics of Polymer Molecules in Dilute Solution: Viscoelasticity, Flow Birefringence and Dielectric Loss[J]. The Journal of Chemical Physics. 1956, 24(2): 269-278
- [91] M. Johnson Jr, D. Segalman. A model for viscoelastic fluid behavior which allows

- non-affine deformation[J]. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. 1977, 2(3): 255-270
- [92] W. Hu. Chain folding in polymer melt crystallization studied by dynamic Monte Carlo simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2001, 115(9): 4395-4401
- [93] W. Hu, D. Frenkel, Polymer crystallization driven by anisotropic interactions[M]. In *Interphases and Mesophases in Polymer Crystallization III*, Springer: 2005; pp 1-35.
- [94] W. Hu, D. Frenkel, V.B. Mathot. Free energy barrier to melting of single-chain polymer crystallite[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2003, 118(8): 3455-3457
- [95] W. Hu, D. Frenkel, V.B. Mathot. Intramolecular nucleation model for polymer crystallization[J]. *Macromolecules*. 2003, 36(21): 8178-8183
- [96] Y.T. Hu. Steady-state shear banding in entangled polymers?[J]. *Journal of Rheology*. 2010, 54(6): 1307-1323
- [97] P.H. Verdier, W. Stockmayer. Monte Carlo calculations on the dynamics of polymers in dilute solution[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1962, 36(1): 227-235
- [98] F.T. Wall, F. Mandel. Macromolecular dimensions obtained by an efficient Monte Carlo method without sample attrition[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1975, 63(11): 4592-4595
- [99] R. Larson, L. Scriven, H. Davis. Monte Carlo simulation of model amphiphile - oil - water systems[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1985, 83(5): 2411-2420
- [100] C. Luo, J.-U. Sommer. Growth Pathway and Precursor States in Single Lamellar Crystallization: MD Simulations[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(6): 1523-1529
- [101] C. Luo, J.-U. Sommer. Role of Thermal History and Entanglement Related Thickness Selection in Polymer Crystallization[J]. *ACS Macro Letters*. 2016, 5(1): 30-34
- [102] C. Luo, M. Kröger, J.-U. Sommer. Molecular dynamics simulations of polymer crystallization under confinement: Entanglement effect[J]. *Polymer*. 2017, 109: 71-84
- [103] C. Luo, J.U. Sommer. Frozen topology: entanglements control nucleation and crystallization in polymers[J]. *Phys Rev Lett*. 2014, 112(19): 195702
- [104] J. Che, C.R. Locker, S. Lee, G.C. Rutledge, B.S. Hsiao, A.H. Tsou. Plastic

- Deformation of Semicrystalline Polyethylene by X-ray Scattering: Comparison with Atomistic Simulations[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(13): 5279-5289
- [105] P. Yi, C.R. Locker, G.C. Rutledge. Molecular Dynamics Simulation of Homogeneous Crystal Nucleation in Polyethylene[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(11): 4723-4733
- [106] P. Yi, G.C. Rutledge. Molecular simulation of crystal nucleation in n-octane melts[J]. *J Chem Phys*. 2009, 131(13): 134902
- [107] N. Lempesis, P.J. in 't Veld, G.C. Rutledge. Atomistic Simulation of the Structure and Mechanics of a Semicrystalline Polyether[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(15): 5714-5726
- [108] M.S. Lavine, N. Waheed, G.C. Rutledge. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension[J]. *Polymer*. 2003, 44(5): 1771-1779
- [109] A. Bourque, C.R. Locker, G.C. Rutledge. Molecular Dynamics Simulation of Surface Nucleation during Growth of an Alkane Crystal[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(9): 3619-3629
- [110] M. Kröger. Shortest multiple disconnected path for the analysis of entanglements in two- and three-dimensional polymeric systems[J]. *Computer Physics Communications*. 2005, 168(3): 209-232
- [111] C. Baig, V.G. Mavrantzas, M. Kröger. Flow Effects on Melt Structure and Entanglement Network of Linear Polymers: Results from a Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation Study of a Polyethylene Melt in Steady Shear[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(16): 6886-6902
- [112] C. Luo, M. Kröger, J.-U. Sommer. Entanglements and Crystallization of Concentrated Polymer Solutions: Molecular Dynamics Simulations[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(23): 9017-9025
- [113] C. Luo, J.-U. Sommer. Disentanglement of Linear Polymer Chains Toward Unentangled Crystals[J]. *ACS Macro Letters*. 2013, 2(1): 31-34
- [114] M. Anwar, T. Schilling. Crystallization of polyethylene: A molecular dynamics

- simulation study of the nucleation and growth mechanisms[J]. *Polymer*. 2015, 76: 307-312
- [115] P. Hoogerbrugge, J. Koelman. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics[J]. *EPL (Europhysics Letters)*. 1992, 19(3): 155
- [116] J. Koelman, P. Hoogerbrugge. Dynamic simulations of hard-sphere suspensions under steady shear[J]. *EPL (Europhysics Letters)*. 1993, 21(3): 363
- [117] J. Cao, Z. Wang. Microscopic Picture of Constraint Release Effects in Entangled Star Polymer Melts[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(15): 5677-5691
- [118] R.D. Groot, P.B. Warren. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1997, 107(11): 4423-4435
- [119] A. Sariban, K. Binder. Critical properties of the Flory–Huggins lattice model of polymer mixtures[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1987, 86(10): 5859-5873
- [120] S. Wu, H. Guo. Dissipative particle dynamics simulation study of the bilayer-vesicle transition[J]. *Science in China Series B: Chemistry*. 2008, 51(8): 743
- [121] X. Li, J. Guo, Y. Liu, H. Liang. Microphase separation of diblock copolymer poly(styrene-*b*-isoprene): A dissipative particle dynamics simulation study[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2009, 130(7): 074908
- [122] R.D. Groot, T.J. Madden. Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1998, 108(20): 8713-8724
- [123] Z. Luo, J. Jiang. Molecular dynamics and dissipative particle dynamics simulations for the miscibility of poly(ethylene oxide)/poly(vinyl chloride) blends[J]. *Polymer*. 2010, 51(1): 291-299
- [124] A.F. Jakobsen. Constant-pressure and constant-surface tension simulations in dissipative particle dynamics[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2005, 122(12): 124901
- [125] M. Laradji, P. Sunil Kumar. Domain growth, budding, and fission in phase-separating self-assembled fluid bilayers[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2005, 123(22): 224902

第 2 章 模拟与分析方法简介

2.1 分子动力学简述

分子动力学(Molecular dynamics simulation, MD)模拟是研究材料原子和分子物理运动的计算机模拟方法。该方法主要是解牛顿运动学方程来模拟材料体系原子或者分子的运动规律,以在由分子体系的不同状态构成的系统中抽取样本,从而计算体系的构型积分,并以构型积分的结果为基础进一步计算体系的热力学量和其他宏观性质。通过计算机模拟,我们希望能理解分子的结构和它们之间的微观相互作用。分子动力学的应用使我们能够进一步了解分子体系的一些特性,这是实验技术所不能完成的。现代关于原子分子尺度的模拟技术主要有两种:分别是分子动力学(MD)和蒙特卡罗(MC)模拟;此外,还有一种模拟技术是混合了两种模拟方法,它结合了两者的特性。在这里,我们将集中讨论 MD, MD 优于 MC 的明显优势是它提供了体系的动力特性演化的途径,其中包含了输运系数,对扰动的时间依赖响应,流变特性和光谱。计算机模拟起到在微观体系和实验室宏观世界之间充当桥梁的作用,如图 2.1 所示。通过 MD 模拟,我们可以知道分子间的相互作用,并可以对大量属性做“精确”预测。这些预测可准确到我们想要的程度,但受制于我们的计算机能力的限制。同时,MD 也可以揭示体系背后隐藏的一些细节信息。一个例子是扩散系数和速度自相关函数之间的联系(前者易于实验,后者更难)。模拟在另一种意义上也充当了桥梁的作用,联系了理论与实验。我们可以通过使用相同的模型进行模拟来验证理论的正确性。我们可以通过与实验结果比较来验证这个模型。此外,我们也可以在实验室中进行模拟实验等等。

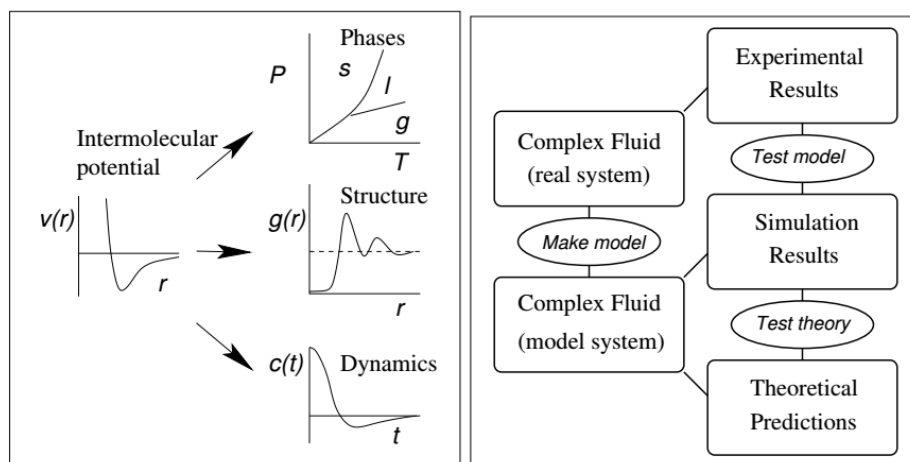


图 2.1 (a) 模拟在微观与宏观中的作用; (b) 模拟在理论与实验中的作用。

2.2 分子动力学基本步骤

分子动力学是 1957 年由 Alder 和 Wainwright 两位科学家提出来的一种模拟技术^[1]，通过对一系列相互作用的原子的运动方程进行求解和积分，来跟踪它们的时间演化。在分子动力学模拟中，其遵循的是经典力学定律，其中最重要的是牛顿第二定律：

$$F = ma \quad (2.1)$$

这种方法在解决物理多体问题时，可以作为一个非常强大而有效的工具，也可以对复杂系统的具体方面进行更详细的研究。一个成功的分子动力学计算总是依赖于一个相互作用势（也称为力场），并给出初始条件(初始坐标和速度)。分子动力学主要满足一些过程：

(1) 根据研究对象，构建研究体系的模型，设置初始条件（给定体系坐标和初始速度）；

(2) 选取合适的力场参数，力场通常是由理论模型或实验数据建立，这些模型或数据与所研究系统的参数一致。

(3) 确定好力场参数之后，下一步求解粒子运动的牛顿运动学方程，并对其求解微分方程，以确定体系在下一步的位置和速度。

(4) 根据粒子之间的相互作用，计算体系的相关性质，为了控制热力学量，必须选择相应的统计系综，如 *NVE*，*NVT* 或者 *NPT* 系综。然后，根据原子的坐标位置和初始速度，就可以算出体系对应的能量和受力情况。原子的运动轨迹是根据牛顿运动方程得出来的。而且整个的计算过程是一个不断循环和迭代往复的过程，如流程图 2.2 所示。

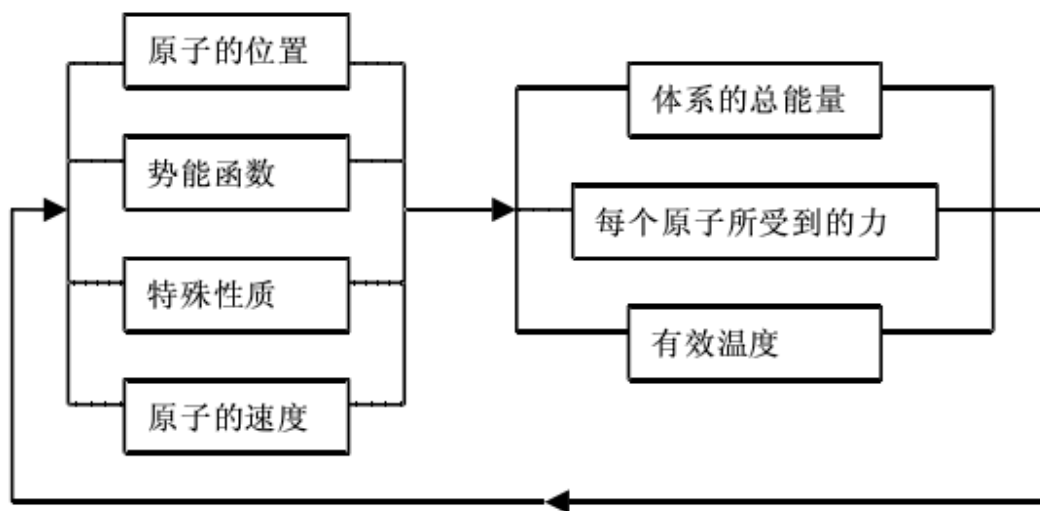


图 2.2 分子动力学模拟运行流程图。

2.3 分子动力学系综

任何材料体系处在一定的宏观条件下,体系对应的粒子统计规律可以用一个系综来描述,也称为**统计系综**,它是一个理想化和最基本的概念。相空间的每个点的运动代表真实系统可能处于的一种运动状态,也可以把它看作是性质和结构相同而初始条件不同的系统所处的状态。这些系统的集合就是系综。统计系综的各个系统反映了实际系统在不同时刻的运动状态。热力学系综是处于统计平衡状态的统计系综。它提供了一种从经典力学和量子力学定律推导真实热力学系统性质的方法。体系所处的环境不同,那么体系对应的系综也会不同。可以从完全孤立的系统(如,微正则系综)到完全开放的系统(如,巨正则系综)。然而,为了分子模拟的目的,一般只考虑三个主要的系综。即微正则系综、正则系综和等温等压系综:

微正则系综 (NVE): 微正则系综是一个与周围环境完全隔离的系统。系统和周围环境之间没有能量或物质的转移,系统的体积保持不变。换句话说,这是一个粒子总数(N),总体积(V)和总能量(E)恒定的物理系统。微正则系综通常缩写为NVE。微正则系综的温度通常是变化的。在统计力学中,微正则系综用于表示具有指定总能量的系统的可能状态。由于系统和周围环境处于热接触中,系统将热量(q)从外界传递到外界,直到达到热平衡。因此,与微正则系综不同,正则系综的温度可以定义为一个常数(T)。这个系综通常用粒子数、总体积和温度(NVT)的常数来表示。

正则系综 (NVT): 在正则系综中,系统的体积是固定的,能量可以在系统与环境的边界上传递,而物质不能。我们可以把系统描述为在温度(T)下浸入热浴,其中热浴比系统大得多。系统放出的任何热量都不会显著提高周围环境的温度。正则系综适用于任何大小的系统;虽然有必要假设热浴的相对大小非常大,但系统本身可能是小的或大的。正则系综是一种统计力学系综,它表示在某一固定温度下具有热浴的热平衡机械系统的可能状态。系统可以与热浴交换能量,所以系统的状态只会在总能量上有所不同。在微正则系综中,总能量是固定的,但在正则系综中能量不再是恒定的。它可以根据温度取值范围来确定。正则系综在描述系统的亥姆霍兹自由能时很重要,它是系统在体积(V)和温度(T)不变时所能做的最大功。

等温等压系综 (NPT): 在等温等压系综中,能量可以跨界传递,而物质不能。系统的体积可以改变,使系统的内部压力与其周围环境对系统施加的压力相匹配。与正则系综相似,我们可以把等温-等压系综描述为一个温度为 T 的热浴系统,其中热浴比系统大得多。系统放出的任何热量都不会显著提高周围环境的温度。

等温-等压系综是一种统计力学系综，它保持粒子总数不变，温度(T)和压力(P)不变，通常缩写为 NPT 。由于大多数重要的化学反应都是在恒压条件下进行的，所以该系综在化学中起着重要的作用。等温等压系综在描述系统吉布斯自由能时也很重要，吉布斯自由能是系统在恒压(P)和温度(T)下能做的最大功。

2.4 分子动力学力场

2.4.1 联合原子 (United-atom) 力场

高分子体系在模拟计算过程中有时候需要提高计算效率，但又不能缺失链结构的基本信息。以聚乙烯(PE)结构模型为例，这个时候就会将与碳结合在一起的氢原子和该碳原子一起视为一个结构原子，通过键角势和二面角势能来控制结构的准确性，这样处理的结果就能大大提高计算的效率，还保证了结构的准确性。联合原子模型也已经广泛的被应用于高分子结晶，流变或者其它相关问题的研究中^[2-8]。非键相互作用是作用于同一分子中的原子和其它分子之间的相互作用。力场通常将非键的相互作用分成两部分：静电作用和范德瓦尔斯相互作用。对于范德瓦尔斯势，其中 Lennard-Jones (LJ) 势是我们经常看到的形式，如下所示：

$$E_{vdW}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], r \leq r_c \quad (2.2)$$

ϵ 是键相互作用或者范德瓦尔斯 (vdW) 相互作用对应的能量；常数 r_c 是距离常数，计算过程中的截断半径。这个势在早期的研究中针对的是液态氩的研究^[9, 10]，如图 2.3 所示。

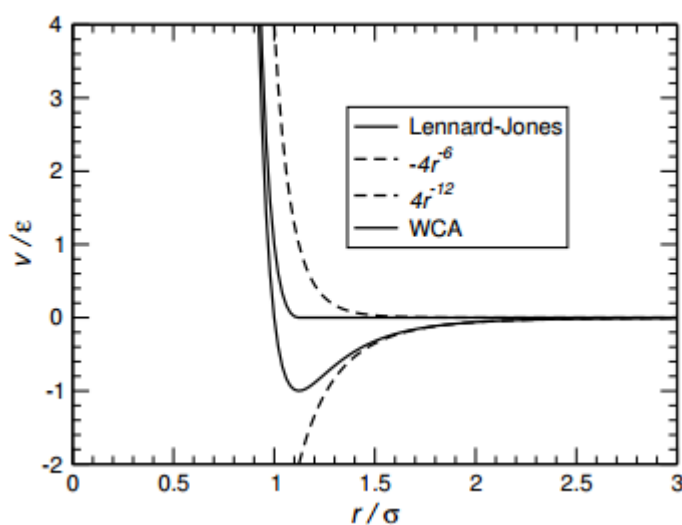


图 2.3 Lennard-Jones 势来源于排斥势和吸引势的贡献。

非键相互作用除了范德瓦尔斯的贡献之外，对于一些带电的体系还有库伦相

相互作用的贡献，库伦相互作用的贡献表达式如下：

$$E^{coulomb} = \frac{Q_1 Q_2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad (2.3)$$

其中， Q_1 ， Q_2 是电荷， ϵ_0 是自由空间的介电常数。

对于分子系统，我们可以简单的用方程 2.4 来描述。通常一个单分子量子化学计算，可以用来估计电子密度，然后通过方程 2.3 的部分来模拟电荷的分布情况，或者更准确地说是通过静电多极的分布来确定^[11, 12]。对于一个分子，我们还必须考虑分子内键与键的相互作用。用一个简单的模型图可以表示成以下形式：

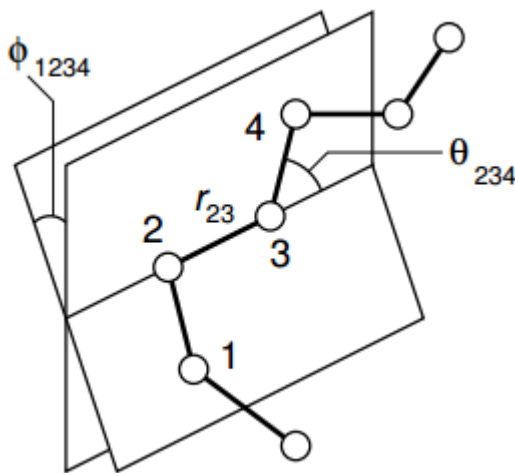


图 2.4 分子内键合相互作用示意图。

用一个表达式可以写成如下形式：

$$E_{intramolecular} = E_{bond}(r) + E_{angle}(\theta) + E_{dihedral}(\phi) \quad (2.4)$$

每一项的表达式如下：

$$E_{bond}(r) = \frac{1}{2} K_b (r - r_0)^2 \quad (2.5)$$

$$E_{angle}(\theta) = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (2.6)$$

$$E_{dihedral}(\phi) = \sum_{i=0}^3 C_i (\cos \phi)^i \quad (2.7)$$

其中，三项分别是键长势，键角势，二面角相互作用势。 K_b 和 K_θ 对应的是键长和键角变化过程中的力常数； r_0 和 θ_0 对应的是平衡键长和键角； C_i ($i=0, 1, 2, 3$) 对应的二面角多谐系数。

总而言之，力场的作用是将分子内各粒子的运动分解为许多简单的运动，而这些简单的运动可以用势函数来描述：这些简单的运动包含了，键伸缩项，键角弯曲项，范德瓦尔斯项等等。这些力场已经被成功的运用到了高分子体系结晶^[13-17]和流变^[2, 6, 18-25]方面的研究中。

2.4.2 粗粒化(Coarse-grained)力场

对于高分子体系，特别是对于流变特性的研究，需要更大的体系来研究，所以需要更简化的力场对其进行研究，故而会采用粗粒化的力场，粒子之间的非键相互作用经常会采用 Lennard-Jones (LJ) 势来描述^[26]：

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (2.8)$$

其中， r_{ij} 为第 i 个珠子到第 j 个粒子或单体之间的距离， σ 是粒子或单体半径。两个粒子相互作用的截止距离为 $2^{1/6}\sigma$ ，对应于粒子之间的纯斥力。在当前聚物流变学研究中，吸引相互作用不应发挥重要作用，因此不应该被考虑进来。粒子之间的键合势，采用的是 FENE 来描述的：

$$U_{FENE}(r) = -\frac{1}{2}k_b R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right] \quad (2.9)$$

其中弹性常数是 $k_b = 30\epsilon / \sigma^2$ ，最大键长为 $R_0 = 1.5\sigma$ 。选择较大的弹簧常数值，以减小网络变形时键的拉伸效应。在我们的模拟中，链上两个珠子之间的实际平均键长是 0.97σ 。

在分子动力学 (MD) 模拟中，压力张量 \mathbf{P} 也称为应力张量 $\sigma_{\alpha\beta}$ ，或者仅仅是压力。对角线单元称为拉应力，非对角线单元称为剪应力。因为压强 \mathbf{P} 是一个热力学量应力 $\sigma_{\alpha\beta}$ 是一个力学量，前者定义为时间平均值，后者可即时计算。它们都是张量，满足下面的关系：

$$\sigma_{\alpha\beta} = \langle -\mathbf{P} \rangle \quad (2.10)$$

在微观系统中，压力是根据维里方程作用在所有原子上的力之和计算出来的。对于力场，这个方程通常写成：

$$\mathbf{P} = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{6V} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N r_{ij} f_{ij} \right] \quad (2.11)$$

其中, N 为计算域中存在的珠数, k_B 为玻尔兹曼常数, V 和 T 为计算域中的体积和温度, f_{ij} 为珠 i 和 j 之间的力。

2.5 积分算法

分子动力学中原子所对应的位置都是根据牛二定律算出来的, 根据原子的最初位置, 我们就可以计算出原子在下一帧所对应的位置。这样往复循环就能得到原子的运动轨迹, 根据每个位置的构象坐标就可以计算出体系所对应的宏观性质。如果考虑一个含有 N 个原子的系统, 根据经典力学, 系统中任一原子 i 所受到的力为势能的梯度:

$$F_i = -\nabla_i V = -\left(i \frac{\partial}{\partial x_i} + j \frac{\partial}{\partial y_i} + k \frac{\partial}{\partial z_i} \right) V \quad (2.12)$$

依此, 由牛顿运动定律可得原子 i 的加速度为:

$$a_i = F_i / m_i \quad (2.13)$$

通过解牛顿运动学方程, 就可以得到每个原子经过一段时间以后的位置和速度。通常我们提到的运动轨迹就是随着时间演化而连续变化的粒子位置。

在分子动力学中, 有限差分法是一种用差分方程逼近微分方程来求解微分方程的数值方法。因此, 有限差分法是一种离散化方法。有限差分法将线性(非线性)转换为线性(非线性)方程组, 然后用矩阵代数技术求解。将微分方程简化为代数方程组, 使得求解给定微分方程的问题非常适合现代计算机模拟, 因此有限差分法在现代数值模拟中得到了广泛的应用。目前, 利用有限元差分方法求解牛顿运动方程已经发展出很多种算法, 比较常见的有 Verlet 算法^[27]、Verlet leap-frog 算法^[28]、velocity Verlet 算法^[29]等等。

2.6 结构参数和扩散特性

2.6.1 径向分布函数与结构因子

关于粒子结构分布的统计中, 粒子(原子、分子、胶体等)系统中的径向分布函数或对相关函数 $g(r)$ 描述了粒子密度如何随与参考粒子的距离变化而变化的, 如图 2.5 所示。如果一个给定的粒子位于 O 的原点, 并且 $\rho = N/V$ 是粒子的平均密度, 那么距离 O 的 r 处的局部时间平均密度是 $\rho g(r)$ 。这个简化的定义适用于均匀各向同性系统。用最简单的语言来说, 相对于理想气体, 在距离给定参考粒子

的距离为 r 处找到一个粒子的概率的度量。一般的算法包括确定距离一个粒子 r 和 $r+dr$ 距离内有多少个粒子。对于 r 到 $r+dr$ 比较小的情况, $g(r)$ 主要表征的是原子的堆积状况及各个键之间的距离。对于长程的性质, 由于对于给定的距离找到原子的几率基本上相同, 所以 $g(r)$ 随着 dr 的增大而变得平缓, 最后趋向于恒值。通常定义 $g(r)$ 时, 归一化的条件为 dr 趋向于无穷大时, $g(r)$ 趋向于 1。通常, 对于有序的晶体结构, 由于其结构的有序, 径向分布函数会表现出长程峰。而对于非晶体物质, 只有粒子间的短程有序, 则 $g(r)$ 一般只有短程的峰。所以径向分布函数既可以用来研究物质的有序性, 也可以用来描述电子的相关性。对于高分子体系, 为了进一步描述拉伸过程中晶核的形成, 我们分析了径向分布函数 $g(r)$ 和结构因子 $S(q)$ 。其中径向分布函数的定义如下^[30, 31]:

$$g(r)_{total} = \frac{V}{NN^2} \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta(r - r_{ij}), \quad (2.14)$$

以上公式中, V 和 N 分别对应的是体系的体系和粒子数密度, δ 为 delta 函数。结构因子的计算可根据径向分布函数的傅里叶转变得来, 如下所示:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^\infty r^2 g(r) \frac{\sin qr}{qr} dr, \quad (2.15)$$

ρ 对应的是体系密度, q 对应的是波矢量。

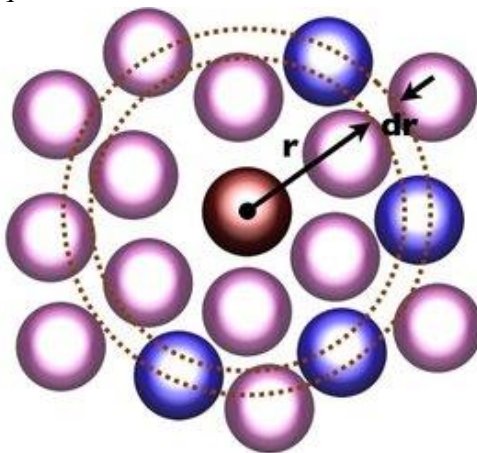


图 2.5 计算径向分布函数示意图。

2.6.2 均方位移和扩散系数

高分子链的运动是由链的连通性和单体的相互作用与其所处的环境决定的。均方位移 (Mean square displacement, MSD) 是描述体系扩散形成的一个非常重要的参数。计算粒子的扩散过程时, 一般都是基于粒子进行布朗运动, 遵循简单的扩散模型。实际上, 根据外界限制条件的不同, 粒子的扩散有多种模式, 不同扩散

模式下粒子的均方位移与时间 t 的关系也不一样。根据 MSD 的表现, 我们可以推测出扩散的不同机理。在 高分子体系的研究中均方位移的计算常常被用来确定体系的松弛时间, 均方位移可以通过以下公式计算求得^[26, 32]:

$$g_1(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0)]^2 \rangle \quad (2.16)$$

根据高分子的扩散过程, 高分子链扩散满足以下标度理论:

$$g_1(t) \sim \begin{cases} t^1 & (t < \tau_0) \\ t^{1/2} & (\tau_0 < t < \tau_e, N_e^2) \\ t^{1/4} & (\tau_e < t < \tau_N, N^2) \\ t^{1/2} & (\tau_N < t < \tau_d, N^3 / N_e) \\ t^1 & (t > \tau_d) \end{cases} \quad (2.17)$$

类似的行为也会发生在链自身重心 $g_2(t)$ 和质心的均方位移 $g_3(t)$, 两者计算的表达形式如下:

$$g_2(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle [r_i(t) - r_i(0) - r_{c.m.}(t) + r_{c.m.}(0)]^2 \rangle \quad (2.18)$$

$$g_3(t) = \langle [r_{c.m.}(t) - r_{c.m.}(0)]^2 \rangle \quad (2.19)$$

链重心和质心的均方位移满足以下标度关系:

$$g_2(t) \sim \begin{cases} t^1 & (t < \tau_0) \\ t^{1/2} & (\tau_0 < t < \tau_e) \\ t^{1/4} & (\tau_e < t < \tau_N) \\ t^0 & (\tau_N < t) \end{cases} \quad (2.20)$$

$$g_3(t) \sim \begin{cases} t^1 & (t < \tau_0) \\ t^{1/2} & (\tau_0 < t < \tau_N) \\ t^1 & (\tau_N < t) \end{cases} \quad (2.21)$$

