

中国科学技术大学  
博士学位论文



聚合物熔体在稳态剪切下的分子  
链构象演化与预应变玻璃态聚合  
物的力学行为

作者姓名：                    许廷雨  
学科专业：                    核科学与技术  
导师姓名：                    李良彬  研究员  
完成时间：                    二〇二一年十二月三十日



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



**Evolution of Chain Configurations  
under Steady Shear in Polymer Melts  
and the Mechanical Behaviors of  
Pre-deformed Polymer Glasses**

Author: Tingyu Xu

Speciality: Nuclear Science and Technology

Supervisors: Prof. Liangbin Li

Finished time: December 30<sup>th</sup>, 2021



## 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: 许廷雨

签字日期: 2022.3.2

## 中国科学技术大学学位论文授权使用声明

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

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密 (\_\_\_\_年)

作者签名: 许廷雨

导师签名: 李 强

签字日期: 2022.3.2

签字日期: 2022.3.2



## 摘要

在现今生产生活中，聚合物材料由于其优异的性能和低廉的成本，已经成为人类生活中不可或缺的一部分。得益于其长链分子结构，聚合物材料往往表现出更高的韧性以及延展性，同时兼具足够高的机械强度。聚合物的加工成型涉及聚合物融化、输送及模塑过程。其中输送与模塑阶段与聚物流变性能密切相关。这要求研究者对于聚合物熔体中分子链构象对外加流场的微观响应机理有着深入的认识。传统的管道理论能够对聚合物分子链的线性流变行为进行准确的描述，然而迄今为止，现有的诸多理论模型尚不能提供对于分子链在强流场下的非线性流变学行为的准确物理图像。另一方面，对于玻璃态聚合物，其分子链连接性结构对宏观机械响应行为的影响至今仍具有广泛的争议。由于包括聚合物熔体和聚合物玻璃在内的无定型聚合物不具有如同聚合物晶体的有序结构，因而研究者很难通过实验手段直接获取其微观结构信息。受益于现代计算机技术的发展和大规模集群运算方法的普及，计算机模拟技术越来越多的被运用于科学研究中，以求解难以得到精确解析解的物理或者数学模型、验证抽象理论、以及模拟难以直接通过实验观测的物理现象。基于以上背景，本文采用分子动力学模拟技术对聚合物熔体中分子链在强剪切流场下的取向翻转、预应变玻璃态聚合物在退火和循环应变下的弹性屈服、以及玻璃态聚合物在外加应变下的过度老化行为进行了研究。具体研究内容和研究成果如下：

(1) 采用非平衡分子动力学模拟，研究了溶液和熔体中聚合物分子链在稳态剪切过程中的取向翻转行为。研究表明，尽管存在分子链间的拓扑约束，高度缠结的聚合物熔体中的分子链仍然可以如同在稀溶液中一样，在外加剪切场下循环往复的发生取向翻转。聚合物熔体中分子链的这一取向翻转行为具有与稀溶液中类似的动力学过程，其对剪切强度和分子链聚合度的依赖关系与稀溶液中完全一致。这说明在稳态剪切过程中，聚合物熔体内分子链的取向翻转完全发生在其约束管道内，因而分子链缠结构象几乎不影响其取向翻转过程。

(2) 采用分子动力学模拟方法研究了预应变玻璃态聚合物材料在退火过程中的弹性屈服现象。在本研究的计算机模拟工作中，通过压缩可以在经过多次退火消除了弹性屈服的模型中再现回缩的弹性屈服应力；同时即便通过压缩消除了模型内可能存在的链内焓张力的影响，在压缩应变小于预拉伸应变的 50% 时，弹性屈服应力仍然能够得到维持。模拟结果表明，链内焓张力绝不是如前人认为的那样是弹性屈服的主要来源。基于模拟结果，本文将弹性屈服归因于预拉伸产生的链取向与通过粒子重排进行的能量耗散过程。更进一步地，本研究将

弹性屈服现象推广到玻璃态聚合物的应变过程，从而提出了新的解释玻璃态聚合物应变硬化的理论路线。

(3) 采用分子动力学模拟对最近研究者在玻璃态聚合物过度老化的模拟以及实验工作中的冲突性结果进行了验证。研究表明，温度对外加应变对玻璃态聚合物材料老化状态的调控作用具有非常显著的影响；同时玻璃态聚合物发生机械复苏的临界应变随温度的变化曲线表现出明显的两个温度区间。这两个温度区间分别对应于外加应变改变玻璃态聚合物局部堆积结构的不同微观机制。

(4) 采用分子动力学模拟方法通过振荡剪切在预拉伸的玻璃态聚合物模型中再现了弹性屈服现象，并给出了决定弹性屈服应力幅度的取向有序链段的临界空间尺寸。模拟结果表明具有在分子链连接键尺度上的取向有序的玻璃态聚合物材料在外加应变下将表现出远高于熵弹性应力的机械应力，这一应力的值正比于分子链在连接键尺度的取向有序程度。这一研究结果证明键取向有序是玻璃态聚合物对外界应变的机械响应的决定因素之一。该工作对于理解玻璃态聚合物机械性能有着启发性和创新性的作用。

#### **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强剪切流场下聚合物分子链之间的拓扑约束对于分子链取向翻转行为的影响。

(2) 揭示了温度对外加应变对玻璃态材料老化状态的调控作用的显著影响，回答了近期研究者获得的相矛盾的模拟和实验结果的原因。

(3) 通过分子动力学模拟方法揭示了弹性屈服现象的物理图像，并证明了玻璃态聚合物中分子链在连接键尺度的取向有序能够产生远高于熵弹性应力的机械应力。这一研究结果为解决关于玻璃态聚合物的应变硬化的理论争议提供了新的思路。

**关键词：** 分子动力学 高分子 玻璃态 无定形 流变 取向翻转 稳态剪切 过度老化 弹性屈服



## Abstract

Nowadays, polymer materials have become an indispensable part of human life due to their excellent performance and low cost. Due to the long-chain characteristics, polymer materials always exhibit better toughness and ductility than small-molecule materials, and possess sufficient mechanical strength at the same time. The process of polymer materials always involves polymer melting, extrusion, and molding, which ask us for deeply understanding the mechanism of the response of microscopic conformations of molecular chains in amorphous polymers to external fields. The traditional tube theory can well capture the linear rheology behaviors of polymer chains. However, to date, the existing theories cannot provide a precise physical graph of nonlinear rheology behaviors of polymer chains under strong flow fields. On the other hand, for polymer glasses, there're still considerable debates on the influence of chain connectivity on its mechanical response. Due to the lack of long-range ordered structures such as crystals, the amorphous polymers, including polymer melts and glasses, it's hard for the researchers to directly obtain the informations about their microscopic structures. Benefiting from the development of modern computer technology and the popularization of large-scale-cluster computing methods, computer simulation is increasingly being used to generate numerical solutions of physical or mathematical models that are difficult to be solved accurately, verify abstract theories, or study the physical phenomena that are difficult to realize in experiments. Based on the background above, the present paper employes molecular dynamics simulation to study the tumbling behavior of polymer chains in melts under strong shear fields, the elastic yielding in pre-deformed polymer glasses during annealing and machanical perturbation, and the overaging behavior of polymer glasses under external strains. The detailed results are as follows:

(1) By non-equilibrium molecular dynamics simulation, the tumbling behavior of polymer chains in melts under strong shear flow is studied. The simulation results reveal that despite of the existance of interchain topological restraints, the polymer chains in highly entangled polymer melts can circularly rotate under shear flow just like that in dilute solutions. Such tumbling behavior in polymer melts possesses the same dependence on shear strength and chain length as that in dilute solutions. It indicates that the tumbling behavior of polymer chains in melts occurs inside the

restricting tube, therefore the chain entanglements have little influence on the process of tumbling.

(2) By non-equilibrium molecular dynamics simulation, the elastic yielding of pre-deformed polymer glasses during annealing is studied. In the present simulation work, the retractive elastic yielding stress can be reproduced by compression in the models where the elastic yielding phenomenon has been eliminated by repeat annealing. Besides, the elastic yieldign stress can survive when the strain of pre-deformation is cancelled less than 50% by compression, in which process the possible intrachain enthalpic stress is almost elimilated. The simulation results refute the opinions of previous researchers that the intrachain enthalpic stress dominates the emergence of elastic yielding. Based on the simulation results, the present work attribute the elastic yielding to the bond orientation coming from pre-deformation and the process of energy dissipation by particle rearrangement during annealing. Furthermore, the present work generalizes the elastic yielding phenomenon to the deformation process of polymer glasses, therefore provide a new insight into the theoretical explanation of strain hardeing in polymer glasses.

(3) By non-equilibrium molecular dynamics simulation, the present work provide the explanation of the conflicting results obtained in the recent simulation and experiment works on the overaging behavior of polymer glasses. The present simulation reveals the significant influence of temperature on the regulating effect of external machanical perturbations on the aging states of polymer glasses. In the simulation, there emerges two distinct temperature regions of the critical strain for the occurrence of mechanical rejuvenation of polymer glasses. Such temperature regions correspond to different micriscopic mechanisms of external strains of changing he local packing structures of polymer glasses.

(4) The present work reproduces elastic yielding phenomenon in pre-deformed polymer glasses by oscillatory shear and identifies the certainly critical length scale of chain alignment which determines the strength of elastic yielding. In the simulation, the polymer glasses with bond orientation can exhibit mechanical stress, which is much stronger than that comes from entropic elasticity, under deformation. Such mechanical stress is proportional to the extent of bond orientation of polymer chains. The present results reveal that the bond orientation is one determinant element of mechanical responses of polymer glasses. The present work possesses creative and inspring effects on understanding machanical properties of polymer glasses.

**The main innovations is as follows:**

(1) The present work reveals the influence of interchain entanglements on the tumbling behavior of polymer chains under strong shear flow by molecular dynamics simulation.

(2) The present work reveals the possible different mechanisms of the change of aging states of polymer glasses under mechanical perturbations in two temperature regions, and answers the reason of recent conflicting simulation and experiment results.

(3) By molecular dynamics simulation, the present work provides the physical graph of elastic yielding and reveals that the bond orientation in polymer glasses can produce mechanical stress that is much stronger than entropic elasticity. It provides a new idea to solve the debates in the nature of strain hardening.

**Keywords:** Molecular dynamics, polymer, glassy state, amorphous, rheology, tumbling, steady shear, overaging, elastic yielding.



## 目录

摘要 .....	I
<b>Abstract</b> .....	<b>III</b>
目录 .....	VII
第 1 章 绪论.....	1
1.1 引言 .....	1
1.2 聚合物熔体的流变学理论模型 .....	2
1.2.1 聚合物分子链结构 .....	3
1.2.2 Rouse 和 Zimm 理论模型 .....	4
1.2.3 Doi-Edwards 管道理论模型 .....	5
1.2.4 基于管道理论模型的修正模型和其它理论模型 .....	7
1.3 玻璃态聚合物 .....	8
1.3.1 玻璃态聚合物的老化行为 .....	9
1.3.2 玻璃态聚合物对外加应变的响应 .....	10
1.4 本论文的研究内容和意义 .....	12
参考文献 .....	13
第 2 章 分子模拟方法.....	21
2.1 引言 .....	21
2.2 分子动力学模拟方法 .....	21
2.2.1 聚合物分子模型 .....	22
2.2.2 运动控制方程 .....	24
2.2.3 积分迭代算法 .....	25
2.2.4 周期边界条件 .....	26
2.3 蒙特卡洛模拟方法 .....	27
2.4 小结 .....	28
参考文献 .....	29
第 3 章 强剪切流场下分子链的取向翻转行为.....	33
3.1 引言 .....	33
3.2 模拟方法 .....	34
3.2.1 分子模型 .....	34
3.2.2 运动方程 .....	35
3.2.3 模型验证 .....	36

3.3 模拟结果.....	40
3.3.1 分子链尺寸变化.....	40
3.3.2 取向翻转特征时间.....	44
3.3.3 分子链取向分布.....	49
3.4 讨论部分.....	50
3.5 结论.....	54
参考文献.....	55
第4章 预应变玻璃态聚合物的弹性屈服现象.....	59
4.1 引言.....	59
4.2 模型建立.....	60
4.2.1 分子模型.....	60
4.2.2 模型参数.....	61
4.3 模拟结果.....	62
4.3.1 预拉伸模型的弹性屈服.....	62
4.3.2 退火过程中的粒子位移.....	66
4.3.3 循环慢冷模型中的弹性屈服.....	74
4.3.4 对预拉伸模型进行压缩后的弹性屈服.....	77
4.3.5 不同模型中弹性屈服现象汇总.....	79
4.3.6 自由边界条件下预拉伸模型的松弛行为.....	80
4.3.7 弹性屈服理论模型.....	82
4.4 讨论部分.....	84
4.5 结论.....	87
参考文献.....	87
第5章 循环应变对玻璃态聚合物老化状态的调控.....	95
5.1 引言.....	95
5.2 模拟方法.....	96
5.2.1 分子模型.....	96
5.2.2 模拟流程.....	96
5.3 模拟结果.....	98
5.3.1 模型在 $T=0.1$ 下的对称振荡变形.....	98
5.3.2 模型在 $T=0.1$ 下的非对称振荡变形.....	102
5.3.3 模型在更高温度下的振荡变形.....	105
5.3.4 预拉伸模型的振荡变形.....	107
5.4 讨论部分.....	109

5.5 结论 .....	110
参考文献 .....	110
第 6 章 振荡剪切下预应变玻璃态聚合物的弹性屈服 .....	115
6.1 引言 .....	115
6.2 模拟方法 .....	116
6.2.1 分子模型 .....	116
6.2.2 模拟流程 .....	116
6.3 模拟结果 .....	117
6.3.1 振荡剪切下预应变玻璃态聚合物的弹性屈服 .....	117
6.3.2 弹性屈服过程中的结构松弛 .....	118
6.3.3 温度对振荡剪切过程中弹性屈服应力的影响 .....	121
6.4 讨论部分 .....	121
6.5 结论 .....	123
参考文献 .....	123
第 7 章 总结与展望 .....	127
7.1 总结 .....	127
7.2 展望 .....	128
参考文献 .....	129
致谢 .....	133
在读期间发表的学术论文 .....	135





# 第 1 章 绪论

## 1.1 引言

自上个世纪 30 年代 H. Staudinger 建立高分子学说以来<sup>[1-2]</sup>, 高分子聚合物材料的生产和应用逐年递增。2000 年全球聚合物产量约为 2.13 亿吨; 到 2020 年, 尽管突发的新冠疫情给经济带来了较大的负面影响, 全球聚合物产量仍然超过 3.67 亿吨; 在可预见的未来, 塑料需求将继续增长, 到 2050 年产量将达到 5.89 亿吨<sup>[3-4]</sup>。聚合物材料被广泛应用于生产生活中各个领域。据不完全统计, 以 2015 年为例, 全球聚合物材料生产用于包装材料的约为 1.46 亿吨, 建筑材料 6.5 千万吨, 纺织业 5.9 千万吨, 电子行业 1.8 千万吨, 工业设备 3 百万吨<sup>[4]</sup>。聚合物材料的广泛应用, 源于其密度低、耐腐蚀、易加工、价格低等独特优势。然而聚合物材料同时也存在耐热性差, 制品收缩率高, 强度、模量低等显著缺点。为了制备具有更优良性能的聚合物材料, 我们需要对高分子聚合物宏观性质背后的物理机制有着更深入的了解。尽管高分子聚合物理论在过去的几十年里吸引了大量研究者的兴趣, 然而迄今为止, 聚合物材料许多宏观性能背后的机理仍然缺乏合理且广泛认可的物理图像。

聚合物材料独特的力学行为来源于它们独特的长链构象<sup>[5]</sup>, 这一长链构象使得材料内部的分子链相互穿插缠绕。因而聚合物材料无论是在熔融状态<sup>[6-9]</sup>, 还是在玻璃态<sup>[10-15]</sup>, 抑或是半晶态<sup>[16-17]</sup>下, 其宏观性能都受到其微观分子链缠结状态的影响。另一方面, 在聚合物材料的加工成型过程中, 无论是什么样的聚合物材料都会涉及从高温熔融态降温到不同加工温度的过程。因而加工过程中聚合物熔体内的分子链缠结构象变化必然很大程度上决定最终的产品性能。理解聚合物分子链在缠结状态下的动力学行为, 是工业生产和学术研究的核心问题。在实验中, 分子链缠结构象通常间接地通过力学数据<sup>[18-20]</sup>, 或者通过非弹性中子散射实验得到的粒子运动模式来进行推断<sup>[21-23]</sup>。近年来分子动力学模拟技术的发展, 为研究者们提供了一个非常好的方法来直观地、可视化地去研究分子链的缠结结构<sup>[24-26]</sup>。作为背景知识, 本文第二章中, 作者将详细介绍数值模拟方法的基本理论以及在其高分子科学中的应用。本文第三章中, 作者则使用分子动力学方法研究分子链在外场作用下的构象转变, 以帮助读者理解聚合物材料在加工生产过程中, 聚合物熔体在稳态剪切流场下的微观结构变化。

虽然在现有的聚合物熔体和结晶的理论研究工作中仍然存在许多争议, 但是这两者大体上都已经有一个被研究者们广泛接受的基础理论框架。比如熔体内聚

合物分子链的动力学行为可以在管道模型的基础上加以解释<sup>[6-8]</sup>；聚合物晶体成核生长过程也可以在经典成核理论的基础上进行理解<sup>[27-30]</sup>。而对于玻璃态聚合物，由于对于玻璃态转变等问题理论理解的巨大挑战<sup>[31-32]</sup>，其宏观力学性质背后隐藏的诸多问题仍远未能够得到合理的解释。与聚合物熔体相比，玻璃态聚合物在拉伸过程中可以表现出高出几个数量级的拉伸应力，这样的高拉伸模量来源至今尚不清楚。许多研究者曾寄希望于通过橡胶熵弹性理论来理解玻璃态聚合物材料在变形过程中的力学行为<sup>[33-36]</sup>。然而 Kramer 在 05 年指出，尽管熵弹性理论能很好地拟合实验获得的力学数据，但是熵弹性理论并不适用于玻璃态聚合物材料<sup>[37-40]</sup>。之后 Robbins 在 07 年通过分子动力学模拟证明，玻璃态聚合物的力学行为主要来源于分子链之间的耗散相互作用<sup>[38]</sup>。这一结论在现今研究玻璃态聚合物力学行为的工作中几乎已经成为共识。但是迄今为止仍没有更进一步的工作能够指出这样的分子链间耗散相互作用是怎样产生宏观测得的材料力学性能。近来，有实验观察到拉伸后的玻璃态聚合物在升温过程中表现出强烈的回缩应力。这一现象被命名为弹性屈服。有研究者认为弹性屈服的产生来源于分子链内的链段拉伸作用，并由此提出了新的理论模型，以进一步理解玻璃态聚合物在拉伸过程中的力学行为<sup>[39-42]</sup>。在本文第四章中，作者通过分子动力学模拟，再现了这一实验现象，并构建了更优化的理论模型来解释弹性屈服的发生；在本文第五章中，作者对玻璃态聚合物在外加振荡剪切应变下的老化状态进行了研究，以解释最近 Bennin 等人<sup>[43]</sup>的实验工作与传统模拟结果<sup>[44-46]</sup>之间的差异，并观察到了玻璃态聚合物在外加应变下发生机械复苏的临界应变随温度发生变化的两个温度区间；在本文第四章以及第五章中两个工作的基础上，作者在第六章中采用分子动力学模拟在振荡剪切下再现了预应变玻璃态聚合物的弹性屈服，并对玻璃态聚合物在外加机械应变下表现出的力学行为提出了新的见解。最后，本文对以上工作进行了总结和展望。

在本章中，作者将首先概括地介绍目前高分子科学中比较经典的理论和其中亟待解决的问题。

## 1.2 聚合物熔体的流变学理论模型

热塑性塑料在每年生产的超过 3 亿吨聚合物产品中占据了绝大部分，这些塑料通过在加热熔化后流经或填充模具成型，然后固化成最终有用的产品。热塑性塑料的熔融加工过程在很大程度上取决于其流动行为，而其流动行为又取决于其微观分子结构以及温度等加工条件。因而流变学这样一门研究材料在流动以及应变过程中的规律的科学非常重要。聚合物材料的流变学主要研究聚合物熔体以及

溶液在外加流场下的线性和非线性粘弹性行为,以及在这一粘弹性行为背后的微观分子链构象变化对其宏观物理、化学性质的影响<sup>[5-8]</sup>。

理想液体材料在流动过程中仅仅表现出粘性,其表现出的应力仅仅与流动速率相关;而固体材料则在形变过程中表现出弹性,其宏观应力往往正比于其应变大小;而对于聚合物材料,其在外加应变下则表现出非常复杂的粘弹性力学性质。在非常短的时间尺度内,聚合物材料在应变下表现出明显的线性弹性;而在更长的时间尺度内,其应力随时间发生明显的松弛,从而表现出与流动速率相关的粘性<sup>[5-8]</sup>。聚合物材料的这一流变学性质来源于其微观的分子链构象对外加流场的动力学响应。经典的 Zimm 模型可以很好地描述稀溶液中聚合物链的动力学行为<sup>[47-48]</sup>,而 Rouse 模型则能够给出在没有分子链缠结的情形下熔体内聚合物分子链对外场的响应<sup>[49]</sup>。而对于分子链相互缠结的聚合物熔体, de Gennes<sup>[50]</sup>和 Doi-Edwards<sup>[51]</sup>的管道理论模型则能对其宏观实验现象和微观分子链构象变化给出了许多定量的描述。本节中将对这些理论工作进行简要的介绍。

### 1.2.1 聚合物分子链结构

如图 1.1 中苯乙烯单体经过聚合得到聚苯乙烯分子链的示意图所示,聚合物分子是由许多基本单元发生相互聚合而构成的巨型分子。一般有机化合物的相对分子质量不超过 1000,而高分子化合物的相对分子质量可高达  $10^4\sim 10^6$ 。在单体通过聚合形成聚合物分子链后,单根聚合物分子链将可能具有非常多不同的空间构象。构象是由聚合物的单体的相对位置决定的聚合物的空间结构。聚合物分子链构象取决于其三个特征,分别是分子链的链长,链的柔韧性,单体之间的相互作用以及与分子链周围环境的相互作用。

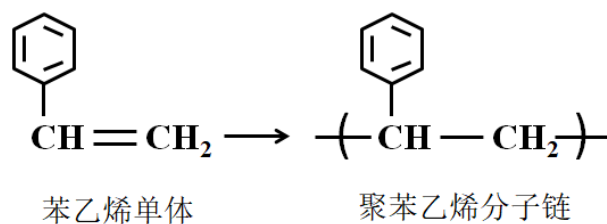


图 1.1 聚苯乙烯的聚合过程示意图。

在除单体间的共价键外,完全不考虑分子链内粒子间的其他相互作用以及与环境之间的相互作用时,分子链将具有如图 1.2 所示的理想链构象<sup>[52]</sup>。此时分子链具有完全的柔性和不同空间尺度上的自相似性,链内相隔  $N$  个单体的两个原子之间的距离  $L_N^2=Nb^2$ ,其中  $b$  为两个单体之间的距离。而在考虑分子链链内键角以及二面角约束时,分子链的柔性则明显下降,分子链的尺寸出现明显的减小。另一方面,链单元与溶剂分子之间的相互作用同样会影响分子链构象。对于无热

溶剂和良溶剂，其排除体积排斥能大于热能  $k_B T$ ，聚合物构象发生膨胀；而对于不良溶剂，其排除体积吸引能大于热能  $k_B T$ ，分子链通常坍缩成为球形团簇，以减少与纯溶剂之间的互憎界面。

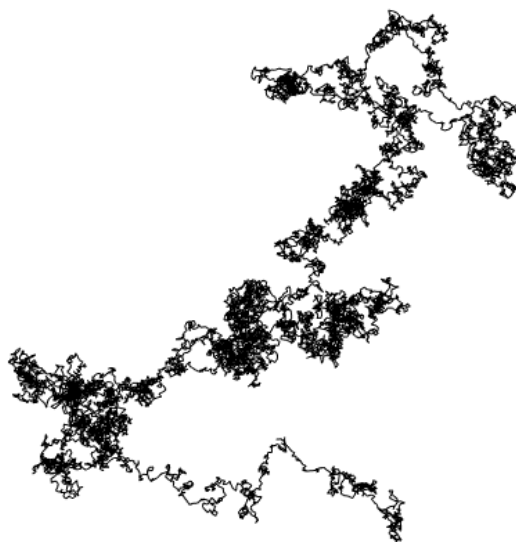


图 1.2 分子动力学模拟中单根聚合物分子链的构象。

聚合物分子链的长链结构使得其具有非常多的可能构象，这些可能的分子链构象赋予了聚合物分子链独特的热力学统计特征，即分子链的熵弹性<sup>[5]</sup>。聚合物分子链在外场的作用下受到变形从而偏离其平衡构象时，其熵的降低将使其产生抵抗外加变形的回复力从而回到初始构象。因而聚合物分子链在外场下随时间的构象变化决定了其表现出的宏观力学性能。

### 1.2.2 Rouse 和 Zimm 理论模型

含有聚合物分子链的体系往往具有特殊的粘弹特性，这一粘弹性来源于分子链在外场下的独特动力学行为。由于分子链连接性的存在，聚合物分子链上单个粒子的运动将带动周围链段协同地进行运动。当外场改变了分子链的瞬时构象时，链段的这一协同运动将导致分子链构象逐渐往其最可能的分布进行漂移。Rouse 模型是第一个成功对聚合物分子链的动力学行为进行描述的分 子模型<sup>[49]</sup>。在 Rouse 模型中将聚合物分子链简化地视作如图 1.3 所示的由无体积弹簧和无限模量的刚性粒子相互串联形成的珠簧模型；并通过粒子动力学方程将不同尺度链段的协同运动解析地等效为一个个具有不同松弛时间的振动模式，从而将分子链上粒子的运动分别用多个振动模式的叠加来进行描述。Rouse 模型给出分子链的松弛时间为  $\tau_0 N^{1+2\nu}$ ，其中  $\nu=1/2$ 。

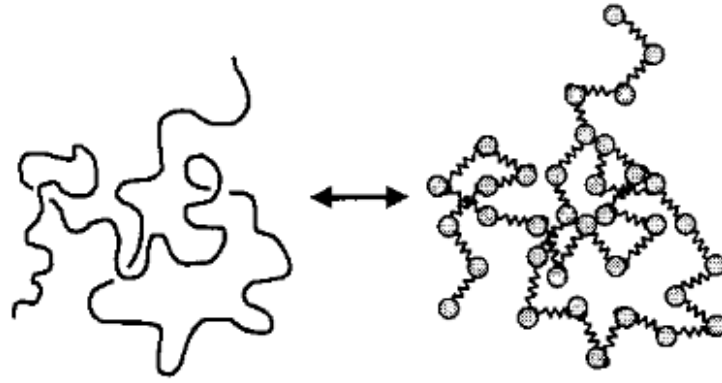


图 1.3 Rouse 模型中将分子链描述为由无体积弹簧连接的珠簧链模型<sup>[52]</sup>。

由于 Rouse 模型没有考虑溶液中溶剂粒子与分子链的协同运动, 因而其不适用于描述聚合物稀溶液中分子链的动力学行为。但是对于聚合物熔体以及浓溶液, 如果其中的分子链链长足够短以至于不足以产生分子链缠结构象, Rouse 模型将能够很好地对聚合物分子链的动力学行为进行描述。另一方面, 当溶剂分子为低聚合度的聚合物分子链时, Doi 和 de Gennes 认为 Rouse 模型也能够很好地描述聚合物分子链的运动<sup>[50-51]</sup>。而对于聚合物稀溶液, Zimm 等人在 Rouse 模型的基础上引入了流体相互作用, 认为单个粒子的运动将使得周围溶剂粒子间接带动分子链上的其他粒子一起运动<sup>[47-48]</sup>。Zimm 模型给出分子链的松弛时间为  $\tau_0(v/b^3)^{0.53}N^{1.76}$ 。

### 1.2.3 Doi-Edwards 管道理论模型

对于稀溶液中的聚合物分子链, 其上的单个粒子除了拖动与其通过共价键相互连接的粒子协同运动外, 仅仅与溶剂分子发生相互作用。随着溶液中聚合物浓度的升高, 周围分子链开始对单链的运动形成阻碍。此时单根分子链上粒子的运动不仅仅是与链内邻近粒子或者带动溶剂分子的协同运动, 而是如图 1.4a 所示的在周围分子链约束下的受限运动。de Gennes 在 1971 年提出了聚合物分子链在固定的障碍点下的受限动力学模型<sup>[50]</sup>。如图 1.4b 所示, de Gennes 将聚合物分子链在障碍点之间的运动描述为分子链上缺陷的扩散过程, 分子链通过缺陷的逐渐扩散而在空间约束下发生构象和位置的改变。分子链的运动就像是在约束点之间的束缚管道内的爬行。Doi 和 Edwards 更进一步地将管道理论引入聚合物熔体, 将单链周围的分子链的约束作用等效为一个假想的管径为  $a$  的约束管道, 单链沿着其原始路径随机扩散<sup>[51]</sup>。

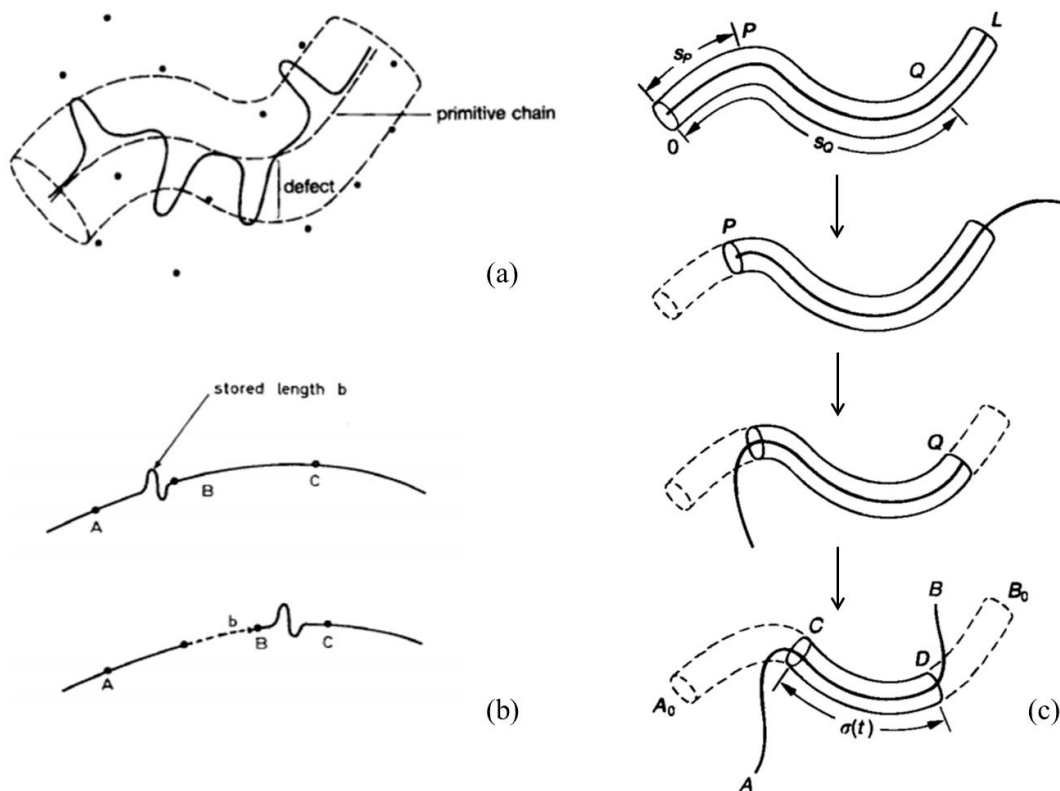


图 1.4 (a)单根聚合物分子链在空间位置固定的障碍点之间的运动<sup>[8]</sup>。(b)de Gennes 理论模型中分子链上的缺陷扩散过程<sup>[50]</sup>。(c)管道理论中原始路径随时间的运动过程<sup>[8]</sup>。

在管道模型中，Doi 和 Edwards 将真实链在周围约束下的最短连接路径称为原始路径(primitive path)，这一路径同样也是约束管道的轴线，如图 1.4a 所示。在很短的时间范围内，聚合物分子链的运动为在原始路径附近的构象涨落；而对于更长的时间尺度，聚合物分子链的运动表现为如图 1.4c 的原始路径的运动，也即原始路径末端的更新和破坏。这一过程中，分子链原始路径除两端外，其形状保持不变。基于管道理论，可以对聚合物分子链末端矢量  $P(t) = \mathbf{R}(L,t) - \mathbf{R}(0,t)$  的时间自相关函数  $\langle P(t) \cdot P(0) \rangle$  进行预测。根据图 1.4c， $P(0)$ 和  $P(t)$ 可以分别表示为：

$$P(0) = A_0C + CD + DB_0, P(t) = AC + CD + DB \quad (1.1),$$

从而可以得出：

$$\langle P(t) \cdot P(0) \rangle = \langle CD^2 \rangle = a\langle \sigma(t)^2 \rangle \quad (1.2),$$

其中  $a$  为约束管道管径， $\sigma(t)$  为  $CD$  段管道的原始路径长度。管道理论引入概率密度函数  $\psi(s,t)$  来描述管道原始路径上位于  $s$  的链段仍处于初始管道原属路径上的可能性。则  $\langle \sigma(t)^2 \rangle$  可以表示为：

$$\langle \sigma(t)^2 \rangle = \int_0^L ds \psi(s, t) \quad (1.3)。$$

引入概率密度函数  $\Psi(\xi, s, t)$  来描述管道原始路径移动距离  $\xi$  时, 管道末端仍尚未抵达初始原始路径上链段  $s$  的位置的概率, 则  $\Psi(\xi, s, t)$  应符合沿管道路径的一维扩散方程:

$$\frac{\partial \Psi(\xi, s, t)}{\partial t} = D_c \frac{\partial^2 \Psi(\xi, s, t)}{\partial \xi^2}, \quad \Psi(\xi, s, 0) = \delta(\xi) \quad (1.4)。$$

当  $\xi=s$  时, 管道末端抵达初始原始路径上链段  $s$  的位置, 此时  $\Psi(\xi=s, s, t)=0$ ; 类似地, 当  $\xi=s-L$  时, 管道另一末端抵达初始原始路径上链段  $s$  的位置, 此时  $\Psi(\xi=s-L, s, t)=0$ 。求解式 1.4 可以得到:

$$\Psi(\xi, s, t) = \sum_{p=1}^{\infty} \frac{2}{L} \sin\left(\frac{p\pi s}{L}\right) \sin\left(\frac{p\pi(s-\xi)}{L}\right) e^{-p^2 t / \tau_d} \quad (1.5),$$

其中  $\tau_d = L^2 / D_c \pi^2 = \zeta N^3 b^4 / a^2 k_B T \pi^2$ ,  $D_c$  为 Rouse 模型中整链的扩散系数。从而得到:

$$\begin{aligned} \langle P(t) \cdot P(0) \rangle &= a \cdot \int_0^L ds \psi(s, t) \\ &= a \cdot \int_0^L ds \int_{s-L}^s d\xi \Psi(\xi, s, t) \\ &= Nb^2 \sum_{p=odd} \frac{8}{p^2 \pi^2} e^{-p^2 t / \tau_d} \end{aligned} \quad (1.6)。$$

Doi-Edwards(DE)管道理论模型还能对聚合物材料的许多流变学性质进行理论预测, 比如单分散聚合物熔体的平台模量  $G_N^{(0)} = \rho RT / M_e$ 。

#### 1.2.4 基于管道理论模型的修正模型和其它理论模型

DE 管道理论能够很好地定量描述缠结聚合物分子链对外加流场的线性响应行为, 但是对于非线性流变区域, DE 管道模型的理论预测值仍然与实验值存在差异。几十年来, 在 DE 管道模型的基础上, 许多研究者对其作出了修正, 以将聚合物分子链的更多动力学行为纳入理论模型中。

在 DE 模型中, 分子链在周围链约束下的取向松弛发生在整链松弛时间  $\tau_d$  的尺度, 而分子链在受到拉伸后的回缩过程则完全不受周围分子链的影响, 因而发生在 Rouse 松弛时间  $\tau_R$  的尺度。由于这两个时间尺度相差很大, 因而 DE 模型中假设分子链的回缩在瞬间发生。这一假设在非常低的应变速率下可以和实验结果很好地吻合; 而随着应变速率增大, 分子链的拉伸作用开始显得非常显著。Marrucci、Grizzuti<sup>[53]</sup>、Pearson<sup>[54]</sup>、Mead 和 Leal<sup>[55]</sup>等人将分子链的拉伸引入了 DE 模型, 从而提高了 DE 模型对聚合物熔体在瞬时应变下的机械响应的理论预测效果, 然而这一模型对聚合物在稳态剪切下的机械响应的预测与 DE 模型相比

并没有太大提升。这些理论中都预测聚合物熔体在稳态剪切过程中的剪切应力将随剪切速率出现一个最大值。这可能是由于在强剪切流场下 DE 模型预测分子链将会沿剪切方向高度取向，从而减弱剪切流场对分子链的拉伸作用。即便是在非常高的剪切速率下，分子链在达到剪切稳态时也仅仅受到并不明显的拉伸。在本文第三章中将给出分子链在稳态剪切下的构象变化，本文的模拟结果表明，聚合物分子链将在剪切流场下发生取向翻转。现有的流变本构模型中几乎都没有考虑这一可能的分子链动力学过程。值得指出的是，分子链在剪切流场下的取向翻转行为将显著降低分子链在流场下的拉伸程度，从而影响聚合物熔体在宏观流场下表现出的粘度。

另一个对 DE 模型的修正是考虑了分子链的约束释放这一额外的松弛机制<sup>[56-60]</sup>。这一修正模型意识到在分子链末端经过约束管道时，这一链末端对周围链所施加的约束作用就会被消除。在平衡状态或者非常低的应变速率下，链末端的约束释放效应仅仅来源于分子链在  $\tau_d$  时间尺度的爬行过程，因而在 DE 模型中这些链末端的约束释放效应几乎可以忽略。然而 Marrucci 指出在非线性流变过程中受拉伸分子链的回缩同样会导致链末端的约束释放<sup>[56]</sup>，这一对流约束释放效应使得链末端对周围分子链的约束作用的更新速率在剪切速率接近  $\tau_d^{-1}$  时变得非常显著，而这一剪切速率正好对应于 DE 模型开始变得不够准确的速率区域。

更进一步地，Graham 等人指出由于热扰动的影响，实际聚合物分子链的原始路径长度会随时间不断波动，这一原始路径涨落效应使得分子链的松弛过程远比其在管道内的爬行快很多<sup>[61]</sup>。Graham 等人基于分子链拉伸、对流约束释放以及原始路径涨落效应构建的 GlaMM 模型至今被广泛应用于描述聚合物熔体的机械性能。

除了基于 DE 管道模型理论的诸多修正模型外，Likhtman 提出的 Slip-link 模型<sup>[62]</sup>将受到周围链约束的分子链的动力学行为描述为珠簧链在假想的可滑移弹簧的约束下的运动过程。这一与幻影橡胶网络模型类似的分子模型同样能定量地对某些聚合物熔体的宏观性能进行描述。

### 1.3 玻璃态聚合物

固态聚合物材料通常为半晶态或是玻璃态聚合物<sup>[63]</sup>。由于聚合物材料独特的分子链连接性结构，即便是在非常低的降温速率下，如果聚合物分子链不具有足够规整的分子链化学结构，聚合物材料将很难结晶<sup>[52]</sup>；另一方面，聚合物材料内分子链的动力学行为由于链段连接性的限制，因而即便是在熔融状态下仍具有非常长的松弛时间，这一性质同样使得聚合物材料非常容易在降温过程中不发



生结晶而直接进入玻璃态<sup>[64-66]</sup>。在如图 1.5 所示的降温过程中，聚合物熔体在温度低于熔融温度  $T_m$  时将有可能发生结晶，这一结晶过程是一个伴随着放热的一阶相变过程，同时这一相变过程中涉及分子链排入晶格而导致的熵减。如果此时降温速率足够快从而使得分子链来不及构成晶体，那么聚合物将进入过冷液体的状态；随着温度的进一步降低，分子链的运动能力将会在玻璃态转变温度  $T_g$  处开始在实验时间尺度内被冻结，从而进入玻璃态<sup>[68]</sup>。在低于  $T_g$  的温度下，聚合物材料表现出固体的性质，同时其比体积以及焓随温度的变化曲线将具有与熔体或者过冷液体下的变化曲线不同的斜率<sup>[69]</sup>。迄今为止，玻璃态转变背后的物理图像以及描述理论仍然是一个非常具有争议性以及挑战性的世界难题<sup>[70]</sup>。

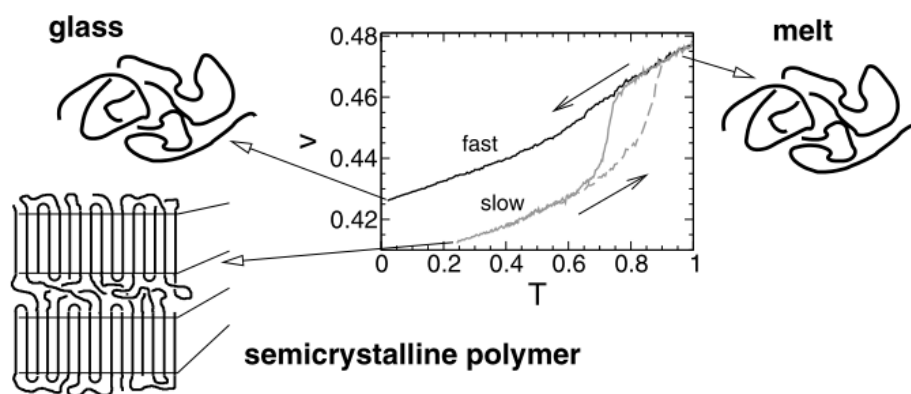


图 1.5 玻璃态聚合物形成过程示意图<sup>[67]</sup>。在较低的降温速率下，聚合物熔体中将会发生结晶；而在非常快的淬火过程中，聚合物熔体内分子链的运动能力被冻结而直接进入玻璃态。

### 1.3.1 玻璃态聚合物的老化行为

当聚合物熔体降温至熔融温度  $T_m$  时，其将进入非平衡的热力学状态。随着温度的进一步降低，材料将在  $T_g$  附近出现松弛时间的急剧增大<sup>[15]</sup>，从而使得材料在实验允许的时间尺度内无法进行足够的结构调整，从而发生如图 1.6 的示意图所示的非平衡热力学状态的进一步加剧。在聚合物材料进入玻璃态后，其将在长时间的存放中非常缓慢地发生结构调整。这一过程中将伴随着其能量<sup>[72]</sup>和密度的增大<sup>[73]</sup>，其宏观机械<sup>[15]</sup>、介电响应性能<sup>[74]</sup>的改变，以及通过光谱<sup>[75]</sup>或散射实验<sup>[76]</sup>手段测得的微观结构的变化。由于这些性质的改变并不涉及玻璃态聚合物材料其微观化学结构的变化且完全可逆，因而这一现象被称为物理老化。

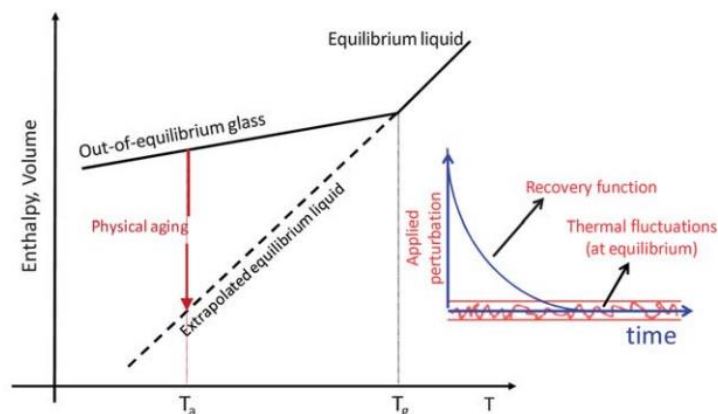


图 1.6 玻璃态聚合物材料在老化过程中其体积以及焓随温度的变化示意图<sup>[71]</sup>。

玻璃态聚合物通常表现出 $\alpha$ 松弛和 $\beta$ 松弛两个具有不同时间尺度的松弛模式<sup>[32,77-80]</sup>。其中 $\beta$ 松弛普遍被认为来源于粒子在非常短时间内的惯性运动，因而与玻璃态聚合物的物理老化现象无关<sup>[32,77-79]</sup>；而 $\alpha$ 松弛则被认为来源于玻璃态材料内粒子受到的周围粒子的约束，并通常采用拉伸指数(stretched-exponential)衰减函数来进行描述<sup>[80]</sup>。这些粒子逃离周围粒子束缚从而发生位置调整所需的时间被称为 $\alpha$ 松弛时间<sup>[32]</sup>。Wypych 等人通过介电谱发现在低于 $T_g$ 的温度下，物理老化过程对玻璃态材料的 $\alpha$ 松弛过程有着显著的影响，这一影响主要集中于 $\alpha$ 和 $\beta$ 弛豫之间的区域<sup>[81]</sup>。Lunkenheimer 等人则发现对于不同种类的玻璃态材料，包括无机非金属玻璃、金属玻璃、胶体玻璃或者玻璃态聚合物，其老化动力学都可以用其 $\alpha$ 松弛过程的特征参数来进行描述<sup>[82]</sup>。玻璃态材料的物理老化过程被认为来源于材料微观结构演化导致的其松弛时间的变化。基于对各种不同玻璃态聚合物材料的研究，Struik 等人认为所有玻璃态聚合物都具有相同的物理老化机理<sup>[15]</sup>，并且其老化行为与其所具有的热历史无关<sup>[83]</sup>。许多研究人员将玻璃态材料的老化现象归因于微观结构松弛和粒子位置重排而导致的自由体积减少<sup>[15,81,84-86]</sup>，但是同样也有研究者认为物理老化过程与自由体积变化无关<sup>[87]</sup>。最近 Chen 和 Schweizer 等人提出的基于模态耦合理论的理论模型能很好地描述玻璃态聚合物的老化过程<sup>[88]</sup>，然而玻璃态材料老化过程背后的确切物理机制仍然具有较大的争议。