链模型结构松弛过程均方位移满足的标度关系。以 $g_1(t)$ 为例, 如图 2.6 所示。

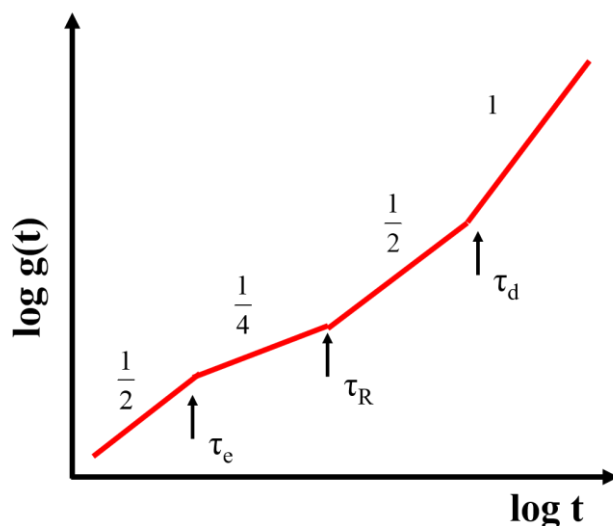


图 2.6 链模型结构松弛过程均方位移满足的标度关系图^[33]。

2.6.3 高分子的末端距与回转半径

在 Flory 的理论中^[34]，理想的高分子链结构是否满足高斯链结构的分布，有一个很明确的判断标准。在某种意义上，熔体中的链应该是理想的无规链，它们服从随机游走的统计。我们做模拟过程中，首先做的工作就是要判断体系模型的合理性。如果体系的结构是理想的线性聚合物链结构，那么对应的末端距和回转半径就应该满足 $\langle R_{ee}^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle = \text{const}$ 的关系，对应不同的体系 const 值的大小也是不一样的。例如，对于 PE 体系理想体系对应的值应该是 6。所以这个判断标准在我们的模拟中也是非常重要的一个参量。均方末端距 R_{ee}^2 ，均方回转半径及质心 $r_{c.m.}$ 可以通过以下方程进行计算：

$$\langle R_{ee}^2 \rangle = \langle (r_N - r_0)^2 \rangle, \quad (2.22)$$

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \langle \sum_{j=1}^N (r_j - r_{c.m.})^2 \rangle, \quad (2.23)$$

$$r_{c.m.} = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N r_j, \quad (2.24)$$

2.7 小结

本章中，我们对后续文章采用的模拟方法，系综，分子模型的判断标准及分

子动力学的基本原理的特点和步骤做了一个简单的描述。除此之外，我们还介绍了链结构的分析理论，其中包含了，均方位移，径向分布函数，结构因子，及链末端距与回转半径。分子动力学模拟过程是一个求解牛顿运动方程的动力学过程，根据原子初始坐标结合不同的力场和系综，我们首先要做的就是建立可以表征体系性质结构的合理模型结构，然后根据实验条件设置参数，进而进行平衡分子动力学与非平衡的分子动力学的计算，计算过程中，根据研究问题的不同，我们可以保存所关心的时间和空间尺寸的轨迹结构文件，进而根据体系的力场求出体系在不同时间对应的能量，结构和扩散等特性。以上就是动力学从模型构建到力场选取，动力学计算原理和数据分析的一个基本过程。

参考文献

- [1] B. Alder, T. Wainwright. Phase transition for a hard sphere system[J]. The Journal of Chemical Physics. 1957, 27(5): 1208-1209
- [2] M.S. Lavine, N. Waheed, G.C. Rutledge. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension[J]. Polymer. 2003, 44(5): 1771-1779
- [3] S. Lee, G.C. Rutledge. Plastic Deformation of Semicrystalline Polyethylene by Molecular Simulation[J]. Macromolecules. 2011, 44(8): 3096-3108
- [4] I.-C. Yeh, J.W. Andzelm, G.C. Rutledge. Mechanical and Structural Characterization of Semicrystalline Polyethylene under Tensile Deformation by Molecular Dynamics Simulations[J]. Macromolecules. 2015, 48(12): 4228-4239
- [5] P. Yi, C.R. Locker, G.C. Rutledge. Molecular Dynamics Simulation of Homogeneous Crystal Nucleation in Polyethylene[J]. Macromolecules. 2013, 46(11): 4723-4733
- [6] S. Jeong, J.M. Kim, C. Baig. Effect of Chain Orientation and Stretch on the Stress Overshoot of Entangled Polymeric Materials under Start-Up Shear[J]. Macromolecules. 2017, 50(8): 3424-3429
- [7] S. Jeong, J.M. Kim, C. Baig. Molecular characteristics of stress overshoot for polymer melts under start-up shear flow[J]. The Journal of Chemical Physics. 2017, 147(23): 234901
- [8] J. Yoon, J. Kim, C. Baig. Nonequilibrium molecular dynamics study of ring polymer melts under shear and elongation flows: A comparison with their linear analogs[J]. Journal of Rheology. 2016, 60(4): 673-685
- [9] A. Rahman. Correlations in the motion of atoms in liquid argon[J]. Physical Review. 1964, 136(2A): A405
- [10] L. Verlet. Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules[J]. Physical Review. 1967, 159(1): 98
- [11] H. Margenau, N.R. Kestner, D. Ter Haar, *Theory of intermolecular forces*[M]. Eds.;

Elsevier Science: 1971.

[12] S.L. Price. Toward more accurate model intermolecular potentials for organic molecules[J]. *Reviews in Computational Chemistry*, Volume 14. 2007: 225-289

[13] Kröger M, H. S. Rheological evidence for a dynamical crossover in polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics[J]. *Phys. Rev. Lett.* 2000, 85(5): 1128

[14] M. Kröger, W. Loose, S. Hess. Rheology and structural changes of polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics[J]. *Journal of Rheology*. 1993, 37: 1057-1079

[15] D. Hossain, M.A. Tschopp, D.K. Ward, J.L. Bouvard, P. Wang, M.F. Horstemeyer. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene[J]. *Polymer*. 2010, 51: 6071-6083

[16] T. Yamamoto. Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(9): 3192-3202

[17] T. Yamamoto. Molecular dynamics of crystallization in n-alkane mixtures; texture, compatibility, and diffusion in crystals[J]. *Polymer*. 2016, 99: 721-733

[18] C. Baig. Torsional Linearity in Nonlinear Stress-Optical Regimes for Polymeric Materials[J]. *ACS Macro Letters*. 2016, 5(3): 273-277

[19] C. Baig, B.J. Edwards. Atomistic simulation of flow-induced crystallization at constant temperature[J]. *EPL (Europhysics Letters)*. 2010, 89(3): 36003

[20] C. Baig, B.J. Edwards, D.J. Keffer. A molecular dynamics study of the stress-optical behavior of a linear short-chain polyethylene melt under shear[J]. *Rheologica Acta*. 2007, 46(9): 1171-1186

[21] C. Baig, B.J. Edwards, D.J. Keffer, H.D. Cochran. A proper approach for nonequilibrium molecular dynamics simulations of planar elongational flow[J]. *J Chem Phys*. 2005, 122(11): 114103

[22] C. Baig, B.J. Edwards, D.J. Keffer, H.D. Cochran. Rheological and structural studies of liquid decane, hexadecane, and tetracosane under planar elongational flow using nonequilibrium molecular-dynamics simulations[J]. *J Chem Phys*. 2005, 122(18): 184906

- [23] C. Baig, B.J. Edwards, D.J. Keffer, H.D. Cochran, V.A. Harmandaris. Rheological and structural studies of linear polyethylene melts under planar elongational flow using nonequilibrium molecular dynamics simulations[J]. *J Chem Phys*. 2006, 124(8): 084902
- [24] S. Jeong, S. Cho, J.M. Kim, C. Baig. Molecular mechanisms of interfacial slip for polymer melts under shear flow[J]. *Journal of Rheology*. 2017, 61(2): 253-264
- [25] S.H. Jeong, J.M. Kim, J. Yoon, C. Tzoumanekas, M. Kroger, C. Baig. Influence of molecular architecture on the entanglement network: topological analysis of linear, long- and short-chain branched polyethylene melts via Monte Carlo simulations[J]. *Soft Matter*. 2016, 12(16): 3770-86
- [26] K. Kremer, G.S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1990, 92(8): 5057
- [27] H. Grubmüller, H. Heller, A. Windemuth, K. Schulten. Generalized Verlet algorithm for efficient molecular dynamics simulations with long-range interactions[J]. *Molecular Simulation*. 1991, 6(1-3): 121-142
- [28] W.F. Van Gunsteren, H. Berendsen. A leap-frog algorithm for stochastic dynamics[J]. *Molecular Simulation*. 1988, 1(3): 173-185
- [29] N.S. Martys, R.D. Mountain. Velocity Verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions[J]. *Physical Review E*. 1999, 59(3): 3733
- [30] R.H. Gee, N. Lacevic, L.E. Fried. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization[J]. *Nat Mater*. 2006, 5(1): 39
- [31] M. Doi, S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*[M]. Eds.; 1986.
- [32] K. Takahashi, R. Nishimura, K. Yasuoka, Y. Masubuchi. Molecular Dynamics Simulations for Resolving Scaling Laws of Polyethylene Melts[J]. *Polymers*. 2017, 9(1): 24
- [33] M. Doi, S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*[M]. Eds.; oxford university press: 1988; Vol. 73.
- [34] P.J. Flory. The configuration of real polymer chains[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1949, 17(3): 303-310

第3章 流动场诱导聚乙烯链内与链间取向耦合机理

3.1 引言

聚合物的加工往往伴随着强流场的作用,流动场诱导聚合物结晶中最核心的问题就是半结晶聚合物的晶体结构以及其最后的结构特性^[1-3]。流动场不单单可以促进结晶动力学^[4-9],还可以诱导新的晶型^[10-13]和晶体形貌^[3,14-17]。这些过程主要影响的是流动场诱导的成核结构,但是到目前为止这些过程并没有被完全的理解。早期的流动场诱导结晶模型包含了卷曲-拉伸转变 (coil-stretch transition, CST)^[18],拉伸网络和熵减模型 (SNM 或 ERM)^[4],这些模型都强调的是链的构象,没有考虑成核结构的信息。直到最近,我们将自由能的作用中熵减的作用考虑进去以后,流动场诱导的不同结构,构象,和成核取向结构才得以解释^[4,10,19]。我们提出的这种模型,可以解释很多的流动场诱导聚合物结晶的实验现象,其中就包含促进晶体动力学以及新晶型的产生和片晶构象到串晶 (shish) 结构的转变,但是仍然有很多的模型是基于两相成核理论的^[20]。虽然,前期关于流动场诱导模型,科学家已经做了很多的工作,但是结构的中间态都没有考虑到,更不用说分子尺度的结构演化过程了。

非常感谢原位同步辐射技术宽角 (WAXS),小角 (SAXS) 和小角中子散射 (SANS) 等衍射方面的提升,使我们在流动场诱导结晶方面有了长足的进步^[10,11,13,21-32]。其中,最为关键的一点就是我们对流动场诱导中间态的认识,这一点已经被不同的实验所证实和观察到。结构中间产物的存在表明,流动场诱导结晶不是一个简单的一步从熔体到固体的转变过程,而是一个多阶段的取向有序的过程。借助超快小角和宽角技术,我们已经建立了应力-温度关于聚乙烯的相图,其中包含了熔体,非晶的 δ 相或者 shish 相,以及六方和正交晶体相^[32]。流动场诱导结晶过程中包含了 δ 相和六方相,应该是早期形成的稳定或者过渡态结构。但是,同步辐射小角或者宽角根本没法追踪到更细节的分子信息,就像链间构象,或者链内链间取向的耦合是如何发生的? 目前为止还是根本不清楚的。

在追踪更小的时间尺度和结构尺度方面,分子动力学展现了其独特的跟踪能力^[33-38]。所以,非平衡的分子动力学可以作为一种有效的工具解决流动场诱导结晶过程中的遇到的一些问题^[37,39-46],比如可以确定一些小角或者宽角看到的不确定结构,是否是中间态或者形成的新晶型。都可以作为一种有效的方法来弥补实验的不足。在分子层面观察构象的演化过程,这些都是实验所不具备的。关于流变方面,以前的非平衡分子动力学模拟的结果显示:弹性形变或者分子链的屈服

都是来自链间的非键相互作用的，而应变硬化（strain hardening）主要是来源于链内的二面角转动^[39,40,43]。最近的动力学模拟实验显示：当温度低于 200K 的时候，分子量处于 600 到 800（单链主链原子数）的时候聚合物展现了破裂的行为，在玻璃化温度以上，这个过程中也没有应变硬化的产生^[44]。根据实空间的分子结构以及傅里叶转变，Yamamoto 等人提出六方结构形成以后，伴随着是一个取向有序的晶体结构，然后会沿着拉伸的方向堆积成片晶结构^[38]。这些研究都证明非平衡分子动力学可以作为一种有效的工具来解决流动场诱导结晶过程中的一些问题^[47-54]。但是，目前的研究关于动力学路径及链内链间的取向耦合机理仍然是不清楚或者没有阐述清楚的。

在这章的内容里面，我们主要是采用非平衡分子动力学的方法来研究聚乙烯（PE）取向有序的流变行为，链内构象，链间分子堆积的过程。并且我们在这里引入了键取向有序的方法来解释流动场诱导成核的机理。多重的取向过程涉及了 *gauche-trans* 转变，取向有序，及六方和正交的结晶过程。在这里我们不单单是解释早期的实验结论，我们更要提供的是结构细节和分子结构的演过机理，所以我们提出了链内构象，链间取向和密度取向的分子机理。

3.2 计算方法与模型

3.2.1 计算方法

我们所有的动力学计算和弛豫都是基于 LAMMPS^[55]软件中分子动力学计算包完成的，计算采用的是天津国家超算中心天河一号（TianHe-1(A)）超级计算机。本文计算过程采用的力场（Force field）与 Lavine 等人^[46]所使用的力场一致，力场的具体细节如下：

$$E_{total} = E_{bond}(r) + E_{angle}(\theta) + E_{dihedral}(\phi) + E_{vdW}(r) \quad (3.1)$$

其中，第一项是键-键相互作用，第二项是键-角相互作用，第三项是二面角转动相互作用，第四项是范德瓦尔斯相互作用项。每一项的细节如下：

$$E_{bond}(r) = \frac{1}{2} K_b (r - r_0)^2 \quad (3.2)$$

$$E_{angle}(\theta) = \frac{1}{2} K_\theta (\theta - \theta_0)^2 \quad (3.3)$$

$$E_{dihedral}(\phi) = \sum_{i=0}^3 C_i (\cos \phi)^i \quad (3.4)$$

$$E_{vdW}(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], r \leq r_c \quad (3.5)$$

其中, K_b 和 K_θ 对应的是键长和键角变化过程中的力常数; r_0 和 θ_0 对应的是平衡键长和键角; C_i ($i=0, 1, 2, 3$) 对应的二面角多谐系数; σ 和 ε 对应的是非键相互作用或者范德瓦尔斯-相互作用对应的能量常数距离常数。我们计算过程中的截断半径 r_c 为 9.5 Å。其它力场参数的具体细节如表 3.1 所示:

表 3.1 非键与键合相互作用力场参数。

Parameters	Values	Unites
K_b	350	kcal/mol
r_0	1.53	Å
K_θ	60	kcal/mol/rad ²
θ_0	1.911	rad
C_0	1.736	kcal/mol
C_1	-4.490	kcal/mol
C_2	0.776	kcal/mol
C_3	6.990	kcal/mol
σ	4.01	Å
ε	0.112	kcal/mol

以上力场可以很好的描述 PE 晶体和熔体的结构特性。计算中我们采用 *Nosé-Hoover* 恒压器进行温度和压力的控制^[56]。在非平衡的剪切过程中, 我们只对 x 和 y 方向施压, z 方向不施加任何压力, 这种方法目前也被广泛的应用到了分子动力学的模拟过程中^[43, 57]。动力学弛豫和非平衡动力学过程我们选取的时间步长都是 1fs。

3.2.2 模型选取

在最开始选取模型过程中, 我们考虑了三种分子结构作为研究对象, 分别是 C50, C100, 和 C200 分子链 (其中, 50, 100, 200 代表分子链含有的碳原子数目)。如图 3.1 所示, 将三种结构在 10^8 s^{-1} 的速率下拉伸以后, C50 和 C100 并没有出现晶体结构直到 4 个应变在 350K 下, 但是 C200 体系出现了明显的晶体结构。继续分析, 我们不难发现 C50 和 C100 体系的密度明显要比 C200 低很多, 如图 3.2 所示。因此 C50 和 C100 体系在拉伸过程中仍然是熔体结构。从 *gauche* 和 *trans* 含量的变化我们可以得到结构的演化信息, 其中 C1-C4 分别处在 2.9 Å 和 3.9 Å 代表着 *gauche* 和 *trans* 构象。C1-C5, C1-C6, C1-C7, 分别代表着全 *trans* 结构, 在文中我们用 *tt*, *ttt*, 和 *ttt*, 表示。图 3.3 展示了三种体系对应的总的径

向分布函数 $g(r)_{total}$ 和链间径向分布函数 $g(r)_{inter}$ 的变化在应变为 4 的时候的分布情况。从图中我们不难发现, C200 体系 trans 的含量的比例明显要比 C50 和 C100 的低。如图 3.3a 所示, C50 和 C100 的 trans 含量与最初的结构相比也基本没有发生太大的变化,。 $g(r)_{inter}$ 实际代表着链间的取向有序特性, 从图 3.3b 中, 我们发现 C200 的有序度明显要比 C50 和 C100 高, 而 C50 和 C100 体系的 $g(r)_{inter}$ 接近,。从图 3.2c 中我们可以看到 C200 体系的范德瓦尔斯能 (vdW) 明显降低。它们的降低实际意味着链的取向有序主要是由链间相互作用产生的, 而构象有序主要是由链内旋转所产生的。所以在本文中, 我们选取 C200 体系作为主要的研究对象。

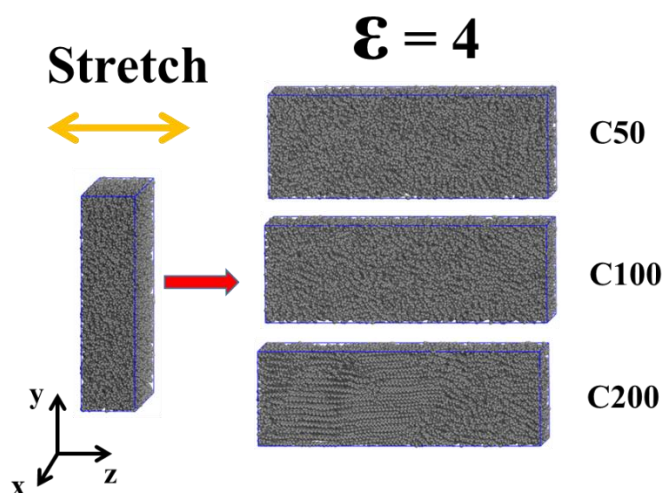


图 3.1 C50, C100, 和 C200 体系拉伸到 4 个应变的时候对应的原子结构。

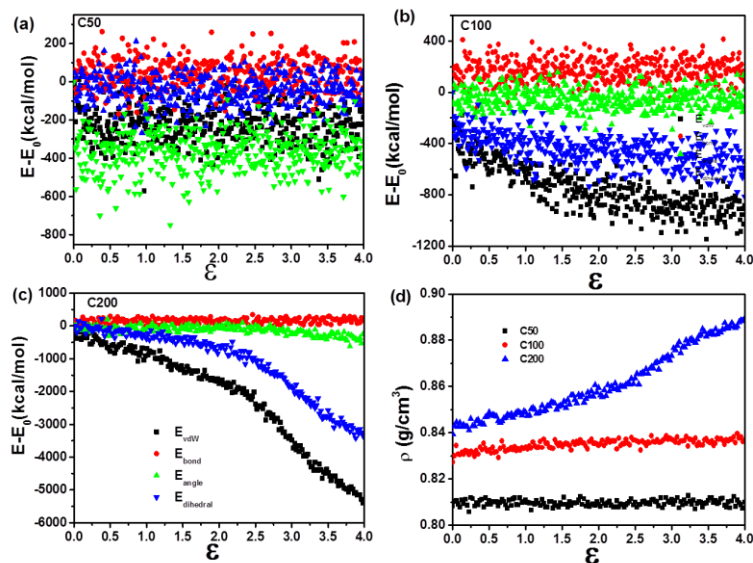


图 3.2 (a-d) C50, C100, 和 C200 体系在拉伸过程中不同能量和密度的变化曲线。

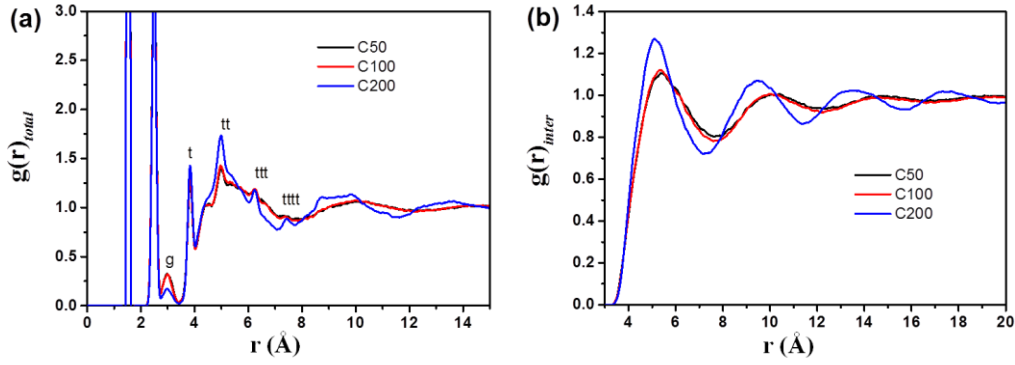


图 3.3 C50, C100, 和 C200 体系在拉伸到 4 个应变的时候的总径向分布函数 $g(r)_{total}$ (a) 和链间径向分布函数 $g(r)_{inter}$ (b)。

3.2.3 分析方法

为了进一步描述链间结构的演化过程,我们采用了如下所示的经典取向参数定义:

$$P = \frac{3\langle \cos^2 \theta_{ij} - 1 \rangle}{2} \quad (3.6)$$

其中, θ_{ij} 角对应的是链与链末端矢量间的夹角大小。为了进一步描述拉伸过程中晶核的形成,我们分析了径向分布函数 $g(r)$ 和结构因子 $S(q)$ 。其中径向分布函数的定义如下:

$$g(r)_{total} = \frac{V}{NN^2} \sum_i^N \sum_{i \neq j}^N \delta(r - r_{ij}), \quad (3.7)$$

以上公式中, V 和 N 分别对应的是体系的体积和粒子数密度, δ 为 delta 函数。结构因子的计算可根据径向分布函数的傅里叶转变得来, 如下所示:

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} r^2 g(r) \frac{\sin qr}{qr} dr, \quad (3.8)$$

其中, ρ 对应的是体系密度, q 对应的是波矢量。根据方程, 我们计算所得到的结构因子如下图 3.4 所示。从图中我们可以看到不同晶面对应的峰位在拉伸过程中的转变过程。随着应变的增加, 峰位也在不断地变大, 并且向右移动, 表明成核与结晶的发生。从图中我们也可以计算其对应的晶面间距的大小的变化。

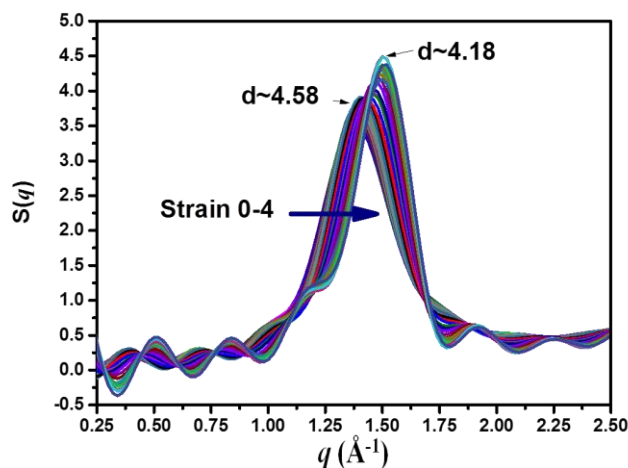


图 3.4 C200 体系在拉伸过程中结构因子 $S(q)$ 的变化。根据二阶 Bragg 峰的位置，我们可以求得不同晶面间距对应的有效距离 d 。

3.2.4 模拟过程

模拟过程中，我们选取 PE 分子链作为研究对象来解释聚合物分子链的成核与结晶过程。我们选取的是一个带有周期性边界条件的结构体系，分子链采用的是联合原子模型，每个 CH_2 作为一个原子球，这样可以扩大体系的结构并且提高计算效率，提高计算时间。我们的结构体系包含了 32000 个原子（包含 160 根分子链，每根分子链包含 200 个原子）。准备好初始的结构之后，我们在 600K 高温下进行 1ns 的弛豫，体系施加的压强为 1atm，计算时间步长为 1fs。在将体系的温度降到 350K 后，再进行 1ns 的动力学弛豫。最后在等温和等压的条件下对体系在一个固定的条件下进行恒速拉伸。具体过程如图 3.5 所示。

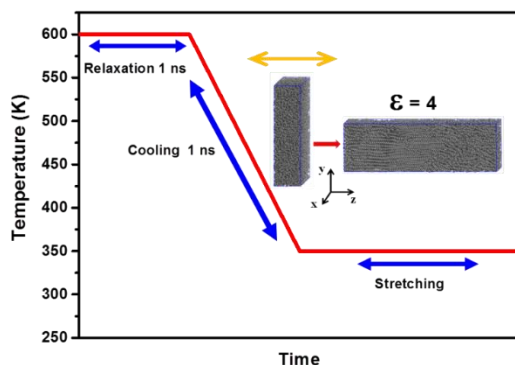


图 3.5 C200 体系模拟过程：先将体系在 600K 高温下进行弛豫 1ns，然后将体系温度在 1ns 内从 600K 降到 350K，最后在 350K 下进行拉伸诱导结晶。

3.3 计算结果

3.3.1 恒速率下流动场诱导结晶的链内链间耦合机理

在 350K 下我们将 C200 体系在 10^8 s^{-1} 的应变速率下进行恒速拉伸，拉伸应变最大是 4。如图 3.6a 所示，是一个典型的应力应变曲线，我们将这条曲线分为四个区，(I) 线性弹性区，(II) 应力平台区，(III) 应变软化区和 (IV) 应变硬化区，这些区间对应的应变的位置分别为 0.8, 2.1 和 3.6 (图中用虚线分开的位置)。在拉伸的过程中我们提取了四个区对应的链内和链间的结构信息。

链内构象我们采用的是链的末端距 R_{ete} 和 trans 构象含量 C_{trans} 来表示的。其中 R_{ete} 对应的是整个链的构象信息， C_{trans} 对应的是链段的构象信息， C_{trans} 与链间取向有着一一对应的关系，例如全 trans 结构的链段。我们将 R_{ete} 、 C_{trans} 和应力应变曲线画到一幅图里面，可以看到如下的对应关系：在区间 I (应变低于 0.8 的区间)，拉伸会诱导末端距 R_{ete} 和 trans 构象含量 C_{trans} 缓慢的增长。进入区间 II 以后， R_{ete} 增长变快，而且这一趋势一直增长到应变为 3.2 的位置 (IV 区)。trans 构象含量的变化在应变为 2.4 到 4.0 也开始迅速增长，从 0.69 增长到 0.83。虽然 R_{ete} 和 C_{trans} 的关系并不是完全一一对应的，但是整个的趋势和应变的关系还是相互耦合在一块的，这个结果与应力诱导 coil-helix 转变 (CHT) 也是一致的^[58-62]。所以 C_{trans} 的增加伴随着就会有全 trans 构象的产生，如图 3.6b 所示。从图中我们可以看出 gauche (g) 峰在不断的降低，trans (C1-C5 (tt), C1-C6 (ttt), 和 C1-C7 (tttt)) 峰在不断的增高伴随着应变的增加，这些刚性的全 trans 链就构成了取向有序的基本结构。

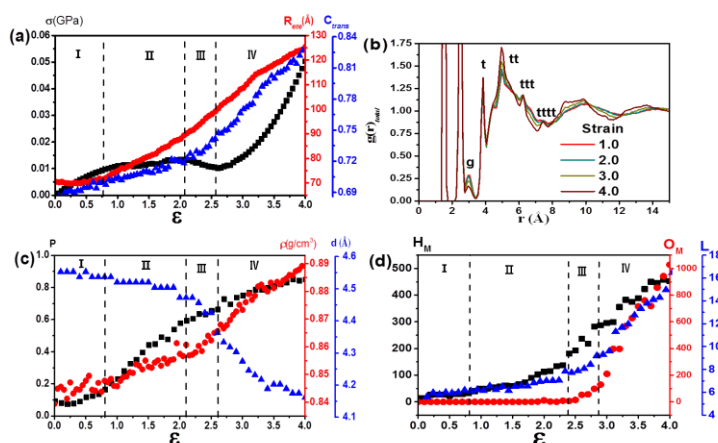


图 3.6 (a)应力，末端距，trans 含量随着应变的变化曲线；(b) C200 体系在不同应变下对应的径向分布函数，g, t, tt, tt 和 ttt 分别表示 C1-C5 (tt), C1-C6 (ttt), 和 C1-C7 (tttt)对应的全 trans 结构；(c) 体系取向参数 P，密度 ρ 及链间距随着应变的变化曲线；(d) 全 trans 链段 L ，六方结构 H_M ，正交结构 O_M 伴随着应变的变化过程。

为了进一步量化的描述链间和链内的耦合机理，我们分析了全 *trans* 的平均链长 L 和键取向有序参数（bond orientational order parameter）来描述不同的晶体有序结构^[63,64]。为了更有效的描述聚乙烯的体系，我们对原始的键取向有序参数方程做了一些变动。以下对具体的过程做了详尽的描述。连接两个原子之间键，我们看作为一个球谐函数坐标， $\bar{Q}_{lm} = Y_{lm}[\theta(r), \phi(r)]$ 。如果对于一组原子，我们可以求得他们的平均值，球谐坐标可以被定义为以下的方程：

$$\bar{Q}_{lm} = \sum_i \frac{|Y_{lm}[\theta(r_i), \phi(r_i)]|^2}{n_b^2} \quad (3.9)$$