### 1.3.2 玻璃态聚合物对外加应变的响应

玻璃态聚合物材料在外加应变下通常表现出三个阶段，即线性弹性阶段、屈服及应力软化阶段以及应变硬化阶段。如图 1.7 所示，当玻璃态聚合物材料被施以外加应变时，其将表现出随应变线性增长的机械应力<sup>[6,15]</sup>。随着应变的进一步进行，应力随应变的上升斜率将由于塑性变形的增加而逐渐减小，并在百分之几

个应变处达到应力最大值并发生屈服<sup>[6,15]</sup>。玻璃态材料的屈服行为决定于其热历史与老化状态，其屈服时出现的应力峰值随着老化时间的增长而增大<sup>[15,71-76]</sup>；对于仅仅经过时间非常短的淬火过程的玻璃态材料，其可能仅仅出现应力增长斜率的拐点而不出现应力峰值。在屈服过后，应力逐渐随应变的进一步进行而发生短时间的降低，不同老化状态的玻璃态材料的应力曲线将在这一阶段结束时完全重合<sup>[71-76]</sup>。以上两个阶段存在于不同类型的玻璃态材料中，然而对于玻璃态聚合物材料，其将在更大的应变下表现出应力的进一步快速增大，这一现象被称为应变硬化<sup>[15]</sup>。尽管这一应变硬化现象很显然来源于聚合物分子链连接性的存在，但是至今尚无人能够说清其背后的物理图像。

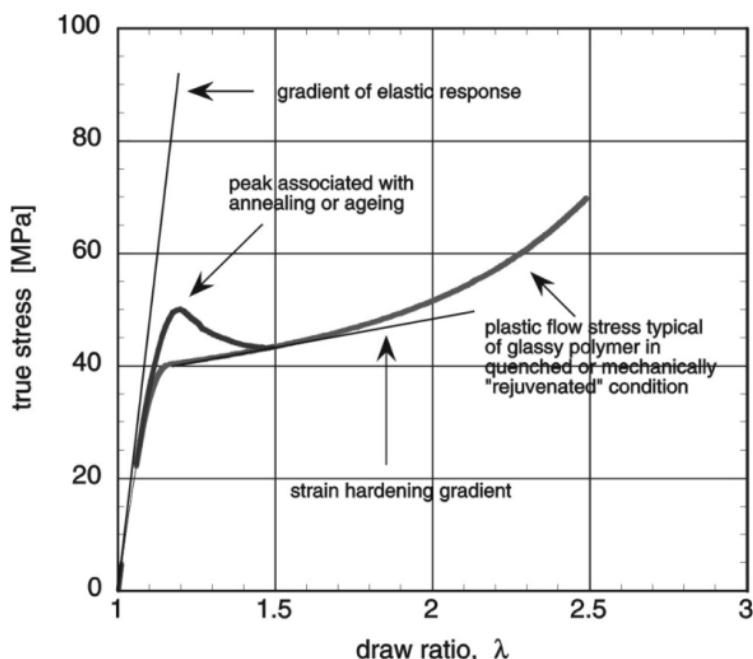


图 1.7 玻璃态聚合物材料在外加机械应变下表现出的应力-拉伸比曲线示意图<sup>[89]</sup>。

基于分子链熵弹性的橡胶理论模型在温度高于  $T_g$  的聚合物模型中取得了无可辩驳的成功<sup>[33-35,90]</sup>，但是其在玻璃态聚合物材料中的有效性饱受质疑<sup>[37-38,91-92]</sup>。针对玻璃态聚合物的应变硬化，目前的共识是其来源于玻璃态聚合物内部塑性的耗散相互作用<sup>[38,93]</sup>，但其进一步的物理图像仍然具有广泛争议。在 Riggleman 实验中观察到的玻璃态聚合物动力学行为的空间不均匀性<sup>[94-95]</sup>的基础上，Long 及其同事的一系列工作提出，玻璃态聚合物对外加应变的机械响应可能与其微观空间不均匀的动力学行为之间存在潜在联系，并在其数值模拟工作中再现了玻璃态聚合物材料的部分机械性质<sup>[96]</sup>。Chen 以及 Schiweizer 等人则认为聚合物分子链连接性抑制了玻璃态聚合物在应变下的粒子松弛，并在其理论模型中再现了玻璃态聚合物在应变下的力学响应<sup>[93]</sup>。Cheng 等人则认为玻璃态聚合物材料的应变硬化来源于应变过程中其分子链段受到拉伸而产生的熵张力<sup>[39-42]</sup>。

## 1.4 本论文的研究内容和意义

本论文的研究内容包括聚合物熔体和玻璃态两个部分,旨在通过分子动力学方法对聚合物分子链在外加流场下的响应,以及分子链构象对聚合物熔体和玻璃态材料的宏观性能的影响进行研究。

对于聚合物熔体,虽然 DE 管道理论及其诸多修正模型已经给出了描述其动力学行为的基本理论框架,但是事实证明在聚合物非线性流变范围内其仍具有许多局限性。本文第三章中对稳态剪切场下聚合物熔体内分子链的取向翻转行为进行了研究。研究表明,聚合物分子链在剪切流场下的取向翻转行为显著减小了分子链在外场下的拉伸程度,并降低了聚合物熔体的粘性。在使用 DE 模型对聚合物熔体的稳态剪切粘度进行预测时表现出的与实验结果之间的显著差异很可能与分子链在剪切外场下的取向翻转有关。现有的理论模型中至今无法对分子链的这一动力学行为进行定量或者半定量的描述,同时研究者们对聚合物熔体内分子链的取向翻转行为也尚缺乏直观了解。分子动力学模拟方法为研究者提供了一个非常好的手段来对分子链取向翻转这一动力学过程进行直观的分析研究,并为进一步改进现有理论模型提供帮助。

而对于玻璃态聚合物,其应变硬化背后的物理图像存在广泛的争议。聚合物分子链连接性的存在对玻璃态聚合物在外加应变下的力学响应存在什么样的影响至今是一个世界性的难题。研究者需要从更多的角度去看待分子链连接性对玻璃态聚合物力学性能的影响。弹性屈服是玻璃态聚合物特有的力学现象,同时弹性屈服过程中表现出的机械应力直接来源于其机械形变历史。因而弹性屈服背后的物理图像必然与玻璃态聚合物在应变过程中的物理图像存在直接的共同点。本文第四章以及第六章中采用分子动力学方法对玻璃态聚合物的弹性屈服进行了研究。研究表明,弹性屈服来源于拉伸后玻璃态聚合物材料在退火过程中粒子的能量耗散以及预拉伸产生的分子链连接键的取向有序,因而弹性屈服同样存在于玻璃态聚合物的应变过程中。这一模拟结果给出了玻璃态聚合物在外加机械应变下力学响应的部分物理图像,非常具有开创性以及实际意义。我们的下一步工作将是基于这一物理图像对玻璃态聚合物的应变硬化现象进行深入挖掘。

本论文第五章中针对最近研究者对于玻璃态聚合物过度老化的模拟以及实验工作中的冲突结果进行了验证,并指明了其在这些工作中得到冲突结果的原因。模拟研究表明,玻璃态聚合物材料在外加应变下的过度老化行为表现出明显的两个温度区间。这一现象应当不仅存在于玻璃态聚合物,更应是一个对于玻璃态材料的普适规律。这一温度效应的发现有助于研究者进一步深入理解玻璃态材料在应变下的结构变化。由于第六章通过震荡应变对玻璃态聚合物能量状态的调控作用来进一步讨论弹性屈服应力的来源,因而第五章中的内容也是本文中第六章工

作的基础。

## 参考文献

- [1] Staudinger H. Über polymerisation [J]. Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). 1920, 53(6): 1073-1085.
- [2] Mülhaupt R. Hermann Staudinger and the origin of macromolecular chemistry [J]. Angewandte Chemie International Edition. 2004, 43(9): 1054-1063.
- [3] Ian Tiseo. Global plastics industry - statistics & facts [OL]. Statista. 2021.
- [4] Geyer R, Jambeck J R, Law K L. Production, use, and fate of all plastics ever made [J]. Science advances, 2017, 3(7).
- [5] Flory P J, DiMarzio E. Statistical mechanics of chain molecules [J]. Physics Today, 1970, 23(5): 71.
- [6] Ferry J D. Viscoelastic properties of polymers [M]. John Wiley & Sons, 1980.
- [7] Mainardi F, Spada G. Creep, relaxation and viscosity properties for basic fractional models in rheology[J]. The European Physical Journal Special Topics, 2011, 193(1): 133-160.
- [8] Doi M, Edwards S F, Edwards S F. The theory of polymer dynamics [M]. oxford university press, 1988.
- [9] Graessley W W. The entanglement concept in polymer rheology [M]. The entanglement concept in polymer rheology. Springer, Berlin, Heidelberg, 1974: 1-179.
- [10] Young R J. The physics of glassy polymers [M]. Chapman & Hall, 1997.
- [11] Haward R N. The physics of glassy polymers [M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [12] Ward I M, Sweeney J. Mechanical properties of solid polymers [M]. John Wiley & Sons, 2012.
- [13] Williams J G. Fracture mechanics of polymers [M]. Ellis Horwood Limited, Market Cross House, 1984.
- [14] Kinloch A J, Young R J. Fracture behaviour of polymers [M]. Springer Science & Business Media, 2013.
- [15] Struik L C E. Physical aging in plastics and other glassy materials[J]. Polymer Engineering & Science, 1977, 17(3): 165-173.
- [16] Wunderlich B. Macromolecular physics. vol. 1: Crystal structure morphology, defects [M]. Academic Press, 1973.
- [17] Soria-Arguello G, Neira-Velázquez M G, de Valle L F R, et al. Predicting the thermal conductivity of composites based on high density polyethylene-cold plasma modified graphite

- by application of several analytical micromechanical models [J]. *Revista Mexicana de Ingenier ía Qu ímica*, 2020, 19(3): 1505-1514.
- [18]Zhang Q, Li L, Su F, et al. From molecular entanglement network to crystal-cross-linked network and crystal scaffold during film blowing of polyethylene: An in situ synchrotron radiation small-and wide-angle x-ray scattering study [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(11): 4350-4362.
- [19]Men Y, Rieger J, Strobl G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(9): 095502.
- [20]Zuo F, Keum J K, Chen X, et al. The role of interlamellar chain entanglement in deformation-induced structure changes during uniaxial stretching of isotactic polypropylene [J]. *Polymer*, 2007, 48(23): 6867-6880.
- [21]Inoue R, Kanaya T, Nishida K, et al. Molecular weight dependence of mean square displacement in ultrathin polymer films as studied by inelastic neutron scattering [J]. *Physical Review E*, 2008, 77(3): 032801.
- [22]Inoue R, Kanaya T, Nishida K, et al. Inelastic neutron scattering study of low energy excitations in polymer thin films [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(5): 056102.
- [23]Soles C L, Douglas J F, Wu W, et al. Incoherent neutron scattering as a probe of the dynamics in molecularly thin polymer films [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(2): 373-379.
- [24]Kremer K, Grest G S. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1990, 92(8): 5057-5086.
- [25]Grest G S. Communication: Polymer entanglement dynamics: Role of attractive interactions [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2016, 145(14): 141101.
- [26]Qin J, Milner S T. Tubes, topology, and polymer entanglement [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(17): 6077-6085.
- [27]Lauritzen Jr, John I, Hoffman J D. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution [J]. *Journal of research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and chemistry*, 1960, 64(1): 73.
- [28]Hoffman J D, Miller R L. Kinetic of crystallization from the melt and chain folding in polyethylene fractions revisited: theory and experiment [J]. *Polymer*, 1997, 38(13): 3151-3212.
- [29]Frank F C, Tosi M. On the theory of polymer crystallization [J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1961, 263(1314): 323-339.
- [30]Point J J. Reconsideration of kinetic theories of polymer crystal growth with chain folding [J]. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 1979, 68: 167-176.

- [31]Berthier L, Biroli G. Theoretical perspective on the glass transition and amorphous materials [J]. *Reviews of modern physics*, 2011, 83(2): 587.
- [32]Cavagna A. Supercooled liquids for pedestrians [J]. *Physics Reports*, 2009, 476(4-6): 51-124.
- [33]Haward R N, Thackray G. The use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics [J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1968, 302(1471): 453-472.
- [34]Arruda E M, Boyce M C. A three-dimensional constitutive model for the large stretch behavior of rubber elastic materials [J]. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 1993, 41(2): 389-412.
- [35]Arruda E M, Boyce M C. Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining [J]. *International Journal of Plasticity*, 1993, 9(6): 697-720.
- [36]Klompén E T J, Engels T A P, Govaert L E, et al. Modeling of the postyield response of glassy polymers: influence of thermomechanical history [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(16): 6997-7008.
- [37]Kramer E J. Open questions in the physics of deformation of polymer glasses [J]. *Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.* 2005, 43, 3369-3371.
- [38]Hoy R S, Robbins M O. Strain hardening in polymer glasses: limitations of network models [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(11): 117801.
- [39]Cheng S, Wang S Q. Elastic yielding in cold drawn polymer glasses well below the glass transition temperature [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(6): 065506.
- [40]Cheng S, Wang S Q. Elastic yielding after cold drawing of ductile polymer glasses [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(11): 3661-3671.
- [41]Zhao Z, Zhao X, Liu J, et al. Characterizing effects of fast melt deformation on entangled polymers in their glassy state [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(12): 124906.
- [42]Lin P, Xu Q, Cheng S, et al. Effects of Molecular Weight Reduction on Brittle–Ductile Transition and Elastic Yielding Due to Noninvasive  $\gamma$  Irradiation on Polymer Glasses [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(6): 2447-2455.
- [43]Bennin T, Xing E, Ricci J, et al. Rejuvenation Versus Overaging: The Effect of Cyclic Loading/Unloading on the Segmental Dynamics of Poly (methyl methacrylate) Glasses [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(19): 8467-8475.
- [44]Liu C, Fan Y. Emergent Fractal Energy Landscape as the Origin of Stress-Accelerated Dynamics in Amorphous Solids [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127(21): 215502.
- [45]Sastry S. Models for the Yielding Behavior of Amorphous Solids [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(25): 255501.

- [46]Mungan M, Sastry S. Metastability as a mechanism for yielding in amorphous solids under cyclic shear [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127(24): 248002.
- [47]Zimm B H. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1956, 24(2): 269-278.
- [48]Zimm B H, Roe G M, Epstein L F. Solution of a characteristic value problem from the theory of chain molecules [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1956, 24(2): 279-280.
- [49]Rouse Jr P E. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1953, 21(7): 1272-1280.
- [50]P. G. de Gennes. Reptation of a Polymer Chain in the Presence of Fixed Obstacles [J]. *Journal of Chemical Physics*. 1971, 55: 572-579.
- [51]Doi M, Edwards S F. Dynamics of concentrated polymer systems. Part 3.—The constitutive equation[J]. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2: Molecular and Chemical Physics*, 1978, 74: 1818-1832.
- [52]Rubinstein M, Colby R H. *Polymer physics* [M]. New York: Oxford university press, 2003.
- [53]Marrucci G. Fast flows of concentrated polymers: predictions of the tube model on chain stretching [J]. *Gazzetta Chimica Italiana*, 1988, 118: 179-185.
- [54]Pearson D, Herbolzheimer E, Grizzuti N, et al. Transient behavior of entangled polymers at high shear rates [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1991, 29(13): 1589-1597.
- [55]Mead, D. W., and L. G. Leal, The reptation model with segmental stretch basic equations and general properties [J]. *Rheologica Acta*, 1995, 34(4): 339-359.
- [56]Marrucci G. Dynamics of entanglements: A nonlinear model consistent with the Cox-Merz rule [J]. *Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics*, 1996, 62(2-3): 279-289.
- [57]Ianniruberto G, Marrucci G. On compatibility of the Cox-Merz rule with the model of Doi and Edwards [J]. *Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics*, 1996, 65(2-3): 241-246.
- [58]Mead D W, Larson R G, Doi M. A molecular theory for fast flows of entangled polymers [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(22): 7895-7914.
- [59]Milner S T, McLeish T C B, Likhtman A E. Microscopic theory of convective constraint release [J]. *Journal of Rheology*, 2001, 45(2): 539-563.
- [60]Likhtman A E, Milner S T, McLeish T C B. Microscopic theory for the fast flow of polymer melts [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 85(21): 4550.
- [61]Graham R S, Likhtman A E, McLeish T C B, et al. Microscopic theory of linear, entangled polymer chains under rapid deformation including chain stretch and convective constraint release [J]. *Journal of Rheology*, 2003, 47(5): 1171-1200.



- [62]Likhtman A E. Single-chain slip-link model of entangled polymers: Simultaneous description of neutron spin-echo, rheology, and diffusion [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(14): 6128-6139.
- [63]Strobl G R. *Liquid Equilibrium States* [M]. *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1997: 63-141.
- [64]McKenna G B. *Comprehensive polymer science* [J]. *Polymer properties*, 1989, 2: 311-362.
- [65]Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, et al. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(6): 3113-3157.
- [66]Donth E J. *Description of the Phenomenon* [M]. *The Glass Transition*. Springer, Berlin, Heidelberg, 2001: 11-225.
- [67]Baschnagel J, Varnik F. Computer simulations of supercooled polymer melts in the bulk and in confined geometry [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(32): R851.
- [68]Debenedetti P G, Stillinger F H. Supercooled liquids and the glass transition [J]. *Nature*, 2001, 410(6825): 259-267.
- [69]Flory P J. *Principles of polymer chemistry* [M]. Cornell University Press, 1953.
- [70]Cavagna A. Supercooled liquids for pedestrians [J]. *Physics Reports*, 2009, 476(4-6): 51-124.
- [71]Cangialosi D, Boucher V M, Alegria A, et al. Physical aging in polymers and polymer nanocomposites: recent results and open questions [J]. *Soft Matter*, 2013, 9(36): 8619-8630.
- [72]Takahara K, Saito H, Inoue T. Physical aging in poly (methyl methacrylate) glass: densification via density fluctuation [J]. *Polymer*, 1999, 40(13): 3729-3733.
- [73]Petrie S E B. Thermal behavior of annealed organic glasses [J]. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 1972, 10(7): 1255-1272.
- [74]Alegria A, Goitia L, Telleria I, et al.  $\alpha$ -relaxation in the glass-transition range of amorphous polymers. 2. Influence of physical aging on the dielectric relaxation [J]. *Macromolecules*, 1997, 30(13): 3881-3887.
- [75]Ruta B, Chushkin Y, Monaco G, et al. Atomic-scale relaxation dynamics and aging in a metallic glass probed by x-ray photon correlation spectroscopy [J]. *Physical Review Letters*, 2012, 109(16): 165701.
- [76]McDermott A G, Budd P M, McKeown N B, et al. Physical aging of polymers of intrinsic microporosity: a SAXS/WAXS study [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(30): 11742-11752.
- [77]Luo P, Wen P, Bai H Y, et al. Relaxation decoupling in metallic glasses at low temperatures [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(22): 225901.
- [78]Kob W, Andersen H C. Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture I: The van Hove correlation function [J]. *Physical Review E*, 1995, 51(5): 4626.

- [79]Kob W, Andersen H C. Testing mode-coupling theory for a supercooled binary Lennard-Jones mixture. II. Intermediate scattering function and dynamic susceptibility [J]. *Physical Review E*, 1995, 52(4): 4134.
- [80]Bellour M, Knaebel A, Harden J L, et al. Aging processes and scale dependence in soft glassy colloidal suspensions [J]. *Physical Review E*, 2003, 67(3): 031405.
- [81]Wypych A, Duval E, Boiteux G, et al. Physical aging of atactic polystyrene as seen by dielectric relaxational and low-frequency vibrational Raman spectroscopies [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2005, 351(33-36): 2593-2598.
- [82]Lunkenheimer P, Wehn R, Schneider U, et al. Glassy aging dynamics [J]. *Physical Review Letters*, 2005, 95(5): 055702.
- [83]Schlosser E, Schönhals A. Dielectric relaxation during physical ageing [J]. *Polymer*, 1991, 32(12): 2135-2140.
- [84]Higuchi H, Yu Z, Jamieson A M, et al. Thermal history and temperature dependence of viscoelastic properties of polymer glasses: relation to free volume quantities [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1995, 33(17): 2295-2305.
- [85]Doumenc F, Guerrier B, Allain C. Aging and history effects in solvent-induced glass transition of polymer films [J]. *EuroPhysics Letters*, 2006, 76(4): 630.
- [86]Huang Y, Wang X, Paul D R. Physical aging of thin glassy polymer films: Free volume interpretation [J]. *Journal of Membrane Science*, 2006, 277(1-2): 219-229.
- [87]Utz M, Debenedetti P G, Stillinger F H. Atomistic simulation of aging and rejuvenation in glasses [J]. *Physical Review Letters*, 2000, 84(7): 1471.
- [88]Chen K, Schweizer K S. Molecular theory of physical aging in polymer glasses [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 98(16): 167802.
- [89]Stachurski Z H. Review of deformation and computer simulations in amorphous glassy polymers [J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2005, 11(6): 773-796.
- [90]Treloar L R G. *The physics of rubber elasticity* [M]. Oxford University Press, New York 1975.
- [91]Van Melick H G H, Govaert L E, Raas B, et al. Kinetics of ageing and re-embrittlement of mechanically rejuvenated polystyrene [J]. *Polymer*, 2003, 44(4): 1171-1179.
- [92]Dupaix R B, Boyce M C. Finite strain behavior of poly (ethylene terephthalate)(PET) and poly (ethylene terephthalate)-glycol (PETG) [J]. *Polymer*, 2005, 46(13): 4827-4838.
- [93]Chen K, Schweizer K S. Theory of yielding, strain softening, and steady plastic flow in polymer glasses under constant strain rate deformation [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(10): 3988-4000.
- [94]Riggleman R A, Lee H N, Ediger M D, et al. Heterogeneous dynamics during deformation of

- a polymer glass [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(2): 287-291.
- [95]Riggleman R A, Lee H N, Ediger M D, et al. Free volume and finite-size effects in a polymer glass under stress [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(21): 215501.
- [96]Conca L, Dequidt A, Sotta P, et al. Acceleration and homogenization of the dynamics during plastic deformation [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(23): 9456-9472.