其中， $Y_{lm}(\theta, \phi)$ 是球谐函数， $\theta(r)$ 和 $\phi(r)$ 都是极化角， n_b 是中心原子附近的原子数，对于 PE 体系我们将截断半径取为 5.4。 Y_{lm} 对应的球谐函数的 l 取值为 4，这样就有 9 个值从 -4 到 4 之间。体系的对称性可以用 $\bar{Q}_{lm}(r)$ 来定义。它的旋转不变组合可以定义为以下方程：

$$Q_l(r) = \left(\frac{4\pi}{2l+1} \sum_{m=-l}^l \bar{Q}_{lm}(r) \right)^{1/2} \quad (3.10)$$

$Q_l(\mathbf{r})$ 就是我们要定义的键取向有序参数， $Q(\mathbf{r}) \equiv Q_l(\mathbf{r})$ 。根据完美的 PE 晶体结构（图 3.6a 和 b），如图 3.6 所示，我们计算的 Q_4 的大小为 0.174 和 0.202 对应六方和正交的晶体结构。键取向有序 Q_4 不仅仅考虑的是晶格参数的变化，更考虑的是空间原子的分布情况，这样才能更有效的将六方（ H_M ）和正交（ O_M ）区分开来。我们将 Q_4 等于 0.202 的原子定义为六方结构的中心原子，这样小于 0.202 的原子就可以被有效的分开。基于以上的这一点，我们可以有效的将原子结构区分开来。根据模拟的结果，我们分别统计了具有六方和正交晶体的 Q_4 值，结果如图 3.5d 所示。为了便于比较，我们将全 *trans* 的平均长度 L 也展示在图 3d 中。在 I 区和 II 区， L 和 H_M 表现出微弱的增长，在应变为 2.4 以前（应变软化区），这期间 L 和 H_M 分别保持在 8 个和 180 个单体的低值范围内，过了应变 2.4 以后正交晶体的含量 O_M 立马上升，正交性也是在这个区域产生的。以上的结果告诉我们流动场诱导 PE 正交晶体形成的过程中，首先会形成六方晶相作为预有序结构，其中全 *trans* 的 L 也会存在一个阈值。为了进一步描述对应的空间晶体结构，根据其对应的 Q_4 值，我们将应变为 4 时候的空间键取向有序分布显示在了图 3.6b 中。其中，深蓝色和浅蓝色的分别代表正交 O_M 和六方 H_M 相的晶体结构。从图 3.5d 中我们不难推测出正交晶形成过程中是以六方晶作为中间态结构的。结合 Q_4 空间分布演化过程以及正交 O_M 和六方 H_M 的演化过程，我们可以确定的是流动场诱导结晶是一个多重态耦合的取向有序过程。

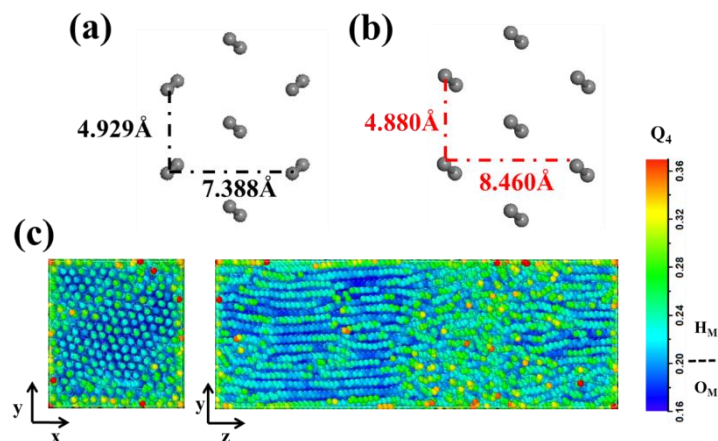


图 3.7 理想 PE 正交 (a) 和六方晶型 (b); (c) 键取向有序值对应的空间原子构象分布图, 深蓝色代表正交结构 (O_M), 浅蓝色代表六方结构 (H_M), 其它颜色代表无定形结构。

3.3.2 不同拉伸速率下流动场诱导结晶的链内链间耦合机理

为了进一步探索拉伸应变速率对于 PE 熔体结晶的影响, 我们在图 3.7 中给出了应变速率为 10^8 , 10^9 和 10^{10} s^{-1} 时对应的应力 σ , 链内对应的末端距 R_{ete} , Trans 含量 C_{trans} , 以及全 Trans 链段的长度 L , 随应变的变化过程。从图 3.8 中, 我们可以发现对于应变速率为 10^9 和 10^{10} s^{-1} 应力过冲点分别发生在 2.4 和 1.6 的位置, 然后发生应变软化的现象, 没有应力平台区和应变硬化的出现, 并且非常明显的是弹性模量和应力最大值都会随着应变速率的增加而增加。从图 3.8b 中, 我发现 R_{ete} 的增加发生在拉伸的开始阶段, 但是达到 4 个应变的时候应变速率越低对应的 R_{ete} 反而越大。同样的趋势和结果也发生在 C_{trans} 的演化过程中。当拉伸的应变速率为 10^9 和 10^{10} s^{-1} 时, 我们发现 C_{trans} 有个急速的增加过程。当 C_{trans} 达到大约为 0.8 时, 增速会减慢并出现一个平台区, 它们对应的应变点分别为 2.7 和 2.0, 对应的应力最大值的位置与 C_{trans} 的转折点也是对应的。非常有意思的现象是, 应变速率越大 C_{trans} 含量也会增加的越快, 但是当应变达到 4 的时候, 对应的 C_{trans} 含量却是应变速率越小含量反而越大。对应同样的现象也发生在全 trans 链段长度的演化过程, 如图 3.8d 所示。通过这些结果, 我们可以确定的是, 在拉伸的开始阶段增加应变速率能够促进链内的有序过程, 但是随着应变速率的增加反而会抑制链内的进一步有序化发生。

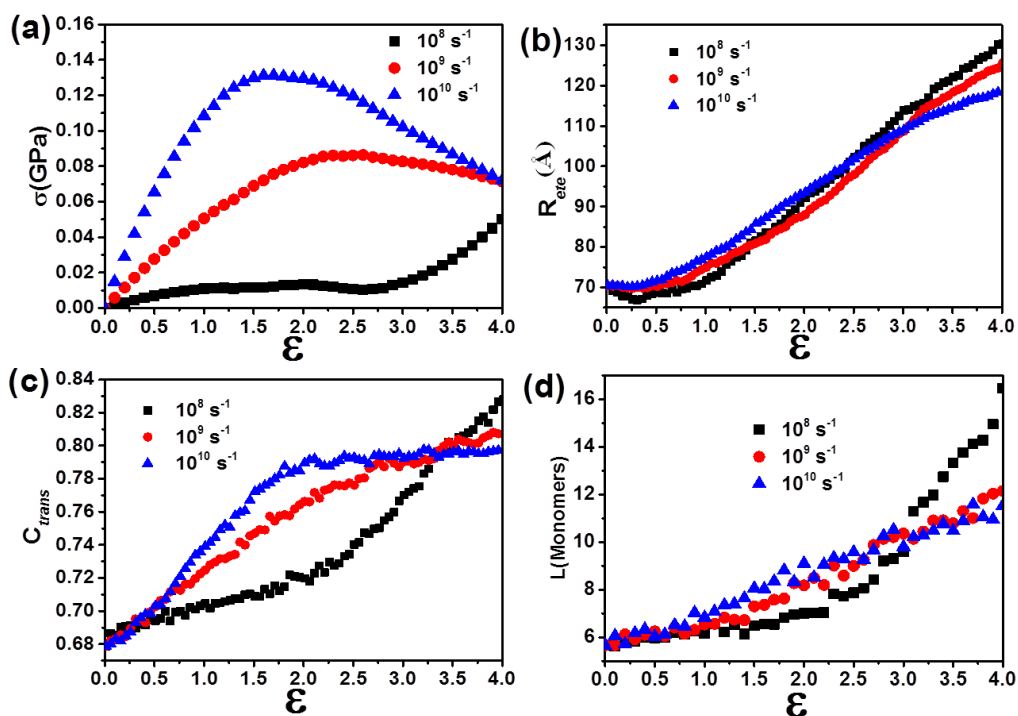


图 3.8 不同应变速率下 ($10^8, 10^9$ 和 10^{10} s^{-1}) 应力, σ , 链内对应的末端距, R_{ete} , Trans 含量, C_{trans} , 极全 Trans 链段的长度, L , 随着应变的演化过程。

以上对应的是链内有序的过程, 同样我们也证明了链间有序的过程, 图中给出了六方晶 H_M 和正交晶 O_M 在不同应变速率下含量随着应变的变化过程。从图 3.9a 中, 我们发现当应变速率为 10^9 和 10^{10} s^{-1} 时, H_M 的增加发生在应变为 0.9 的位置。这个结果明显小于应变速率为 10^8 s^{-1} 时对应的转折点 (1.8)。当拉伸到 4 个应变时, 10^{10} s^{-1} 应变速率下的 H_M 含量明显要比 10^8 和 10^9 s^{-1} 对应的 H_M 含量低。从图 3.9b 中, 我们同样发现高的应变速率会抑制正交晶体的生长。正交晶体含量会随着应变速率的增加而单调的降低。然而从图 3.9b 中的放大插图中, 我们不难发现当应变速率为 10^9 s^{-1} 时, 正交晶发生的应变位置 (大约 2.0) 明显要比 10^8 和 10^{10} s^{-1} 靠前 (大约 2.4)。以上的结果证实了在某一窗口中应变速率的增加确实可以加速成核的条件, 应变率在超出某一范围之后也能抑制流动场诱导的成核过程。结合链内的结构演化过程图 3.8 和链间的结构演化图 3.9, 我们可以得出六方晶核的产生来源于 C_{trans} 含量的增加, 其中链内有序和链间的正交有序将会在高应变速率下 (10^{10} s^{-1}) 发生去耦合。总而言之, 链内和链间有序的耦合或者去耦合主要是由拉伸过程中的应变速率所决定的。

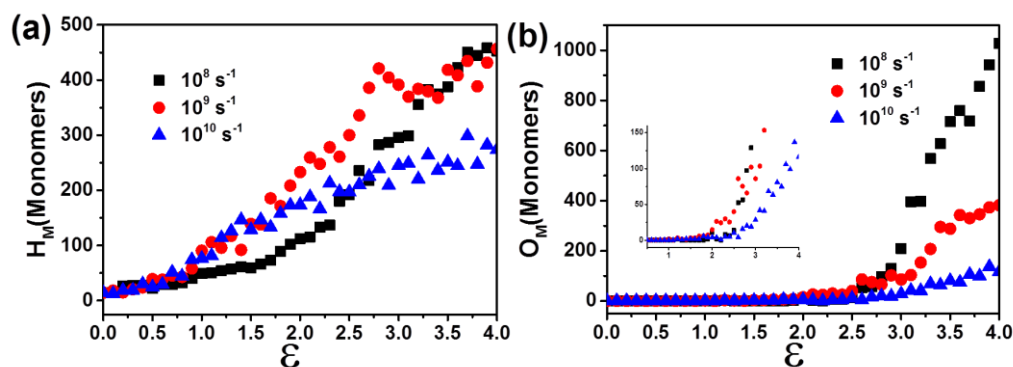


图 3.9 六方晶 H_M 和正交晶 O_M 在不同应变速率下 (10^8 , 10^9 和 10^{10} s^{-1}) 含量随着应变的变化过程。

为了进一步解释模拟中出现的这些现象，我们分析了不同拉伸应变速率下 (10^8 , 10^9 和 10^{10} s^{-1}) 二面角转动能和范德瓦尔斯 (vdW) 相互作用能的演化过程，其中二面角转动能对应的是链内有序，vdW 对应的是链间有序化的过程，如图 3.10 所示。从图 3.10a 中我们可以看到在不同的应变速率下随着应变的增加二面角转动能会快速的降低，其中二面角转动能主要对应的是 *gauche* 到 *trans* 的转变。在 10^8 s^{-1} 应变速率下，在最开始缓慢的减小，当应变达到 2.4 的时候发生转折并开始快速的降低，这个转折点与正交晶体产生的转折点是一致的。相比于高应变速率下 (10^9 和 10^{10} s^{-1})，开始的时候二面角转动能快速的降低，当过了应变为 2.4 和 1.6 的时候，降低的速度开始减缓，这两个点对应的也是对应的两个应变速率下应力的最大值的位置。当体系被拉伸到 4 个应变时，我们发现应变速率越大对应的转动能也就越大，这个结果和 C_{trans} 的演化结果是一致的 (如图 3.8c 所示)。从图 3.10b 可以看出，当应变速率为 10^8 s^{-1} 时，vdW 能会随着应变持续的减小，而且在应变为 2.4 的位置有一个突变点，这个突变点也是正交晶形成的应变点。但是在应变速率为 10^9 s^{-1} 时，vdW 会持续的线性减小。对应于 10^8 和 10^9 s^{-1} 的结果，在应变速率为 10^{10} s^{-1} 时，vdW 能会在开始的时候持续的增加，这样的结果不利于晶体的形成。对比拉伸诱导的二面角转动能和范德瓦尔斯能的在不同应变速率下的变化，链内和链间在低应变和高应变速率下有序的耦合与去耦合机理被充分的展现了出来。应变速率为 10^8 和 10^9 s^{-1} 下，二面角转动能与 vdW 能随着应变的增加会持续的减小，对应的是链内和链间取向的耦合过程。当应变速率增加到 10^{10} s^{-1} 时，两个能量发生了相反的变化，这也说明了链内和链间去耦合的发生。二面角转动能和 vdW 能发生在结晶以前证明了流动场诱导结晶 (FIC) 包含了熵和内能的变化，但是内能的变化在当前的流动场诱导结晶模型中是没有被考虑的。

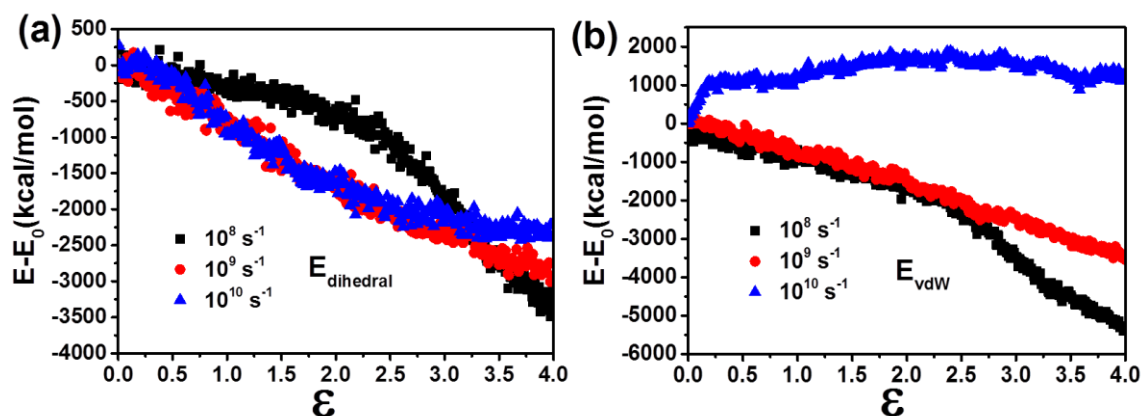


图 3.10 二面角转动能和 vdW 能在不同拉伸应变速率下 (10^8 , 10^9 和 10^{10} s^{-1}) 的演化过程。

通过以上的数值分析,我们可以证明链内和链间的取向有序相互之间的耦合会促进 FIC 的发生,所以我们提出了,应力、构象、取向和密度的耦合的 FIC 机理。图 3.10 中,我们给出了 trans 构象和局域密度在拉伸过程中的演化过程。计算局域密度的过程中,我们是将体系网格划分以后计算的,选取的最小距离是 4 \AA 。然后根据局域空间体积和网格里面原子的总质量计算的局域密度。图 3.10a 中我们列出的是体系在 10^8 s^{-1} 时体系在不同应变对应的空间密度和原子构象分布。从图中,我们可以看到高密度的出现发生在应变为 2.0 的位置,这些高密度区对应的链结构主要是有 trans 构成,但是这时候的链段都比较短而且在拉伸的方向上没有完全取向。应变继续增加,高密度的区域也会继续的增长,进而形成正交晶体结构,在这个过程中这些高密度的区域也会形成全 trans 的链段,而且这些链段主要是平行于体系的拉伸方向。通过这个过程,我们可以进一步确定,流动场诱导成核是链内构象,链间取向及密度有序的一个耦合过程。结合图 3.6 中 Q4 的变化,正交晶体的出现在 2.4 的位置对应的也是高密度区域,这个结果进一步预示着流动场诱导结晶需要经过一个中间态的,也可以叫做预有序的过程。同样的过程也发生在应变速率为 10^9 s^{-1} 的过程中,如图 3.11b 所示。以上结果进一步证明了链内构象有序,链间取向和密度之间相互耦合的这一过程是流动场诱导结晶的分子机理。如果我们继续增加拉伸应变速率到 10^{10} s^{-1} ,体系将会出现破裂的现象,如图 3.12 所示。对比不同应变速率下 (10^8 , 10^9 和 10^{10} s^{-1}) 的空间密度和原子构象分布,在低应变和高应变速率下的链间和链内有序的耦合与去耦合可以被完全的理解。这也就是为什么 vdW 能会出现相反的演化过程。另一个需要注意的是,在这个过程中我们没有发现片晶甚至是在低的拉伸应变速率下,这主要是有序拉伸形变也会破坏晶体有序的产生。

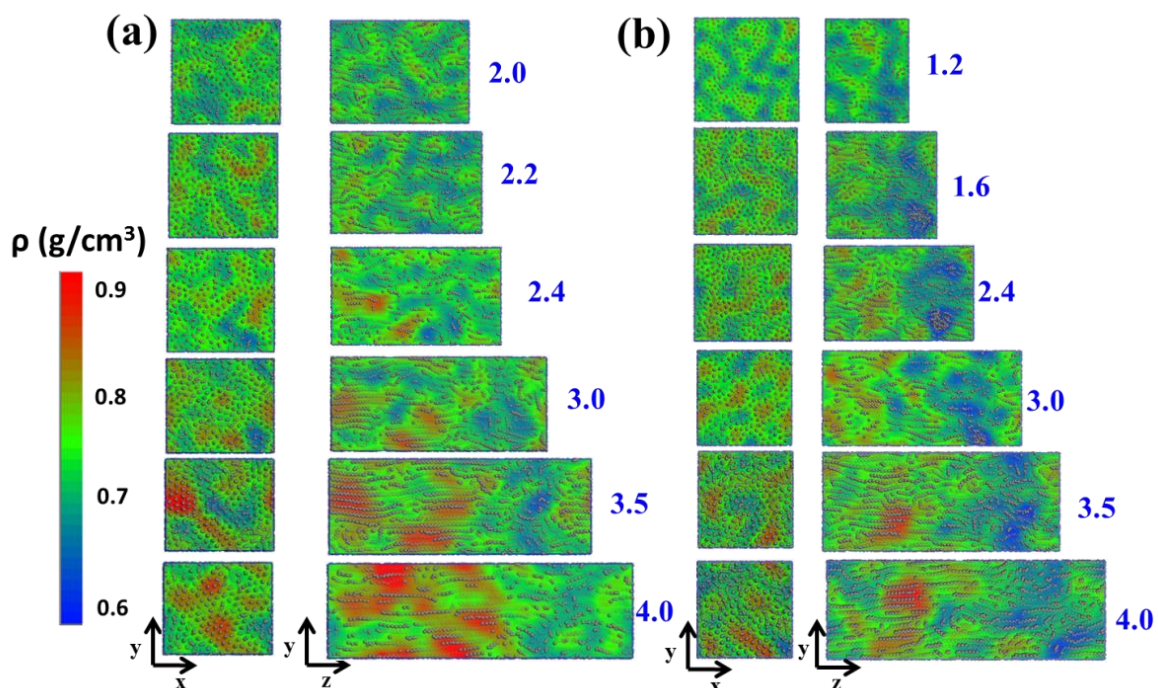


图 3.11 (a) 和 (b) 为不同剪切速率下 (10^9 和 10^{10} s^{-1}) 体系空间局域密度和原子构象分布。图中分别展示了从 x-y 平面和拉伸方向 y-z 平面的构象图。颜色的梯度代表了密度从低到高的变化。

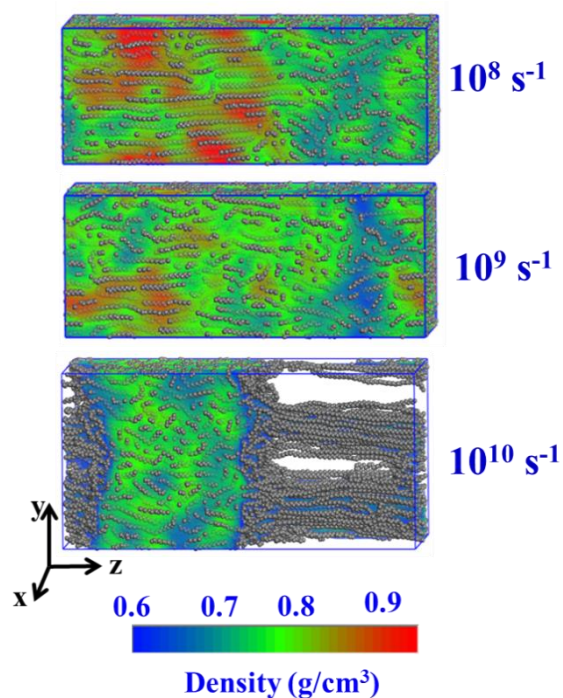


图 3.12 不同应变速率下 (10^8 , 10^9 和 10^{10} s^{-1}) 的空间密度和原子构象分布。

3.4 讨论

基于非平衡分子动力学 (NEMD) 模拟 PE 熔体的流动场诱导结晶, 我们萃取了以下有意思的现象: (1) 当聚集体系引入拉伸场以后, 链内构象有序首先形成, 这一点可以从 *trans* 含量 C_{trans} 和全 *trans* 链段 L 长度的变化得以证实, 而且这些量的变化都是与链的取向 P 以及拉伸 R_{ete} 是直接相关的。(2) 链内构象有序和链间取向有序是相互耦合在一起的, 这就直接导致了六方有序结构的形成, 进而促进正交有序晶体的形成。流动场诱导结晶的物理机理主要是链内构象, 链间取向和密度有序的耦合。(3) 高剪切速率可以导致链内构象的有序, 但是会阻碍链间有序的发生, 例如正交相的形成。(4) 当然流动场诱导结晶机理不仅仅强调的是熵诱导的结果, 二面角转动能和 vdW 能的变化同样具有至关重要的作用, 所以我们猜想流动场诱导内能的变化可以起的作用比诱导的作用更大。

流动场诱导构象有序, 如 *coil-helix* 转变或者 *gauche-trans* 转变已经被 Pincus 等人^[59]或者其它的理论^[62, 65, 66]所证实。在这些理论中, 有序段的含量主要与施加的应力或与末端距 R_{ete} 的距离直接相关, 这主要针对的是在单链的情况下。在这些理论框架里面, 链内构象有序的发生是没有和链间取向有序考虑在一起的。在应变速率为 10^8 s^{-1} 的时候, 我们发现在正交晶体形成之前, *trans* 含量增加是非常微弱的。但是对应高应变速率下, 在正交晶形成之前, *trans* 含量就会增加到很高的值并会出现一个平台。在正交晶体出现之前, 我们期望的是 *trans* 含量主要是由应力来决定, 尽管有序六方晶体已经出现, 但是, 与在拉伸开始时 *trans* 含量的突然增加相比, 正交晶体的出现却发生了滞后, 如图 3.8 与 3.9 所示。因此, 我们的模拟结果证实, 在不借助链间相互作用的情况下, 在单纯的拉伸流场下, 链内构象有序也是可以发生的, 尽管链间相互作用会不可避免地涉及到聚集多链体系中。

我们不难想象具有高 *trans* 含量和长的全 *trans* 结构体系会很容易导致链间有序的发生。如同 Olmsted^[67]和 Tanaka^[68]等人提出的那样, 构象有序和密度有序会导致液液相分离 (LLPS)。在这里, 我们不确定液液相分离是否会在这种相对较小的模拟体系中发生。然而, 我们确实在正交有序出现之前观察到了高密度域的形成, 很明显密度有序是构象有序过程的一部分。即使这个六方晶体有序区域不是液液相分离, 但是这里确实发生了构象有序和密度有序, 我们认为他是构成流动场诱导结晶的主要物理机制。六方晶体产生比正交晶体要靠前在我们最近的实验中同样有所体现^[32], 表明我们的模拟与实验结论具有一致性。

目前的流动场诱导结晶的模型主要强调的是以 Kuhn 长度作为基本的单元。整链水平上的熵减, 但是这忽略了流动场诱导结晶的一些重要的因素。结晶牵涉

了每个原子精确的堆积过程，粗粒化模型是以 Kuhn 长度作为基本单元，这样就很难体现原子的堆积信息。而非平衡的分子动力学就可以提供链内构象有序的具体信息，如 gauche 到 trans 的转变信息，如同我们上面讨论的这个在流动场诱导结晶过程中的确起到了至关重要的作用。然而在图 3.10 中，当拉伸应变速率为 10^8 和 10^9 s^{-1} 时，二面角转动能和 vdW 相互作用能由于流场的作用下开始减小出现在正交有序开始出现以前。实际上 PE 体系弹性力的贡献不仅仅是来源于熵的贡献，大约还有 45% 来源于内能的贡献，如同 Flory^[69] 提出的那样与 gauche 和 trans 构象能量差有关。Flory 提出的构象和我们模拟的结果也是一致的。当应变速率为 10^8 s^{-1} 以及正交有序产生的应变位置 (2.4)，我们可以看到二面角能量变化了 -964 kcal/mol，同时 vdW 能量变化了 -2030 kcal/mol，后一个明显高于前一个。当应变速率为 10^9 s^{-1} 时，在正交有序产生的时候二面角能量和 vdW 能量分别变化了 -1674 和 -1533 kcal/mol。这些结果恰好证明了流动场不仅仅会影响链内的二面角转动，也会改变链间 vdW 的转变，所以它们在流动场诱导结晶过程中起着至关重要的作用。

3.5 小结

本章节中，我们采用非平衡分子动力学的方法研究了流动场诱导 PE 熔体结晶的过程。拉伸外场首先会诱导链内构象有序的或者 gauche 到 trans 的转变，链内构象有序进一步与链间取向相互耦合产生六方有序的结构。全 trans 链段的出现将会导致正交有序结构的产生。这个结果进一步证明了流动场诱导结晶是一个多重有序的过程，其中涉及了链内和链间有序。基于模拟的结果，我们提出了链内构象，链间取向和密度有序的流动场诱导结晶的物理机制，其中，链内构象有序直接与应力相关。我们还进一步证明了，链内和链间有序不仅仅是熵减的结果，还存在能量的贡献，这部分可能源于 gauche 到 trans 的转变过程或者链间的堆积。

参考文献

- [1] Z. Bashir, J.A. Odell, A. Keller. High Modulus Filaments of Polyethylene with Lamellar Structure by Melt Processing; the Role of the High Molecular Weight Component[J]. *Journal of Materials Science*. 1984, 19(11): 3713-3725
- [2] M. Gahleitner, J. Wolfschwenger, C. Bachner, K. Bernreitner, W. Neibl. Crystallinity and mechanical properties of PP-homopolymers as influenced by molecular structure and nucleation[J]. *Journal of Applied Polymer Science*. 1996, 61(4): 649-657
- [3] S. Kimata, T. Sakurai, Y. Nozue, T. Kasahara, N. Yamaguchi, T. Karino, M. Shibayama, J.A. Kornfield. Molecular basis of the shish-kebab morphology in polymer crystallization[J]. *Science*. 2007, 316(5827): 1014-7
- [4] P.J. Flory. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching[J]. *J. Chem. Phys.* 1947, 15(6): 397-408
- [5] S. Coppola, N. Grizzuti, P.L. Maffettone. Microrheological modeling of flow-induced crystallization[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(14): 5030-5036
- [6] Y. Cong, H. Liu, D. Wang, B. Zhao, T. Yan, L. Li, W. Chen, Z. Zhong, M.-C. Lin, H.-L. Chen. Stretch-induced crystallization through single molecular force generating mechanism[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(15): 5878-5882
- [7] J.A. Kornfield, G. Kumaraswamy, A.M. Issaian. Crystallinity and mechanical properties of PP-homopolymers as influenced by molecular structure and nucleation [J]. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2002, 41(25): 6383-6392
- [8] H. Janeschitz-Kriegl, E. Ratajski, M. Stadlbauer. Flow as an effective promotor of nucleation in polymer melts: A quantitative evaluation[J]. *Rheol. Acta*. 2003, 42(4): 355-364
- [9] R.S. Graham, P.D. Olmsted. Kinetic Monte Carlo simulations of flow-induced nucleation in polymer melts[J]. *Faraday Discuss.* 2010, 144: 71-92
- [10] D. Liu, N. Tian, N. Huang, K. Cui, Z. Wang, T. Hu, H. Yang, X. Li, L. Li. Extension-induced nucleation under near-equilibrium conditions: the mechanism on the