## 第 2 章 分子模拟方法

### 2.1 引言

随着计算机性能的不断提高和高性能并行计算方法的广泛应用,分子模拟方法被广泛应用于材料学<sup>[1-3]</sup>、生命科学<sup>[4-6]</sup>、药物研究<sup>[7-9]</sup>等领域。通过分子模拟方法,研究者能够对难以获得精确解析解的物理模型进行数值模拟,从而对其所提出理论的有效性进行验证。同时对于宏观实验现象,研究者通常很难将所有的微观作用机制都纳入其理论模型,因而往往并不能直接通过与实验结果进行对比来验证其局部理论的有效性。分子模拟方法为研究者提供了一个非常有效的独特手段:一方面,研究者可以直接按照其理论中包含的微观作用机制构建模型系统并与实验现象进行对比<sup>[10-11]</sup>,从而确保其理论模型具有良好的理论支撑;另一方面,研究者可以通过设计符合其理论假设的简化模型来直接验证其局部理论<sup>[12]</sup>。同时,分子模拟方法可以直接对一些通过实验手段难以进行直接观测的微观结构变化进行模拟,从而为研究者提供更完善的物理图像。常见的分子模拟技术包括:分子动力学<sup>[14-16]</sup>、量子力学<sup>[17-18]</sup>、分子力学<sup>[19-20]</sup>和蒙特卡洛模拟<sup>[12-13]</sup>等等。本文中主要采用分子动力学方法开展模拟研究,同时本文中的分子模型的构建过程涉及少量蒙特卡洛方法<sup>[21]</sup>的使用。本章中作者将对分子动力学方法、蒙特卡洛方法、以及在模拟工作中聚合物分子模型的构建进行简单介绍。

### 2.2 分子动力学模拟方法

分子动力学(molecular dynamics,MD)模拟是一种用于求解经典多体系统的平衡和动力学性质的方法。其通过预设的势场函数对其模型内的粒子的相互作用进行描述,并通过牛顿第二定律控制粒子的运动方程。在给定的模拟时间内,MD模拟方法可以给出体系内所有粒子的空间位置、运动速度、能量状态等参数随时间的演化过程,并更进一步在统计力学框架内计算得出体系的应力、模量、折射率等宏观性质<sup>[22]</sup>。与量子化学模拟计算方法相比,MD模拟方法不用求解薛定谔方程,其仅仅需要通过预设力场考虑目标粒子与截断半径内其他粒子之间的简单相互作用,因而可以对粒子数目高达数百万的大型模拟体系进行计算,其计算的时间尺度可以达到微秒量级。另一方面与蒙特卡洛模拟相比,MD模拟方法通过对牛顿运动方程进行数值积分,可以得到整个物理系统动态的结构演化信息,因而在观察系统的动力学过程方面显得更为“自然”<sup>[22]</sup>。

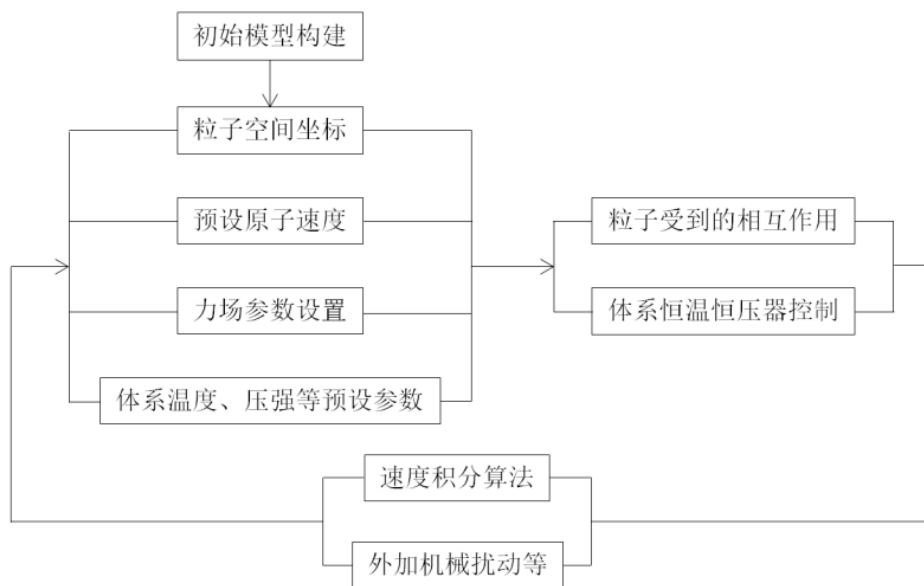


图 2.1 分子动力学模拟流程示意图。

自 1956 年 Alder 和 Wainwright 首次采用 MD 模拟方法以来<sup>[14]</sup>, MD 模拟被广泛运用于各种微观分子体系的模拟研究中。历经几十年的发展, 尽管 MD 模拟过程中所采用的速度积分<sup>[23-24]</sup>、控温<sup>[25-26]</sup>、能量最小化<sup>[27-28]</sup>等算法得到了长足的发展, 然而其基本理论和模拟过程几乎没有任何变化。图 2.1 中给出了 MD 模拟方法的基本工作流程。其工作流程可以分为模型构建以及数值积分迭代过程两个阶段。

在模型构建过程中, 研究者需要根据其具体研究对象进行合理的建模。这一建模过程涉及对其模型的粗粒化过程以及对模型参数的选取。另外为了对局部理论模型进行验证, 研究者往往还需要对其在分子模拟工作中采用模型参数或者相互作用机制进行简化。下一节中本文将具体介绍聚合物分子模型的建模过程。

在设置好体系的初始条件(模型内粒子空间坐标以及初始速度)并选取了合适的力场参数以及统计系综后, MD 方法需要对粒子运动的牛顿运动学方程进行求解。这一过程中常用的数值求解算法包括蛙跳(Leap-frog)法<sup>[23]</sup>, 速度 Verlet 算法<sup>[24]</sup>等等。通过不断迭代计算体系内粒子的牛顿运动方程, 研究者可以获得模型内所有粒子在整个模拟过程中的运动轨迹、能量状态以及速度变化, 从而通过统计力学方法求得体系的宏观性质, 并通过第三方数据处理软件对体系内粒子的微观堆积结构进行分析。在之后几节中, 我们将从聚合物分子模型建立、运动方程、迭代求解算法几个方面对分子动力学模拟进行介绍。

### 2.2.1 聚合物分子模型

在分子模拟方法中, 研究者需要对所需研究的体系进行建模。这一分子模型

包括粒子的坐标位置和相互作用参数。虽然分子模拟工作中往往还要求对粒子初始运动速度进行设置,但实际上粒子速度可以通过恒温器以及恒压器的作用从而很快获得其平衡值。由于分子模拟方法的最小研究单元是单个原子,因而分子模拟工作中所采用的最精确模型是全原子模型<sup>[22]</sup>。全原子模型所使用的相互作用力场通常来源于对量子化学计算工作中获得的原子间相互作用的函数拟合<sup>[30]</sup>。图 2.2a 中给出了最近 Ge 等人对于玻璃态聚苯乙烯模型的模拟工作中采用的全原子单链模型<sup>[29]</sup>,其中每一个原子都采用一个硬球粒子来进行模拟计算。

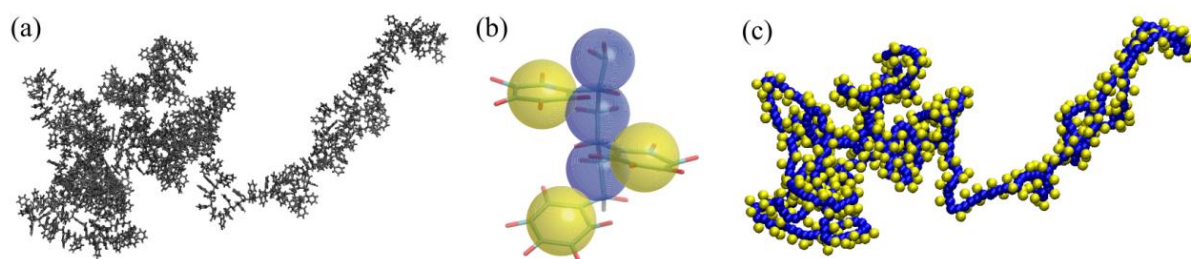


图 2.2 (a)和(c)分别为 MD 模拟中聚苯乙烯的全原子模型和粗粒化模型。(b)聚苯乙烯的粗粒化过程示意图<sup>[29]</sup>。

在 Ge 等人的工作中采用的 OPLS-AA 力场<sup>[31]</sup>是非常经典的描述碳氢系统的原子力场。文献中 OPLS-AA 力场的基本势场函数如图 2.3 所示,其将聚合物分子链描述为通过弹簧连接的无体积硬球;同时将分子链上原子的位阻效应采用相邻连接键的夹角以及二面扭转角的势场函数来进行等效拟合;而不相邻的原子之间的非共价相互作用则采用 12-6 勒让德-琼斯势场函数来进行模拟。

#### Form of the Force Field

Bond stretching:

$$E_{\text{bond}} = \sum_{\text{bonds}} K_r (r - r_{\text{eq}})^2$$

Angle bending:

$$E_{\text{angle}} = \sum_{\text{angles}} K_{\theta} (\theta - \theta_{\text{eq}})^2$$

Torsion: 
$$E(\phi) = \frac{V_1}{2} [1 + \cos(\phi + f_1)] + \frac{V_2}{2} [1 - \cos(2\phi + f_2)] + \frac{V_3}{2} [1 + \cos(3\phi + f_3)]$$

Non-bonded: 
$$E_{\text{nb}} = \sum_i^{\text{on a}} \sum_j^{\text{on b}} [q_i q_j e^2 / r_{ij} + 4\epsilon_{ij} (\sigma_{ij}^{12} / r_{ij}^{12} - \sigma_{ij}^6 / r_{ij}^6)] f_{ij}$$
  

$$f_{ij} = 0.5 \text{ if } i, j \text{ are } 1,4; \text{ otherwise, } f_{ij} = 1.0$$

图 2.3 文献中 OPLS-AA 力场的基本势场函数形式<sup>[31]</sup>。

由于单根聚合物分子链中往往包含大量的重复单元,因而对聚合物体系的 MD 模拟研究中往往需要对大量的原子进行模拟计算,这大大增加了聚合物的模拟工作的时间成本。为了提高聚合物体系在模拟计算过程中的计算效率,很多工

作中开始将与碳原子相连的氢原子和该碳原子一起视为一个结合粒子<sup>[32-34]</sup>。模拟研究表明,这一处理方法能显著提高模拟工作的计算效率,并且同样能够得到与材料宏观性质相对应的模拟结果。

更进一步地,研究者可以将聚合物分子链上的某些重复单元进行粗粒化,采用单个粒子来对分子链上的特定基团进行模拟<sup>[29,35-36]</sup>。如图 2.2b 和图 2.2c 所示,Ge 等人的工作中将聚苯乙烯分子链主链上的乙烯单元和苯环侧基分别视为单独的模拟粒子<sup>[29]</sup>。此时分子链的分子模型得到极大的简化,这一方法可以数以十倍地提高模拟过程的运算效率。在本文中所采用的 Kremer-Grest(KG)分子模型同样是一个粗粒化模型<sup>[37]</sup>,这一模型甚至比通常的粗粒化分子模型更进一步。在 KG 模型中完全不考虑分子链的精细结构,而是将分子链上的 Kuhn 单元视作一个单独的模拟粒子<sup>[10-11]</sup>。KG 模型是一个纯理论验证性的分子模型,其力场参数的具体选择在一定范围内几乎不影响其最终的模拟结果。KG 模型并不与任何具体聚合物材料直接对应,然而 KG 模型能很好地捕捉聚合物分子链的动力学行为,并且能够获得与聚合物材料在实验中表现出的结果一致的对外界温度、压强、机械扰动强度等因素的依赖关系。KG 模型已经被广泛应用于聚合物材料基本物理性质的理论研究工作中<sup>[38-40]</sup>。

根据理论研究工作中的具体需求,研究者还可以自行构建其他的分子模型,如 Likhtman 等人的 Slip-link 模型<sup>[41]</sup>,Conca 等人基于玻璃态粒子动力学空间不均匀性构建的粗粒化模型等都是非常成功的分子模拟理论模型。

### 2.2.2 运动控制方程

分子动力学模拟方法通过牛顿第二定律控制粒子的运动。在预设原子力场的作用下,计算机可以通过已知的粒子位置信息,对单个粒子的受力情况进行分析,从而基于牛顿第二定律,计算出粒子在当前时刻的加速度,并得到下一时刻的新的位置坐标。通常而言,分子动力学模拟方法中,模型中粒子的位置和速度分别为:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m} \Delta t^2 \quad (2.1),$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{F(t + \Delta t) + F(t)}{2m} \Delta t \quad (2.2),$$

其中  $r$  为粒子位置坐标,  $v$  为粒子速度,  $F$  为单个粒子所受到作用力,  $m$  为粒子质量,  $\Delta t$  为模拟时间步长。通过这一方式,计算机模拟计算可以迭代地获得模拟体系中所有粒子在整个模拟过程中,包括位置坐标、运动速率、受力情况、能量状态在内的所有信息。通过对这些数据进行更进一步的统计计算,计算机模拟可以对整个模拟过程中整个体系的压强、应力等信息进行计算。



除受到直接的粒子间相互作用势场约束外, 分子动力学模拟工作中往往需要对模型施加额外的约束条件, 以对模型温度、压强等统计参数进行控制。除此之外, 根据实际所研究的问题, 研究者往往还需要对模拟粒子施加如流场相互作用等额外相互作用。以布朗动力学模拟方法为例<sup>[42-43]</sup>, 单个粒子所受到的实际作用力  $F$  具有如下的表达形式:

$$F = F_c + F_f + F_r \quad (2.3),$$

$$F_c = -\nabla U(r) \quad (2.4),$$

$$F_f = -v \cdot \zeta \quad (2.5),$$

$$F_r \propto \frac{k_B T \zeta}{\Delta t} \quad (2.6),$$

其中,  $F_c$  为通过粒子间相互作用计算得到的保守力,  $U(r)$  为粒子间相互作用势场强度;  $F_f$  为粘度阻尼作用项,  $\zeta$  为阻尼系数, 这一阻尼系数反比于体系扩散系数;  $F_r$  为与温度相关的随机耗散相互作用,  $k_B$  为玻尔兹曼常数,  $T$  为体系温度, 这一耗散相互作用项可以实现布朗动力学模拟中体系温度的控制。式 2.1 在很多文献中也往往被写为以下表达格式:

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla U(r_i) - \zeta \dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{F}_i^R(t) \quad (2.7)。$$

布朗动力学模拟方法是诸多分子动力学模拟方法中运用最广泛的模拟方法之一, 其粒子运动方程中的耗散作用相互作用已经足以对模型温度进行控制。除布朗动力学所采用的基于朗之万运动方程的控温方式外, 分子动力学模拟方法中也常采用 Anderson 控温方法<sup>[44-46]</sup>以及 Nose-Hoover 控温方法<sup>[47-49]</sup>对模型温度进行控制。

### 2.2.3 积分迭代算法

在已知模型内粒子相互作用以及诸多约束条件的情形下, 需要对粒子的牛顿运动方程进行积分, 以对整个模拟过程中粒子在各个时刻的坐标以及速度信息进行数值求解。进行数值求解的算法有很多种, 总体而言其出发点都是将粒子的空间位置展开为泰勒级数。目前分子动力学模拟研究中最常用, 也是最简单的积分算法是 Verlet 算法<sup>[50]</sup>, 这一算法可以通过对  $t$  时刻单个粒子的坐标进行泰勒展开来推导:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} \cdot \ddot{r} + o(\Delta t^4) \quad (2.8),$$

相似地,

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{F(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} \cdot \ddot{r} + o(\Delta t^4) \quad (2.9),$$

将式 2.8 和 2.9 相加, 可以得到:

$$r(t + \Delta t) + r(t - \Delta t) = 2r(t) + \frac{F(t)}{m}\Delta t^2 + o(\Delta t^4) \quad (2.10),$$

更进一步, 可以得到:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{F(t)}{m}\Delta t^2 \quad (2.11)。$$

从而得到通过上一时刻粒子位置信息求得粒子在新时刻位置坐标的表达式。从 2.11 中可以看出, Verlet 算法实际上并不适用粒子运动速度来求得新的粒子位置。

而将式 2.8 和 2.9 相减, 则可以得到:

$$r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t) = 2v(t)\Delta t + o(\Delta t^3) \quad (2.12),$$

更进一步, 则可以求得粒子在时间  $t$  处的运动速度:

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} \quad (2.13),$$

从式 2.13 中可以看出, Verlet 算法中求得的粒子运动速度并不直接来源于上一时刻粒子速度与粒子加速度和模拟步长乘积的加和, 而是通过前一时刻和后一时刻粒子位置坐标的差值来进行计算。

Verlet 算法的计算非常简单, 同时只需占用很小的内存。但 Verlet 算法中涉及  $1/\Delta t$  项, 而实际模拟工作中  $\Delta t$  的值往往设置得非常小; 同时对粒子在  $t+\Delta t$  时刻的空间坐标的求解需要求  $2r(t)$  和  $r(t-\Delta t)$  的差值, 这两项往往具有非常大的数值, 这使得 Verlet 算法容易造成数值精度的损失。此外, Verlet 算法不是一个自启动的算法, 粒子在  $t+\Delta t$  时刻的空间坐标需要在其  $t$  和  $t-\Delta t$  时刻的空间坐标作为输入。基于这些缺点, 研究者还提出了蛙跳法(leap-frog method)<sup>[51]</sup>、Beeman 法<sup>[52]</sup>、校正预测法(predictor-corrector method)<sup>[53]</sup>、以及速度 Verlet 算法<sup>[54]</sup>等方法来对分子动力学模拟方法进行数值求解。

## 2.2.4 周期边界条件

在实际科学问题中, 研究者所采用的实验样品尺寸往往在微米到米的量级。然而由于计算效率限制, 分子动力学模拟方法往往仅能对数万到数百万个粒子大小的模拟体系进行研究。这也就决定了模拟工作中所采用的模型, 其尺寸最大只能到纳米的尺度。这一尺度的模型的动力学行为, 通常显著区别于实际宏观体系, 因为材料内部和材料表面数十个纳米位置的粒子往往具有截然不同的性质。另一方面, 对于确定的实验样品, 其位于表面的原子占总原子数的百分比随原子数  $N$  以  $N^{-1/3}$  的速度衰减。对于一个含有 1000 个原子的模拟模型, 其位于表面的原子

约占 49%；而对于含有  $10^6$  个原子的模拟模型，其位于表面的原子则降低至 6%。这样的显著表面原子占比差异，必然会对模型的统计性质产生巨大的影响。

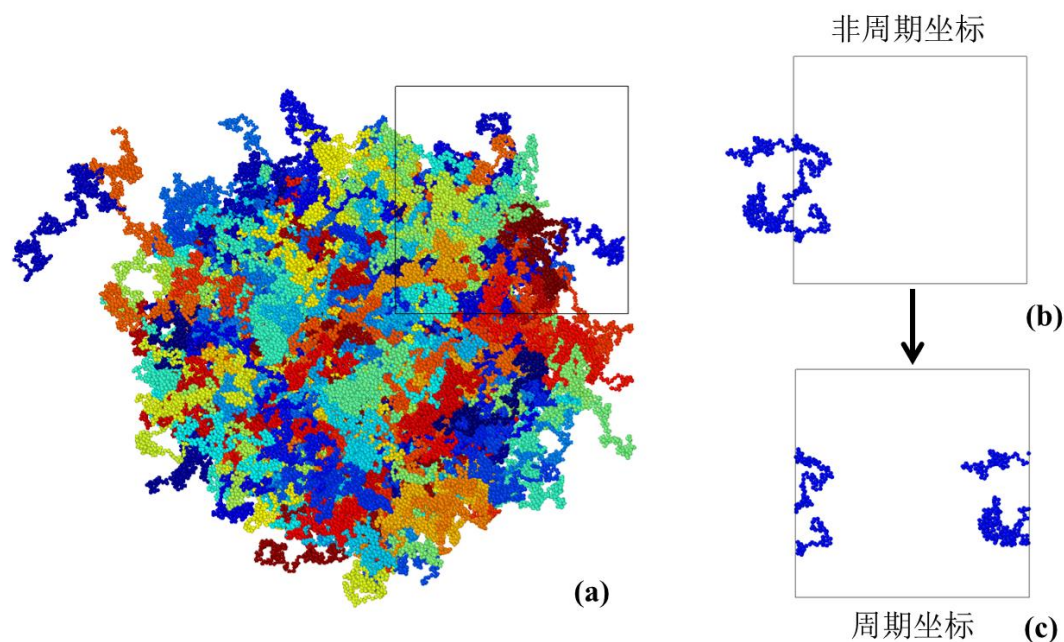


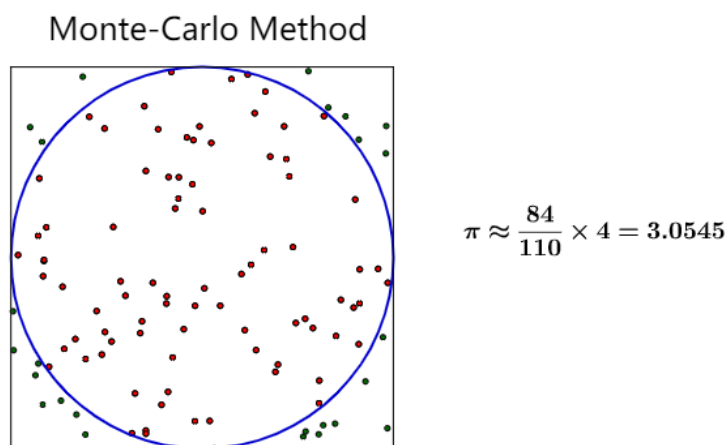
图 2.4 (a)分子动力学模拟工作中聚合物熔体或玻璃态模型中粒子的实际位置。(b)和(c)分别为模拟工作中单根聚合物分子链在非周期和周期坐标下的空间位置。

为了实现对实际块状材料的分子模拟，研究者通常采用周期性的边界条件来构建分子模型<sup>[22]</sup>。以本文研究的玻璃态聚合物模型为例，虽然所有原子都被放置于如图 2.4a 中所示的黑色实线盒子中，但实际这些原子的空间位置等效于图 2.4a 中的分子链。周期性边界条件下，模拟盒子中的粒子不仅与盒子内近邻的粒子相互作用，同时也将与其所位于的模拟盒子外，其邻近的周期盒子中的粒子相互作用。如图 2.4b 中所示的这样一根分子链，其在周期性盒子内的坐标应如图 2.4c 所示。通过这样的周期性边界条件，可以消除分子模拟工作中模型的表面效应。因为盒子内的所有粒子，都被别的粒子所包围，因而模型中不包含任何的自由表面。

### 2.3 蒙特卡洛模拟方法

蒙特卡洛(Monte Carlo,MC)模拟方法又被称为不确定性模拟或随机模拟，其采用随机抽样和统计学接受概率来模拟复杂系统的热力学过程。采用 MC 方法可以很好地对系统的热力学性质进行研究。与 MD 方法相比，MC 不用求解粒子的运动方程，而是仅仅根据粒子移动前后系统势能的变化决定是否接受这一移动操作，因而其可以大大提高模拟计算效率，但是 MC 方法并不能获得如 MD 方法