- transition from point nucleus to shish[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(19): 6813-6823
- [11] D. Wang, C. Shao, B. Zhao, L. Bai, X. Wang, T. Yan, J. Li, G. Pan, L. Li. Deformation-induced phase transitions of polyamide 12 at different temperatures: an in situ wide-angle X-ray scattering study[J]. *Macromolecules*. 2010, 43(5): 2406-2412
- [12] R.H. Somani, B.S. Hsiao, A. Nogales, H. Fruitwala, S. Srinivas, A.H. Tsou. Structure development during shear flow induced crystallization of i-PP: in situ wide-angle X-ray diffraction study[J]. *Macromolecules*. 2001, 34(17): 5902-5909
- [13] Y. Liu, K. Cui, N. Tian, W. Zhou, L. Meng, L. Li, Z. Ma, X. Wang. Stretch-induced crystal-crystal transition of polybutene-1: an in situ synchrotron radiation wide-angle x-ray scattering study[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(6): 2764-2772
- [14] T. Kanaya, G. Matsuba, Y. Ogino, K. Nishida, H.M. Shimizu, T. Shinohara, T. Oku, J. Suzuki, T. Otomo. Hierarchic structure of shish-kebab by neutron scattering in a wide Q range[J]. *Macromolecules*. 2007, 40(10): 3650-3654
- [15] B.S. Hsiao, L. Yang, R.H. Somani, C.A. Avila-Orta, L. Zhu. Unexpected shish-kebab structure in a sheared polyethylene melt[J]. *Phys. Rev. Lett.* 2005, 94(11): 117802
- [16] Z. Ma, L. Balzano, T. van Erp, G. Portale, G.W. Peters. Short-term flow induced crystallization in isotactic polypropylene: how short is short?[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(23): 9249-9258
- [17] B. Shen, Y. Liang, J.A. Kornfield, C.C. Han. Mechanism for shish formation under shear flow: An interpretation from an in situ morphological study[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(4): 1528-1542
- [18] A. Keller, H.W.H. Kolnaar, Flow Induced Orientation and Structure Formation[M]. In *Processing of Polymers*, Meijer, H. E. H., Ed. VCH: New York, 1997; Vol. 18, pp 189-268.
- [19] P.J. Flory. Thermodynamics of crystallization in high polymers II. Simplified derivation of melting - point relationships[J]. *J. Chem. Phys.* 1947, 15(9): 684-684
- [20] D. Turnbull, J.C. Fisher. Rate of nucleation in condensed systems[J]. *J. Chem. Phys.* 1949, 17(1): 71-73

- [21] N. Tian, W. Zhou, K. Cui, Y. Liu, Y. Fang, X. Wang, L. Liu, L. Li. Extension Flow Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*. 2011, 44: 7704-7712
- [22] K. Cui, Z. Ma, Z. Wang, Y. Ji, D. Liu, N. Huang, L. Chen, W. Zhang, L. Li. Kinetic Process of Shish Formation: From Stretched Network to Stabilized Nuclei[J]. *Macromolecules*. 2015, 48: 5276-5285
- [23] D. Liu, K. Cui, N. Huang, Z. Wang, L. Li. The thermodynamic properties of flow-induced precursor of polyethylene[J]. *Sci. China Chem*. 2015, 58: 1570-1578
- [24] Z. Ma, L. Balzano, G.W.M. Peters. Dissolution and re-emergence of flow-induced shish in polyethylene with a broad molecular weight distribution[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(7): 2724-2730
- [25] J. Wang, J. Bai, Y. Zhang, H. Fang, Z. Wang. Shear-induced enhancements of crystallization kinetics and morphological transformation for long chain branched polylactides with different branching degrees[J]. *Sci Rep*. 2016, 6: 26560
- [26] K. Cui, Z. Ma, Z. Wang, Y. Ji, D. Liu, N. Huang, L. Chen, W. Zhang, L. Li. Kinetic Process of Shish Formation: From Stretched Network to Stabilized Nuclei[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(15): 5276-5285
- [27] K. Cui, L. Meng, Y. Ji, J. Li, S. Zhu, X. Li, N. Tian, D. Liu, L. Li. Extension-Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide) Bidisperse Blends: An Entanglement Network Perspective[J]. *Macromolecules*. 2014, 47(2): 677-686
- [28] L. Li, W.H. de Jeu. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. 2005, 181: 75-120
- [29] N. Tian, D. Liu, L. Meng, W. Zhou, T. Hu, X. Li, L. Li. How flow affects crystallization in a heterogeneous polyethylene oxide melt[J]. *RSC Advances*. 2014, 4(19): 9632
- [30] N. Tian, B. Zhao, X. Li, Y. Liu, W. Zhou, K. Cui, D. Liu, L. Li. Confined crystallization in end-linked PEO network under uniaxial extension[J]. *Polymer*. 2013, 54(26): 7088-7093
- [31] N. Tian, W. Zhou, K. Cui, Y. Liu, Y. Fang, X. Wang, L. Liu, L. Li. Extension Flow

- Induced Crystallization of Poly(ethylene oxide)[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(19): 7704-7712
- [32] Z. Wang, J. Ju, J. Yang, Z. Ma, D. Liu, K. Cui, H. Yang, J. Chang, N. Huang, L. Li. The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene[J]. *Sci Rep*. 2016, 6: 32968
- [33] P.D. Olmsted, W.C. Poon, T. McLeish, N. Terrill, A. Ryan. Spinodal-assisted crystallization in polymer melts[J]. *Phys. Rev. Lett*. 1998, 81(2): 373
- [34] C. Luo, J.-U. Sommer. Growth Pathway and Precursor States in Single Lamellar Crystallization: MD Simulations[J]. *Macromolecules*. 2011, 44: 1523-1529
- [35] C. Luo, M. Kröger, J.-U. Sommer. Entanglements and Crystallization of Concentrated Polymer Solutions: Molecular Dynamics Simulations[J]. *Macromolecules*. 2016, 49: 9017-9025
- [36] C. Luo, J.-U. Sommer. Role of Thermal History and Entanglement Related Thickness Selection in Polymer Crystallization[J]. *ACS Macro Letters*. 2016, 5: 30-34
- [37] T. Yamamoto. Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State[J]. *Macromolecules*. 2014, 47: 3192-3202
- [38] A. Koyama, T. Yamamoto, K. Fukao, Y. Miyamoto. Molecular dynamics simulation of polymer crystallization from an oriented amorphous state[J]. *Physical Review E*. 2002, 65: 050801
- [39] Kröger M, H. S. Rheological evidence for a dynamical crossover in polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics[J]. *Phys. Rev. Lett*. 2000, 85(5): 1128
- [40] M. Kröger, W. Loose, S. Hess. Rheology and structural changes of polymer melts via nonequilibrium molecular dynamics[J]. *Journal of Rheology*. 1993, 37: 1057-1079
- [41] R.S. Graham, P.D. Olmsted. Coarse-grained simulations of flow-induced nucleation in semicrystalline polymers[J]. *Physical Review Letters*. 2009, 103: 115702
- [42] J. Rottler, S. Barsky, M.O. Robbins. Cracks and crazes: on calculating the macroscopic fracture energy of glassy polymers from molecular simulations[J]. *Phys. Rev. Lett*. 2002, 89(14): 148304

- [43] D. Hossain, M.A. Tschopp, D.K. Ward, J.L. Bouvard, P. Wang, M.F. Horstemeyer. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene[J]. *Polymer*. 2010, 51: 6071-6083
- [44] L. Huang, X. Yang, X. Jia, D. Cao. Fracture mechanism of amorphous polymers at strain fields[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16: 24892-24898
- [45] S. Lee, G.C. Rutledge. Plastic Deformation of Semicrystalline Polyethylene by Molecular Simulation[J]. *Macromolecules*. 2011, 44: 3096-3108
- [46] M.S. Lavine, N. Waheed, G.C. Rutledge. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension[J]. *Polymer*. 2003, 44: 1771-1779
- [47] M.A. Amat, G.C. Rutledge. Liquid-vapor equilibria and interfacial properties of n-alkanes and perfluoroalkanes by molecular simulation[J]. *J Chem Phys*. 2010, 132(11): 114704
- [48] M.S. Lavine, N. Waheed, G.C. Rutledge. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension[J]. *Polymer*. 2003, 44(5): 1771-1779
- [49] S. Lee, G.C. Rutledge. Plastic Deformation of Semicrystalline Polyethylene by Molecular Simulation[J]. *Macromolecules*. 2011, 44(8): 3096-3108
- [50] N. Lempešis, P.J. in 't Veld, G.C. Rutledge. Atomistic Simulation of the Structure and Mechanics of a Semicrystalline Polyether[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(15): 5714-5726
- [51] D.A. Nicholson, G.C. Rutledge. Analysis of nucleation using mean first-passage time data from molecular dynamics simulation[J]. *J Chem Phys*. 2016, 144(13): 134105
- [52] I.-C. Yeh, J.W. Andzelm, G.C. Rutledge. Mechanical and Structural Characterization of Semicrystalline Polyethylene under Tensile Deformation by Molecular Dynamics Simulations[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(12): 4228-4239
- [53] P. Yi, C.R. Locker, G.C. Rutledge. Molecular Dynamics Simulation of Homogeneous Crystal Nucleation in Polyethylene[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(11): 4723-4733

- [54] P. Yi, G.C. Rutledge. Molecular simulation of crystal nucleation in n-octane melts[J]. *J Chem Phys.* 2009, 131(13): 134902
- [55] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J]. *Journal of computational physics.* 1995, 117: 1-19
- [56] M. Kapnistos, G. Koutalas, N. Hadjichristidis, J. Roovers, D.J. Lohse, D. Vlassopoulos. Linear rheology of comb polymers with star-like backbones: melts and solutions[J]. *Rheologica Acta.* 2006, 46(2): 273-286
- [57] S. Jabbari-Farouji, J. Rottler, O. Lame, A. Makke, M. Perez, J.L. Barrat. Plastic deformation mechanisms of semicrystalline and amorphous polymers[J]. *ACS Macro Letters.* 2015, 4: 147-150
- [58] S.B. Smith, L. Finzi, C. Bustamante. Direct mechanical measurements of the elasticity of single DNA molecules by using magnetic beads[J]. *Science.* 1992, 258(5085): 1122-1126
- [59] M.N. Tamashiro, P. Pincus. Helix-coil transition in homopolypeptides under stretching[J]. *Phys. Rev. E.* 2001, 63(2): 021909
- [60] H. An, B. Zhao, Z. Ma, C. Shao, X. Wang, Y. Fang, L. Li, Z. Li. Shear-induced conformational ordering in the melt of isotactic polypropylene[J]. *Macromolecules.* 2007, 40(14): 4740-4743
- [61] L. Li, W. de Jeu. Flow-induced mesophases in crystallizable polymers[J]. *Adv. Polym. Sci.* 2005, 181: 75-120
- [62] Z. Ma, L. Balzano, G. Portale, G.W. Peters. Flow induced crystallization in isotactic polypropylene during and after flow[J]. *Polymer.* 2014, 55(23): 6140-6151
- [63] P.J. Steinhardt, D.R. Nelson, M. Ronchetti. Bond-orientational order in liquids and glasses[J]. *Phys. Rev. B.* 1983, 28(2): 784-805
- [64] U. Gasser, A. Schofield, D.A. Weitz. Local order in a supercooled colloidal fluid observed by confocal microscopy[J]. *J. Phys.: Condens. Matter.* 2003, 15(1): S375–S380
- [65] Y. Hayashi, G. Matsuba, Y. Zhao, K. Nishida, T. Kanaya. Precursor of shish-kebab in isotactic polystyrene under shear flow[J]. *Polymer.* 2009, 50(9): 2095-2103

- [66] G. Kumaraswamy, A.M. Issaian, J.A. Kornfield. Shear-enhanced crystallization in isotactic polypropylene. 1. Correspondence between in situ rheo-optics and ex situ structure determination[J]. *Macromolecules*. 1999, 32(22): 7537-7547
- [67] P.D. Olmsted, W.C.K. Poon, T.C.B. McLeish, N.J. Terrill, A.J. Ryan. Spinodal-Assisted Crystallization in Polymer Melts[J]. *Phys Rev Lett*. 1998, 81: 373-376
- [68] F. Tanaka. Thermoreversible gelation strongly coupled to polymer conformational transition[J]. *Macromolecules*. 2000, 33(11): 4249-4263
- [69] P.J. Flory. The configuration of real polymer chains[J]. *The Journal of chemical physics*. 1949, 17: 303-310

第4章 线性链熔体在剪切场下应力和取向过冲的分子起源

4.1 引言

缠结聚合物熔体和液体在非线形条件下的流变响应机理一直以来都吸引着科学家的广泛关注^[1-9], 特别是其分子层面的应力-应变机理^[3, 10-16]。根据 de Gennes^[17] 和 Doi-Edwards^[18]的经典的管道模型理论 (tube model theory), 聚合物分子链沿着管道的方向的运动是受到其周围的分子链限制的。管道模型为解释聚合物运动和其流变特性提供了很好的理论图像, 这也可以说是现代软物质科学中最成功的理论模型。然而, 管道模型理论的发展也在进一步的改进中, 同时也受到了一些新的实验现象的挑战^[13, 19-21]。应力过冲应该说是聚合物体系一个非常重要的物理参量。对于这个现象实验中发现高分子熔体在剪切的初期应力会随着应变的增加而增加, 过了过冲点之后会突然减小, 而且这个过冲点的位置基本发生在 2-3 左右。对应这么一个现象, 非常有意思的是, 最近 Wang 等人的课题组发现过冲点发生的位置和应力的最大值满足一定的标度关系^[22-24]。最近讨论比较多的就是关于启动剪切场下应力过冲的分子机理解释, 通过管道模型的解释主要是来源于分子链的取向。我们可以用维森伯格数来定义剪切速率, 当体系在大剪切应变速率下 ($Wi = \dot{\gamma}\tau_R > 1$) 的时候, 剪切应力就会受到取向和拉伸共同的影响。

不同于拉伸流变, 聚合物链在剪切流场下会同时受到拉伸和旋转的作用^[25]。因此缠结聚合物在剪切流场下的应力主要来源于分子链的取向和拉伸, 这个分子图像也可以解释很多流变现象^[26]。在这里, 我们主要是在分子层面上解释应力来源取向和拉伸的分子起源。这里我们采用的方法主要是基于原子层面的分子动力学 (Molecular Dynamics, MD) 模拟, 该方法可以作为一种有效的实验工具来解决聚合物在流场下应力-应变的微观起源^[27-29]。最近, 不同的科学团体也在采用不同结构尺度的方法研究聚合物分子在剪切场下的流变特性, 这其中主要的方法包含了蒙特卡罗 (Monte Carlo, MC)^[30], 粗粒化的分子动力学 (coarse-grained molecular dynamics, CGMD)^[31]和原始链网络 (primitive chain network, PCN)^[32]模拟方法。MD 和 PCN 方法都显示应力的过冲来源主要是取向张量的过冲^[29]。最近基于原子层面的 MD 方法也验证了应力过冲主要是是由于取向过冲引发的这个结论^[15, 16]。在管道模型理论中, τ_d (Reptation time) 和 τ_R (Rouse time) 分别代表分子链取向松弛的时间和链拉伸开始的时间。当维森伯格数大于 1 ($\dot{\gamma}\tau_R \geq 1$) 时, 链段拉伸对于应力的影响也是必须考虑的一个因素。当然, 在管道模型发展

过程中, Marrucci 等人将拉伸的影响添加到了 Doi-Edwards-Marrucci-Grizzuti (DEMG)理论中^[13, 19, 21], 该理论也成功的对应力过冲增长做了合理的解释, 并且验证了实验观察的结果^[33-35]。但是, 到目前为止关于缠结聚合物在剪切流场下的取向和拉伸的分子机理仍然是不清楚的。

基于分子动力学对于更小尺寸的追踪能力^[36-42], 在本文中我们拟采用非平衡分子动力学的方法研究剪切场下聚合物分子链取向和拉伸的分子机理。本章节的主要目标是量化的描述取向和拉伸对于应力的贡献, 给出取向和拉伸在剪切场下的分子机理。

4.2 理论模型和计算方法

4.2.1 理论模型

本文以线性的聚乙烯 (polyethylene, PE) 作为研究对象, 每根链包含 500 个 CH₂ 结构, 体系包含了 500 根链 (图 4.1a)。模型构建我们采用的是无规行走的方法。为了体系在拉伸过程中模型更加合理, 我们将模型体系在高温 600K 下弛豫 2ns, 然后将温度降到 500K 继续弛豫 10ns。为进一步验证模型体系的合理性, 我们计算了得到了均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 和均方末端距 $\langle R_{ete}^2 \rangle$ (图 4.1b), $\langle R_g^2 \rangle$ 和 $\langle R_{ete}^2 \rangle$ 经过 10ns 以后都趋于平稳, 而且 $\langle R_{ete}^2 \rangle / \langle R_g^2 \rangle$ 比值的大小为 6.028 (图 4.1c), 这个数值与 Flory 提出的理想高斯链数值 6.0 接近^[43, 44], 同时也证明了我们初始结构的合理性。将模型弛豫到合理范围内以后, 我们以不同的剪切速率对结构沿 x 方向剪切, 整个的模拟流程如图 4.2 所示。

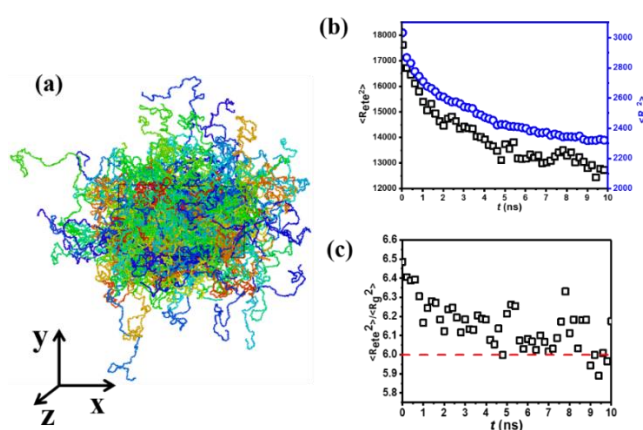


图 4.1 (a) C500 体系初始结构; (b) 均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 和均方末端距 $\langle R_{ete}^2 \rangle$ 在 500K 温度下的弛豫过程; (c) 均方回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 和均方末端距 $\langle R_{ete}^2 \rangle$ 比值的演化过程。

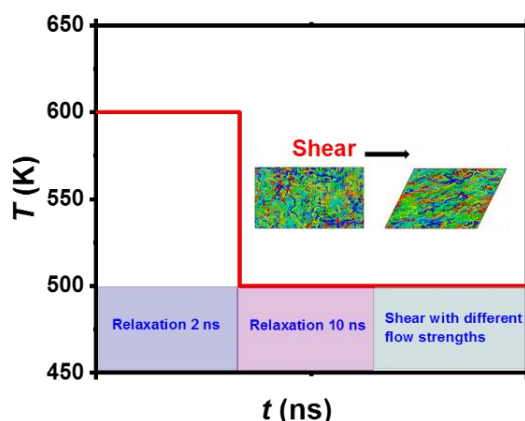


图 4.2 模拟过程：首先，在 600K 下做高温弛豫（2 ns），然后将温度降到 500K 进行 10 ns 的弛豫；最后对体系以不同的剪切速率进行剪切。

4.2.1 计算方法

上述的模型构建过程中的弛豫我们都采用的是 LAMMPS^[45]软件中分子动力学计算包，计算采用的是天津国家超算中心天河一号（TianHe-1(A)）超级计算机。本文计算过程采用的力场（Force field）与 Lavine 等人^[46]用的一致，力场的具体细节如下：

$$E_{total} = E_{bond}(r) + E_{angle}(\theta) + E_{dihedral}(\phi) + E_{vdW}(r) \quad (4.1)$$

其中每一项的表达形式与参数对应的具体值与第三章的力场参数和形式都一致。

以上力场可以很好的描述 PE 晶体和熔体结构特性。计算中我们采用的 Nosé-Hoover 恒压器进行温度和压力控制的^[47]。非平衡的剪切过程中我们只对 z 方向施压，x 方向与 y 方向不施加任何压力，这种方法目前也被广泛的应用到了分子动力学的模拟过程中^[41, 48]。动力学弛豫和非平衡动力学过程我们选取的时间步长都是 1fs。为了保证我们模拟体系选取温度的合理性，我们对 C500 体系做了升温 and 降温的动力学过程，确定出结晶温度和晶体溶解温度分别是 382K 和 447K。

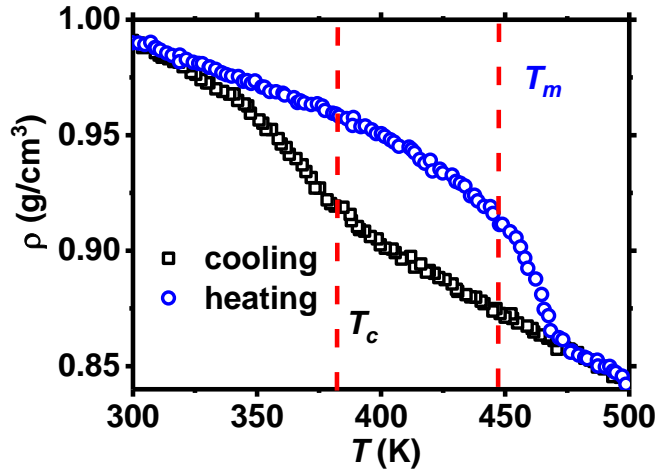


图 4.3 C500 体系升温 and 降温过程密度变化曲线。

4.3 管道模型理论分析背景

在管道理论中，剪切应力的计算根据的如下方程^[18]：

$$\sigma_{\alpha\beta}^{DE} = \frac{3ck_B T}{Zl_0^2} \int_0^Z \left\langle \frac{\partial R_\alpha}{\partial s} \frac{\partial R_\beta}{\partial s} \right\rangle ds \quad (4.2)$$

其中， c 对应的是缠结链段的数密度， l_0 对应的是缠结链段长度， α 和 $\beta = x, y, z$ 和 s 对应的都是原始链坐标方向。 $\frac{\partial R_n}{\partial s}$ 是一个连续变量，根据这个公式我们没法在理论上直接计算剪切应力的大小，将公式 (4.2) 离散化以后，我们可以得到如下表达式：

$$\sigma_{\alpha\beta}^{DE} = \frac{3ck_B T}{(N-1)l^2} \sum_{n=1}^{N-1} \langle (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})_\alpha (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})_\beta \rangle \quad (4.3)$$

其中 \mathbf{R}_n 是缠结链段的末端距矢量， N 是缠结链段数目。如果我们不考虑拉伸的影响应力来源，取向的方程可以描述成以下形式：

$$\sigma_{\alpha\beta}^{ori} = 3ck_B T S_{\alpha\beta} \quad (4.4)$$

$S_{\alpha\beta}$ 就是对应的取向张量，可以表达成以下形式：

$$S_{\alpha\beta} = \frac{1}{N-1} \sum_{n=1}^{N-1} \left\langle \frac{(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})_\alpha (\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})_\beta}{(\mathbf{R}_n - \mathbf{R}_{n-1})^2} \right\rangle \quad (4.5)$$

对于 C500 体系，每根分子链的缠结数目可以根据以下的方程来确定^[49, 50]：

$$N_e(n) = (n-1) \frac{R_{ete}^2}{L_{pp}^2} \quad (4.6)$$

其中, n 对应的是每根分子链含有的原子数; R_{ete} 和 L_{pp} 分别对应每根分子链的末端距矢量和轮廓长度。这两个参数可以通过 Z-code 这个软件来确定。对于 C500 体系每个缠结链段含有 64 个原子, 对应每根分子链含有 7 个缠结点。

对于高分子体系, 另一个比较重要的参数就是 Rouse 松弛时间 τ_R 。 τ_R 可以根据末端距矢量的时间自相关函数 $C(t)$ 计算出来, $C(t)$ 的表达式如下:

$$C(t) = \frac{\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle}{\langle \mathbf{R}^2 \rangle} \quad (4.7)$$

其中 $\mathbf{R}(t)$ 对应的就是末端距矢量; τ_R 可以通过拟合方程 $\exp(-t/\tau_R)$ 得到。对于 C500 体系对应的 τ_R 为 $\tau_R = 57 \pm 1.26 \text{ ns}$, 如图 4.4 所示

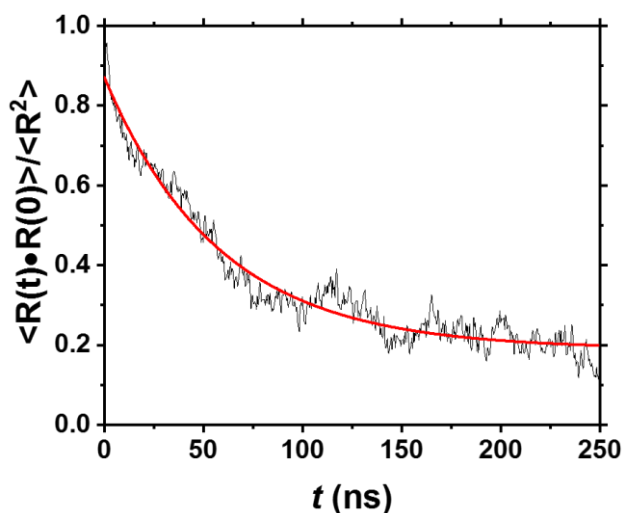


图 4.4 末端距矢量相关函数。

4.4 计算结果与讨论

4.4.1 聚合物熔体在剪切过程中的应力-应变曲线

图 4.5 展示了典型的聚合物熔体在不同剪切流场下的应力-应变曲线。对于 C500 体系, τ_R 是 $57 \pm 1.26 \text{ ns}$ 在 500K 的温度下。这个结果与 Baig 等人^[15]对于 C400 体系在 450K 下的模拟结果也是一致的。文章中, 我们用维森伯格数 $Wi_R = \dot{\gamma}\tau_R$

来表示剪切速率。对于剪切速率 $\dot{\gamma}$ 等于 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 和 0.5 ns⁻¹ 时对的 $\dot{\gamma}\tau_R$ 分别为 0.285, 0.57, 1.14, 2.85, 5.7 和 28.5。如图 4.5a 所示, 当应变速率 $\dot{\gamma}\tau_R \leq 1$ 时, 应力过冲点 γ_σ 主要发生在应变为 2 的地方。当应变速率 $\dot{\gamma}\tau_R > 1$ 时, 我们发现应力过冲点很明显会随着剪切速率的增加而增加。一个非常明显的差异性发生在 $\dot{\gamma}\tau_R = 1$ 的两端区域。对于 C500 体系, 我们发现 γ_σ 和 $\dot{\gamma}\tau_R$ 在 $\dot{\gamma}\tau_R > 1$ 时的对应的关系并不满足 Wang 等人^[12]提出来的 1/3 指数的标度关系。分析其中的原因, 我们发现如果要满足这样的标度关系, 分子链的缠结数必须大于 27, 然而我们的体系是一个弱缠结的聚合链结构体系。 γ_σ 和 $\dot{\gamma}\tau_R$ 对应 $\gamma_\sigma \sim (\dot{\gamma}\tau_R)^{1/8}$ 这样的关系。将我们的结果与 Baig 等人的结果比较, 我们会发现两个结果是比较接近的, 同样也证明了, 我们的结果是合理的。

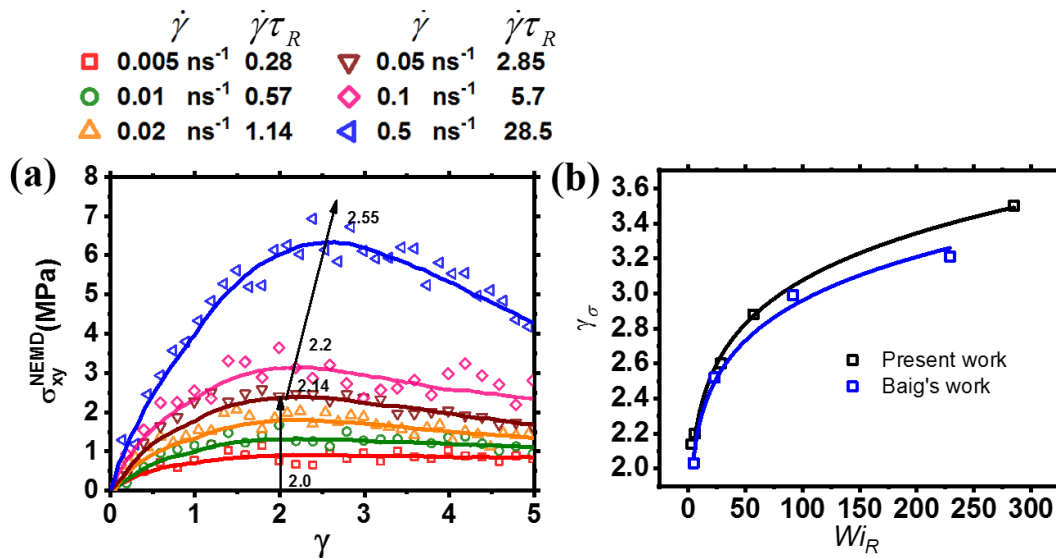


图 4.5 (a) 聚合物熔体在不同剪切速率下对应的应力-应变曲线; (b) γ_σ 和 $\dot{\gamma}\tau_R$ 的标度关系。

4.4.2 聚合物熔体在剪切过程中的取向过程

根据管道模型理论对于高分子熔体的描述, 应力的贡献主要来源于聚合物链段的取向和拉伸。根据方程 4.9 (应力和取向的关系), 我们给出了取向张量随着应变的变化曲线, 如图 4.6 所示。与应力-应变曲线相同, 应力过冲的应变点主要发生在应变为 2 的位置, 但是与应力-应变曲线不同的是取向过冲的应变点不会

随着应变速率的变化而变化。当 $\dot{\gamma}\tau_R \leq 1$ 时, σ_{xy}^{NEMD} 和 S_{xy} 的演化基本是同步的, 应变过冲点都发生在应变为 2 的位置, 我们将其定义为 $\gamma_s = \gamma_\sigma$, 这个现象也意味着取向过冲是发生应力过冲的主要原因。当 $\dot{\gamma}\tau_R > 1$ 时, S_{xy} 的应变过冲点 γ_s 明显要比 σ_{xy}^{NEMD} 的小, 但是 γ_σ 会随着应变速度的增加而增加。关于这个问题, 前人的工作并没有对其足够的关注, 同样也没有给出相关的解释产生的原因。应力过冲的起源我们已经知道产生于取向的过冲, 但是应力和取向过冲的差异性的分子机理目前并不清楚。