一样“自然”的粒子运动轨迹<sup>[22]</sup>。图 2.5 给出了一个非常典型的蒙特卡洛算法：通过随机采样计算圆周率。这一方法通过将点随机地置于已知面积的图案内，通过计算在图案内部的圆内的点的数目占所有点的数目的百分比从而求得图案内圆的面积。



2.5 蒙特卡洛方法示意图<sup>[55]</sup>。

MC 模拟方法的核心是模拟过程中每次随机采样的接受概率函数。在对聚合物体系的 MC 模拟工作中，其通常需要与 MD 模拟方法类似的力场函数，以对聚合物分子链上的粒子的相互作用进行描述。在传统的 Metropolis MC 方法中将在每一次随机采样结束后计算体系的能量变化，如果粒子空间位置改变后体系的能量降低，那么将接受这一次随机采样尝试；如果能量增大，那么将以基于玻尔兹曼统计方法的接受概率决定是否接受该次采样。通过这一方式，模拟体系可以很快地达到热力学平衡状态<sup>[22]</sup>。

本文中采用的键交换蒙特卡洛算法<sup>[21]</sup>是一种基于 MC 算法的构建合理的 KG 熔体模型的高效方法。其通过随机地对不同分子链上的两个原子进行交换，然后使用 MC 方法对其接受概率进行计算，从而在非常短的时间内获得完全无规且具有合理分子链末端距的聚合物熔体模型。虽然这一键交换 MC 方法缺乏实际的物理图像，但是对于往往需要非常长的模拟时间才能获得平衡分子链构象的聚合物熔体模型而言，这一方法具有重大的实际意义。

## 2.4 小结

本章对后续章节中主要采用的分子动力学模拟方法进行了简要的介绍，以期读者能够对本文所使用的模拟方法有整体的了解。值得注意的是，分子模拟方法仅仅能够给出模拟时间内粒子的运动轨迹等信息，而不能直接帮助研究者理解其

背后的物理图像。分子模拟方法也是一种特殊的实验手段，其只能提供给研究者微观粒子在一定平衡或非平衡条件下的运动现象，其背后的机理还需要研究者的进一步思考。如何科学合理地设计模拟实验过程来体现出分子模拟方法的价值同样是研究者所需要仔细斟酌的内容。本文的第三章到第六章中将给出我们获得的分子动力学模拟结果、对模拟得到的分子坐标文件的数据处理过程、以及对其背后物理图像的思考。另外需要指出的是，各种模拟方法并不是相互独立的。研究者通过灵活地对不同模拟方法进行结合，往往能解决更复杂的物理问题<sup>[56-57]</sup>。

## 参考文献

- [1] Verma C, Lgaz H, Verma D K, et al. Molecular dynamics and Monte Carlo simulations as powerful tools for study of interfacial adsorption behavior of corrosion inhibitors in aqueous phase: a review [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2018, 260: 99-120.
- [2] Feng D, Feng Y, Qiu L, et al. Review on nanoporous composite phase change materials: Fabrication, characterization, enhancement and molecular simulation [J]. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2019, 109: 578-605.
- [3] Sturluson A, Huynh M T, Kaija A R, et al. The role of molecular modelling and simulation in the discovery and deployment of metal-organic frameworks for gas storage and separation [J]. *Molecular Simulation*, 2019, 45(14-15): 1082-1121.
- [4] Stansfeld P J, Sansom M S P. Molecular simulation approaches to membrane proteins [J]. *Structure*, 2011, 19(11): 1562-1572.
- [5] Li N K, Kim H S, Nash J A, et al. Progress in molecular modelling of DNA materials [J]. *Molecular Simulation*, 2014, 40(10-11): 777-783.
- [6] Blumberger J. Recent advances in the theory and molecular simulation of biological electron transfer reactions [J]. *Chemical Reviews*, 2015, 115(20): 11191-11238.
- [7] Hu J P, Wu Z X, Xie T, et al. Applications of molecular simulation in the discovery of antituberculosis drugs: a review [J]. *Protein and Peptide Letters*, 2019, 26(9): 648-663.
- [8] Liu T, Lu D, Zhang H, et al. Applying high-performance computing in drug discovery and molecular simulation [J]. *National Science Review*, 2016, 3(1): 49-63.
- [9] Maleki R, Rezvantalab S, Shahbazi M A. Role of molecular simulation in the future of nanomedicine [J]. *Nanomedicine*, 2021, 16(24): 2133-2136.
- [10] Kremer K, Grest G S, Carmesin I. Crossover from rouse to reptation dynamics: A molecular-dynamics simulation [J]. *Physical Review Letters*, 1988, 61(5): 566.
- [11] Everaers R, Karimi-Varzaneh H A, Fleck F, et al. Kremer-grest models for commodity polymer melts: Linking theory, experiment, and simulation at the kuhn scale [J].

- Macromolecules, 2020, 53(6): 1901-1916.
- [12]Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, et al. Equation of state calculations by fast computing machines [J]. Journal of Chemical Physics, 1953, 21(6): 1087-1092.
- [13]Metropolis N. The beginning of the Monte Carlo method [J]. Los Alamos Science, 1987, 15(584): 125-130.
- [14]Alder B J, Wainwright T E. Molecular dynamics by electronic computers [J]. Transport Processes in Statistical Mechanics, 1958: 97-131.
- [15]Gibson J B, Goland A N, Milgram M, et al. Dynamics of radiation damage [J]. Physical Review, 1960, 120(4): 1229.
- [16]Vineyard G H. Computer Experiments with Lattice Models [M]. Interatomic Potentials and Simulation of Lattice Defects. Springer, Boston, MA, 1972: 3-25.
- [17]Georgescu I M, Ashhab S, Nori F. Quantum simulation [J]. Reviews of Modern Physics, 2014, 86(1): 153.
- [18]Cirac J I, Zoller P. Goals and opportunities in quantum simulation [J]. Nature Physics, 2012, 8(4): 264-266.
- [19]Blaney J M, Weiner P K, Dearing A, et al. Molecular mechanics simulation of protein-ligand interactions: binding of thyroid hormone analogs to prealbumin [J]. Journal of the American Chemical Society, 1982, 104(23): 6424-6434.
- [20]Hu H, Yang W. Free energies of chemical reactions in solution and in enzymes with ab initio quantum mechanics/molecular mechanics methods [J]. Annual Review of Physical Chemistry, 2008, 59: 573-601.
- [21]Auhl R, Everaers R, Grest G S, et al. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations [J]. Journal of Chemical Physics, 2003, 119(24): 12718-12728.
- [22]Frenkel D, Smit B. Understanding molecular simulation: from algorithms to applications [M]. Elsevier, 2001.
- [23]Van Gunsteren W F, Berendsen H J C. A leap-frog algorithm for stochastic dynamics [J]. Molecular Simulation, 1988, 1(3): 173-185.
- [24]Martys N S, Mountain R D. Velocity Verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions [J]. Physical Review E, 1999, 59(3): 3733.
- [25]Evans D J, Holian B L. The nose-hoover thermostat [J]. Journal of Chemical Physics, 1985, 83(8): 4069-4074.
- [26]Lemak A S, Balabaev N K. On the Berendsen thermostat [J]. Molecular Simulation, 1994, 13(3): 177-187.
- [27]Morris J R, Deaven D M, Ho K M. Genetic-algorithm energy minimization for point charges

- on a sphere [J]. *Physical Review B*, 1996, 53(4): R1740.
- [28]Szeliski R, Zabih R, Scharstein D, et al. A comparative study of energy minimization methods for markov random fields with smoothness-based priors [J]. *IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence*, 2008, 30(6): 1068-1080.
- [29]Ge T, Wang J, Robbins M O. Effects of Coarse-Graining on Molecular Simulations of Mechanical Properties of Glassy Polymers [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(5): 2277-2287.
- [30]Nielsen K D, Van Duin A C T, Oxgaard J, et al. Development of the ReaxFF reactive force field for describing transition metal catalyzed reactions, with application to the initial stages of the catalytic formation of carbon nanotubes [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2005, 109(3): 493-499.
- [31]Jorgensen W L, Maxwell D S, Tirado-Rives J. Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1996, 118(45): 11225-11236.
- [32]Mondello M, Yang H J, Furuya H, et al. Molecular dynamics simulation of atactic polystyrene. 1. Comparison with X-ray scattering data [J]. *Macromolecules*, 1994, 27(13): 3566-3574.
- [33]Yang J, Tang X, Wang Z, et al. Coupling between intra-and inter-chain orderings in flow-induced crystallization of polyethylene: A non-equilibrium molecular dynamics simulation study [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2017, 146(1): 014901.
- [34]Tang X, Tian F, Xu T, et al. Numerical calculation of free-energy barriers for entangled polymer nucleation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(22): 224904.
- [35]Kmieciak S, Gront D, Kolinski M, et al. Coarse-grained protein models and their applications [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(14): 7898-7936.
- [36]Riniker S, Allison J R, van Gunsteren W F. On developing coarse-grained models for biomolecular simulation: a review [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2012, 14(36): 12423-12430.
- [37]Xu T, Tang X, Tian F, et al. Influence of interchain interactions on the tumbling of chains in a polymer melt during shear flow [J]. *Journal of Rheology*, 2020, 64(4): 941-954.
- [38]Hoy R S, Robbins M O. Strain hardening in polymer glasses: limitations of network models [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(11): 117801.
- [39]Riggelman R A, Lee H N, Ediger M D, et al. Free volume and finite-size effects in a polymer glass under stress [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(21): 215501.
- [40]Everaers R, Karimi-Varzaneh H A, Fleck F, et al. Kremer-grest models for commodity polymer melts: Linking theory, experiment, and simulation at the kuhn scale [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(6): 1901-1916.

- [41]Likhtman A E. Single-chain slip-link model of entangled polymers: Simultaneous description of neutron spin-echo, rheology, and diffusion [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(14): 6128-6139.
- [42]Brańka A C, Heyes D M. Algorithms for Brownian dynamics simulation[J]. *Physical Review E*, 1998, 58(2): 2611.
- [43]Foss D R, Brady J F. Brownian dynamics simulation of hard-sphere colloidal dispersions[J]. *Journal of Rheology*, 2000, 44(3): 629-651.
- [44]Andersen H C. Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1980, 72(4): 2384-2393.
- [45]Weinan E, Li D. The Andersen thermostat in molecular dynamics[J]. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 2008, 61(1): 96-136.
- [46]Li D. On the rate of convergence to equilibrium of the Andersen thermostat in molecular dynamics[J]. *Journal of Statistical Physics*, 2007, 129(2): 265-287.
- [47]Evans D J, Holian B L. The nose-hoover thermostat[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1985, 83(8): 4069-4074.
- [48]Martyna G J, Klein M L, Tuckerman M. Nosé-Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 97(4): 2635-2643.
- [49]Rühle V. Berendsen and nose-hoover thermostats[J]. *American Journal of Physics*, 2007: 1-4.
- [50]Grubmüller H, Heller H, Windemuth A, et al. Generalized Verlet algorithm for efficient molecular dynamics simulations with long-range interactions[J]. *Molecular Simulation*, 1991, 6(1-3): 121-142.
- [51]Van Gunsteren W F, Berendsen H J C. A leap-frog algorithm for stochastic dynamics[J]. *Molecular Simulation*, 1988, 1(3): 173-185.
- [52]Beeman D. Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations[J]. *Journal of Computational Physics*, 1976, 20(2): 130-139.
- [53]Diethelm K, Ford N J, Freed A D. A predictor-corrector approach for the numerical solution of fractional differential equations[J]. *Nonlinear Dynamics*, 2002, 29(1): 3-22.
- [54]Martys N S, Mountain R D. Velocity Verlet algorithm for dissipative-particle-dynamics-based models of suspensions[J]. *Physical Review E*, 1999, 59(3): 3733.
- [55]Raychaudhuri S. Introduction to monte carlo simulation [C]. 2008 Winter Simulation Conference. IEEE, 2008: 91-100.
- [56]Duane S, Kennedy A D, Pendleton B J, et al. Hybrid monte carlo [J]. *Physics Letters B*, 1987, 195(2): 216-222.
- [57]Tang X, Tian F, Xu T, et al. Numerical calculation of free-energy barriers for entangled polymer nucleation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2020, 152(22): 224904.



## 第 3 章 强剪切流场下分子链的取向翻转行为

### 3.1 引言

在达到稳态的剪切流场下，稀溶液中的聚合物分子链将会在外场的作用下持续不断地发生取向翻转。稀溶液中聚合物分子链的这一取向翻转行为是一个非常经典的非线性流变学现象。早在 1974 年，de Gennes 就针对剪切流场对聚合物分子链构象的影响进行了研究。de Gennes 认为剪切流场中的旋转分量将使得聚合物分子链在溶液中持续不断地进行旋转，从而使得聚合物分子链在剪切过程中不存在任何相对稳定的平衡构象，而是持续地发生大幅度的构象变化<sup>[1]</sup>。经过几十年来实验技术的发展，Smith 及其合作者采用荧光标记法在 DNA 的极稀溶液中首次通过实验观测到 DNA 分子链在剪切流场中的取向翻转现象<sup>[2]</sup>。在显微摄像机下，荧光标记的 DNA 分子在稀溶液中周而复始地进行伸展、旋转、以及收缩<sup>[3]</sup>。目前已经有许多实验<sup>[2-7]</sup>、模拟<sup>[6-10]</sup>和理论分析<sup>[11-16]</sup>工作对聚合物极稀溶液中分子链的取向翻转现象进行了研究，并提出了一些定性或者半定量的理论模型。

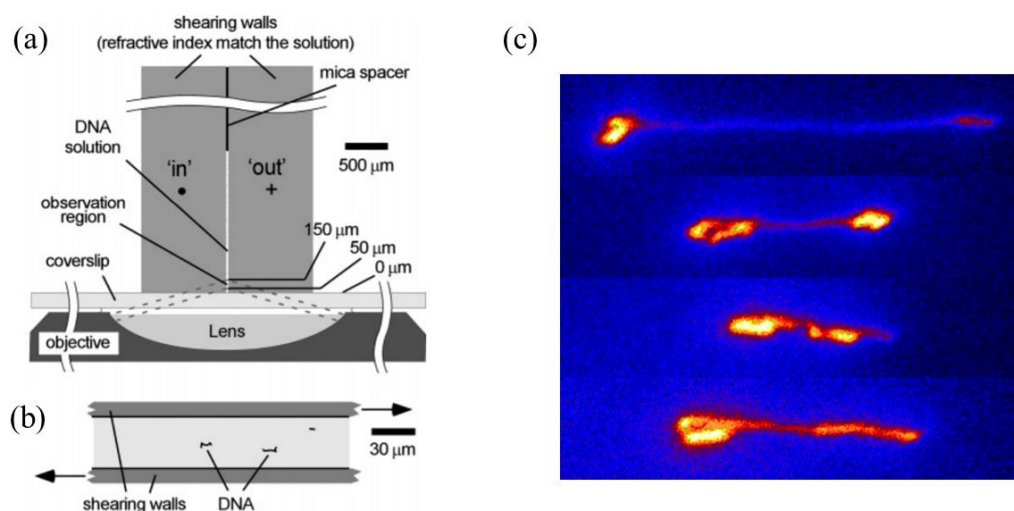


图 3.1 (a) 荧光标记法观测稀溶液中 DNA 分子链取向翻转行为的实验装置等比例示意图。(b) DNA 分子在装置内溶液中的相对位置示意图。(c) 实验观测得到的 DNA 分子在稀溶液中的构象变化<sup>[3]</sup>。

然而由于荧光标记法仅仅适用于稀溶液<sup>[2-7]</sup>或半稀溶液<sup>[17-19]</sup>体系，研究者至今无法在聚合物熔体中直接通过实验检测到分子链的取向翻转行为。迄今为止，研究聚合物熔体中分子链的取向翻转行为的可行方法仍然只有分子动力学模拟

<sup>[20-29]</sup>。近来一些基于非平衡分子动力学模拟(NEMD)的研究表明, 聚合物熔体中也存在着分子链的取向翻转<sup>[21-29]</sup>, 同时聚合物分子链在稀溶液和熔体中的取向翻转行为存在着许多的相似之处。基于分子动力学模拟得到的结果, Kim 等人提出了一个基于平均场理论的各向异性扩散模型。这一模型能够很好地拟合低于缠结长度的聚合物分子链在熔体中的动力学行为<sup>[30]</sup>。此后 Costanzo<sup>[29]</sup>、Curtiss<sup>[30]</sup>、Stephanou<sup>[31]</sup>、Sefiddashti<sup>[32]</sup>等人将聚合物熔体中可能存在的分子链取向翻转引入了他们所采用的流变本构模型, 以图消除他们在实验中获得的实验数据和管道模型理论预测值之间的数值差异。尽管已有的模拟结果确实证实了聚合物熔体中分子链取向翻转行为的存在, 然而熔体中聚合物分子链发生取向翻转这一现象背后的物理图像仍然十分模糊。很难想象熔体中的聚合物分子链在高度缠结的拓扑约束下甚至能发生整链尺度的旋转。在本章中, 作者将通过分子动力学方法对熔体和溶液中聚合物分子链在剪切流场下的构象演化过程进行研究, 以探索熔体中分子链缠结构象对分子链在流场中取向翻转行为的影响。

## 3.2 模拟方法

### 3.2.1 分子模型

本章的研究工作中采用粗粒化的 Kremer-Grest(KG)模型来模拟聚合物稀溶液和熔体中分子链的动力学行为<sup>[33]</sup>。当然这里也可以采用更加精确、粗粒化程度更低的全原子或者联合原子模型<sup>[22-27]</sup>, 但是对于本工作而言, 在不关注分子链的具体精细结构, 而仅仅关注分子链之间拓扑约束对分子链动力学行为的影响的情况下, 粗粒化的 KG 模型已经完全足够且适用于本章所介绍的研究工作。从某种程度上说, 粗粒化模型忽略了真实聚合物分子链的精细结构, 甚至更能体现出聚合物材料中普适的规律和性质。本章中采用了分子链链长  $N$  分别为 312、400 以及 800 的三个聚合物模型来讨论分子链间的拓扑约束, 或者说缠结构象对分子链取向翻转行为的影响。对于聚合物稀溶液的模型, 本章中只需要考虑单根分子链的动力学行为; 而对于聚合物熔体的模型, 这里则需要考虑多链之间的相互作用。在本章工作中, 为了保持相同的盒子尺寸, 模拟盒子中对于三个不同分子链链长的模型分别放入了不同的分子链数目。对于链长  $N=312$ 、400 以及 800 的三个模型, 分子链数目分别为 641、500 以及 250。本章的整个模拟过程中都将采用约化的 Lenard-Jones(LJ)单位对模拟参数和模拟结果进行描述, 其中质量单位为  $m$ , 长度单位为  $\sigma$ , 能量单位为  $k_B T$ , 时间单位为  $\tau=(m\sigma^2/k_B T)^{1/2}$ 。对于熔

体模型，本章中将模拟盒子在三个方向上的尺寸分别设置为  $L_x=300\sigma$ ， $L_y=25\sigma$  以及  $L_z=35.5\sigma$ ，以获得单体密度  $\rho=0.75\sigma^{-3}$  的模型，同时尽可能地避免在剪切过程中分子链穿过周期边界与自身发生相互作用。而对于稀溶液模型，则将单根聚合物分子链置于一个大小可以自动调整的非周期性模拟盒子中，以避免分子链穿过周期边界与自身发生相互作用。稀溶液模型中的溶剂作用则采用布朗动力学来进行模拟。也就是说，本章的稀溶液模型中并没有添加真实的溶剂分子，也没有考虑流体相互作用，因而分子链的动力学行为可以完全用 Rouse 模型来进行描述，而非更接近于真实溶液的 Zimm 模型。这一模拟条件的选取是因为本章的研究目的是揭示分子链间的缠结构象的存在对熔体中分子链取向翻转行为的影响，而聚合物熔体中完全不存在流体相互作用，因而本章的工作中更希望将熔体模型与没有流体相互作用以及分子链间拓扑约束的“伪”稀溶液模型进行对比。

本章的工作中稀溶液和熔体中的聚合物分子链通过完全相同的势场来模拟其相互作用。分子链内的相邻单体通过一个有限伸长的非线性弹性(FENE)相互作用来进行相互连接，其势能表达式为：

$$U_{FENE} = -0.5kR_0^2 \ln \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_0} \right)^2 \right] + 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} \right] + \varepsilon \quad (3.1),$$

其中常数  $k=30k_B T/\sigma^2$ ，从而使得粒子间连接键的最大拉伸长度  $R_0=1.5\sigma$ 。该相互作用可以获得粒子间的连接键平衡长度为  $0.97\sigma$ 。模型中的非键合相互作用采用经典的 12-6 Lenard-Jones(LJ)相互作用来进行模拟，其势能表达式为：

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 - \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^{12} + \left( \frac{\sigma}{r_c} \right)^6 \right] \cdot \Theta(r_c - r_{ij}) \quad (3.2),$$

其中截断半径  $r_c=2^{1/6}$ ， $\Theta(x)$ 为 Heaviside 阶跃函数。本工作不考虑分子链内键角弯曲势以及二面角扭转势的影响，以简化模型相互作用，同时获得更普适的模拟结果。值得指出的是，本文中的  $U_{LJ}$  计算了除相连的两个粒子之外的所有粒子相互作用。因而本文的分子模型中考虑了粒子间排除体积的影响。而很多早期的研究稀溶液中分子链动力学行为的模型往往仅仅对同一根分子链上相隔较远的粒子间的  $U_{LJ}$  进行计算，而没有考虑排除体积相互作用的存在。

### 3.2.2 运动方程

本章的工作中采用朗之万方程来描述粒子的运动，并通过 Verlet 积分算法来对模型的运动方程进行求解。朗之万方程的具体形式为：

$$m\ddot{\mathbf{r}}_i = -\nabla U(\mathbf{r}_i) - \zeta\dot{\mathbf{r}}_i + \mathbf{F}_i^R(t) \quad (3.3),$$

其中  $\mathbf{r}_i$  为第  $i$  个粒子的坐标， $U(\mathbf{r}_i)$  为包括  $U_{FENE}$  以及  $U_{LJ}$  在内的保守相互作用。

该模型中耗散相互作用  $F_i^R(t)$  具有如下表达形式:

$$\langle F_i^R(t) \cdot F_j^R(t') \rangle = \delta(t - t') \delta(i - j) 6k_B T \xi \quad (3.4),$$

其中  $\delta(x)$  为狄拉克函数,  $\xi$  为摩擦系数。本工作中将  $\xi$  的值设为  $0.5m/\tau$ 。

本章工作对模拟盒子采用拉格朗日菱形边界条件, 并在每一时间步上均匀地对模拟盒子施加剪切。这一过程中的剪切速率表示为:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (3.5),$$

其中  $x$  方向为剪切方向,  $y$  方向为剪切梯度方向,  $z$  方向为旋度方向。对于熔体, 通过在每个时间步上对每个粒子施加对应的位移增量来实现剪切形变; 而对于稀溶液, 则以粒子和虚拟的溶剂之间的相对速度  $v_{ii}(t)$  来替代控制方程(朗之万方程)中的摩擦项  $\zeta v_i$  中的粒子速度  $v_i(t)$ , 从而对分子链施加剪切。为了确保本章工作中的结果具有足够的统计性, 以增强本章中结果的可靠性, 本章中给出的稀溶液模型的模拟结果是对 50 次相互独立的重复模拟实验进行平均获得的。同时这 50 次重复模拟中, 每个模拟过程中聚合物分子链都发生了大于 200 次的取向翻转。而对于聚合物熔体, 本章中给出的模拟结果是对每个模型中的所有分子链进行统计得到。由于单个熔体模型中已经具有足够多的粒子(>160000), 因而其单次模拟中的模拟结果已经具有足够的统计性。

### 3.2.3 模型验证

通过对模型的静态性质进行统计分析可以验证模型的可靠性。对于稀溶液, 本章采用末端矢量自相关函数  $C(t)$  来表征分子链的转动动力学, 其中  $C(t)$  的表达式为:

$$C(t) = \frac{\langle \mathbf{R}(t) \cdot \mathbf{R}(0) \rangle}{\langle R^2 \rangle} \quad (3.6).$$

Rouse 模型可以很好的描述在不考虑流体力学相互作用的情况下, 聚合物分子链的动力学行为。Rouse 模型给出:

$$C(t) = Nb^2 \sum_{p=1,3,\dots} \frac{8}{p^2 \pi^2} e^{-tp^2/\tau_R} \quad (3.7),$$

其中,  $\tau_R$  为聚合物分子链的 Rouse 时间,  $N$  为 Kuhn 单元数目,  $b$  为 Kuhn 单元尺寸。图 3.2a 给出了稀溶液中分子链末端矢量自相关函数  $C(t)$  随时间的变化。可以看到, 在  $0.1 < C(t) < 1/e$  范围内,  $C(t)$  随时间指数下降。采用  $C(t) = e^{-t/\tau_R}$  对曲线进行拟合, 可以得到对于链长  $N=312, 400$  以及  $800$  的三个模型, 其对应的 Rouse 松弛时间  $\tau_R$  分别为  $9750\tau$ ,  $17500\tau$  以及  $71000\tau$ , 进而可以得到  $\tau_R \sim N^{2.1}$ 。对于聚合物熔体, 相同的方法可以获得熔体模型最长的松弛时间, 即末端松弛时间  $\tau_d$ <sup>[34]</sup>。

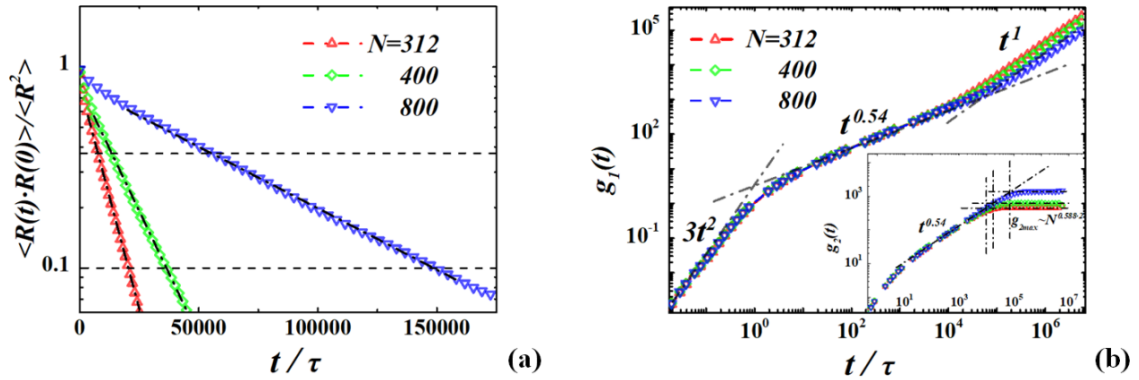


图 3.2 (a)稀溶液中分子链末端矢量自相关函数  $C(t)$  随时间的变化, 本图中仅仅给出了  $0.1 < C(t) < 1/e$  范围内的数据。可以看到,  $C(t)$  随时间呈指数衰减。(b) 稀溶液中粒子的均方位移  $g_1(t)$ 。插入图为稀溶液中粒子相对于各自分子链质心的相对均方位移  $g_2(t)$ 。

聚合物分子链上单个粒子的平动动力学可以通过均方位移来进行衡量。图 3.2b 及其插入图分别给出了聚合物溶液中粒子的均方位移  $g_1(t)$  以及稀溶液中粒子相对于各自分子链质心的相对均方位移  $g_2(t)$ 。 $g_1(t)$  及  $g_2(t)$  的表达式分别为:

$$g_1(t) = \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle \quad (3.8),$$

$$g_2(t) = \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_c(t) - \mathbf{r}_i(0) + \mathbf{r}_c(0)]^2 \rangle \quad (3.9),$$

其中  $r_c$  为分子链的质心坐标。对于非常短的时间尺度  $t \ll \tau_0$  ( $\tau_0$  为单个 Kuhn 单元的松弛时间), 粒子的运动是纯惯性的, 即:

$$g_1(t) \sim \frac{3k_B T t^2}{m}, t \ll \tau_0 \quad (3.10);$$

对于更长的时间尺度, 由于分子链连接性的存在使得粒子之间的运动变得相互关联, 从而使得粒子进入粘弹运动阶段, 此时:

$$g_1(t) \sim b^2 \left( \frac{t}{\tau_0} \right)^{\frac{1}{2}}, \tau_0 < t < \tau_R \quad (3.11);$$

当单个粒子的运动带动分子链末端的粒子运动后, 单个粒子将随着整链的扩散协同运动, 此时:

$$g_1(t) \sim t, t > \tau_R \quad (3.12)。$$

在图 3.2b 中, 粒子的均方位移如 Rouse 模型预测一样表现出区别明显的三个松弛阶段。然而, 粒子均方位移曲线在粘弹运动阶段的斜率约为 0.54, 而非 Rouse 模型理论中的预测值 0.5。该差异来源于聚合物良溶剂中排除体积相互作用的影响。这一模拟得出的数值与 Flory 理论预测<sup>[35]</sup>, 重整化群理论<sup>[36]</sup>, 以及前人的模拟<sup>[37-40]</sup>和实验工作<sup>[38-39]</sup>中得出的结果相一致。模型的松弛时间同样可以通过对图

3.2b 及其插入图根据 Rouse 理论模型进行拟合获得, Rouse 模型给出:

$$g_2(t) = \frac{Nb^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} (1 - e^{-p^2 t / \tau_R}) \quad (3.13)。$$

通过这一方法获得的结果与图 3.2a 中获得的结果完全一致, 从而验证了之前通过拟合图 3.2a 中的曲线得到的稀溶液模型松弛时间。

对于分子链相互穿插从而产生拓扑约束的聚合物熔体模型, 许多实验和模拟<sup>[33,40-45]</sup>工作中都通过粒子的均方位移来计算模型中分子链缠结的程度。图 3.3a 给出了熔体中每条聚合物分子链中心的五个粒子的平均均方位移  $g_1(t)$ 。这一仅仅计算分子链中心的部分原子的方法能够显著排除分子链末端效应的影响。图 3.3a 的均方位移曲线中可以看到四个具有不同时间标度关系的区间。这四个区间的时间标度关系分别为  $t^{1/2}$ ,  $t^{0.28}$ ,  $t^{1/2}$ , 以及  $t^1$ 。时间标度关系为  $t^{0.28}$  的区间对应于 Doi-Edwards 管道爬行理论中标度为  $t^{1/4}$  的时间区间<sup>[46]</sup>。这一均方位移平台的出现说明该模型中的分子链之间确实存在拓扑约束, 从而使得分子链只能在周围链的约束下沿约束管道缓慢松弛。图 3.3b 中给出了熔体中粒子相对各自分子链质心的相对均方位移  $g_2(t)$ 。同样地, 此处给出的  $g_2(t)$  统计结果仅仅是对分子链中心的五个粒子进行平均得到的计算结果, 以排除分子链末端效应的影响。

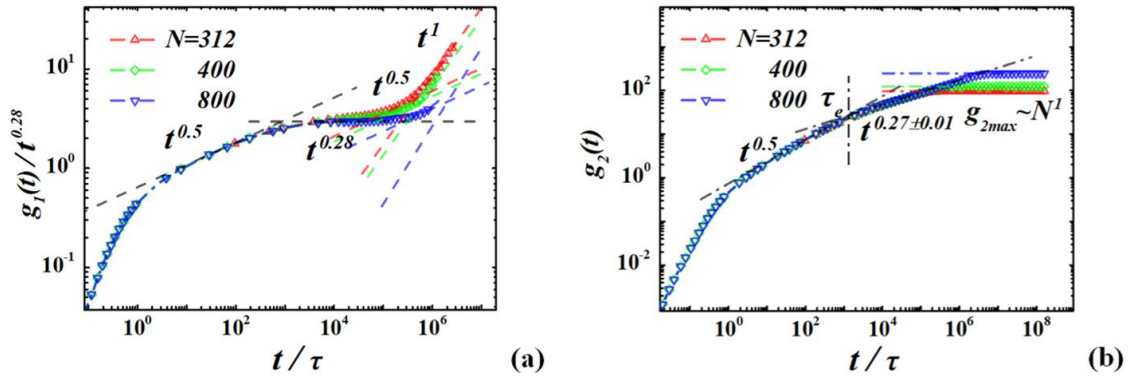


图 3.3 (a) 聚合物熔体中粒子的均方位移  $g_1(t)$  随时间的变化, 该图中的纵坐标被除以  $t^{0.28}$  以更清楚地表明粒子均方位移的时间标度关系。(b) 熔体中粒子相对于各自分子链质心的相对均方位移  $g_2(t)$ 。

尽管由于分子链间拓扑约束的影响, 熔体中分子链的动力学行为需要用管道爬行模型来进行描述, 但是对于分子链上的粒子相对分子链质心的相对均方位移  $g_2(t)$  所能达到的最大值, 拓扑约束并没有明显影响。Rouse 模型可以给出:

$$g_2(\infty) = \frac{Nb^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \quad (3.14)。$$

通过这一关系可以很容易地从均方位移曲线中拟合得到分子链的均方末端距:

$$L_N^2 = Nb^2 = g_2(\infty) \cdot \pi^2 / \left( \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \right) \quad (3.15)。$$

三个不同分子链链长的模型中  $L_N$  具体数值在表 3.1 中统一给出。整链均方末端距的值同样也可以通过对分子链构象进行统计直接获得，这一方法得到的  $L_N$  的值与表 3.1 中给出的难过过很均方位移曲线得到的值完全一致。这也验证了图 3.3 中给出的统计结果的可靠性。对于时间区间  $\tau_0 < t < \tau_e$ ，粒子的位移仍然低于链间拓扑约束对应的平均场约束管道的半径，因而粒子的运动仍然可以通过 Rouse 模型来描述：

$$g_2(t) = \frac{2Nb^2}{\pi^2} \sum_{p=1}^{\infty} \frac{1}{p^2} \left( 1 - e^{-t \frac{p^2}{\tau_R}} \right), \tau_0 < t < \tau_e \quad (3.16)。$$

此处的  $\tau_0$  与前文相同，为 Kuhn 链段松弛时间； $\tau_e$  为缠结链段的松弛时间。通过对图 3.3b 进行拟合，可以获得熔体中分子链的 Rouse 松弛时间  $\tau_R$ 。对于三个不同链长的模型， $\tau_R$  分别为  $72000\tau$ ， $120000\tau$  以及  $500000\tau$ 。由于时间标度为 0.5 和 0.28 的区域分界点对应于缠结链段的松弛时间，因而  $\tau_e$  可以直接从图 3.3b 中获得。该模型中  $\tau_e = 1400\tau$ 。同时体系单链缠结点数目可以通过 Kröger 等人提出的 Z1 算法进行计算<sup>[47-48]</sup>。该算法给出，本章中三个不同链长的熔体模型中单链缠结点数目  $Z$  分别为 7.2，9.3，以及 18.9。由此，可以获得缠结点之间聚合物链段的长度  $N_e = N/Z \approx 43.5$ 。缠结点数目  $Z$  还可以通过  $Z = L_N^2 / L_e^2$  进行计算，其中  $L_N$  与前文相同，为整链均方末端距； $L_e$  为缠结链段均方末端距。 $L_N$  和  $L_e$  都可以直接从图 3.3b 中直接获得。表 3.1 中给出了本章中模型通过不同计算方式得到的松弛时间和分子链构象参数，可以看到这两种方法得到的缠结点数目  $Z$  的值非常相近。

**表 3.1** 本章中三个不同链长的稀溶液和熔体模型的具体动力学特征参数。虚线以上内容为聚合物稀溶液模型参数，虚线以下内容为聚合物熔体模型参数。

	$N=312$	$N=400$	$N=800$
$\tau_R$	9750	17500	71000
$\tau_e$		1400	
$L_e = (3g_2(\tau_e))^{1/2}$		8.78	
$L_N = (6g_2(\infty))^{1/2}$	23.5	26.7	37.8
$\tau_R$	75000	120000	500000
$\tau_d = \tau_R \cdot 3Z$	210600	3348000	28350000
$Z = (\tau_R/\tau_e)^{1/2} = (L_N/L_e)^2$	7.2	9.3	18.9
$Z$ (Z1 - code)	7.1	9.0	17.6

### 3.3 模拟结果

本节中将对第3.2节中介绍的分子模型施加速度恒定的剪切应变。所施加应变的速率大小通过 Rouse 维森伯格数  $Wi_R = \tau_R \times d\gamma/dt$  来进行无量纲化, 以更好地与宏观实验结果相对应, 其中  $\gamma$  为模型的宏观应变。本章中所施加的匀速剪切速率区间为  $Wi_R = 8$  到  $Wi_R = 10000$ 。当聚合物模型在所施加剪切下表现出的宏观剪切应力达到稳定后, 可以认为模型达到稳态剪切阶段。此时对模型中分子链构象进行统计, 以研究熔体中分子链拓扑约束对稳态剪切下熔体中分子链取向翻转行为的影响。

#### 3.3.1 分子链尺寸变化

为了研究剪切流场对聚合物分子链拓扑构象的影响, 本节中统计了稀溶液和熔体中分子链均方回转半径  $\langle R_g^2 \rangle$  在三个方向上的分量, 即  $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 、 $\langle R_{gy}^2 \rangle$  以及  $\langle R_{gz}^2 \rangle$ , 随剪切速率的变化, 如图 3.4a 和图 3.4b 所示。随着剪切的进行, 分子链逐渐受到沿剪切方向的拉伸, 并在剪切梯度以及旋度方向上被压缩。因此,  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  大小的变化可以说明分子链在剪切流场方向上受拉伸的程度; 而  $\langle R_{gy}^2 \rangle$  和  $\langle R_{gz}^2 \rangle$  的值则可以用来衡量分子链在垂直于剪切方向的平面内受到的压缩。可以从图 3.4a 和图 3.4b 中看到, 稀溶液和熔体中分子链的  $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 、 $\langle R_{gy}^2 \rangle$  和  $\langle R_{gz}^2 \rangle$  的值对  $Wi_R$  的标度指数具有明显的差别。熔体(图 3.4a)中的分子链在剪切方向上的尺寸总是低于其在稀溶液(图 3.4b)中的值。对于中等剪切速率( $Wi_R < 100$ ), 熔体中分子链在剪切方向上的均方回转半径分量  $\langle R_{gx}^2 \rangle \sim Wi_R^{0.49}$ ; 而对于稀溶液, 则可以看到  $\langle R_{gx}^2 \rangle \sim Wi_R^{0.75}$ 。对于更高的剪切速率( $Wi_R > 400$ ), 熔体和稀溶液中分子链的均方回转半径在剪切方向上的分量  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  具有相近的指数, 熔体中  $\langle R_{gx}^2 \rangle \sim Wi_R^{0.18}$ , 而稀溶液中  $\langle R_{gx}^2 \rangle \sim Wi_R^{0.17}$ 。在前人的模拟研究中<sup>[8-9]</sup>, 一般而言, 随着剪切速率的增加,  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  的增长会进入一个平台阶段。然而, 本章中稀溶液中  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  对  $Wi_R$  的标度指数尽管随着剪切速率的上升而逐渐降低, 但是  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  的值一直随剪切速率增长而不断增大。这一结果差异来源于本章中采用了和前人研究中不同的分子模型。在前人的研究工作中, 往往没有考虑排除体积效应以及流体相互作用。而在没有排除体积效应约束的情形下, 分子链可以更自由地在溶剂中运动, 从而在高剪切速率的情形下, 出现  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  的平台区域; 甚至随着剪切速率的进一步增加,  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  的值还有可能随剪切速率增长略微下降。一些前人的模拟工作同样考虑了分子链的排除体积效应<sup>[7,9]</sup>, 但是这些工作中只给出了在同时考虑排除体积相互作用和流体相互作用的情形下  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  和  $\langle R_{gy}^2 \rangle$  随流场强度的变化, 或者同时不考虑排除体积相互作用和流体相互作用的情形下  $\langle R_{gy}^2 \rangle$  随流场强度的变化。而本章中的模拟工作中仅仅考虑稀溶液中排除体积相互作用, 而忽略流体相互作用。这



一模拟条件的选取是因为本章中研究重点在于稀溶液和熔体中的聚合物分子链在相同条件下，分子链间拓扑约束存在与否对于分子链动力学行为的影响。而熔体中并不存在流体相互作用，同时排除体积相互作用在聚合物熔体中起到非常关键点作用。Sendner 等人曾对排除体积和流体相互作用对剪切流场中聚合物分子链构象的影响进行了系统的讨论<sup>[49]</sup>，如果读者有兴趣，可以在 Sendner 的工作中看到对这一问题更详细的论述。对于  $Wi_R > 400$  的流场强度区间，熔体中  $\langle R_{gx}^2 \rangle \sim Wi_R^{0.18}$ 。同样地，在前人的模拟工作中，往往可以看到熔体中分子链在高速剪切流场下， $\langle R_{gx}^2 \rangle$  的值会逐渐趋于一个平台<sup>[50]</sup>。这一模拟结果差异来源于本章中采用的 KG 分子模型的粗粒化过程。采用 KG 模型得到的分子链具有更高的柔性，从而更容易在流场的作用下受到拉伸。在本工作中对稀溶液和熔体模型采用完全一致的 KG 模型来对分子链进行模拟，因而和前人模拟工作中由于模型选取带来的差异并不会影响本章中稀溶液和熔体模型的最终对比结果。和前人模拟工作的差异在本章的工作中是不可避免的，因为前人工作中对稀溶液和熔体两个体系的模拟研究往往采用完全不同的分子模型。如果想要采用相同的分子模型来对两个系统进行对比分析，就必然获得和前人存在细微差异的模拟结果。

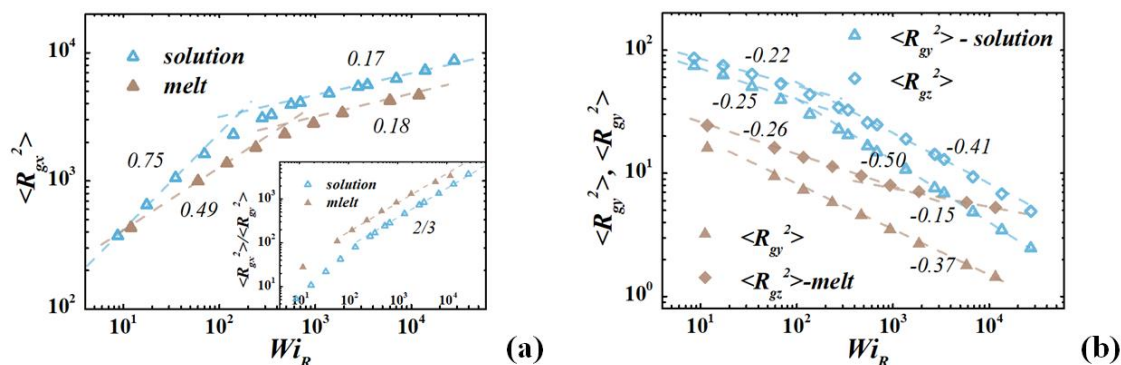


图 3.4 (a) 稀溶液和熔体中分子链均方回转半径在剪切流场方向的分量  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  随剪切流场强度的变化。(b) 分子链均方回转半径在垂直剪切流场方向的分量  $\langle R_{gy}^2 \rangle$  及  $\langle R_{gz}^2 \rangle$  随剪切流场强度的变化。图 3.4a 中的插入图为  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  和  $\langle R_{gy}^2 \rangle$  之间的比值随流场强度的变化。

如图 3.4b 所示，在剪切流场梯度和旋度方向，由于周围分子链的影响，熔体中聚合物分子链的尺寸比在稀溶液中要小将近十倍。在稀溶液中， $\langle R_{gy}^2 \rangle$  对  $Wi_R$  的标度指数在中等剪切速率 ( $Wi_R < 200$ ) 下约为 -0.25，在高剪切速率 ( $Wi_R > 200$ ) 下约为 -0.50；而对于  $\langle R_{gz}^2 \rangle$ ，其标度指数则分别为 -0.22 和 -0.41。这一模拟结果与实验和模拟中获得的结果非常相近<sup>[3,7,10]</sup>。对于聚合物熔体， $\langle R_{gy}^2 \rangle$  的标度指数随剪切流场强度几乎不发生改变，一直保持在 -0.37；而  $\langle R_{gz}^2 \rangle$  在中等剪切速率下 ( $Wi_R < 1500$ ) 其标度指数为 -0.26；随着剪切速率的增长， $\langle R_{gz}^2 \rangle$  逐渐达到饱和，其标度指数减小至 -0.15。尽管由于考虑了排除体积相互作用，本章的稀溶液模型中

$\langle R_{gy}^2 \rangle$  没有在高剪切速率区域出现平台区, 然而如图 3.4a 中的插入图所示, 本章的稀溶液模型中  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  和  $\langle R_{gy}^2 \rangle$  之间的比值正比于  $Wi_R^{2/3}$ , 与 Dalal 等人的模拟结果完全一致<sup>[8]</sup>。更有趣的是, Dalal 等人的模拟结果给出稀溶液模型中  $\langle R_{gy}^2 \rangle \sim Wi_R^{-0.33}$ , 明显区别于本章中获得的  $\langle R_{gy}^2 \rangle \sim Wi_R^{-0.50}$ 。这说明  $\langle R_{gx}^2 \rangle / \langle R_{gy}^2 \rangle \sim Wi_R^{2/3}$  这一模拟结果在某种程度上是分子链取向翻转的固有特征, 而与模拟条件和模型参数无关。

图 3.5a 和图 3.5b 中更进一步地统计了剪切流场作用下聚合物分子链  $\langle R_{gx}^2 \rangle$  的分布。在平衡状态下, 稀溶液和熔体中  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$  的曲线均表现出高斯分布。与稀溶液相比, 熔体中的  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$  曲线在没有外加流场的情况下具有更小的峰宽。这可能是来源于熔体中多链相互作用减弱了排除体积效应的影响。随着  $Wi_R$  的增大, 稀溶液和熔体中  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$  逐渐偏离高斯分布, 分子链受到更强的拉伸作用,  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$  的峰位右移。由于很难确切地说  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$  遵循某一数学统计分布, 因而在本章中仅仅定性地描述  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$  的形状随剪切强度的变化趋势。