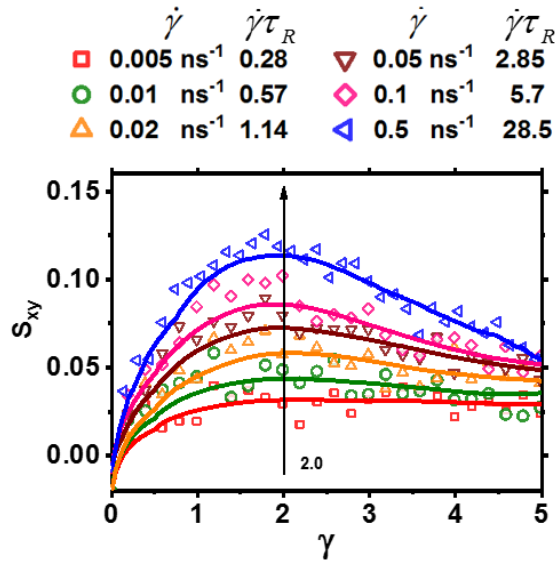


图 4.6 聚合物熔体取向张量随着应变变化曲线。

关于以上发生的应力和取向的差异性, 我们首先来解释为什么当 $\dot{\gamma}\tau_R \leq 1$ 时取向 S_{xy} 和剪切应力 σ_{xy}^{NEMD} 都发生在应变为 2 的地方。分子链的剪切形变过冲包含了旋转和取向, 当和应力 σ_0 作用到一个单元上的时候, 这个应力就会沿着 x, y, z 方向分解, 如图 4.7a 所示。其中, 沿着平行于 x 方向的主要是正应力 σ_{xx} 。平行于 y 和 z 两个方向的分别是两个剪切应力, 分别用 σ_{xy} 和 σ_{xz} 表示。在简单剪切中, σ_0 主要是沿着 z 轴旋转的, 三个应力 σ_{xx} , σ_{xy} , 和 σ_{xz} 可以分别表示为:

$$\begin{cases} \sigma_{xx} = \sigma_0 \cos^2 \psi \\ \sigma_{xy} = \frac{1}{2} \sigma_0 \sin 2\psi \\ \sigma_{xz} = 0 \end{cases} \quad (4.8)$$

在这里， ψ 对应的是剪切应力 σ_{xy} 和主应力 σ_0 的夹角， ψ 的变化主要是从 90° 向 0 演化的。数学上如果我们想得到剪切应力的最大或者最小值我们就必须对上面的剪切应力方程关于 ψ 求导，如下所示：

$$\frac{d\sigma_{xy}}{d\psi} = \sigma_0 \cos 2\psi = 0 \quad (4.9)$$

当这个方程等于 0 的时候，对应的就是其最大或者最小值。因此，最大值发生在 45° 的位置。如图 4.7c 所示， σ_{xy} / σ_0 会随着 ψ 到 45° 达到最大，然后又开始下降，其中 σ_{xy} / σ_0 只是关于 ψ 的函数，这也就意味着剪切应力的过冲主要来源于分子链的取向旋转。这个结论同样也可以通过 Mohr's Circle 理论来验证（如图 4.8 应力分解所示）。应力-应变和取向-应变的曲线显示取向过冲发生在应变为 2 的位置，并没有随着应变速率的增加而增加。实际上聚合物链体系分布在剪切初期可被看做一个球体，当这个球体受到剪切之后就会演变成一个椭球体。因此，应变椭球的方法可以被用来解释旋转和应变的关系，椭球的旋转角 θ 和应变 γ 满足以下方程^[51]：

$$\tan 2\theta = 2 / \gamma \quad (4.10)$$

其中， θ 角对应的是椭球的主轴和流场方向的夹角。如图 4.7b 所示， θ 角的变化范围只要是从 45° 到 0 转化的。进一步分析，我们会发现当 $\gamma = 2$ 时恰好对应的是 σ_{xy} / σ_0 的最大值，而且 γ 只与 θ 角相关。从方程 4.8 和 4.10 我们不难得到剪切应力和应变满足以下方程：

$$\sigma_{xy} = \frac{1}{2} \sigma_0 \sin\left(2 \arctan \frac{2}{\gamma}\right) \quad (4.11)$$

从方程 4.11 中我们不能得出取向过冲的位置发生在应变为 2 的位置。图 4.7d 也满足与我们经典的实验上的应力-应变曲线也是相符的，在此，我们可以确定的是在剪切流场下聚合物分子链的取向过冲主要是由分子链的取向和旋转决定的，并且取向的应变点为 2。

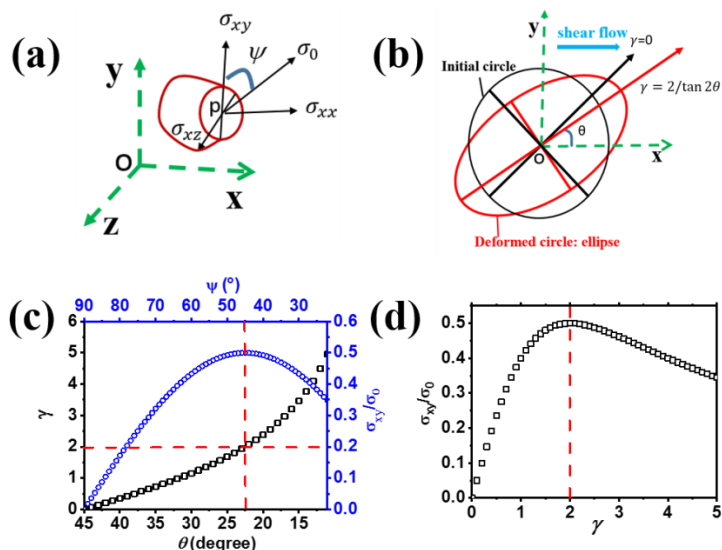


图 4.7 (a) 任何一个单元都受到应力时沿着 x, y, z 三个方向的应力分解图；(b) 应变椭圆机理图，旋转角 θ 和应变 γ 满足方程 $\tan 2\theta = 2/\gamma$ ；(c) 应变 γ 随着旋转角 θ 的演化曲线；(d) σ_{xy}/σ_0 随着应变 γ 的演化曲线。

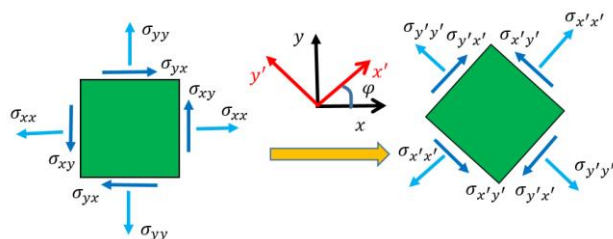


图 4.8 Mohr's Circle 应力分量的坐标转化机理。

4.4.3 聚合物熔体在剪切过程中的拉伸过程

现在我们来解释在 $\dot{\gamma}\tau_R > 1$ 大应变速率下，应力-应变过冲与取向过冲不同步产生的原因，这里面包含链拉伸的影响。为了解释链拉伸对于应力过冲的影响，这里我们主要讨论的是链拉伸对于应力的贡献。如图 4.9 所示，图中展示了链段的长度 $\langle L_{seg} \rangle$ 分布机理和链段的平均拉伸比 λ 。当 $\dot{\gamma}\tau_R \leq 1$ (对应的剪切速率分别为 0.005 ns^{-1} , 0.01 ns^{-1} 和 0.02 ns^{-1}) 时， $\langle L_{seg} \rangle$ 的分布几乎没有发生变化，而且 λ 也在 1 附近波动 (图 4.9a-c)。这意味着在维森伯格数小于 1 时，构象仍然保持着初始的构象分布，进一步说明分子链在这样的条件下有足够的松弛时间进行松弛。当维森伯格数 $\dot{\gamma}\tau_R > 1$ 时，我们可以很明显的观察到 $\langle L_{seg} \rangle$ 和 λ 都向右发生了偏移，这同时也表明链段发生了明显的拉伸 (图 4.9d-f)。进一步观察，我们会发现链的

拉伸有一个诱导期，拉伸都是从应变为 0.5 的时候开始的，然后增加到 2 左右就开始趋于平缓。最后的链段的拉伸比与剪切速率成正比，拉伸比分别为 1.11, 1.25, 1.41 对应于维森伯格数为 2.85, 5.7 和 28.5。

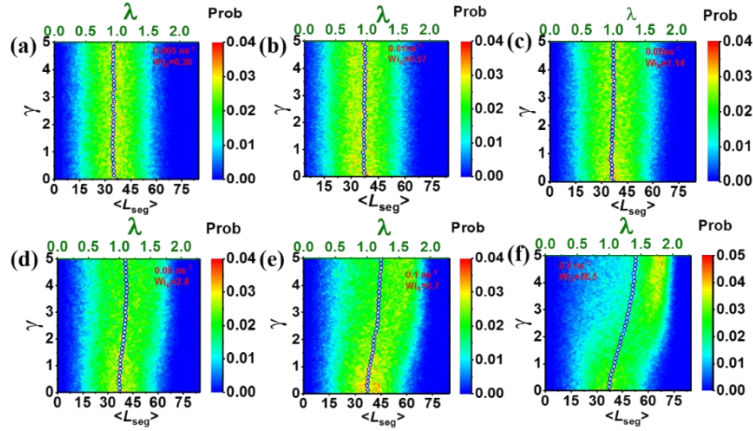


图 4.9 链段长度分布和链段拉伸比在不同剪切速率下随着应变的演化过程。

据图 4.6 和 4.9，我们不难得出剪切应力的理论值。在图 4.10a 和 b 中我们比较了维森伯格数小于 1 (0.57) 和大于 1 (28.5) 两种代表性的应力的结果。为了便于比较拉伸和取向，在 a 和 b 中，我们添加了取向张量和拉伸比的值。当 $\dot{\gamma}\tau_R = 0.57 < 1$ 时 (图 4.10a)，应力和应变几乎是同时发生的，而且应变的过冲点都是大约为 2 的位置。当 $\dot{\gamma}\tau_R = 28.5 > 1$ 时 (图 4.10b)，同样应力过冲发生在应变为 2 的地方，与此同时， λ 会在 0.5 的位置开始线性增长，直到应变为 2.8。从图 4.10b 我们不难得出大应变速率下的应力过冲主要是取向和拉伸协同作用的结果。这个与 Pearson 等人半定量的实验结果也是一致的。

基于管道模型的理论计算与我们非平衡动力学模拟的结果基本也是一致的，同样都预测到 Rouse 松弛时间代表链结构是否被拉伸的结论。然而，关于链结构的具体信息在管道模型中是没有考虑的，特别是链拉伸的瞬态行为。所以，链结构到底发生了什么到目前为止仍然是不清楚的。基于原子模型，我们在图 4.10c 和 d 中分别列出了 *trans* 及 *gauche* 的含量的变化。当 $\dot{\gamma}\tau_R = 0.57 < 1$ 时，我们可以看到 *trans* 和 *gauche* 分别在 0.67 和 0.33 附近波动，这同样表明链段没有被拉伸，链段构象与开始的构象分布是一致的。但是，当 $\dot{\gamma}\tau_R = 28.5 > 1$ 时 *trans* 的含量明显增加，且与拉伸比的增加是一致的，都是从应变为 0.5 到 2.8 线性的增加，然后开始变缓，比较图 4.10d 与 4.9f，我们不难得出链段的拉伸主要是由于链段由 *gauche* 到 *trans* 的转变引起的。不同的二面角所包含的转动能也是不一样的，拉伸可以推动高能态的 *gauche* 到低能态的 *trans* 转变，而且在这个转变过程中，由于结构带来的应力贡献是负的，如图 4.11 所示。

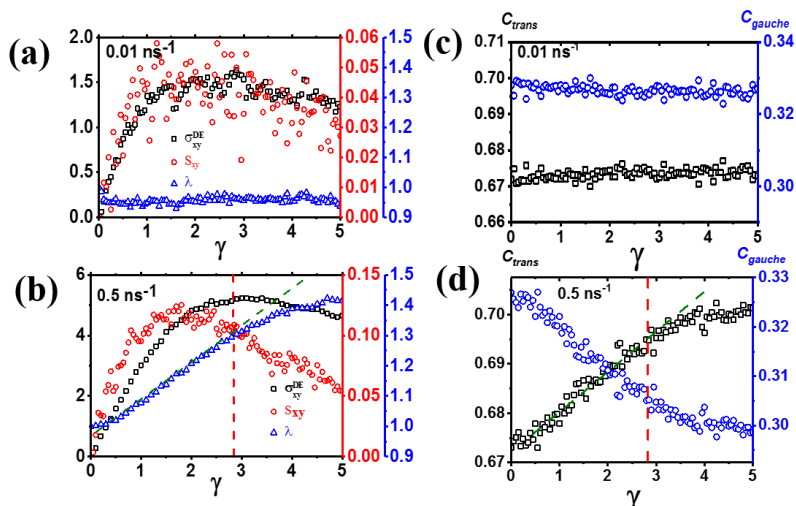


图 4.10 (a-b) 根据管道模型计算的应力 σ_{xy}^{DE} , 取向张量 S_{xy} , 和链段拉伸比 λ 随着应变在应变速率为 $\dot{\gamma}\tau_R = 0.57 < 1$ 和 $\dot{\gamma}\tau_R = 28.5 > 1$ 下的演化曲线; (c-d) *trans* 和 *gauche* 含量随着应变在应变速率为 $\dot{\gamma}\tau_R = 0.57 < 1$ 和 $\dot{\gamma}\tau_R = 28.5 > 1$ 下的演化曲线。

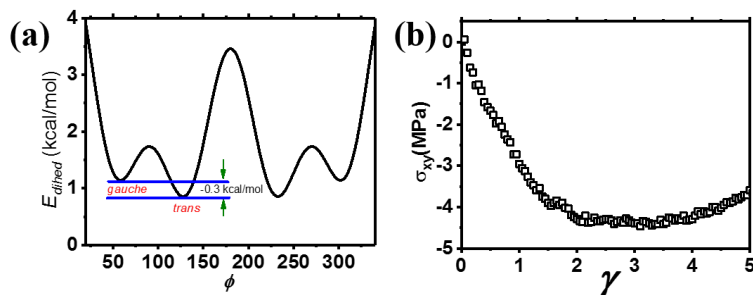


图 4.11 (a) 不同的二面角对应的二面角转动能; (b) 应力来源于二面角的贡献。

4.4.4 应力计算过程中分子动力学模拟与管道理论差异性来源分析

我们知道采用管道模型计算应力时, 应力的计算是基于管道内的探测链, 而且链间的相互作用也是没有被考虑。为此, 我们比较了分子动力学模拟的应力 σ_{xy}^{NEMD} 与管道模型计算的应力 σ_{xy}^{DE} , 如图 4.12 所示。从 4.12a 可以看出, 动力学结果和理论计算结果在 $\dot{\gamma}\tau_R = 0.57 < 1$ 时基本是一致的, 过冲点都发生在 2 的位置, 但是理论计算的值明显要比模拟值稍微偏高一些。当 $\dot{\gamma}\tau_R = 28.5 > 1$ 时, σ_{xy}^{DE} 应力过冲发生在 2.8 的位置, 明显 σ_{xy}^{NEMD} 的过冲点靠后, 而且在应变为 0-4.5 之间 σ_{xy}^{DE} 的

值也比 σ_{xy}^{NEMD} 的要小很多。 σ_{xy}^{DE} 的计算都是基于熵弹性的^[52]，主要是由缠结链段的取向 (S_{xy})，缠结链段数密度 (c)，以及轮廓长度来决定的。 σ_{xy}^{NEMD} 的计算主要是有键合与非键合相互作用能来决定的。管道理论里面考虑应力贡献来源的时候没有考虑旋转异构体和链间相互作用^[2, 51, 53]。因此，为了进一步研究应力差异性的来源，我们采用两种不同的力场进行比较计算 (PYS^[46] 和 Dreiding^[54] 力场)。通过计算，我们发现两种力场下 σ_{xy}^{NEMD} 的大小有很大的差别，但是 σ_{xy}^{DE} 却差别很小，如图 4.13 所示。在这两种力场下结构的拉伸和取向基本是一致的，但是链间相互作用却又很大的差别，所以我们可以肯定的是造成我们模拟实验和理论统计的偏差主要是管道理论没有考虑到链间的相互作用。

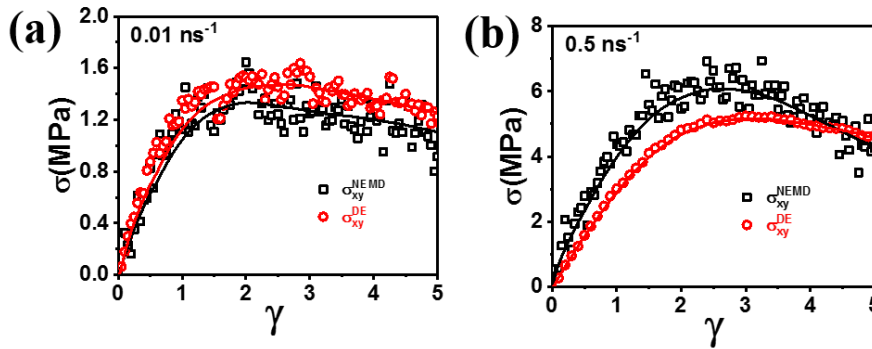


图 4.12 分子动力学模拟的应力 σ_{xy}^{NEMD} 与管道模型计算的应力 σ_{xy}^{DE} 随着应变在应变速率为 $\dot{\gamma}\tau_R = 0.57 < 1$ 和 $\dot{\gamma}\tau_R = 28.5 > 1$ 下的演化曲线。

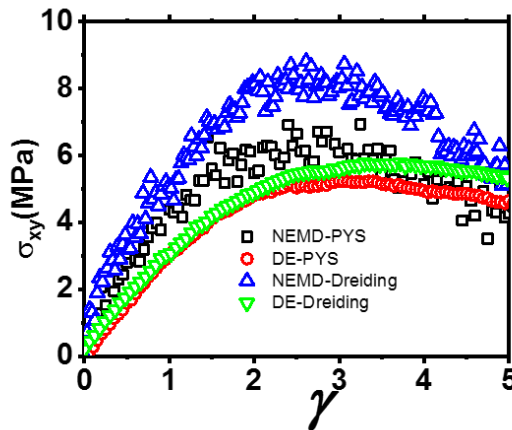


图 4.13 两种力场下 σ_{xy}^{NEMD} 和 σ_{xy}^{DE} 随着应变的变化过程，该过程采用的应变速率都为 $\dot{\gamma}\tau_R = 28.5 > 1$ 。

4.5 小结

本章的工作主要是采用非平衡分子动力学的方法与理论分析的方法探究了缠结聚合物熔体在剪切形变过程中应力和取向过冲的分子起源。在维森伯格数小于 1 时 ($\dot{\gamma}\tau_R \leq 1$), 我们发现应力与取向过冲同步进行, 并且应变过冲点都发生在 2 的位置, 这一点可以说明应力过冲主要是来源于取向的过冲; 当维森伯格数大于 1 时 ($\dot{\gamma}\tau_R > 1$), 取向过冲的应变位置明显要比应力过冲的位置小, 应变过冲点并没有随着应变速度的增加而增加。通过链的取向和拉伸的数据, 我们不难得到当 $\dot{\gamma}\tau_R > 1$ 时剪切应力过冲实际是拉伸和取向协同作用的一个结果。

为了解释取向过冲为什么发生在应变为 2 的位置, 非共轴应变椭球的方法首次被应用到我们的工作中。理论计算结果显示: 简单剪切流场实际是一个持续衰减的流场, 而且取向过冲取决于体系的旋转。取向过冲主要是由于分子链的取向旋转所引起的, 而且取向过冲的发生在 2 的位置。这个理论结果与我们模拟的结果是一致的, 这也说明分子链的取向过冲主要是由于分子链的取向旋转决定。我们这个工作非常清晰的展示了应力-应变响应的物理图像。

参考文献

- [1] R.S. Graham, A.E. Likhtman, T.C.B. McLeish, S.T. Milner. Microscopic theory of linear, entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release[J]. *Journal of Rheology*. 2003, 47(5): 1171
- [2] A.E. Likhtman, T.C.B. McLeish. Quantitative theory for linear dynamics of linear entangled polymers[J]. *Macromolecules*. 2002, 35: 6332-6343
- [3] A.E. Likhtman, S.K. Sukumaran, J. Ramirez. Linear viscoelasticity from molecular dynamics simulation of entangled polymers[J]. *Macromolecules*. 2007, 40: 6748-6757
- [4] O. Hassager, R. Hansen. Constitutive equations for the Doi–Edwards model without independent alignment[J]. *Rheologica Acta*. 2010, 49(6): 555-562
- [5] Q. Huang, N.J. Alvarez, Y. Matsumiya, H.K. Rasmussen, H. Watanabe, O. Hassager. Extensional Rheology of Entangled Polystyrene Solutions Suggests Importance of Nematic Interactions[J]. *ACS Macro Letters*. 2013, 2(8): 741-744
- [6] Q. Huang, M. Mangnus, N.J. Alvarez, R. Koopmans, O. Hassager. A new look at extensional rheology of low-density polyethylene[J]. *Rheologica Acta*. 2016, 55(5): 343-350
- [7] Q. Huang, H.K. Rasmussen, A.L. Skov, O. Hassager. Stress relaxation and reversed flow of low-density polyethylene melts following uniaxial extension[J]. *Journal of Rheology*. 2012, 56(6): 1535-1554
- [8] H.K. Rasmussen, J.K. Nielsen, A. Bach, O. Hassager. Viscosity overshoot in the start-up of uniaxial elongation of low density polyethylene melts[J]. *Journal of Rheology*. 2005, 49(2): 369-381
- [9] S.L. Wingstrand, M. van Drongelen, K. Mortensen, R.S. Graham, Q. Huang, O. Hassager. Influence of Extensional Stress Overshoot on Crystallization of LDPE[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(3): 1134-1140
- [10] J. Cao, A.E. Likhtman. Shear banding in molecular dynamics of polymer melts[J]. *Phys Rev Lett*. 2012, 108: 28302
- [11] T. Yaoita, T. Isaki, Y. Masubuchi, H. Watanabe, G. Ianniruberto, G. Marrucci.

Primitive Chain Network Simulation of Elongational Flows of Entangled Linear Chains: Stretch/Orientation-induced Reduction of Monomeric Friction[J]. *Macromolecules*. 2012, 45: 2773-2782

[12] S. Ravindranath, S.-Q. Wang. Universal scaling characteristics of stress overshoot in startup shear of entangled polymer solutions[J]. *J. Rheol.* 2008, 52(3): 681-695

[13] D. Pearson, E. Herbolzheimer, N. Grizzuti, G. Marrucci. Transient behavior of entangled polymers at high shear rates[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 1991, 29: 1589-1597

[14] R.S. Graham, A.E. Likhtman, T.C.B. McLeish, S.T. Milner. Microscopic theory of linear, entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release[J]. *Journal of Rheology*. 2003, 47: 1171

[15] S. Jeong, J.M. Kim, C. Baig. Effect of Chain Orientation and Stretch on the Stress Overshoot of Entangled Polymeric Materials under Start-Up Shear[J]. *Macromolecules*. 2017, 50: 3424-3429

[16] S. Jeong, J.M. Kim, S. Cho, C. Baig. Effect of short-chain branching on interfacial polymer structure and dynamics under shear flow[J]. *Soft Matter*. 2017, 13(45): 8644-8650

[17] P.G. de Gennes. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles[J]. *The Journal of chemical physics*. 1971, 55: 572-579

[18] M. Doi, S.F. Edwards. Dynamics of Concentrated Polymer Systems[J]. 1978: 38-54

[19] G. MARRUCCI. Fast Flows of Concentrated Polymers : Predictions of the Tube Model on Chain Stretching[J]. *Gazz. Chim. Itali*. 1988, 118: 179-185

[20] D.S. Pearson, A.D. Kiss, L.J. Fetters, M. Doi. Flow - Induced Birefringence of Concentrated Polyisoprene Solutions[J]. *Journal of Rheology*. 1989, 33: 517-535

[21] D.W. Mead, R.G. Larson, M. Doi. A Molecular Theory for Fast Flows of Entangled Polymers[J]. *Macromolecules*. 1998, 31: 7895-7914

[22] P.E. Boukany, S.-Q. Wang, X. Wang. Universal scaling behavior in startup shear of entangled linear polymer melts[J]. *Journal of Rheology*. 2009, 53(3): 617-629

- [23] S. Ravindranath, S.-Q. Wang. Universal scaling characteristics of stress overshoot in startup shear of entangled polymer solutions[J]. *Journal of Rheology*. 2008, 52(3): 681-695
- [24] S.Q. Wang. Nonlinear rheology of entangled polymers at turning point[J]. *Soft Matter*. 2015, 11(8): 1454-8
- [25] C. Aust, S. Hess, M. Kröger. Rotation and deformation of a finitely extendable flexible polymer molecule in a steady shear flow[J]. *Macromolecules*. 2002, 35(22): 8621-8630
- [26] D.E. Smith, H.P. Babcock, S. Chu. Single-polymer dynamics in steady shear flow[J]. *Science*. 1999, 283(5408): 1724-1727
- [27] S. Jeong, S. Cho, J.M. Kim, C. Baig. Molecular mechanisms of interfacial slip for polymer melts under shear flow[J]. *Journal of Rheology*. 2017, 61(2): 253-264
- [28] S. Jeong, J.M. Kim, C. Baig. Effect of Chain Orientation and Stretch on the Stress Overshoot of Entangled Polymeric Materials under Start-Up Shear[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(8): 3424-3429
- [29] S. Jeong, J.M. Kim, C. Baig. Molecular characteristics of stress overshoot for polymer melts under start-up shear flow[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 2017, 147(23): 234901
- [30] A.P. Sgouros, G. Megariotis, D.N. Theodorou. Slip-Spring Model for the Linear and Nonlinear Viscoelastic Properties of Molten Polyethylene Derived from Atomistic Simulations[J]. *Macromolecules*. 2017, 50: 4524-4541
- [31] J. Cao, A.E. Likhtman. Simulating Startup Shear of Entangled Polymer Melts[J]. *ACS Macro Letters*. 2015, 4: 1376-1381
- [32] Y. Masubuchi, Y. Matsumiya, H. Watanabe, G. Marrucci, G. Ianniruberto. Primitive Chain Network Simulations for Pom-Pom Polymers in Uniaxial Elongational Flows[J]. *Macromolecules*. 2014, 47: 3511-3519
- [33] A.W. Chow, G.G. Fuller. Rheoptical response of rodlike chains subject to transient shear flow. 1. Model calculations on the effects of polydispersity[J]. *Macromolecules*. 1985, 18(4): 786-793

- [34] C. Pattamaprom, R.G. Larson. Constraint release effects in monodisperse and bidisperse polystyrenes in fast transient shearing flows[J]. *Macromolecules*. 2001, 34: 5229-5237
- [35] R.S. Graham, A.E. Likhtman, T.C.B. McLeish, S.T. Milner. Microscopic theory of linear, entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release[J]. *Journal of Rheology*. 2003, 47: 1171-1200
- [36] P.D. Olmsted, W.C.K. Poon, T.C.B. McLeish, N.J. Terrill, A.J. Ryan. Spinodal-Assisted Crystallization in Polymer Melts[J]. *Phys Rev Lett*. 1998, 81: 373-376
- [37] C. Luo, J.-U. Sommer. Growth Pathway and Precursor States in Single Lamellar Crystallization: MD Simulations[J]. *Macromolecules*. 2011, 44: 1523-1529
- [38] C. Luo, J.-U. Sommer. Role of Thermal History and Entanglement Related Thickness Selection in Polymer Crystallization[J]. *ACS Macro Letters*. 2016, 5: 30-34
- [39] T. Yamamoto. Molecular Dynamics of Crystallization in a Helical Polymer Isotactic Polypropylene from the Oriented Amorphous State[J]. *Macromolecules*. 2014, 47: 3192-3202
- [40] A. Koyama, T. Yamamoto, K. Fukao, Y. Miyamoto. Molecular dynamics simulation of polymer crystallization from an oriented amorphous state[J]. *Physical Review E*. 2002, 65: 050801
- [41] D. Hossain, M.A. Tschopp, D.K. Ward, J.L. Bouvard, P. Wang, M.F. Horstemeyer. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene[J]. *Polymer*. 2010, 51: 6071-6083
- [42] L. Huang, X. Yang, X. Jia, D. Cao. Fracture mechanism of amorphous polymers at strain fields[J]. *Phys. Chem. Chem. Phys*. 2014, 16: 24892-24898
- [43] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer physics*[M]. Eds.; Oxford university press New York: 2003; Vol. 23.
- [44] K. Takahashi, R. Nishimura, K. Yasuoka, Y. Masubuchi. Molecular Dynamics Simulations for Resolving Scaling Laws of Polyethylene Melts[J]. *Polymers*. 2017, 9(1): 24
- [45] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics[J].