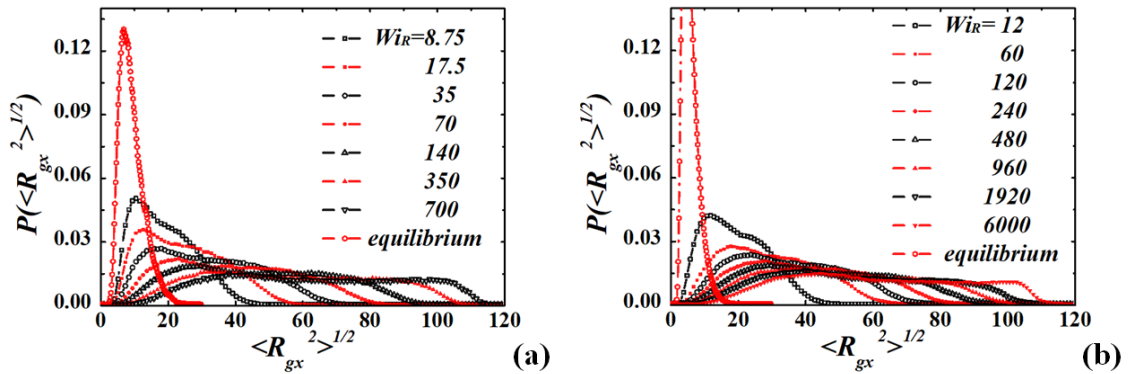


图 3.5 (a) 稀溶液中分子链在剪切方向上的均方回转半径分量分布  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$  随剪切流场强度的变化。(b) 熔体中分子链在剪切方向上的均方回转半径分量分布  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$ 。

在前人的模拟工作中, 往往采用分子链末端矢量长度  $\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2}$  而非  $\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2}$  来描述分子链的受拉伸程度<sup>[22-27]</sup>。在这些工作中, 在强剪切流场作用下,  $P(\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2})$  曲线在展宽的同时, 其峰值出现的位置往往会低于平衡状态下的峰值位置。这与本章中  $\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2}$  的变化趋势有所不同。因为本章中  $\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2}$  的峰位随剪切流场的增强逐渐右移, 始终高于平衡状态下的峰位。为了说明这一差异的来源, 图 3.6a 和图 3.6b 中同样给出了稀溶液和熔体中  $\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2}$  的分布在不同剪切强度下的变化。如图 3.6a 和图 3.6b 所示, 在中等流场强度区域 ( $Wi_R < 100$ ), 分子链的拉伸在这一区域内占据主导, 因而  $P(\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2})$  在展宽的同时峰位逐渐右移; 而在强剪切流场 ( $Wi_R > 100$ ) 作用下,  $P(\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2})$  的峰位逐渐左移, 甚至可以低于平衡峰位。这说明分子链在取向翻转过程中构象的坍塌占据越来越重要的位置。

这一结果与前人的研究结果相同。相较而言， $\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2}$  可能比  $\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2}$  更适合用来描述分子链在剪切流场作用下受到的拉伸作用。因为当分子链发生取向翻转时，其两端逐渐靠近，此时  $\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2}$  的值可能非常小，而  $\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2}$  的值只有在分子链构象完全坍塌时才会变得很小。 $P(\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2})$  和  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$  之间的差异说明，虽然分子链构象在剪切翻转过程中发生了一定程度的坍塌，但其实分子链仍然处于受拉伸的状态。

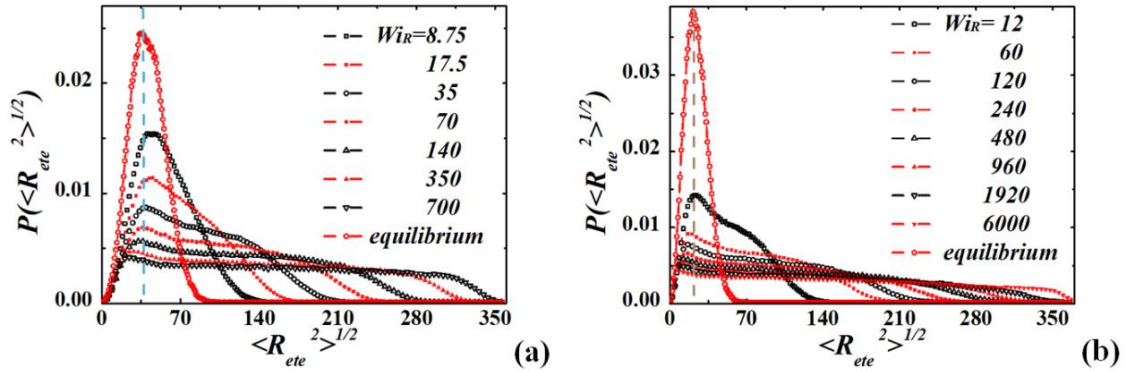


图 3.6(a) 稀溶液中分子链末端矢量长度分布  $P(\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2})$  随剪切流场强度的变化。(b) 熔体中分子链末端矢量长度分布  $P(\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2})$ 。

为了说明  $P(\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2})$  和  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$  的展宽来源于什么样的分子链构象变化，图 3.7a 和图 3.7b 中给出了稀溶液和熔体中聚合物分子链在流场下的构象演化过程，其中采用不同的颜色深浅来对分子链的两端进行区分。

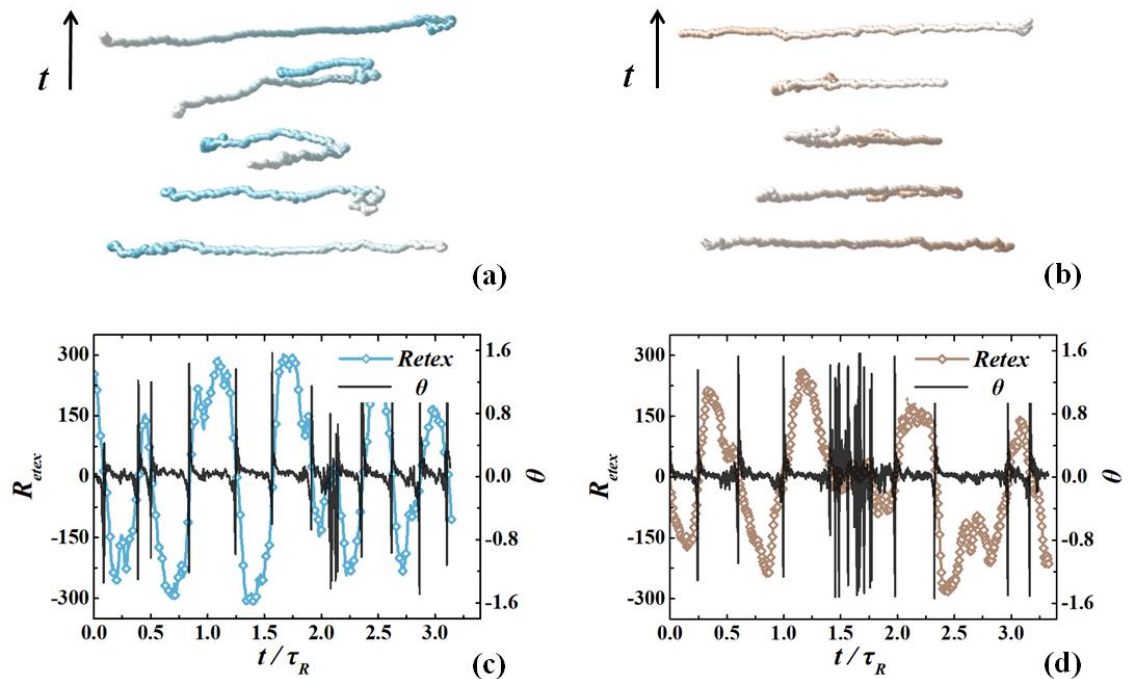


图 3.7 (a) 在剪切流场作用下稀溶液中聚合物分子链构象随时间的变化。(b) 熔体中的分子链构象演化(同 a)。(c) 稀溶液中分子链末端矢量在剪切方向上的投影( $R_{ete}$ )随时间的变化。(d) 熔体中分子链  $R_{ete}$  随时间的变化。(a)和(b)中颜色深浅表示分子链不同位置的粒子。(c)和(d)中黑色的实线表示分子链末端矢量和剪切方向的夹角  $\theta$  随时间的演变。图(a)到(d)仅给出了链长  $N=400$  的模型在  $Wi_R=350$ (稀溶液)和  $Wi_R=480$ (熔体)下的模拟结果。

可以看到, 不管是在稀溶液还是在熔体中, 聚合物分子链在外场的作用下, 首先沿剪切方向受到拉伸, 分子链构象逐渐舒展; 其后, 当分子链几乎完全伸直时, 链末端发生蜷曲, 从而触发整链构象的坍塌以及链末端矢量方向的翻转; 当分子链取向方向完全翻转后, 分子链再一次在外加剪切流场的作用下逐渐被拉伸取向。这一动态过程最终导致了图 3.5 和图 3.6 中  $P(\langle R_{ete}^2 \rangle^{1/2})$  和  $P(\langle R_{gx}^2 \rangle^{1/2})$  的展宽。当剪切达到稳态后, 这一过程在稀溶液和熔体中循环往复地进行。因而, 聚合物稀溶液和熔体中分子链构象都不会达到一个最终的平衡构象, 而是不断地动态变化。而通过宏观实验手段测得的剪切达到稳态时分子链尺寸和分子链取向的恒定值, 是微观下动态变化的分子链构象的统计平均的结果。图 3.7c 和图 3.7d 中给出了稀溶液和熔体中分子链末端矢量在剪切方向上的分量  $R_{ete}$  随时间的变化过程, 图中  $R_{ete}$  的每一次符号变化都对应于分子链末端矢量方向的一次翻转。从图中可以看到, 虽然取向翻转过程在剪切过程中循环往复地发生, 但是其并没有相对统一的周期。

### 3.3.2 取向翻转特征时间

对于分子链的取向翻转, 描述其动力学行为特征的最重要的物理量应该是其特征时间  $\tau_r$ 。然而从图 3.7b 和 3.7c 中可以看到分子链的取向翻转并没有固有的周期时间, 因而我们在本章中需要对分子链取向翻转的特征时间进行定义。本章中通过分子链单位末端矢量  $\mathbf{u}(t)$  的自相关函数  $C(t)$  的第一个零点所对应的时间来衡量取向翻转的特征时间。 $\mathbf{u}(t)$  和  $C(t)$  定义如下:

$$\mathbf{u}(t) = \frac{\mathbf{R}_{ete}}{|\mathbf{R}_{ete}|}, C(t) = \langle \mathbf{u}(\tau) \cdot \mathbf{u}(\tau + t) \rangle \quad (3.17)。$$

这一定义方式通过模型中一半的分子链发生取向翻转所需要的时间来衡量体系中分子链取向翻转所需时间。

图 3.8a 和图 3.8b 给出了稀溶液和熔体中分子链单位末端矢量自相关函数  $C(t)$  在不同剪切流场强度下的变化趋势。可以看到, 随着剪切的进行,  $C(t)$  逐渐从 1 减小到负值, 然后在零点附近不断振荡。值得注意的是, 稀溶液和熔体中  $C(t)$  的形状略有不同。在小  $t$  值区域, 熔体中  $C(t)$  随时间几乎指数下降, 而稀溶液中  $C(t)$  先缓慢地减小, 其后其减小速率逐渐变快, 直至  $C(t)$  的值近指数地下降。此外, 稀溶液中  $C(t)$  的最小值随剪切速率的升高而减小, 而熔体中  $C(t)$  的最小值几

乎保持不变。总而言之，稀溶液中  $C(t)$  的形状随剪切强度的变化略有差异；而熔体中  $C(t)$  的形状几乎完全一致。

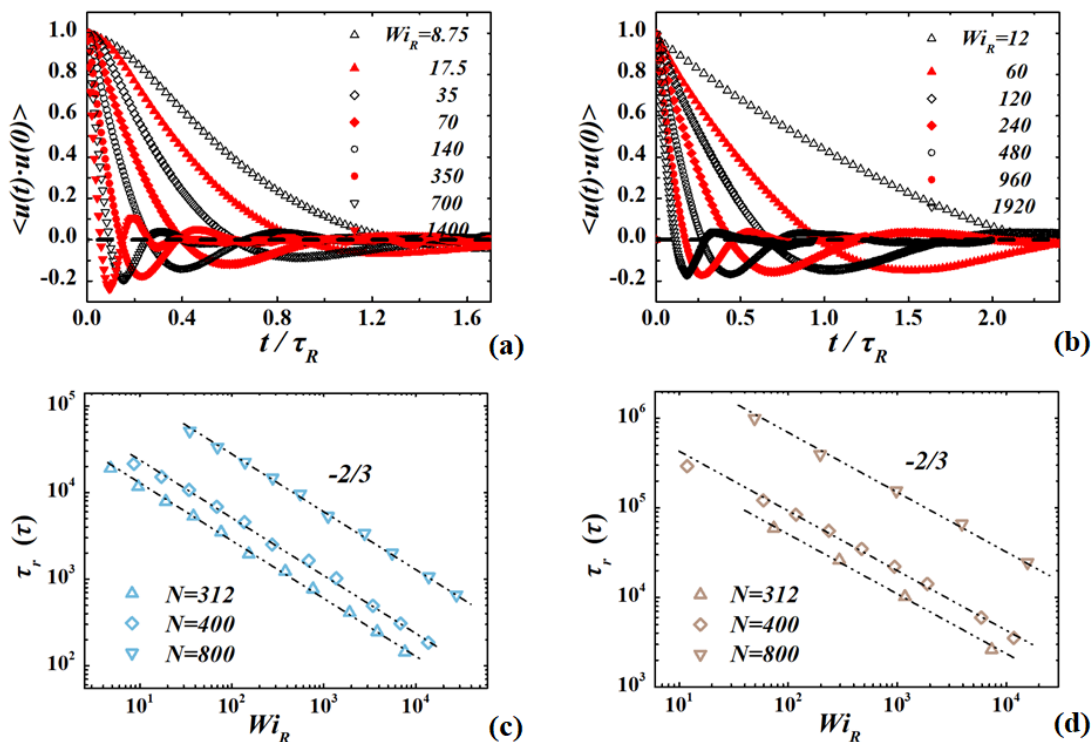


图 3.8 (a) 不同剪切流场强度下稀溶液中分子链单位末端矢量自相关函数  $C(t)$  随时间的变化。(b) 熔体中分子链  $C(t)$  随时间的变化。此处(a)和(b)中仅仅给出链长  $N=400$  下的模拟结果。(c)和(d)分别为稀溶液和熔体中分子链取向翻转的特征时间随剪切流场强度的变化。

基于以上对取向翻转特征时间的定义和计算，图 3.8c 和图 3.8d 中给出了稀溶液和熔体中聚合物分子链取向翻转特征时间  $\tau_r$  随剪切流场强度的变化趋势。在本章所研究的剪切速率范围内 ( $3 < Wi_R < 3 \times 10^4$ )，随着剪切强度的增大， $\tau_r$  从  $6 \times 10^5 \tau_R$  逐渐减小到  $0.01 \tau_R$ 。如图 3.8c 和图 3.8d 所示， $\tau_r$  在稀溶液和熔体中对剪切速率具有几乎完全相同的标度关系  $\tau_r \sim Wi_R^{-2/3}$ 。

对于稀溶液中分子链取向翻转的特征时间对剪切强度的依赖关系，可以直接与实验测得的结果进行对照。由于 Schroeder 及其同事在 DNA 稀溶液的荧光标记实验<sup>[2,6,17]</sup>中通过显微摄像机直接测量了 DNA 分子的形状变化，因而他们可以直接通过实验实时地获取 DNA 分子链的拉伸程度和取向方向。Schroeder 等人通过实验获得了类似于本文图 3.7a 和图 3.7c 的实验结果<sup>[2,6,17]</sup>。类似于本章中  $C(t)$  的定义方式，他们定义了实测的构象涨落函数  $x(t)$  的自相关函数  $C_{x,x}$ ：

$$C_{x,x}(t) = \langle x(\tau) \cdot x(\tau + t) \rangle \quad (3.18)。$$

这里的构象波动函数  $x(t)$  为实验测得的 DNA 分子的拉伸程度或者取向方向<sup>[2,6,17]</sup>。与本章的定义不同的是, Schroeder 等人没有以自相关函数的零点作为分子链取向翻转的特征时间, 而是采用了  $C_{x,x}$  的傅里叶变换值  $P(\nu)$ , 即功率谱密度, 来衡量分子链取向翻转所需的时间。在 Schroeder 等人的工作中,  $P(\nu)$  表达式为:

$$P(\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} C_{x,x}(t) e^{-2i\pi\nu t} dt \quad (3.19),$$

其中,  $P(\nu)$  达到最大值时对应频率值的倒数被定义为分子链取向翻转的特征时间。尽管采用了和本章中不同的定义方式, 但是 Schroeder 等人所得到的取向翻转特征时间  $\tau_{tumble}$  具有和本章中定义的  $\tau_r$  完全一致的剪切速率依赖关系。同样对于聚合物稀溶液, 在 Dalal 等人的模拟研究中, Dalal 及其同事采用了与 Schroeder 等人相同的定义方式来研究聚合物分子链取向翻转行为的特征时间<sup>[8]</sup>。然而 Dalal 得到  $\tau_{tumble} \sim N P_e^{-0.8}$ 。这里  $N$  为分子链长度,  $P_e = d\gamma/dt \times \tau_R N^2$  为 Kuhn 佩克莱特 (Peclet) 数。有趣的是, Dalal 同时定义了另一特征时间  $\tau_{flip}$ , 即一半分子链发生取向翻转所需的时间。很明显, Dalal 等人定义的  $\tau_{flip}$  具有和本工作中定义的  $\tau_r$  完全一致的物理含义。对应地, Dalal 等人得到  $\tau_{flip} \sim P_e^{-2/3}$ <sup>[8]</sup>, 与本章的模拟结果完全一致。综上所述, 可以认为本章中得到的在稀溶液中  $\tau_r \sim Wi_R^{-2/3}$  这一模拟结果合理可信。

对于熔体中分子链取向翻转的特征时间, 由于没有实验结果进行对照, 前人的模拟结果中给出了许多争议性的结果。在 Sefiddashti 等人的工作中, 他们采用全原子模型对线性聚乙烯  $C_{400}H_{802}$  进行了模拟研究<sup>[23]</sup>。对于熔体, Sefiddashti 等人采用 NEMD 方法, 得到  $\tau_{rot} \sim Wi_R^{-0.78}$ , 其中  $\tau_{rot}$  的定义与本章中的  $\tau_r$  大体相同; 而对于稀溶液, Sefiddashti 等人采用布朗动力学 (BD) 方法, 得到  $\tau_{rot} \sim Wi_R^{-0.80}$ 。Mohagheghi 等人则采用耗散粒子动力学 (DPD) 方法得到在分子链长度  $N=200$  时,  $\tau_{rot} \sim Wi_R^{-0.69}$ ; 在  $N=250$  时,  $\tau_{rot} \sim Wi_R^{-0.72}$ ;  $N=200$  时,  $\tau_{rot} \sim Wi_R^{-0.69}$ <sup>[25]</sup>。之后, 在 Sefiddashti 的同事 Edwards 的工作中<sup>[26]</sup>, 则通过 NEMD 模拟得到熔体中分子链长度  $N=400$  时,  $\tau_{rot} \sim Wi_R^{-0.78}$ ;  $N=700$  时,  $\tau_{rot} \sim Wi_R^{-0.75}$ ; 通过 BD 模拟则得到稀溶液中分子链长度  $N=400$  时,  $\tau_{rot} \sim Wi_R^{-0.78}$ ;  $N=700$  时,  $\tau_{rot} \sim Wi_R^{-0.69}$ 。由于前人的模拟工作中得到的熔体中分子链取向翻转特征时间的标度关系具有从 0.69 到 0.80 之间的大小不等的指数, 同时在分子链链长不同时往往也得到不同的结果, 因而很难直接通过前人在对聚合物熔体的模拟工作中得到的特征时间标度指数的值来验证本章中模拟结果的可靠性。有趣的是, 虽然前人的模拟结果中分子链取向翻转特征时间的标度指数的确切数值存在争议, 但是在前人的工作中, 同一研究小组的多篇论文中得到的稀溶液和熔体中分子链取向翻转特征时间对剪切速率往往具有相同的标度关系<sup>[23,26]</sup>; 另一方面, 前人对稀溶液的研究结果显示, 无论是实验<sup>[6]</sup>中还是模拟工作<sup>[6,8,9]</sup>中, 稀溶液中分子链取向翻转的特征时间对不同的链长表现出对剪切速率相同的依赖关系。因此我们可以得出结论, 本章中得到的熔体中  $\tau_r \sim Wi_R^{-2/3}$  这一模拟结果应该是合理的。

虽然稀溶液和熔体中  $\tau_r$  对剪切速率具有相同的依赖关系，但是图 3.8a 和图 3.8b 中的分子链单位末端矢量自相关函数  $C(t)$  的形状差异说明，分子链在稀溶液和熔体中的取向翻转行为必然存在一定区别。从本章中对于  $C(t)$  的定义中可以知道， $C(t)$  反映了聚合物分子链在剪切流场中发生取向翻转的平均速率。换句话说， $C(t)$  是对分子链每次取向翻转所需时间  $T$  进行统计平均后的结果， $C(t)$  形状的差异必然来源于  $T$  分布的差异。在本研究工作中， $T$  的值可以直接从图 3.7(c) 和图 3.7(d) 中分子链末端矢量拉伸程度 ( $R_{etex}$ ) 和取向方向 ( $\theta$ ) 的变化曲线中获得。