Journal of computational physics. 1995, 117: 1-19

[46] M.S. Lavine, N. Waheed, G.C. Rutledge. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension[J]. Polymer. 2003, 44: 1771-1779

[47] M. Kapnistos, G. Koutalas, N. Hadjichristidis, J. Roovers, D.J. Lohse, D. Vlassopoulos. Linear rheology of comb polymers with star-like backbones: melts and solutions[J]. Rheologica Acta. 2006, 46(2): 273-286

[48] S. Jabbari-Farouji, J. Rottler, O. Lame, A. Makke, M. Perez, J.L. Barrat. Plastic deformation mechanisms of semicrystalline and amorphous polymers[J]. ACS Macro Letters. 2015, 4: 147-150

[49] M. Kröger. Shortest multiple disconnected path for the analysis of entanglements in two- and three-dimensional polymeric systems[J]. Computer Physics Communications. 2005, 168: 209-232

[50] I.-C. Yeh, J.W. Andzelm, G.C. Rutledge. Mechanical and Structural Characterization of Semicrystalline Polyethylene under Tensile Deformation by Molecular Dynamics Simulations[J]. Macromolecules. 2015, 48: 4228-4239

[51] J.G. Ramsay, M.I. Huber. The techniques of modern structural geology[J]. 1987, 2:

[52] T.C.B. McLeish. Tube theory of entangled polymer dynamics[J]. Advances in Physics. 2002, 51: 1379-1527

[53] J. Ramírez, S.K. Sukumaran, A.E. Likhtman. Significance of cross correlations in the stress relaxation of polymer melts[J]. Journal of Chemical Physics. 2007, 126:

[54] S.L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard. DREIDING: A generic force field for molecular simulations[J]. Journal of Physical Chemistry. 1990, 94: 8897-8909

第 5 章 梳型链体系链拉伸和取向的剪切流变特性研究

5.1 引言

最近的实验结果表明：对线性聚合物体系引入支化链后不仅会影响其在结晶过程中的晶体堆积，也会影响到其在熔融状态时的动力学特性与粘弹响应^[1, 2]，最终会影响到自身对应的力学性能和加工性能^[3-6]。将支化链熔体与其对应的线性链熔体的松弛谱比较，会发现支化链体系对应的松弛谱明显要比线性链宽很多，这主要是因为支化链体系对应的是一个较慢的多级松弛过程^[7-9]。由于支化链体系特殊的松弛机理，在实验中或者工业加工过程中支化链体系也就产生了一些有别于线性链体系的流变现象。应力过冲是聚合物熔体或者液体在经过一定临界流动强度的启动剪切后表现出来的最重要的非线性流变现象之一^[10-16]。到目前为止，研究者关于单分散的线性聚合物熔体的应力过冲现象已经进行了大量的实验研究和理论模拟，在高剪切速率下（ $Wi_r > 1$ ），其产生主要是聚合物链段的拉伸和取向协同作用产生的结果，而且当 $Wi_r > 1$ 时最大过冲应变与 Rouse 维森伯格数（剪切速率）之间满足指数为 1/3 的标度关系。但是最近 Snijkers 等人^[2]的实验结果显示：**comb** 链体系在剪切场下显示出了与其线性链不同的应力过冲响应，而且其对应的最大过冲应变与剪切速率之间并不满足指数为 1/3 的标度关系，**comb** 链体系的最大过冲应变根据流场强度的变化存在 3 个明显的标度区间。目前实验可以确定支链结构的引入改变了 **comb** 链体系的应力过冲响应，但是关于 **comb** 链体系的产生这一特殊的过冲响应的分子机理的理解，目前尚不清楚或者非常模糊。所以，目前急需在分子结构层面关于应力过冲现象所对应的分子图像给出一个定性和定量的解释。

在过去的几十年间，实验和理论模拟针对线性链熔体的应力过冲现象已经进行了大量的研究和理论解释。其中，王十庆团队通过实验室自制的粒子示踪流变仪（PTV）分别给出了单分散线性聚合物熔体在剪切速率为 $Wi_r < 1$ 和 $Wi_r > 1$ 时，应力过冲点最大应力 σ_{\max} 与其对应的时间 t_{\max} 的标度关系以及过冲应变 γ_{\max} 与 Wi_r 之间满足的指数标度关系。线性链体系在应力过冲响应中所展现的这些标度关系其实在早期的流变学实验中也有发现，而且这些标度关系目前也已经被理论模拟所进一步证实。关于线性链体系应力过冲产生的原因一直以来也是大家讨论

和研究的焦点，不过最近的理论和模拟研究已经给出了一个确定的答案：当 $Wi_R < 1$ 时，应力过冲主要是由于聚合物链段的取向过冲所引起的，而且最大过冲应变主要处于应变为 1.8-2.3 之间^[11, 14, 16, 17]。当 $Wi_R > 1$ 时，应力过冲主要是由聚合物链段的取向和拉伸的协同作用决定的，而且过冲应变 γ_{max} 与 Wi_R 之间满足指数为 1/3 的标度关系。

经历了大量的实验和理论研究之后，线性链的应力过冲点响应与其对应流变分子机理已经非常清楚。相比于线性链聚合物熔体，支化链体系的过冲研究才刚刚起步，所以相关的分子层面的机理研究也是非常有限的。目前关于支化链体系的实验和理论模拟研究主要针对的是对称性较好的 pom-pom,^[18] comb,^[19] star^[20, 21]，和 Cayley tree^[22] 结构聚合物熔体，主要原因是这些分子结构比较清晰，而且这些对称的分子结构对应的流变特性可以采用相应的本构方程来进行预测和拟合。将实验数据与本构方程结合的方法来研究支化链聚合物熔体的流变特性也是目前普遍被采用的手段之一，其最主要的目的就是通过对本构方程的拉伸和取向张量的变化来解释其特殊的粘弹性响应，并揭示了链的拉伸和取向在宏观上的作用。但是目前本构方程的普适性方面还远远未达到预期的效果。最近关于支化链的应变过冲点对应的流变特性，实验工作也取得了一些进展。例如，关于支化对称的树状盘型分子（Cayley-tree）熔体，黄倩等人通过商业的 FSR 流变仪测试发现这种分子熔体在剪切流场下对应的过冲应变与维森伯格数满足指数为 0.1 的幂指数方程，明显的要比线性链对应的 1/3 要小很多。这一结果反映了 Cayley-tree 分子熔体比线性柔性聚合物熔体在流场下更难以变形，但是其中应变过冲点对应的具体的分子链段的变化是无法检测和直观的看到的。对于 comb 链体系，除了有限的实验之外，最近的 MD 模拟结果发现，链的扩散速度和黏度受支链数的影响很小，支链长度对其动力学行为具有很大的影响^[23]。虽然研究人员对 comb 链体系做了一些工作，但是关于其应力过冲响应所对应的链段的拉伸和取向的信息仍然非常有限。关于支化链分子体系的研究，实验很难测得应力过冲响应对应的链段拉伸和取向变化的信息。分子动力学(MD)和非平衡分子动力学(NEMD)模拟由于其精确的原子模型和小的时间尺度跟踪能力，可以作为解决上述拉伸和剪切流变实验问题的有效工具^[4, 24-30]。从而为支化聚合物熔体在不同流场强度下过冲响应所对的分子过程提供有价值的分子图像和理论解释。所以，本文主要以对称性较好的 comb 链模型体系为研究对象，通过非平衡分子动力学模拟方法探索其在剪切流场下应力过冲响应所对应的链段的拉伸和取向在不同流场强度下的变化过程。

本文通过非平衡分子动力学模拟方法对线性链和 comb 链体系在不同剪切流

场下应力过冲响应的分子机理做了系统的研究。虽然理想情况下需要一个全原子化的模型,但理解缠结聚合物熔体的宏观动力学所需的体系的大小也是相当具有挑战性的一个问题,特别是考虑到聚合物运动的时间和空间尺度^[4, 25-28]。因此,本文采用粗粒化模型(CG)方法来获取 comb 链体系应力过冲对应的链拉伸和取向分子信息。我们的动力学模拟结果不仅仅是再现了实验观察到的 comb 支化链体系的三个标度区间,通过分子层面的观察与分析,我们给出了 comb 熔体在不同剪切流场强度下应力过冲响应所对应的分子结构与取向机理。

5.2 计算方法与理论模型

5.2.1 计算方法

本文采用分子动力学方法对缠结的聚合物熔体进行模拟,模拟软件和平台主要是在宜宾学院计算物理实验室集群上自行搭建的 LAMMPS 平台上进行的。对于我们所研究的体系,粒子之间的非键相互作用采用 Lennard-Jones (LJ)势来描述^[31]:

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (5.1)$$

其中, r_{ij} 为第 i 个珠子到第 j 个粒子或单体之间的距离, σ 是粒子或单体半径。两个粒子相互作用的截止距离为 $2^{1/6}\sigma$, 对应于粒子之间的纯斥力。在当前聚合物流变学研究中,吸引相互作用不应发挥重要作用,因此不应该被考虑进来。粒子之间的键合势,我们采用的是 FENE 来描述的:

$$U_{FENE}(r) = -\frac{1}{2}k_b R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right] \quad (5.2)$$

其中弹性常数是 $k_b = 30\varepsilon / \sigma^2$, 最大键长为 $R_0 = 1.5\sigma$ 。选择较大的弹簧常数值,

以减小网络变形时键的拉伸效应。在我们的模拟中,链上两个珠子之间的实际平均键长是 0.97σ 。

在分子动力学 (MD) 模拟中,压力张量 \mathbf{P} 也称为应力张量 $\sigma_{\alpha\beta}$, 或者仅仅是压力。对角线单元称为拉应力,非对角线单元称为剪应力。因为压强 \mathbf{P} 是一个热力学量应力 $\sigma_{\alpha\beta}$ 是一个力学量,前者定义为时间平均值,后者可即时计算。

它们都是张量，满足下面的关系：

$$\sigma_{\alpha\beta} = \langle -P \rangle \quad (5.3)$$

在微观系统中，压力是根据维里方程作用在所有原子上的力之和计算出来的。对于力场，这个方程通常写成：

$$P = \frac{Nk_B T}{V} + \frac{1}{6V} \left[\sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N r_{ij} f_{ij} \right] \quad (5.4)$$

其中, N 为计算域中存在的珠数, k_B 为玻尔兹曼常数, V 和 T 为计算域中的体积和温度, f_{ij} 为珠 i 和 j 之间的力。

5.2.2 模型构建

本章节为了研究支化链对于聚合物熔体的流变特性，我们构建了三种模型体系，如图 5.1 所示。为了比较和分析方便，我们将三种体系分别称为 linear, Comb-3 和 Comb-7 体系。缠结链段从链末端到链中间分别定义为 $e=1, 2, 3, 4$ 。支链从链端到支化点分别定义为 $e=1, 2$ 。其中，Comb-3 和 Comb-7 体系中每根链分别含有 3 个和 7 个支链。对于 3 个体系，模拟的盒子是由 100 根相关的链构成。盒子最开始的密度是 $\rho=0.1\sigma^{-3}$ 。在温度 $T=1\epsilon/k_B$ 下，经过 $10^5 \tau$ 我们将体系弛豫到 $0.85\sigma^{-3}$ 。

为了保证体系的合理性，在进行剪切模拟之前我们将体系进行， $3 \times 10^6 \tau$ 时间的平衡弛豫。

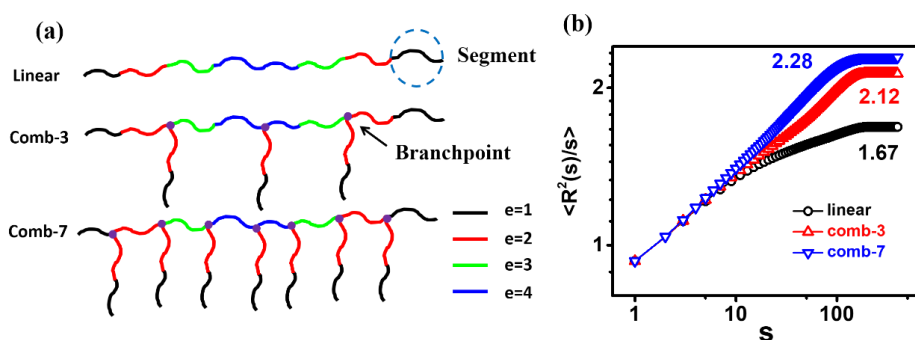


图 5.1 (a)模拟结构的示意图。主干和分枝被分成长度等于缠结长度($N_e=50$)。它们分别被标记为 Linear, Comb-3 和 Comb-7; (b)Linear, comb-3 和 comb-7 体系对应的均方链内距。

为了保证构型得到很好的松弛，根据方程 $\langle R^2(s)/s \rangle = \langle (\vec{r}_i - \vec{r}_j) \rangle / |i - j|$ ，我们计算了三个体系主链分别对应的均方链内距。对于线性链， $\langle R^2(s)/s \rangle$ 的值在平衡时达到了 1.67，如图 5.2 所示。相比于线性链，comb-3 和 comb-7 体系达到平衡时对应的值分别为 2.12 和 2.28。这也就意味着由于支链的存在主链的刚性也

明显要比线性链强。

τ_e 是缠结链段的平衡时间, $\tau_e \approx 2950\tau$ 。根据 Larson 和 Wang 的工作, 可以知道对于柔性的聚合物链, $Ne=50$ ^[32]。对于线性纠缠聚合物链, 其 Rouse 松弛时间可由如下计算公式推算:^[33, 34]

$$\tau_{R.linear} = \tau_e Z^2 \quad (5.5)$$

其中, $Z=N_b/N_e$ 是线性链中缠结数。对于梳状聚合物体系, 可以通过增加树枝的单分子摩擦来估算起振时间, 计算公式如下:^[33-35]

$$\tau_{R.comb} = \tau_e Z_b (Z_b + qZ_a) \quad (5.6)$$

其中, Z_b 和 Z_a 分别为主链和分支中的缠结数。通过 MSD 的数据我们可以却行, 枝化链和线性链具有相同的 τ_e 。q 是每个梳状分子的分支数。该值可能在量值上不准确, 但长时间的仿真将给出准确的结果, 是不切实际的。根据方程 (5.5) 和 (5.6), 3 个体系对应的松弛时间列在表 5.1 中。

表 5.1 Linear, Comb-3 和 Comb-7 体系对应的结构和松弛时间特性。

Model	N_b	N_a	q	$\tau_{R.comb}$	$\langle R^2(s) / s \rangle$
Linear	400	--	0	$1.45 \times 10^5 \tau$	1.67
Comb-3	400	100	3	$2.68 \times 10^5 \tau$	2.12
Comb-7	400	100	7	$4.33 \times 10^5 \tau$	2.28

5.3 计算结果与讨论

5.3.1 剪切流变特性

图 5.2a-5.2c 给出了 Linear, Comb-3 和 Comb-7 体系在不同流场强度下对应的应力-应变曲线 ($Wi_R < 1$ 和 $Wi_R > 1$)。在 $Wi_R < 1$ 时, 直观的比较 Linear 和 Comb 链体系对应的应力-应变取向, 我们不难发现, comb 链的应力过冲会更加明显。对于三种体系, 我们提取了其对应的过冲应变 γ_{max} , 如图 5.2(c-d) 所示。对于线性链, 当 $Wi_R < 1$ 时, 我们的结果显示随着剪切速率的增加, 过冲应变与 Wi_R 满足 0.15 的幂指标度关系, 这与 Doi-Edward 理论预测是一个常数的结果不符, 但是与最近谢士杰等人的理论结果一致^[36], 主要是因为 Doi 的理论忽略了管道半径形变的影响^[37], 所以他们的结果认为过冲应变发生在 2.3 附近。当 $Wi_R > 1$ 时, 过冲应

变 γ_{\max} 与剪切速率（维森伯格数 Wi_R ）之间满足 $1/3$ 的幂指关系，这与实验及模拟的结果也是一致的^[12, 13]。很明显这两个区间是以 τ_R 为分界线的。

对于 comb 链体系，明显与 Linear 不同的是其出现了三个标度区间。当 $Wi_R < 1$ 时，其过冲应变是随着剪切速率增加的，并且满足 0.3 的幂指标度关系，其它两个区间的幂指标度关系与区间 I 比较要相对小一些。根据流场强度的大小，我们将三个区间分别标为 I, II 和 III。这三个区间的实验现象在实验中也出现过^[2]，但是没有给出响应的标度关系。实验是通过 BPW 理论思想来解释这一现象，因为每个缠结链段都具有 $k_B T$ 恒定的能量。BPW 的前提是主干中的所有节段都具有相同的平衡张力，那么主干中的张力足以将支链在流场的作用下拉伸到主链所占据的管道中。然而，梳状聚合物链的拉伸和取向的详细信息目前尚未得到详细的分析。

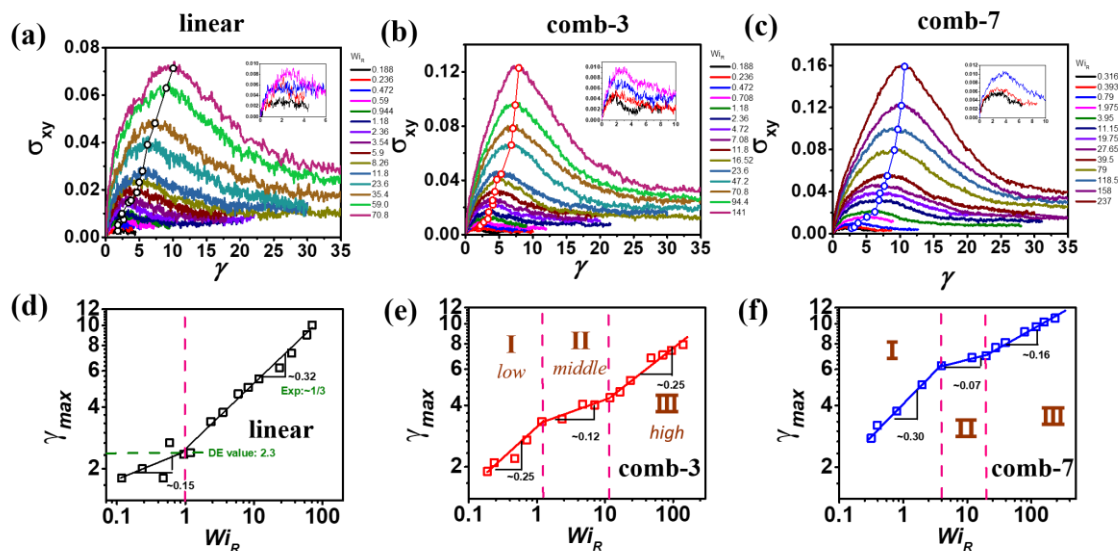


图 5.2 (a-c)Linear, Comb-3 和 Comb-7 体系在不同流场强度下对应的应力-应变曲线。(d-r)Linear, Comb-3 和 Comb-7 体系在不同流场强度下对应的过冲应变。

除了过冲应变，图 5.3 中我们还给出了三种体系在不同流场强度下对应的最大应力 σ_{xy}^{\max} 。很明显 σ_{xy}^{\max} 的变化并没有像 γ_{\max} 一样出现三个曲线，而且三个体系在同样流场下对应的应力的也都基本保持一致，并且满足以下标度关系： $\sigma_{xy}^{\max} \propto Wi_R^{0.5}$ 。这个幂指标度关系与 Cao 等人的分子动力学模拟实验也是基本相符的^[14]，但是和理论推导及实验的数据有一定的差别，具体的原因还有待进一步的验证与分析。

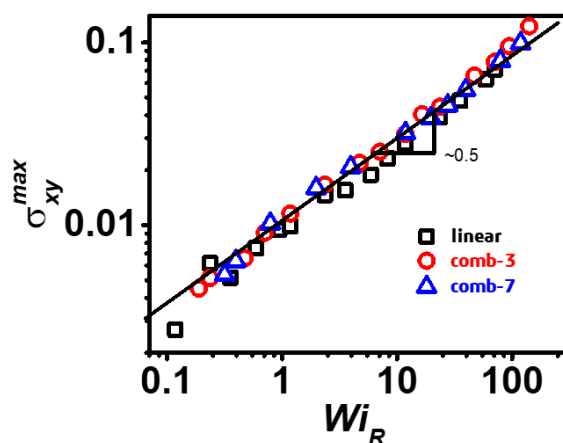


图 5.3 Linear, Comb-3 和 Comb-7 体系在不同流场强度下对应的最大应力 σ_{xy}^{\max} 。

5.3.2 整链的拉伸和取向

图 5.4(a-c)分别给出了 Linear, Comb-3 和 Comb-7 这三个体系的整链在应变过冲点的拉比随着剪切速率的变化曲线。对于线性链，拉伸比的变化以其 Rouse 松弛时间 τ_R 为分界线，显示出了两个幂指标度关系区间。对于 Comb 链体系，显示出了三个标度关系，与 γ_{\max} 的演化类似。但是剪切应力的过冲应变和拉伸的过冲应变是不一致，而且，拉伸过冲的应变要比应力过冲的应变要靠后，这一点也被最近的理论工作所证实。这也从侧面反映，拉伸的过冲应变不是直接导致应力过冲的原因。图 5d 还展示了支链对应的拉伸比在应力过冲点附近随着流场强度的变化曲线。从图中可以看到，支链的拉伸发生在 $Wi_R \approx 4$ 的点附近，表明，支链的松弛要比主链快大约 4 倍。

应力不但与链的拉伸有关，还与链的取向有很大的关系。取向参数我们是通过以下的方程得到的：

$$P = \frac{1}{2} \langle 3 \cos^2 \theta_{ij} - 1 \rangle \quad (5.7)$$

其中， θ_{ij} 角对应的是整链的末端矢量与流场方向的夹角。图 5.4(e-f)分别给出了主链和支链在过冲点附近对应的取向参数 P 随着剪切速率的变化曲线。很明显在区间 I, Comb 体系的主链对应的取向参数明显要比 Linear 体系对应的取向参数增长的快。这也就意味着 Comb 链由于支化点的限制在弱流场下更容易发生取向。但是当进入强流场的时候，Linear 体系对应的的增长系数明显要比 Comb

体系快，这也就意味着线性链相比于 Comb 链体系更容易发生取向。对于支链，我们发现其取向参数保持在 0 附近，表明当 $Wi_R < 1$ 时支链处于 Coil 态。但是整链的取向和拉伸数据仍然不能反映链段更细节的信息。

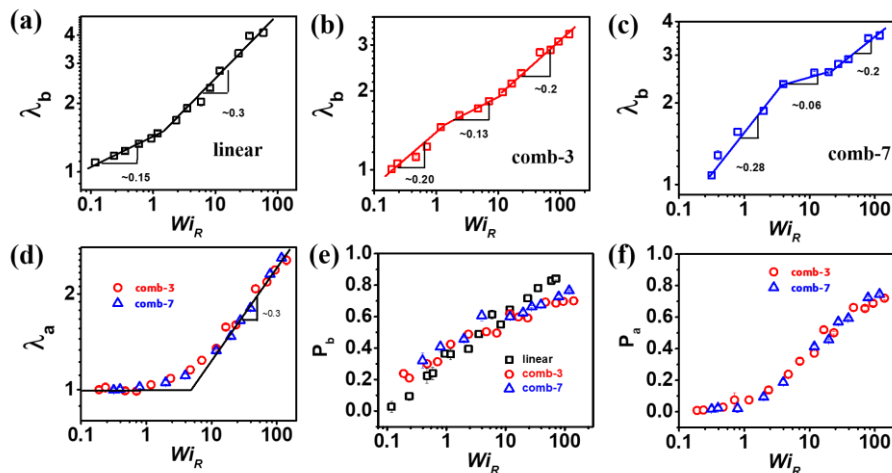


图 5.4 (a-d) Linear, Comb-3 和 Comb-7 体系在不同流场强度下应力过冲点对应的主链和支链拉伸比的演化曲线；(e-f) Linear, Comb-3 和 Comb-7 体系在不同流场强度下应力过冲点对应的主链和支链取向参数的演化曲线。

5.3.3 链段的拉伸和取向

为了研究剪切强度对不同长度的链段拉伸和取向的影响，我们分别取 $n=5、10、15、20、25、30、35、40、45$ 和 50 个珠子的长度作为研究对象。为了减小链端对统计结果的影响，统计分析结果时，我们忽略了从链端开始的 50 个珠子。图 5.5 中给出了 Linear Comb-3 和 Comb-7 体系中不同链段长度在不同流场强度下对应的拉伸比和取向的变化。从图 5.5a 和 5.5d 中我们不难发现，随着场强的变化，过冲点能感应到的外场的作用也是不同的，场强越大可以发生取向和拉伸的链段的大小也是逐步减小的，反而，长的链段更容易受到弱的流场的影响。这也表明在弱场下，链的结构仍然处在 coil 态，随着场强的增加，链段也会从 coil 态向 stretch 态转变。这些信息变化也是原始链模型没法观察到的一些结论。对于线性链我们可以得到以下结论：(i) 链段的取向总是先于拉伸比开始增长；(ii) 当 $Wi_R < 10$ 时，链的拉伸主要还是来自链段的取向排列；(iii) 当 $Wi_R > 10$ 时，来源于 coil-stretch 对的拉伸的贡献不能被忽略，如图 5.5a 中插图所示。

图 5.5 中还给出了梳型链体系主链不同长度的链段在不同剪切强度下对应的拉伸比和取向的变化。从图中不难发现随着支链数据的增加，链段拉伸和取向对于剪切强度的感应也是越来越强的。从图 5.5f 中我们还发现，随着支链数目的增加，链段取向几乎是在同时发生变化的并且链段的拉伸来源于 coil-stretch 的转变

的数目也是越来越多。

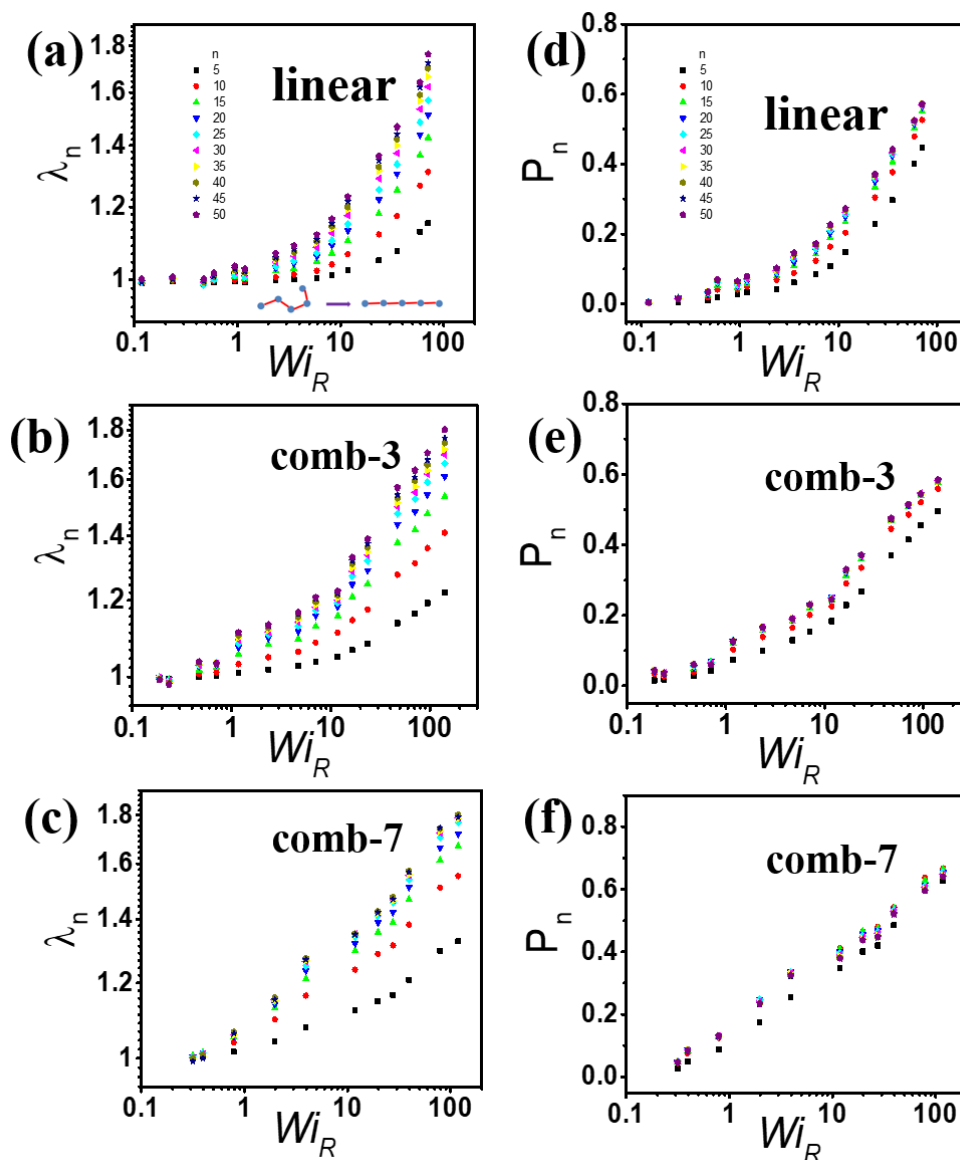


图 5.5 (a-c)Linear, Comb-3 和 Comb-7 体系中不同链段长度在不同流场强度下对应的拉伸比的变化; (d-f)Linear, Comb-3 和 Comb-7 体系中不同链段长度在不同流场强度下对应的取向参数的变化。

为了更进一步了解不同位置链段在应力过冲点附近的拉伸和取向信息的变化。根据链段的不同位置，我们给出了其对应的拉伸和取向信息的变化规律，如图 5.6 所示。从图中 a 和 b 中，不难发现链每根链的拉伸和取向总是从链的中间开始的，而且取向也明显要比拉伸提前一些。所以我们可以判定，（1）链段取向先于链段拉伸发生变化；（2）拉伸和取向是从链的中间到链的末端依次展开的。当 $Wi_R < 10$ 时，处于链端位置的链段没有发生取向和拉伸；但是当 $Wi_R > 10$ 时，中间的链段发生了更好的拉伸和取向并且链段也开始发生拉伸和取向，如图 5.6a 图所示。

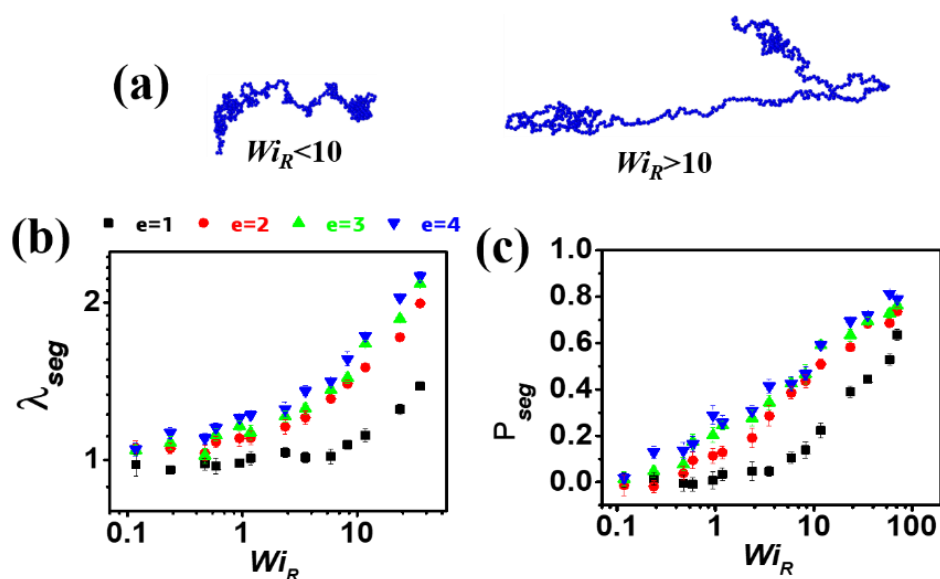


图 5.6 Linear 体系在不同流场强度下不同链段对应的拉伸比 λ_{seg} 和取向参数 P_{seg} 变化规律。

图 5.7 (b-e) 给出了 Comb-3 和 Comb-7 体系中 Terminal, Intermediate 和 Core 链段拉伸比随着流场强度的演化。从图 5.7b 和 5.7c 中, 不难发现 Terminal 链段开始增长发生在 $Wi_R \approx 10$ 的位置。对于 Middle 链段, 其拉伸比开始增长发生在 $Wi_R \approx 4$ 的位置, 而取向的增长发生在 $Wi_R \approx 1$ 的位置。Core 链段的演化与主链链段拉伸比和链段取向的演化是类似的。为了在视觉上提供帮助, 图 5.8 展示了典型的构象。结合拉伸比和取向的变化, 我们可以得到以下结论: (1) 在区间 I ($Wi_R < 1$), 对于梳型链主要是两个支化点之间的链段发生了微弱的拉伸和取向, 但是支链还是处于无序状态。(2) 在区间 II ($1 < Wi_R < 10$), 支点之间的链段发生了强的拉伸和取向, 末端链和支链在这个区间开始发生弱的取向和拉伸。在这个区间, 我们还可以看到取向明显发生在拉伸的前面。 γ_{max} 主要还是由链的取向和拉伸所确定的。对于 Comb 体系, 分析不同位置的拉伸和取向信息, 不难得出 γ_{max} 是由两个支点之间的链段的拉伸和取向所决定的。所以 γ_{max} 在区间 II 并没有发生明显的增加。(3) 在区间 III ($Wi_R > 10$), 在该流场强度下, 支链在过冲点的位置被拖进了主链所对应的管道。并且主链和支链发生了进一步的拉伸和取向, 而这次的拉伸主要是末端链的拉伸和取向。

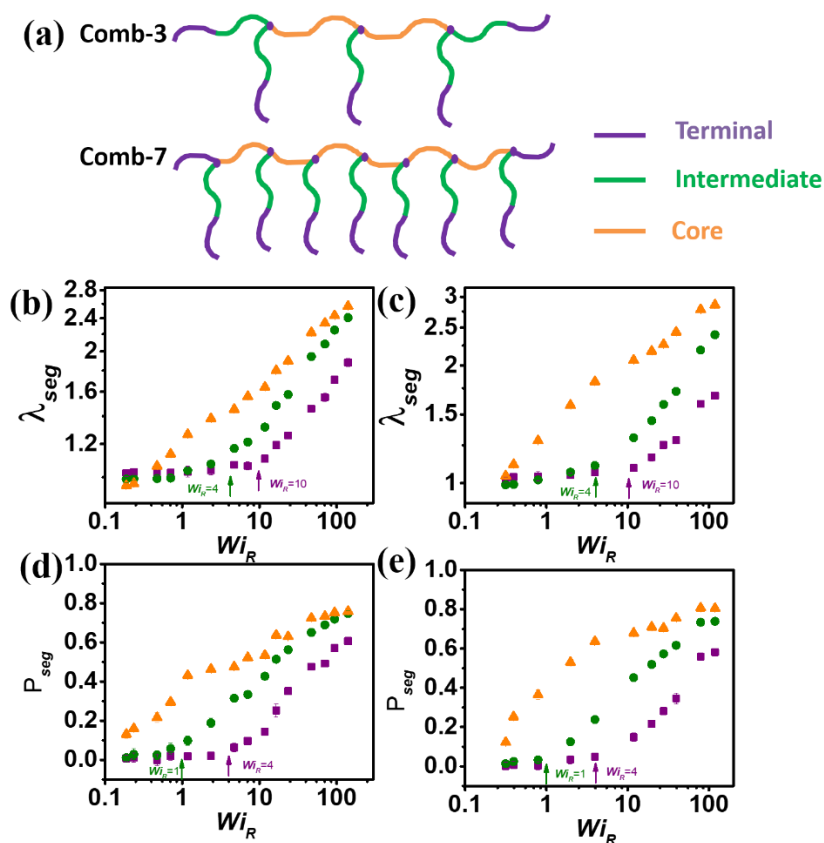


图 5.7 (a) Comb-3 和 Comb-7 体系不同位置链段的示意图，分别用 Terminal, Intermediate 和 Core 表示。(b-c) Comb-3 和 Comb-7 体系中 Terminal, Intermediate 和 Core 链段拉伸比随对着流场强度的演化。(d-e) Comb-3 和 Comb-7 体系中 Terminal, Intermediate 和 Core 链段取向参数随对着流场强度的演化。

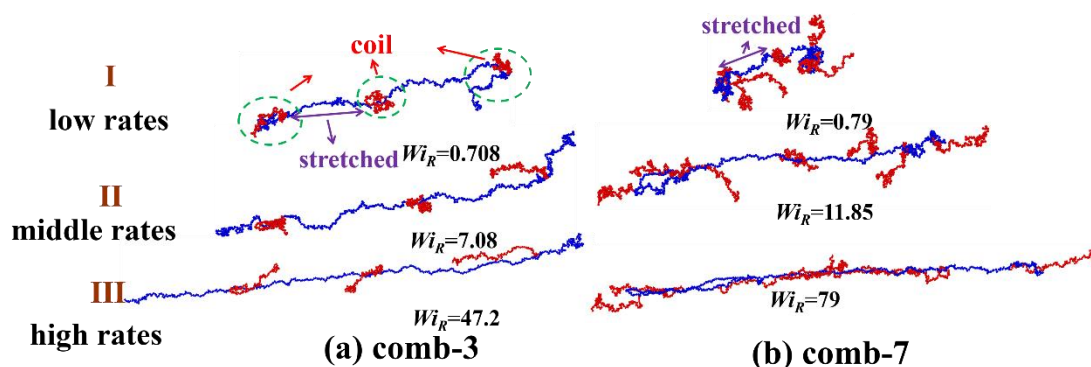


图 5.8 高分子链在不同流场强度下对应的主链与侧链的结构。

5.4 小结

本章通过 NEMD 方法探究了线性链和梳型链的流变特性及过冲应变对应的拉伸和取向的分子机理。对于线性链，在不同流场强度下，体系的应变过冲与维

森伯格数以 τ_R 展现了两个幂指标度区间。对于梳型链体系，分析体系对应的过冲应变和流场强度，会发现不同于线性链的是随着流场强度的变化，过冲应变与维森伯格数之间显示了三个幂指标度区间。进一步通过链段的拉伸和取向动力学过冲，对于我们可以得到以下结论：（1）链段的取向总是先于拉伸比开始增长；（2）小应变速率下，链的拉伸主要还是来自链段的取向排列；（3）大应变速率下，来源于 coil-stretch 对的拉伸的贡献不能被忽略。为了阐明过冲应变附近主链和支链的拉伸和取向对应的结构变化，根据整体和链段在过冲应变对应的拉伸比和取向参数，我们给出以下分子的图像变化过程：

（1）在区间 I ($Wi_R < 1$)，对于梳型链主要是两个支化点之间的链段发生了微弱的拉伸和取向，但是支链还是处于无序状态。

（2）在区间 II ($1 < Wi_R < 10$)，支点之间的链段发生了强的拉伸和取向，末端链和支链在这个区间开始发生弱的取向和拉伸。在这个区间，我们还可以看到取向明显发生在拉伸的前面。 γ_{max} 主要还是由链的取向和拉伸所确定的。对于 Comb 体系，分析不同位置的拉伸和取向信息，不难得出 γ_{max} 是由两个支点之间的链段的拉伸和取向所决定的。所以 γ_{max} 在区间 II 并没有发生明显的增加。

（3）在区间 III ($Wi_R > 10$)，在该流场强度下，支链在过冲点的位置被拖进了主链所对应的管道。并且主链和支链发生了进一步的拉伸和取向，而这次的拉伸主要是末端链的拉伸和取向。

参考文献

- [1] L.G.D. Hawke, Q. Huang, O. Hassager, D.J. Read. Modifying the pom-pom model for extensional viscosity overshoots[J]. *Journal of Rheology*. 2015, 59(4): 995-1017
- [2] F. Snijkers, D. Vlassopoulos, G. Ianniruberto, G. Marrucci, H. Lee, J. Yang, T. Chang. Double Stress Overshoot in Start-Up of Simple Shear Flow of Entangled Comb Polymers[J]. *ACS Macro Letters*. 2013, 2(7): 601-604
- [3] J. Ramos, J. Martínez-Salazar. Computer modeling of the crystallization process of single-chain ethylene/1-hexene copolymers from dilute solutions[J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*. 2011, 49(6): 421-430
- [4] W. Zhang, R.G. Larson. Direct All-Atom Molecular Dynamics Simulations of the Effects of Short Chain Branching on Polyethylene Oligomer Crystal Nucleation[J]. *Macromolecules*. 2018, 51(13): 4762-4769
- [5] V. Kumar, C.R. Locker, P.J. in 't Veld, G.C. Rutledge. Effect of Short Chain Branching on the Interlamellar Structure of Semicrystalline Polyethylene[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(3): 1206-1214
- [6] C. Bailly, V. Stephenne, Z. Muchtar, M. Schappacher, A. Deffieux. Linear viscoelastic behavior of densely grafted poly(chloroethyl vinyl ether)-g-polystyrene combs in the melt[J]. *Journal of Rheology*. 2003, 47(4): 821-827
- [7] D.J. Read, D. Auhl, C. Das, J. den Doelder, M. Kapnistos, I. Vittorias, T.C. McLeish. Linking models of polymerization and dynamics to predict branched polymer structure and flow[J]. *Science*. 2011, 333(6051): 1871-4
- [8] T. McLeish, Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again, John M. Dealy, Daniel J. Read, Ronald G. Larson, Cincinnati: Hanser (2018). Springer: 2018.
- [9] G. Liu, S. Cheng, H. Lee, H. Ma, H. Xu, T. Chang, R.P. Quirk, S.Q. Wang. Strain hardening in startup shear of long-chain branched polymer solutions[J]. *Phys Rev Lett*. 2013, 111(6): 068302
- [10] Y. Masubuchi, H. Watanabe. Origin of Stress Overshoot under Start-up Shear in

- Primitive Chain Network Simulation[J]. ACS Macro Letters. 2014, 3(11): 1183-1186
- [11] S. Jeong, J.M. Kim, C. Baig. Effect of Chain Orientation and Stretch on the Stress Overshoot of Entangled Polymeric Materials under Start-Up Shear[J]. Macromolecules. 2017, 50(8): 3424-3429
- [12] S.-J. Xie, K.S. Schweizer. Consequences of Delayed Chain Retraction on the Rheology and Stretch Dynamics of Entangled Polymer Liquids under Continuous Nonlinear Shear Deformation[J]. Macromolecules. 2018:
- [13] S.-Q. Wang, *Nonlinear Polymer Rheology: Macroscopic Phenomenology and Molecular Foundation*[M]. Eds.; John Wiley & Sons: 2018.
- [14] J. Cao, A.E. Likhtman. Simulating Startup Shear of Entangled Polymer Melts[J]. ACS Macro Letters. 2015, 4(12): 1376-1381
- [15] D.S. Pearson, A.D. Kiss, L.J. Fetters, M. Doi. Flow - Induced Birefringence of Concentrated Polyisoprene Solutions[J]. Journal of Rheology. 1989, 33(3): 517-535
- [16] P.E. Boukany, S.-Q. Wang, X. Wang. Universal scaling behavior in startup shear of entangled linear polymer melts[J]. Journal of Rheology. 2009, 53(3): 617-629
- [17] Z.-C. Yan, S. Costanzo, Y. Jeong, T. Chang, D. Vlassopoulos. Linear and Nonlinear Shear Rheology of a Marginally Entangled Ring Polymer[J]. Macromolecules. 2016, 49(4): 1444-1453
- [18] T.C.B. McLeish, R.G. Larson. Molecular constitutive equations for a class of branched polymers: The pom-pom polymer[J]. Journal of Rheology. 1998, 42(1): 81-110
- [19] H. Lentzakis, C. Das, D. Vlassopoulos, D.J. Read. Pom-pom-like constitutive equations for comb polymers[J]. Journal of Rheology. 2014, 58(6): 1855-1875
- [20] S. Milner, T. McLeish. Arm-length dependence of stress relaxation in star polymer melts[J]. Macromolecules. 1998, 31(21): 7479-7482
- [21] V.A.H. Boudara, D.J. Read. Stochastic and preaveraged nonlinear rheology models for entangled telechelic star polymers[J]. Journal of Rheology. 2017, 61(2): 339-362
- [22] Q. Huang, S. Costanzo, C. Das, D. Vlassopoulos. Stress growth and relaxation of dendritically branched macromolecules in shear and uniaxial extension[J]. Journal of

Rheology. 2017, 61(1): 35-47

[23] S. Wijesinghe, D. Perahia, G.S. Grest. Polymer Topology Effects on Dynamics of Comb Polymer Melts[J]. *Macromolecules*. 2018, 51(19): 7621-7628

[24] J. Shen, X. Lin, J. Liu, X. Li. Effects of Cross-Link Density and Distribution on Static and Dynamic Properties of Chemically Cross-Linked Polymers[J]. *Macromolecules*. 2018, 10.1021/acs.macromol.8b01389:

[25] C. Luo, M. Kröger, J.-U. Sommer. Entanglements and Crystallization of Concentrated Polymer Solutions: Molecular Dynamics Simulations[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(23): 9017-9025

[26] C. Luo, M. Kröger, J.-U. Sommer. Molecular dynamics simulations of polymer crystallization under confinement: Entanglement effect[J]. *Polymer*. 2017, 109: 71-84

[27] P.A.T. Olsson, P.J. in 't Veld, E. Andreasson, E. Bergvall, E. Persson Jutemar, V. Petersson, G.C. Rutledge, M. Kroon. All-atomic and coarse-grained molecular dynamics investigation of deformation in semi-crystalline lamellar polyethylene[J]. *Polymer*. 2018, 153: 305-316

[28] S. Jeong, J.M. Kim, S. Cho, C. Baig. Effect of short-chain branching on interfacial polymer structure and dynamics under shear flow[J]. *Soft Matter*. 2017, 13(45): 8644-8650

[29] S. Holler, A.J. Moreno, M. Zamponi, P. Bačová, L. Willner, H. Iatrou, P. Falus, D. Richter. The Role of the Functionality in the Branch Point Motion in Symmetric Star Polymers: A Combined Study by Simulations and Neutron Spin Echo Spectroscopy[J]. *Macromolecules*. 2017, 51(1): 242-253

[30] P. Bačová, L.G.D. Hawke, D.J. Read, A.J. Moreno. Dynamics of Branched Polymers: A Combined Study by Molecular Dynamics Simulations and Tube Theory[J]. *Macromolecules*. 2013, 46(11): 4633-4650

[31] K. Kremer, G.S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1990, 92(8): 5057

[32] Z. Wang, A.E. Likhtman, R.G. Larson. Segmental Dynamics in Entangled Linear Polymer Melts[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(8): 3557-3570

- [33] J.M. Dealy, D.J. Read, R.G. Larson, *Structure and rheology of molten polymers: from structure to flow behavior and back again*[M]. Eds.; Carl Hanser Verlag GmbH Co KG: 2018.
- [34] H. Lentzakis, D. Vlassopoulos, D.J. Read, H. Lee, T. Chang, P. Driva, N. Hadjichristidis. Uniaxial extensional rheology of well-characterized comb polymers[J]. *Journal of Rheology*. 2013, 57(2): 605-625
- [35] M. Abbasi, L. Faust, K. Riazi, M. Wilhelm. Linear and Extensional Rheology of Model Branched Polystyrenes: From Loosely Grafted Combs to Bottlebrushes[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(15): 5964-5977
- [36] S.J. Xie, K.S. Schweizer. Entangled chain polymer liquids under continuous shear deformation: consequences of a microscopically anharmonic confining tube[J]. *Soft Matter*. 2018, 14(34): 7052-7063
- [37] M. Doi, S.F. Edwards, *The theory of polymer dynamics*[M]. Eds.; 1986.

第 6 章 环状聚合物及其对应线性链的剪切流变特性研究

6.1 引言

环状聚合物是自然界比较常见的分子形态,如质粒,基因组,肌动蛋白和多糖等分子结构^[1-4]。关于环状聚合物体系的研究一直以来也是高分子物理研究中的热点和难点之一^[5-8]。主要原因是环状分子链与其相同分子量的线性链相比没有链端,进而在其加工和实验研究中就会表现出不同的应力响应和流变特性^[9-11]。目前实验对于这一特殊的过冲响应的分子机理的还没有做出更清晰的分子机理解释。实验上也很难从分子层面观察链段的演化信息,所以急需在分子结构层面关于这一应力过冲现象给出一个定性和定量的解释。

关于环状聚合物的研究是从上世纪 80 年代开始的,从稀溶液中控制阴离子合成开始,对环的性质进行了大量的实验研究,重点研究都是针对较大摩尔质量的熔体,对其流变性存在很多争议^[12-14]。虽然所有人都同意环形熔体的粘度比线性熔体低,但仍有几个问题没有解决:与线性聚合物相比,环的粘度和平台模量有何不同?近年来,有研究表明非串联聚合物前驱体的存在(后来称为污染物)在合成过程中对环的流变性能有很大的影响,因此有必要在临界条件下通过相互作用色谱进行适当的纯化^[15]。的确,液相色谱处于临界状态(LCCC)是迄今为止最可靠的分馏方法。产生线性污染物含量低于 0.1%的环。在纯聚苯乙烯环实验的基础上,证明了其不存在纠缠平台和应力松弛自相似,服从幂律定律,指数接近 0.4,与基于纠缠环构象晶格动物模型的预测结果一致^[5]。通过对比 LCCC 前后环状聚合物的流变学特性,证明了该技术的可靠特性,并将其作为获得纯实验环不可缺少的工具。由于聚苯乙烯(PS)环是在接近 θ 溶剂的条件下合成的,存在一些打结的现象也是不可避免的,因此这项工作也存在一些问题。然而,后来 Takano 和他的同事证实了在良好溶剂条件下合成 PS 环状聚合物的幂律结果表明,打结可能不会影响主要的流变特性,至少对中度纠缠环是这样^[16]。此外,考虑到自相似应力松弛模型通过局部的双褶的运动进行,自打结可能不会对动力学产生显著影响。我们这个工作中不再讨论这个问题,但它仍然是未来的一个挑战。

目前关于非串联的环状聚合物熔体的研究主要集中在其构象演变和流变性质的研究。关于环状聚合物构象的动力学研究,有些人认为环状链是一个双折叠的线性链^[6],另一种观点认为环状聚合物在熔体中是网状折叠分布的^[17,18],而且应力是通过环与环之间的轮廓滑移松弛的。模型不一样,所带来的对应力松弛的解释也就不同,但是目前这个问题仍然没有得到解决。关于非串联的环状链熔体

的流变学方面: 实验结果显示环状链熔体的零剪切粘度明显要比其线性链对应的粘度小, 而且环状聚合物熔体系对应的最大过冲应变与剪切速率之间并不满足其线性链在高剪切速率下的 $1/3$ 幂指数的标度关系, 而且其对应的线性前驱体在剪切流场下具有明显的应变过冲现象。最近的实验研究还发现环状分子熔体在剪切场下表现出了更弱的剪切变稀行为^[9, 10, 19, 20]。关于环状聚合物结构和流变学研究中表现出来的差异性表明针对环状聚合物熔体还需要进行进一步的分子机理研究。

目前关于环状分子体系的研究, 实验很难测得高分子加工过程中分子链段的信息变化。分子动力学(Molecular dynamics, MD)和非平衡分子动力学(Non-equilibrium molecular dynamics, NEMD)模拟由于其精确的原子模型和小的时间尺度跟踪能力, 可以作为解决上述拉伸和剪切流变实验问题的有效工具^[21, 22]。从而为环状聚合物熔体在不同流场强度下的分子过程提供有价值的分子图像和理论解释。本文主要以环状聚合物及其对应的线性链模型体系为研究对象, 通过非平衡分子动力学模拟方法探索其在剪切流场下应力响应所对应的结构和流变在不同流场强度下的变化过程。

本章通过非平衡分子动力学模拟方法对线性链和环状聚合物体系在不同剪切流场下应力响应的分子机理做了系统的研究。虽然理想情况下需要一个全原子化的模型, 但理解缠结聚合物熔体的宏观动力学所需的体系的大小也是相当具有挑战性的一个问题, 特别是考虑到聚合物运动的时间和空间尺度^[21, 23-25]。因此, 本文采用粗粒化模型(CG)方法来获取环状链体系应力过冲对应的链拉伸和取向分子信息。我们的动力学模拟结果不仅仅是再现了实验观察到的环状链体系的流变特性, 通过分子层面的观察与分析, 给出了环状聚合物在不同剪切流场强度下应力响应所对应的分子结构与取向机理。

6.2 计算方法与模型

6.2.1 计算方法

本文采用分子动力学方法对缠结的聚合物熔体进行的模拟, 模拟软件 and 平台主要是在宜宾学院计算物理实验室自行搭建集群上搭建的 LAMMPS 平台上进行的。对于我们所研究的体系, 粒子之间的非键相互作用采用 Lennard-Jones (LJ) 势来描述^[22]:

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] & r \leq r_c \\ 0 & r > r_c \end{cases} \quad (6.1)$$

其中, r_{ij} 为第 i 个珠子到第 j 个粒子或单体之间的距离, σ 是粒子或单体半径。两个粒子相互作用的截止距离为 $2^{1/6}\sigma$, 对应于粒子之间的纯斥力。在当前聚合物流变学研究中, 吸引相互作用不应发挥重要作用, 因此不应该被考虑进来。粒子之间的键合势, 我们采用的是 FENE 来描述的:

$$U_{FENE}(r) = -\frac{1}{2}k_b R_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right] \quad (6.2)$$

其中弹性常数是 $k_b = 30\varepsilon / \sigma^2$, 最大键长为 $R_0 = 1.5\sigma$ 。选择较大的弹簧常数值, 以减小网络变形时键的拉伸效应。在我们的模拟中, 链上两个珠子之间的实际平均键长是 0.97σ 。

6.2.2 模型构建

为了研究线性链与它所对应的首尾相接的环状链体系所对应的流变特性, 我们构建了长度 $N=400$ 的粗粒化线性链和环状链分子体系, 体系中包含了 100 根链, 如下图 6.1 所示。为了比较方便, 在数据分析过程中将它们分别标记为 linear 和 ring。环状链结构在熔体中非链接或者非串联的, 根据前人的工作, 我们知道两种链结构体系对应的缠结长度都是 $N_e=50$ 。根据 Likhtman 和 Larson 的工作我们可计算出线性链和环状链对应的松弛时间分别为 $1.45 \times 10^5 \tau$ 和 $0.38 \times 10^5 \tau$ ^[26]。初始结构构建完之后, 体系在 $T=1.0$ 下松弛 $1 \times 10^6 \tau$ 。两种体系的初始密度都为 $0.85\sigma^{-3}$ 。经过这一步之后, 给体系施加剪切流场来计算模拟其对应的流变特性。

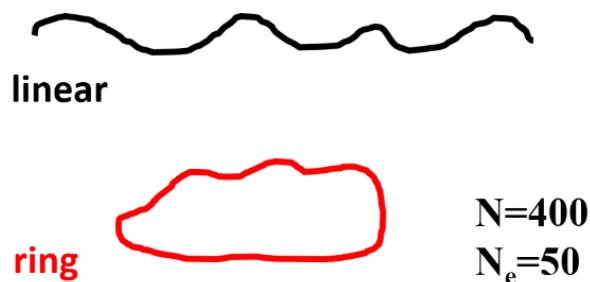


图 6.1 线性链与其对应的环状链对应的结构。

6.3 计算结果与讨论

6.3.1 线性链及其环状链聚合物熔体的应力及粘性响应

图 6.2a 和 6.2c 分别给出了线性链与环状链体系对应在不同应变速率下的应力-应变曲线。对于线性链，随着应变的增加剪切应力演化在各个应变速率下都存在一个过冲应变点，而且随着剪切速率的增加过冲应变也在不断的增加。应力过冲和软化之后，线性链熔体对应的应力响应会进入一个平台区，也就是稳态。但与其对应的环状链体系比较，会发现当应变速率小于 $1 \times 10^{-4} \tau^{-1}$ 时，剪切应力没有出现明显的过冲现象，应力屈服之后直接进入的是一个平台区。当剪切速率大于 $1 \times 10^{-4} \tau^{-1}$ 时，才出现了明显的过冲现象。大应变速率下环形链的应力响应与线性链的响应一致。继续分析线性链和环状链最大应力的的大小，不难发现线性链最大应力比其环状链对应的最大应力要大很多。本文中模拟的结果与实验所观察到的结果也是一致的^[9]。同时，这个差异性也引起了我们的关注，但是实验上关于这种现象的分子机理很难直接检测到。所以在分子层面研究线性链与其对应的环状链在不同剪切应变速率下的分子链段的拉伸和取向是十分有必要的。剪切应力和粘性满足以下公式^[27, 28]：

$$\eta = \frac{\sigma_{xy}}{\dot{\gamma}} \quad (6.3)$$

根据应力-应变的演化曲线，我们也给出了粘性随着时间的演化过程，如图 6.2b 和 6.2d 所示。稳态峰值后的瞬时粘度降低反映了链的收缩(表现为部分解缠或翻滚) 剪切速率越小在稳态时对应的粘性越大，对应剪切速率增大，粘性也会随着减小，表现出了剪切变稀的行为。

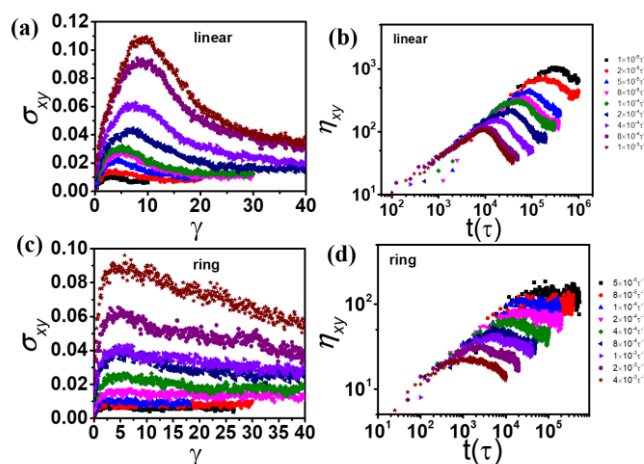


图 6.2 (a-b)线性链体系对应的应力随着应变及粘性随着时间演化曲线；(c-d) 线性链体系对

应的应力随着应变及粘性随时间演化曲线。

6.3.2 线性链及其环状链聚合物熔体的流变特性

为了进一步给出线性和环状链体系的流变特性差异, 从图 6.3 中分别提取了线性和环状体系所对应的流变特性随着流场强度的变化. 为了分析和比较方便, 在这里将流场的强度转换成维森伯格数 ($Wi_R = \dot{\gamma}\tau_R$). 其中 τ_R 是线性链和环状链对应的 Rouse 松弛时间. 线性链的松弛时间是其对应的环状链松弛时间的 4 倍 ($\tau_{R,ring} = \tau_{R,linear} / 4$)^[9, 29]. 根据 Likhtman 和 Larson 的工作我们可计算出线性链和环状链对应的松弛时间分别为 $1.45 \times 10^5 \tau$ 和 $0.38 \times 10^5 \tau$ ^[26], 根据松弛时间我们就能求出相应的剪切速率下其对应的维森伯格数。

图 6.3a 中给出了稳态粘性随着时间的变化. 随着剪切速率的增加线性和环状链体系都表现出了剪切变稀的行为, 但是很明显环状链体系所表现出来的剪切变稀行为明显要比其线性链的弱. 我们模拟的线性链和环状链对应的粘性变化与维森伯格数所满足的标度关系与实验的结果所表现出来的标度关系也是吻合一致的, 这也从侧面证实我们构建的模型是合理的^[9, 19]. 可以进一步探索其结构的变化。

图 6.3b 给出的是体系在剪切过程中最大粘性和稳态粘性的比值 ($\eta_{max} / \eta_{steady}$), 其反应的是稳态有效链的形变量. 事实上, 当 $Wi_R < 1$ 时, 对于线性链和环状链 $\eta_{max} / \eta_{steady}$ 都是趋近于 1 的, 在这个区间链实际上有足够的时间松弛掉. 当 $Wi_R > 1$ 时, 随着剪切速率的增加 $\eta_{max} / \eta_{steady}$ 也随着增加, 并且线性链和环状链体系与时间的剪切强度表现出了不同的标度关系, 其标度值 0.08 明显也要比线性链的 0.13 小, 进一步证实了, 稳态流场下线性链的线团要比环状链的线团容易形变。

图 6.3c 中给出了最大应力所对应的应变 (峰应变, γ_{max}) 随着剪切速率的变化过程. 对于线性链, 线性链体系在应力过冲响应中所展现的这些标度关系其实在早期的流变学实验中也有所发现, 而且这些标度关系目前也已经被理论模拟所进一步证实. 关于线性链体系应力过冲产生的原因一直以来也是大家讨论和研究的焦点, 不过最近的理论和模拟研究已经给出了一个确定的答案: 当 $Wi_R < 1$ 时, 应力过冲主要是由于聚合物链段的取向过冲所引起的, 而且最大过冲应变主要处

于应变为 1.8-2.3 之间^[20,30]。当 $Wi_R > 1$ 时, 应力过冲主要是由聚合物链段的取向和拉伸的协同作用决定的, 而且过冲应变 γ_{\max} 与 Wi_R 之间满足指数为 1/3 的标度关系, 与当前的模拟结果也是一致的。对于环状链体系, 我们的结果显示 γ_{\max} 与 Wi_R 之间满足指数为 0.1 的标度关系, 但是其标度指数明显要小于其对应的线性链标度指数。图 6.3d 中, 我们给出线性和环状链体系的最大应力 σ_{\max} 与 Wi_R 之间的关系, 我们发现相同的 Wi_R 下最大应力与体系的构象没有关系, 随着剪切速率增加线性链和环状链体系满足指数为 0.5 的标度关系, 这个结论与 Cao 等人^[20]关于线性链体系分子动力学模拟的结果是一致的, 但是确与 Wang 等人^[31]的实验和 Xie 等人^[32]的理论推导有些偏差, 具体是由于方法所产生的还是模型结构引起的, 还得进一步去验证。

从流变特性的变化, 我们可以认为双折环的构象是其变形能力较弱的主要原因。换句话说, 与其对应的线性链相比, 环型聚合物由于结构紧凑, 在剪切流作用下改变构象的自由度较小。此外, 环中的链段在剪切流作用下的协同运动与线性链段的运动不同。这都是实验所没法观察到的, 需要通过分子模拟去进一步验证。

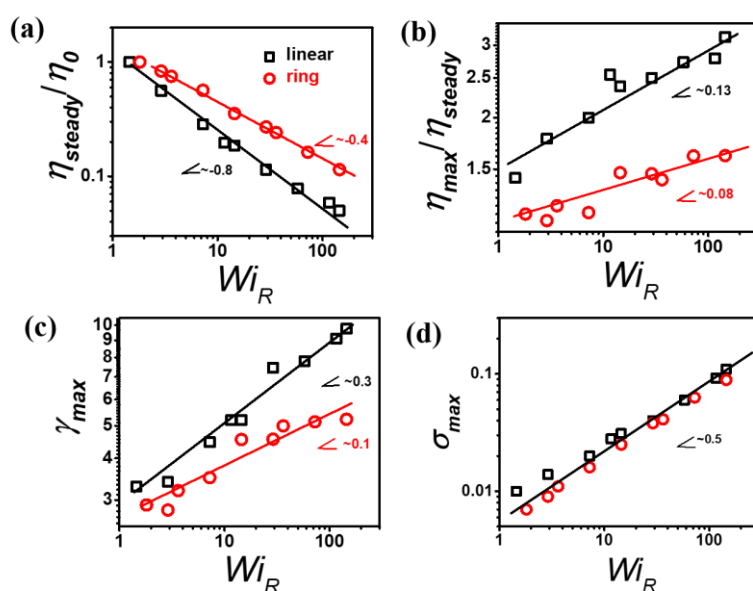


图 6.3 (a) 不同流场强度下线性链及其环状链的归一化稳态粘性 $\eta_{\text{steady}} / \eta_0$; (b) 不同流场强度下线性链及其环状链的最大粘性和稳态粘性比值 $\eta_{\max} / \eta_{\text{steady}}$; (c) 不同流场强度下线性链及其环状链的过冲应变 γ_{\max} ; (d) 不同流场强度下线性链及其环状链的最大应力 σ_{\max} 。

6.3.3 线性链及其环状链聚合物熔体的构象与取向机理

为了进一步探索线性链及其对应的环状链达到稳态以后的分子构象和取向的变化, 我们计算了回转半径和取向角随着流场强度的变化, 如图 4 所示. $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_{g_0}^2 \rangle$ ($\langle R_g^2 \rangle$ 和 $\langle R_{g_0}^2 \rangle$ 分别表示整链的均方回转半径和初始结构的均方回转半径) 代表分子链的形变程度. 从图 4a 中, 我们不难发现小维森伯格下线性链体系更容易形变, 但是当为伯格数大于 20 时, 在相同的维森伯格数下两者的形变基本相同, 并且都满足 $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_{g_0}^2 \rangle \sim Wi_R^{0.6}$ 的标度关系。

图 6.4b 中, 我们给出了线性链和环状链体系与流场方向取向角的变化. 环状分子和线性分子的取向我们采用以下的方程来描述的^[19]:

$$\langle \tan 2\theta \rangle = \frac{2 \langle G_{xy} \rangle}{\langle G_{xx} \rangle - \langle G_{yy} \rangle}$$

其中, G_{xy} , G_{xx} 和 G_{yy} 分别代表着分子链构象在不同方向上的回转张量平方. 从图 4b 中, 可以看到线性链和环状链的取向 $\langle \tan 2\theta \rangle$ 随着 Wi_R 的增加是在减小, 但是线性链明显要比环状分子更容易发生取向, 并且线性链和环状链的平均取向角与流场强度 Wi_R 分别满足 $\langle \tan 2\theta \rangle_{linear} \sim Wi_R^{-0.3}$ 与 $\langle \tan 2\theta \rangle_{ring} \sim Wi_R^{-0.6}$ 的标度关系. 从角度的幂指关系, 我们可以看到线性链熔体在流场下更容易沿着流场方向取向, 这个也与流变特性推测的结果一致。

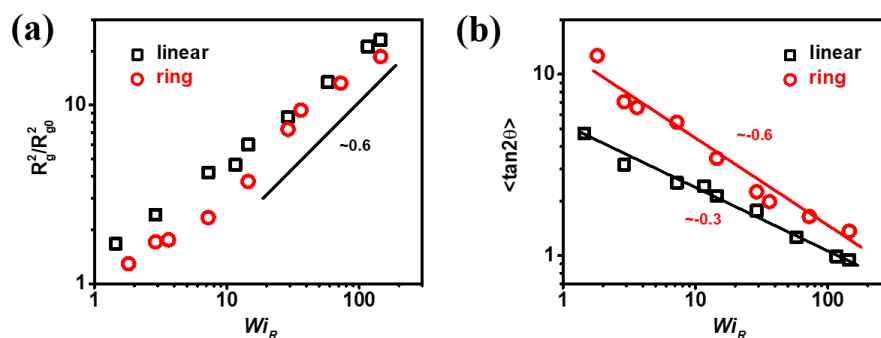


图 6.4 (a) 线性链和环状链熔体的 $\langle R_g^2 \rangle / \langle R_{g_0}^2 \rangle$ 随着维森伯格数的变化; (b) 线性链和环状链熔体的取向 $\langle \tan 2\theta \rangle$ 随着维森伯格数的变化。

6.3.4 线性链及其环状链的链段构象和取向机理

为了进一步探究不同剪切流场下, 环状分子与其对应的线性分子链段信息的

变化，我们将线性链和环状链按照缠结长度 $N_e=50$ 分成小段来考察链段的分布和拉伸比 ($\lambda = \langle L_{seg} \rangle / \langle L_0 \rangle$, $\langle L_0 \rangle$ 和 $\langle L_{seg} \rangle$ 分别对应的是开始剪切之前链段的平均末端距和不同应变下链段的平均末端距) 及链段沿着流场方向取向角分布及平均值 ($\langle \theta \rangle$, 链段矢量与流场方向的夹角) 的变化。

图 6.5 给出了不同剪切速率下链段的长度的分布几率及链段平均拉伸比随着应变的变化过程。在弱流场下，线性链与其环状链对应的链段的分布基本上是高斯分布的，其平均拉伸比保持在 1 附近。但是当维森伯格数增加到 10 以后，我们发现线性链的链段的平均拉伸比会明显的增加，而且到达最大值之后会有一个明显的拉伸过冲现象，暗含着链段会有一个明显的回弹。相比于线性链，环状链体系在强流场下没有出现明显的过冲现象，这个与我们看到的应力没有明显的过冲现象也是一致的，从而我们可以断定环状链体系之所以没有明显的过冲现象是由于环状链自身弱的拉伸比以及剪切过程中链段没有明显的回弹。图 6.6 给出了链段取向角的分布变化。对于线性链和环状分子，在低剪切速率下，链段的取向都没有发生明显的变化，而且 θ 分布都很宽。但是随着流场强度的增加， θ 的分布也明显变窄，表明分子链段存在明显的取向。但是，当体系达到稳态之后线性链体系和环状分子体系 θ 的平均值并没有减小。从而我们可以推断：线性链体系表现出明显的过冲主要是链段的拉伸回弹导致的。环状分子链之所以没有表现出明显的过冲现象是由于其分子的链段达到稳态之后并没有发生明显的回弹。

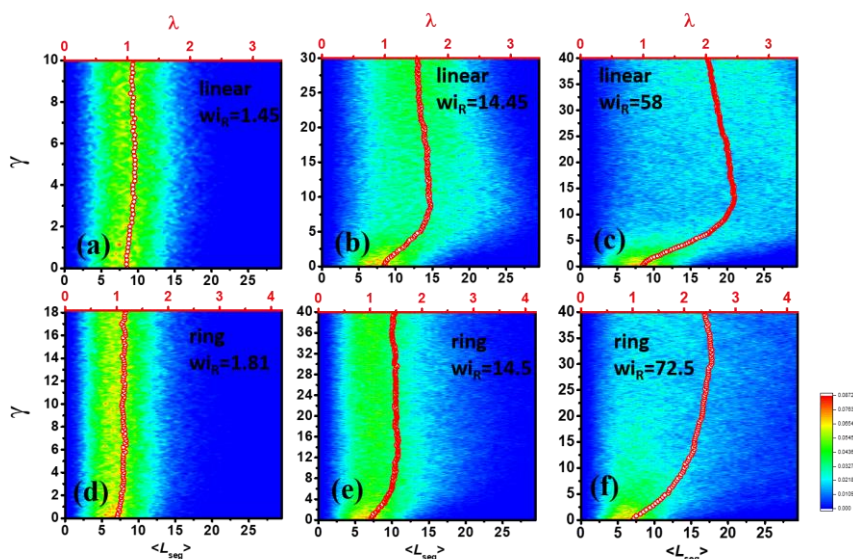


图 6.5 线性链与环状链的链段分布在不同剪切速率。

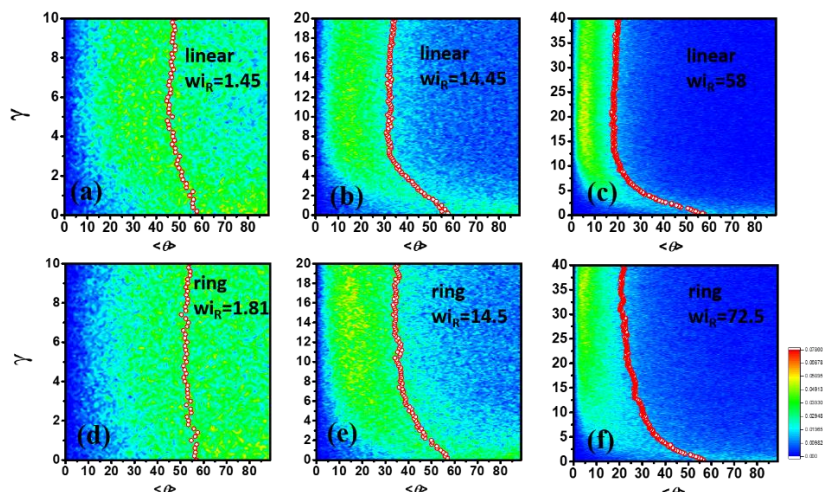


图 6.6 环状分子及其线性分子链段沿着剪切方向取向在应变过程的分布变化。

6.4 小结

本章采用非平衡分子动力学方法研究了环状聚合物及其对应的线性链熔体在启动剪切场下的结构与流变特性。模拟结果显示：低剪切速率下 ($\dot{\gamma} < 1 \times 10^{-4} \tau^{-1}$) 环状链分子体系相比于同分子量的线性链体系并没有出现明显的过冲现象，这个结果表明环状分子在启动剪切场下与其对应的线性链相比较表现出了更弱的分子形变，同时模拟结果也与最近实验观察的结果一致。为了进一步探究这种现象背后的分子机理，本文在分子层面统计了不同流场强度下，链段的长度和取向角分布随着应变的演化，统计结果证明了环状聚合物分子链段弱的形变是导致其弱的剪切变稀和峰值应变的主要因素。同样本文还给出了过冲点和稳态在不同剪切速率下环状分子与其对应的线性链的流变特性（过冲应变，最大应力，最大粘性和稳态粘性），结构和取向参数与维森伯格数 (Wi_R) 所满足的标度关系。

参考文献

- [1] Y. Li, K.-W. Hsiao, C.A. Brockman, D.Y. Yates, R.M. Robertson-Anderson, J.A. Kornfield, M.J. San Francisco, C.M. Schroeder, G.B. McKenna. When Ends Meet: Circular DNA Stretches Differently in Elongational Flows[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(16): 5997-6001
- [2] B. Alberts, *Molecular biology of the cell*[M]. Eds.; 1989.
- [3] T. Sanchez, I.M. Kulic, Z. Dogic. Circularization, photomechanical switching, and a supercoiling transition of actin filaments[J]. *Phys Rev Lett*. 2010, 104(9): 098103
- [4] C. Micheletti, E. Orlandini. Numerical Study of Linear and Circular Model DNA Chains Confined in a Slit: Metric and Topological Properties[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(4): 2113-2121
- [5] M. Kapnistos, M. Lang, D. Vlassopoulos, W. Pyckhout-Hintzen, D. Richter, D. Cho, T. Chang, M. Rubinstein. Unexpected power-law stress relaxation of entangled ring polymers[J]. *Nat Mater*. 2008, 7(12): 997-1002
- [6] J. Klein. Dynamics of entangled linear, branched, and cyclic polymers[J]. *Macromolecules*. 1986, 19(1): 105-118
- [7] J.D. Halverson, G.S. Grest, A.Y. Grosberg, K. Kremer. Rheology of ring polymer melts: from linear contaminants to ring-linear blends[J]. *Phys Rev Lett*. 2012, 108(3): 038301
- [8] J.G. Hernández Cifre, R. Pamies, M.C. López Martínez, J. García de la Torre. Steady-state behavior of ring polymers in dilute flowing solutions via Brownian dynamics[J]. *Polymer*. 2005, 46(1): 267-274
- [9] Z.-C. Yan, S. Costanzo, Y. Jeong, T. Chang, D. Vlassopoulos. Linear and Nonlinear Shear Rheology of a Marginally Entangled Ring Polymer[J]. *Macromolecules*. 2016, 49(4): 1444-1453
- [10] W. Chen, K. Zhang, L. Liu, J. Chen, Y. Li, L. An. Conformation and Dynamics of Individual Star in Shear Flow and Comparison with Linear and Ring Polymers[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(3): 1236-1244

- [11] W. Chen, H. Zhao, L. Liu, J. Chen, Y. Li, L. An. Effects of excluded volume and hydrodynamic interaction on the deformation, orientation and motion of ring polymers in shear flow[J]. *Soft Matter*. 2015, 11(26): 5265-73
- [12] R.M. Robertsonanderson, C.D. Chapman, S. Shanbhag, D.E. Smith. Complex effects of molecular topology on diffusion in entangled biopolymer blends[J]. *Soft Matter*. 2012, 8(35): 9177-9182
- [13] G.B. Mckenna, B.J. Hostetter, N. Hadjichristidis, L.J. Fetters, D.J. Plazek. A study of the linear viscoelastic properties of cyclic polystyrenes using creep and recovery measurements[J]. *Macromolecules*. 1989, 22(4): 1834-1852
- [14] P. Lutz, G.B. Mckenna, P. Rempp, C. Strazielle. Solution properties of ring-shaped polystyrenes[J]. *Macromolecular Rapid Communications*. 1986, 7(9): 599–605
- [15] H.C. Lee, H. Lee, A. Wonmok Lee, T. Chang, J. Roovers. Fractionation of Cyclic Polystyrene from Linear Precursor by HPLC at the Chromatographic Critical Condition[J]. *Macromolecules*. 2000, 33(22): 8119-8121
- [16] Y. Doi, K. Matsubara, Y. Ohta, T. Nakano, D. Kawaguchi, Y. Takahashi, A. Takano, Y. Matsushita. Melt Rheology of Ring Polystyrenes with Ultrahigh Purity[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(9): 3140-3147
- [17] M. Rubinstein. Dynamics of ring polymers in the presence of fixed obstacles[J]. *Phys Rev Lett*. 1986, 57(24): 3023
- [18] S.K. Nechaev, A.N. Semenov, M.K. Koleva. Dynamics of a polymer chain in an array of obstacles[J]. *Physica A Statistical Mechanics & Its Applications*. 1987, 140(3): 506-520
- [19] W. Chen, Y. Li, H. Zhao, L. Liu, J. Chen, L. An. Conformations and dynamics of single flexible ring polymers in simple shear flow[J]. *Polymer*. 2015, 64: 93-99
- [20] J. Cao, A.E. Likhtman. Simulating Startup Shear of Entangled Polymer Melts[J]. *ACS Macro Letters*. 2015, 4(12): 1376-1381
- [21] C. Luo, M. Kröger, J.-U. Sommer. Molecular dynamics simulations of polymer crystallization under confinement: Entanglement effect[J]. *Polymer*. 2017, 109: 71-84
- [22] K. Kremer, G.S. Grest. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-

- dynamics simulation[J]. *The Journal of Chemical Physics*. 1990, 92(8): 5057
- [23] W. Zhang, R.G. Larson. Direct All-Atom Molecular Dynamics Simulations of the Effects of Short Chain Branching on Polyethylene Oligomer Crystal Nucleation[J]. *Macromolecules*. 2018, 51(13): 4762-4769
- [24] P.A.T. Olsson, P.J. in 't Veld, E. Andreasson, E. Bergvall, E. Persson Jutemar, V. Petersson, G.C. Rutledge, M. Kroon. All-atomic and coarse-grained molecular dynamics investigation of deformation in semi-crystalline lamellar polyethylene[J]. *Polymer*. 2018, 153: 305-316
- [25] S. Jeong, J.M. Kim, S. Cho, C. Baig. Effect of short-chain branching on interfacial polymer structure and dynamics under shear flow[J]. *Soft Matter*. 2017, 13(45): 8644-8650
- [26] Z. Wang, A.E. Likhtman, R.G. Larson. Segmental Dynamics in Entangled Linear Polymer Melts[J]. *Macromolecules*. 2012, 45(8): 3557-3570
- [27] T.C.B. McLeish. Tube theory of entangled polymer dynamics[J]. *Advances in Physics*. 2002, 51(6): 1379-1527
- [28] J. Cao, A.E. Likhtman. Shear banding in molecular dynamics of polymer melts[J]. *Phys Rev Lett*. 2012, 108(2): 028302
- [29] Y. Doi, K. Matsubara, Y. Ohta, T. Nakano, D. Kawaguchi, Y. Takahashi, A. Takano, Y. Matsushita. Melt Rheology of Ring Polystyrenes with Ultrahigh Purity[J]. *Macromolecules*. 2015, 48(9): 150420080114004
- [30] S. Jeong, J.M. Kim, C. Baig. Effect of Chain Orientation and Stretch on the Stress Overshoot of Entangled Polymeric Materials under Start-Up Shear[J]. *Macromolecules*. 2017, 50(8): 3424-3429
- [31] P.E. Boukany, S.-Q. Wang, X. Wang. Universal scaling behavior in startup shear of entangled linear polymer melts[J]. *Journal of Rheology*. 2009, 53(3): 617-629
- [32] S.J. Xie, K.S. Schweizer. Entangled chain polymer liquids under continuous shear deformation: consequences of a microscopically anharmonic confining tube[J]. *Soft Matter*. 2018, 14(34): 7052-7063

第 7 章 总结与展望

高分子加工过程中一般都会伴随着一个强的流场, 研究流动场下高分子构象的演变机理对工业加工和高分子材料最终的特性有着非常重要的指导意义。高分子过程中, 聚合物链结构和晶体形貌到底发生什么变化, 是工业加工过程中一个非常重要的问题, 所以了解聚合物在不同流场下的构象演变机理是控制加工过程的关键。关于这些问题, 目前实验上采用 X 射线技术等, 其目的就是为了探索构象转变的分子机理。但是, 现在的实验技术还是很难从分子层面或者原子层面直接的检测到构象转变的相关信息。故而, 采用非平衡状态的分子动力学方法研究聚合物熔体在拉伸和剪切流场下的成核与结晶及其相关的流变过程中其结构演化特性的研究。采用非平衡分子动力学方法本论文做了以下研究:

(1) 采用非平衡分子动力学的方法研究了流动场诱导 PE 熔体成核与结晶过程。首次引入键取向有序 (Bond orientational order) 参数来判定拉伸诱导成核过程中六方晶体和正交晶体有序的链间取向过程。这个结果进一步证明了流动场诱导结晶是一个多重态有序耦合的过程, 其中涉及了链内和链间有序过程。基于模拟的结果, 我们提出了链内构象, 链间取向和密度有序的流动场诱导结晶的物理机制。

(2) 将非平衡分子动力学与理论分析相结合的方法探究了缠结聚合物熔体在剪切形变过程中应力和取向过冲的分子起源。在维森伯格数小于 1 时, 模拟结果显示应力过冲主要是来源于分子链段取向的过冲; 当维森伯格数大于 1 时, 剪切应力过冲实际是拉伸和取向协同作用的一个结果。为了解释取向过冲为什么发生在应变为 2 的位置, 非共轴应变椭球的方法首次被应用到高分子流变的工作中。理论计算结果显示: 取向过冲与系统自身的旋转有关。这也说明分子链的取向过冲主要是由于分子链的取向旋转决定。

(3) 采用非平衡分子动力学探究了线性链和梳型链的流变特性及过冲应变点的拉伸和取向的分子机理。对于线性链, 在不同流场强度下, 体系的应变过冲与维森伯格数以 τ_R 展现了两个幂指标度区间。对于梳型链体系, 分析体系对应的过冲应变和流场强度, 会发现不同于线性链的是随着流场强度的变化, 过冲应变 γ_{\max} 与维森伯格数之间显示了三个幂指标度区间。进一步通过链段的拉伸和取向动力学过冲, 对于我们可以得到以下结论: (1) 链段的取向总是先于拉伸比开始增长; (2) 在大应变速率下, 链的拉伸主要还是来自链段的取向排列; (3) 载小应变速率下, 来源于 coil-stretch 对的拉伸的贡献不能被忽略。

(4) 采用非平衡分子动力学研究了环状聚合物分子及其对应的线性链熔体

在启动剪切场下的结构与流变特性。模拟探究了低剪切速率下环状分子链体系相比于线性链体系并没有出现明显的过冲现象的分子机理,这个结果也与最近实验观察的结果一致。

基于本论文的研究工作及个人的认知,后续工作和研究方向做如下展望:

(1) 流动场诱导高分子结晶成核与体系晶体构象有很大的关系,后续的研究除了继续探索不同流动场诱导的中间态结构的变化以外,我们更要探索更复杂的交联网络体系中高分子应力与晶体结构,应力与链构象变化的响应机理。

(2) 在流动场诱导高分子结晶理论研究中,大部分的研究工作都集中在了晶体结构的动力学及热力学的变化,而忽略了无定形的变化,后续的研究工作可以发展一些无定形的表征技术,从无定形的角度出发探索外场对于晶体之间无定型的影响及无定形在外场下对于应力的响应机理。

(3) 目前分子模拟的结晶理论都是基于线性链发展的,但是支化链体系的成核与结晶理论还缺乏分子层面的研究。故而,后续的研究工作可以针对支化链体系展开响应的研究工作,探索支链对于结晶热力学和动力学的影响。

(4) 本论文通过原子尺寸的动力学和粗粒化尺寸的模拟技术结合,并且结果之间可以相互支撑。所以,多尺度模拟技术的发展也是目前模拟工作发展的一条线路,多尺度方法是计算科学的一个重要组成部分,也必将是解决工程实际问题的有力工具。按照连接空间尺度的大小和空间范围,目前多尺度模拟主要包含纳观、微观、介观和宏观等几个主要尺度的模拟。如何将几个工作联合起来是我们将来发展的一条线路:从量子力学模拟到分子动力学模拟,然后从分子动力学模拟到介观尺寸的耗散粒子动力学,最后将耗散粒子动力学与有限元模拟有机的结合起来。

致 谢

一转眼，在科大四年的时间即将结束，有些不舍这里的学术氛围，有些不舍这里的同学友谊，有些不舍这里老师的谆谆教诲。时间还是先回到 2009 年夏天，那是我第一次踏进科大的校门，踏进真正的科学研究实验室，也是那年夏天我认识了李良彬李老师。李老师是一个非常洒脱，平时与李老师的相处，我们亦师亦友。我非常敬佩李老师严谨务实的研究精神和对待科学问题的开阔视野。在课题组三个月的学习，使我知道了什么是科学研究。短暂的接触，不仅知识上我能从李老师身上学到很多，生活中我们也能受到很多启发，与李老师的交流也常常使我茅塞顿开，有种听君一席话，胜读十年书的感慨，这大概就是智者向我传授的人生哲学，值得我细细品味，这也影响着我后来硕士阶段的学习。

2015 年有机会拜到李老师的门下继续博士阶段的学习，四年时光使我受益颇多。回望这三年的学习，我从事的每个课题的研究中，从研究的方向，到实验的设计，以及后面数据的分析与处理，最后到科技论文的写作，每个阶段都凝聚了李老师很大的心血。从中我也学到了很多做科研应有的思维和处理科学问题的方式。由于一边工作和一学习的关系，很多时候没待在课题组里，也延误了课题的进展，在这里感谢李老师的容忍和体谅。在毕业之际，我向尊敬的李老师表达我最崇高的敬意和真心的祝福。

感谢长春应化所罗传富研究员在我学习过程中一次次通过邮件对我在模拟过程数据分析，及方法选择方面给予的建议和帮助，在此向你表达最真诚和深深的感谢。感谢丹麦科技大学 Ole Hassager 教授及广东以色列理工大学 Esmacil 博士在流变学方面，理论和数据分析方面给予的帮助。在这里还要感谢东华大学刘庚鑫研究员及浙江工业大学谢士杰博士在流变学方面和论文修改和数据分析方面给予的帮助。

感谢模拟组的小伙伴们(唐孝良,许廷雨,田富成和解春)对我工作的支持,每一篇文章,每一个数据点也都包含了你们辛勤的汗水,能和你们在一块讨论学习,我感到荣幸,祝你们在未来的日子里快了和幸福。

感谢国家同步辐射实验室和安徽省先进功能高分子薄膜工程实验室为我提供的学习条件和平台,我的博士课题才能顺顺利利的展开。感谢组里陈亮老师,黄宁东老师,张文华老师,陈威老师,王道亮老师,孟令蒲老师,周银贵老师,曹田老师,詹玉华老师,张冬梅老师教学秘书邱友凤老师对我学习和生活学习的帮助。在此,还要向博士后成员,陈晓伟,林元菲在课题进展和实验室管理方面给予我最大的支持和帮助。

感谢课题组毕业的师兄师姐：赵佰金，丛远华、李俊俊、王道亮、黄又举、田楠、刘艳萍、周韦明、许璐、李薛宇、杨浩然、卢杰、李静、鞠见竹、张瑞、魏升慧、崔鲲鹏、Sarmad、吕艳坤、等以及在读的学生：赵敬楠、Obaid、Claud、陈品章、赵浩远、叶克、张文文、严琦、万彩霞、陈鑫、安敏芳、李亚慧，夏智杰，梧桐，余睿，冯盛尧等，还要感谢即将和我一块毕业的学生孙蕾、黄伟恒、李立夫、张前磊、常家瑞、赵景云、吕飞同学，很荣幸能和你们一起学习生活，在此向你们对我的帮助和支持表示感谢。

感谢国家自然科学基金重点项目（“高速拉伸远离平衡条件下结晶性高分子的结构演化机理”，批准号：51633009）对本论文研究工作的基金支持。

感谢工作单位宜宾学院的同事，以及计算物理四川省高校重点实验室的同事给我到中国科学技术大学攻读博士学位给予的支持和帮助。

在我的求学之路上，最需要感谢的是我的父亲和母亲，感谢你们在我求学路上一贯的支持和理解，你们是我不断前进的动力和保障。再要感谢我的哥哥和嫂子，我没在家的日子是你们替我担负起了照顾父母的责任，也感谢你们对我生活上的帮助和学业上的支持，你们的言行也不断的在激励着我一步一步往前走。

杨俊升

2019年5月

于中国科学技术大学

在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表论文:

- [1] **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*. **The Journal of chemical physics**, 2017, 146, 014901.
- [2] **Junsheng Yang**, Duohui Huang, *Study of rheological properties of ring and linear polymers under start-up shear by molecular dynamics simulations*. **Acta Physica Sinica**, 2019, Accepted.
- [3] Xiaoliang Tang, **Junsheng Yang**, Tingyu Xu, Chun Xie, Liangbin Li. *Local structure order assisted two-step crystal nucleation in polyethylene*. **Physical Review Materials**, 2017, 1, 073401.
- [4] Xiaoliang Tang, **Junsheng Yang**, Tingyu Xu, Chun Xie, Liangbin Li. *Flow-induced density fluctuation assisted nucleation in polyethylene*. **The Journal of chemical physics**, 2018, 149, 224901.
- [5] Chun Xie, Xiaoliang Tang, **Junsheng Yang**, Tingyu Xu, Chun Xie, Liangbin Li. *Stretch-Induced Coil-Helix Transition in Isotactic Polypropylene: A Molecular Dynamics Simulation*. **Macromolecules**, 2018, 51(11): 3994-4002.
- [6] Fucheng Tian, Xiaoliang Tang, Tingyu Xu, **Junsheng Yang**, Chun Xie, Liangbin Li. *Nonlinear stability and dynamics of nonisothermal film casting*. **Journal of Rheology**, 2018, 62, 49.
- [7] Zhen Wang, Jianzhu Ju, **Junsheng Yang**, Zhe Ma, Dong Liu, Kunpeng Cui, Haoran Yang, Jiarui Chang, Ningdong Huang, Liangbin Li. *The non-equilibrium phase diagrams of flow-induced crystallization and melting of polyethylene*. **Scientific reports**, 2016, 6, 32968.

待发表论文:

- [1] **Junsheng Yang**, Xiaoliang Tang, Fucheng Tian, Tingyu Xu, Chun Xie, Shijie Xie, Gengxin Liu, Liangbin Li. *Stretching and orientation dynamics of linear and comb polymers at shear stress overshoot*. **Journal of Rheology**, 2019, Submitted.

会议论文:

- [1] 王震, 苏凤梅, **杨俊升**, 刘栋, 鞠见竹, 常家瑞, 李良彬. 流动场诱导高分子结晶:从抽象到写实.全国高分子学术论文报告, 2015.