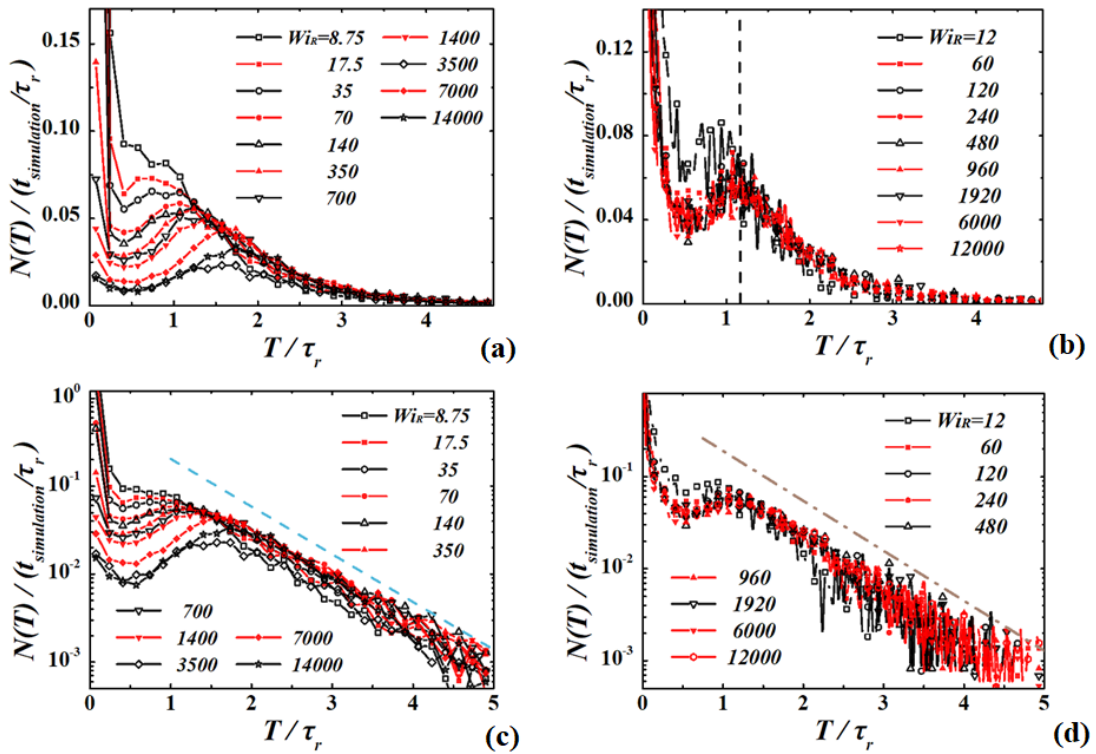


图 3.9 (a)和(b)分别为稀溶液和熔体中每次取向翻转所需时间  $T$  的分布。(c)和(d)分别为图(a)和图(b)对应的半对数坐标图。图(a)到(d)中的横坐标用取向翻转特征时间  $\tau_r$  对  $T$  进行缩放，以便于对不同剪切速率下的结果进行对比。

图 3.9a 和图 3.9b 给出了本工作中稀溶液和熔体内分子链在外加剪切流场的作用下每次取向翻转所需时间  $T$  的分布曲线。图 3.9c 和图 3.9d 为图 3.9a 和图 3.9b 在半对数坐标下的作图，以更清晰地显示出取向翻转所需时间  $T$  的分布规律。此处的单次取向翻转所需时间  $T$  定义为图 3.7c 和图 3.7d 中由黑线给出的分子链末端取向角  $\theta$  出现峰值的时间间隔。图 3.9a 到 3.9d 中采用  $N(T)/(t_{simulation}/\tau_r)$  来表示单次取向翻转所需时间  $T$  的分布，其中  $t_{simulation}$  为总的模拟时间， $\tau_r$  为前文定义的取向翻转特征时间。这里通过  $t_{simulation}/\tau_r$  对整个模拟过程中所需时间为  $T$  的取向翻转次数  $N(T)$  来进行归一化，是因为对于不同剪切速率的模型，在整个模拟

过程中分子链发生取向翻转的次数是不同的；同时可以看到，图 3.7c 和图 3.7d 中取向角  $\theta$  的尖峰往往并不是分离的非常明显的一个个单峰，在  $\theta$  出现峰值的区域往往是多个尖峰非常紧密地贴合在一起，因而很难准确地定义在整个过程中具体发生了几次取向翻转。出于以上原因，本章中采用总的模拟时间  $t_{simulation}$  和取向翻转特征时间  $\tau_r$  的比值来估计整个模拟过程中发生取向翻转的次数。当然，这里的  $t_{simulation}/\tau_r$  并不等效于实际取向翻转次数，因为  $\tau_r$  的定义并不是取向翻转对应的时间，而是统计平均的整个体系一半的分子链已经发生取向翻转所对应的时间。当对不同的剪切速率的结果进行对比时， $\tau_r$  可以等效地表现出不同的剪切速率下分子链平均取向翻转时间的变化趋势；同理地， $t_{simulation}/\tau_r$  表现出的是不同的剪切速率下分子链在整个模拟过程中发生取向翻转次数的变化趋势。

对于小  $T/\tau_r$  值的区域， $N(T)/(t_{simulation}/\tau_r)$  随时间的减少出现明显的峰值。这来源于前文提到的本章中采用的对取向翻转所需时间  $T$  的计算方法。如图 3.7c 和图 3.7d 所示，当分子链末端发生蜷曲，进而触发整链构象的坍塌时，分子链末端矢量取向角  $\theta$  出现峰值。但是在分子链构象坍塌时，分子链构象的细微差别就会带来  $\theta$  值的巨大变化。当末端矢量在剪切方向上的分量在零附近波动时，若该分量大于 0，则  $\theta=\pi/2$ ；该分量小于 0，则  $\theta=-\pi/2$ 。此时很难通过定义一个临界值来消除这部分不合理的统计数据，这也是本章中采用  $N(T)/(t_{simulation}/\tau_r)$  来表示取向翻转所需时间  $T$  的分布的原因。在前人的模拟研究中曾尝试通过用分子链两端的质心向量替代分子链末端矢量的方法来计算取向翻转  $T$  的分布<sup>[52]</sup>，以消除小  $T/\tau_r$  值区域的这部分统计数据，然而即使采用末端质心向量来进行计算，也无法完全消除分子链构象坍塌时  $\theta$  值的波动现象。

而对于大  $T/\tau_r$  值的区域， $N(T)/(t_{simulation}/\tau_r)$  在稀溶液和熔体中，都表现出随时间的指数衰减。图 3.9c 和图 3.9d 给出， $N(T)/(t_{simulation}/\tau_r) \sim e^{-1.25T}$ 。 $N(T)/(t_{simulation}/\tau_r)$  的指数衰减趋势并不难理解，因为分子链在剪切流场的作用下逐渐拉伸取向后 ( $\theta \rightarrow 0, \theta > 0$ )，分子链末端构象不断随机波动，直到随机的末端构象变化使得分子链末端矢量方向越过剪切方向 ( $\theta \rightarrow 0, \theta < 0$ ) 使得分子链构象在流场作用下重新发生蜷缩。如果将分子链拉伸取向后链末端产生足以触发取向翻转的随机蜷缩构象的概率简化地表示为  $a$ ，那么在时间  $T$  时分子链发生取向翻转的概率可以表示为：

$$P(T) = a \cdot \left( 1 - \int_0^T P(t) dt \right) \quad (3.20)$$

这一表达式可以求解得到： $P(T) \sim e^{-aT}$ ，本章中  $a=1.25$ 。稀溶液和熔体中分子链取向翻转所需时间分布在大  $T$  值区域具有相同的衰减指数，说明分子链在流场作用下拉伸取向后，两者中分子链的动力学行为非常相似。Gerashchenko 等人在聚合物稀溶液同样观测到  $P(T)$  的指数衰减 [4]。但是由于他们没有选择合适的归一化方法，他们在不同链长的体系中获得  $P(T)$  具有各不相同的时间衰减指数。此外，图 3.9b 和图 3.9c 中不同剪切速率下  $N(T)/(t_{simulation}/\tau_r)$  的曲线在高  $T/\tau_r$  区域重合得



很好，这同样也说明了本文采用的归一化方法的合理性。

同时，稀溶液中  $T$  的分布曲线在小  $T/\tau_r$  值区域峰值明显随剪切速率增长向右侧移动，而熔体中  $T$  的分布曲线在小  $T/\tau_r$  值区域几乎可以很好的相互重合。这说明熔体中分子链间拓扑约束使得分子链取向翻转行为更加规整；而在稀溶液中，由于没有周围分子链的约束，聚合物链可以在溶剂中自由扩散。这一结论与 Sefiddashti 等人在模拟工作中给出的结论完全相反 [23]。这一模拟结果的差异来源于 Sefiddashti 等人的工作中没有考虑排除体积相互作用，这一相互作用的缺失使得他们的模拟工作中稀溶液内的分子链取向翻转行为更加自由，从而产生了更强的规律性。

### 3.3.3 分子链取向分布

图 3.10a 中给出了稀溶液和熔体中聚合物分子链在不同剪切强度下末端矢量取向方向的分布图。可以看到，分子链取向分布  $P(\theta)$  在剪切方向附近 ( $\theta \rightarrow 0$ ) 达到峰值。随着剪切强度的增大， $P(\theta)$  的峰位逐渐向  $\theta=0$  方向移动，同时峰宽逐渐减小。与稀溶液中的结果相比，在相同  $Wi_R$  下，熔体中  $P(\theta)$  的峰位明显更窄，同时峰位更靠近  $\theta=0$  的位置。这说明熔体中聚合物分子链在剪切流场下受到更强的约束。 $P(\theta)$  反映了在取向翻转过程中分子链末端矢量取向的动态变化过程。

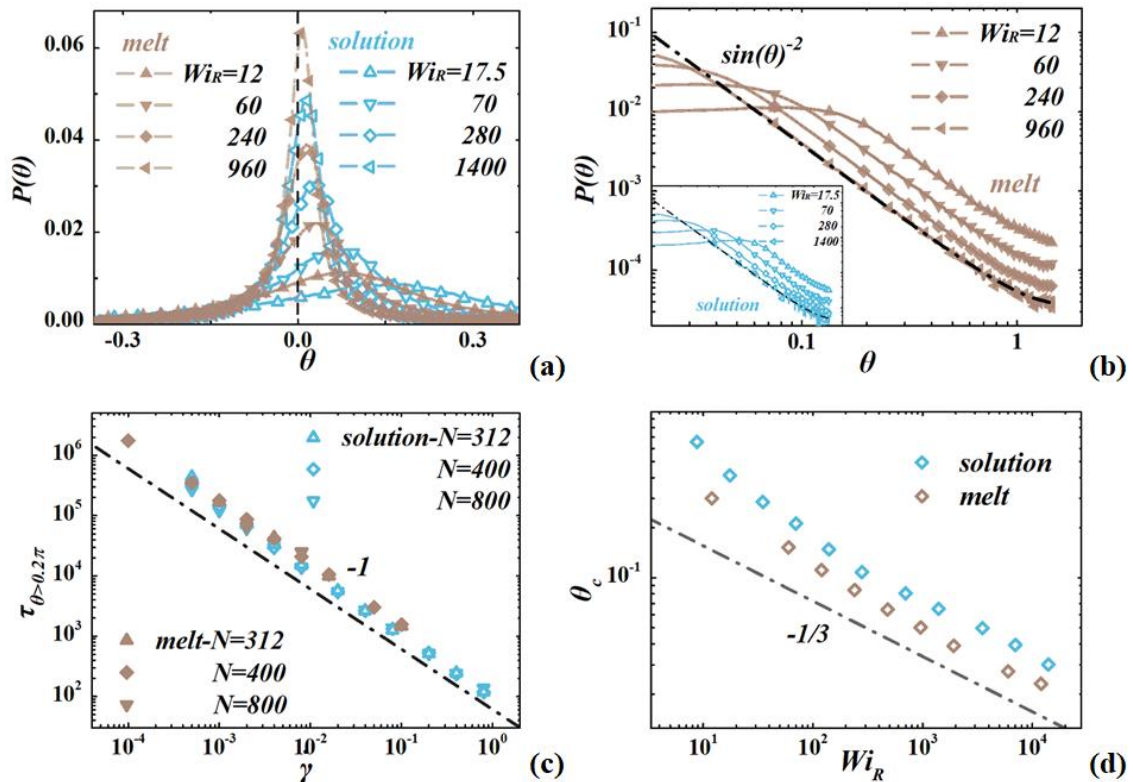


图 3.10 (a) 稀溶液和熔体中聚合物分子链在不同  $Wi_R$  下末端矢量与剪切方向夹角  $\theta$  的分布。其中蓝色符号表示稀溶液中的结果，棕色符号表示熔体。(b) 为 (a) 在双对数坐标下的作

图。(c)聚合物分子链在每次取向翻转中取向角  $\theta$  大于  $0.2\pi$  的时间。(d) 稀溶液和熔体中聚合物分子链取向角分布  $P(\theta)$  的半高宽。

Celani<sup>[12]</sup>和 Chertkov<sup>[13]</sup>等人在其工作中曾对这一过程进行过针对性的讨论。对于稀溶液中的聚合物分子链，他们非常简化地用一个两个粒子构成的弹簧模型来对分子链末端矢量进行等效。整条分子链的运动被简化为在流场作用下的纯排斥弹簧的拉伸和旋转过程。在 Celani<sup>[12]</sup>和 Chertkov<sup>[13]</sup>等人的工作中，他们得到在大  $\theta$  值区域内， $P(\theta) \sim \sin(\theta)^{-2}$ 。从图 3.10b 中可以看到，此处的模拟结果与 Celani 和 Chertkov 等人的半定量分析非常吻合。这证实了 Celani 和 Chertkov 的猜想，即在高  $\theta$  值区域内聚合物分子链的运动完全由剪切流场主导。在这样的形势下，分子链在高  $\theta$  值区域内运动所需时间应反比于剪切速率。如图 3.10c 所示，分子链在单次取向翻转过程中在  $\theta > 0.2\pi$  的区域内所占据的时间  $\tau_{\theta > 0.2\pi} \sim (d\gamma/dt)^{-1}$ 。

分子链取向分布的形状特征可以用  $P(\theta)$  的半高宽  $\theta_c$  来定量地进行描述。如图 3.10d 所示，在高剪切速率区域，稀溶液和熔体中  $\theta_c$  都正比于  $(d\gamma/dt)^{-1/3}$ ，这与 Celani<sup>[12]</sup>和 Chertkov<sup>[13]</sup>等人弹簧模型预测结果相一致。不同链长的模型中  $\theta_c$  的值如图 3.11a 和图 3.11b 所示。可以看到，当对  $\theta_c - d\gamma/dt$  曲线的横坐标以链长  $N$  的三次方进行平移时，在稀溶液和熔体中具有不同链长的模型得到的  $\theta_c$  曲线可以相互重叠。这说明稀溶液和熔体中分子链取向的动力学过程具有相同的链长依赖性。

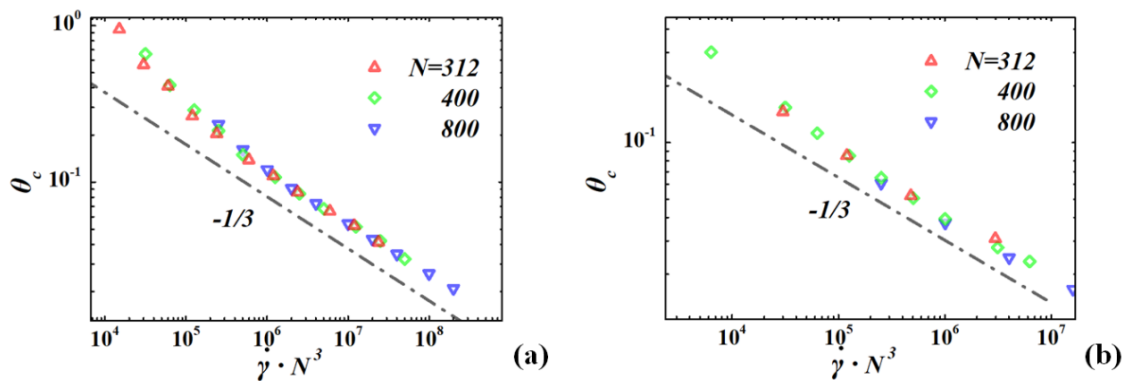


图 3.11 (a)和(b)分别为稀溶液和熔体中不同分子链长度的模型取向角分布  $P(\theta)$  的半高宽  $\theta_c$  随着剪切速率的变化。可以看到，当对  $\theta_c$  曲线进行横移时，对横坐标乘以链长  $N$  的三次方，不同链长的数据可以相互重合。

### 3.4 讨论部分

从图 3.7a 到 3.7d 中分子链构象变化的直观可视化图像中可以看到，稀溶液和熔体中聚合物分子链的取向翻转行为非常的相似。对于聚合物稀溶液，在前人的实验和模拟研究中，往往将分子链在剪切流场下的动态取向翻转行为描述为：

沿剪切流场方向拉伸取向的分子链,其末端由于随机热运动形成 U 形瞬时构象,进而触发取向翻转的发生<sup>[14]</sup>。对于熔体,前人的模拟工作中也作了类似的描述<sup>[31-36]</sup>。因此想要研究熔体中分子链的取向翻转行为,可以先从相互作用简单得多的稀溶液模型中的情形入手。如果能够很好地对稀溶液中分子链的取向翻转进行描述,那么对于研究熔体中的分子链构象变化将有很大的帮助。幸运的是,相比于分子链相互约束的熔体模型,许多工作中已经对仅仅只需考虑单条分子链行为的稀溶液模型进行了细致的研究,并且得到了许多定性或半定量的理论分析。通过对两者进行对比,可以对熔体中聚合物分子链在周围链拓扑约束下的动力学行为有更深入的理解。

在前人的工作中,往往将稀溶液中分子链的取向翻转分为四个阶段<sup>[12,15]</sup>,即:拉伸阶段,弛豫阶段,翻转阶段,以及坍塌阶段。在拉伸阶段,分子链在剪切流场下受到持续的拉伸作用,分子链末端矢量为正值。同时分子链的 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 始终高于整个取向翻转过程中 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 的统计平均值,从而使得分子链始终处于剪切流场的拉伸作用下。在弛豫阶段,分子链继续沿着剪切方向取向。这个过程中,由于取向程度的上升降低了分子链 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 的值,从而减弱了剪切流场对分子链的拉伸作用。同时,由于分子链在剪切方向受到的拉伸降低了分子链构象熵,分子链在其自由能的作用下自发产生越来越强的回缩趋势。剪切外场持续减弱的拉伸效果和分子链越来越强的回缩趋势相互竞争,从而使得分子链拉伸程度出现一定幅度的下降。在翻转阶段,分子链末端粒子的随机热扰动和此时非常弱的剪切流场作用相互竞争,最终分子链末端发生蜷缩,导致整链的取向角 $\theta$ 变为负值。在这个阶段中,分子链的取向角 $\theta$ 可能在零点附近往复波动很长一段时间(如图 3.7c 和图 3.7d 所示),直到 $\theta$ 稳定为负值。此时,剪切流场将会对末端取向角 $\theta$ 为负值的分子链产生反向的拉伸作用,使得分子链构象发生坍塌(坍塌阶段),此时 $R_{etex}$ 的值可以接近于 0, $\theta$ 的值可以达到 $\pi/2$ 。最后,蜷缩的分子链再次在剪切流场的作用下被拉伸取向(拉伸阶段)。Teixeira<sup>[3]</sup>和 Schroeder<sup>[6]</sup>等人定性地通过分子链在不同方向上的平均尺寸对四个阶段所需时间进行了估计。其中拉伸阶段,弛豫阶段以及翻转阶段所需时间 $t_{stretch}$ , $t_{align}$ 和 $t_{flip}$ 都正比于 $(\langle R_{gx}^2 \rangle / \langle R_{gy}^2 \rangle)^{1/2} / Wi_R \sim Wi_R^{-2/3}$ ;而坍塌阶段所需时间 $t_{collapse}$ 则正比于 $\langle R_{gy}^2 \rangle^{4/3}$ 。由于聚合物分子链在稀溶液和熔体中取向翻转行为的相似性,熔体中分子链的取向翻转也可以定性的用上述模型进行描述。有趣的是,如图 3.4a 中的插入图所示,虽然稀溶液和熔体中分子链在剪切方向和梯度方向上的分子链尺寸 $\langle R_{gx}^2 \rangle$ 和 $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 具有不同的剪切速率依赖性,然而两者的比值在稀溶液和熔体中有着同样的剪切速率标度指数 $\langle R_{gx}^2 \rangle / \langle R_{gy}^2 \rangle \sim Wi_R^{2/3}$ 。

前人工作中对聚合物分子链取向翻转的另外一个研究思路则是 Celani 等人提出的极度简化的哑铃模型<sup>[12,13]</sup>。与 Teixeira<sup>[3]</sup>和 Schroeder<sup>[6]</sup>等人不同的是,

Celani 将取向翻转过程分为两个阶段，即对流阶段和扩散阶段。在对流阶段，分子链主要受到剪切流场的影响而被拉伸取向或者完全坍塌。这一阶段对应于 Teixeira<sup>[3]</sup>和 Schroeder<sup>[6]</sup>模型中的拉伸阶段和坍塌阶段。而在扩散阶段，分子链在流场和热扰动的相互竞争下发生一定程度的回缩，其末端矢量取向角  $\theta$  在零点附近波动，直到触发整链构象的坍塌。这一阶段对应于 Teixeira<sup>[3]</sup>和 Schroeder<sup>[6]</sup>模型中的弛豫阶段和翻转阶段。Celani 等人提出的这一哑铃模型的好处在于，其忽略了分子链复杂的链内粒子相互作用和粒子相对位置变化，从而可以更简化地讨论整链的拉伸程度和末端取向方向的动力学过程。除外加剪切流场外，Celani 模型仅仅考虑分子链构象熵带来的分子链自发回缩以及分子链高度取向时的随机热扰动，从而得到简化哑铃模型的动力学方程：

$$\frac{d\theta}{dt} = -\left(\frac{d\gamma}{dt}\right) \cdot \sin^2 \theta + \xi_\theta \quad (3.21),$$

其中  $\xi_\theta$  表示随机热扰动在剪切平面内的分量<sup>[20,21]</sup>。Celani 模型简化地将分隔对流阶段和扩散阶段的临界末端矢量取向角定义为  $\theta_c$ 。在对流阶段， $\theta \gg 0$  且  $\xi_\theta \ll -(d\gamma/dt) \times \sin^2 \theta$ ，因而与剪切流场相比，热扰动带来的分子链末端矢量取向的松弛几乎可以忽略不计，在对流阶段可以得到这一阶段分子链末端矢量取向角的分布  $P(\theta)$  应正比于  $\sin^2 \theta$ ，同时在这一阶段中所耗费的时间  $\tau_{adv}$  应正比于  $2(d\gamma/dt)^{-1} \tan^{-1} \theta_c$ 。本章的模拟结果中， $\theta \gg 0$  区域内的统计量和 Celani 模型吻合得非常好(见图 3.10b)。此外在对流阶段，分子链末端矢量取向角度变化的动力学过程仅仅由剪切流场控制，分子链的取向过程与分子链的长度和周围链的约束无关。如图 3.10c 所示，在每次取向翻转过程中，无论是在稀溶液，还是在熔体内的分子链在  $\theta \gg 0.2\pi$  的区域花费的时间都正比于  $(d\gamma/dt)^{-1}$ ，且这一结果完全不受链长影响。

而对于扩散阶段，由于分子链逐渐沿剪切方向取向，剪切外场对于分子链动力学行为的影响逐渐减弱。此时，热扰动对分子链动力学行为的作用开始与剪切流场作用相互竞争。这使得高度取向的分子链末端矢量取向方向在剪切流场方向发生小幅度的波动。由于扩散阶段分子链沿剪切方向高度取向，其末端矢量与剪切方向的夹角  $\theta \ll 1$ ，因而  $\sin(\theta)$  的值趋近于  $\theta$ 。由此可以得出：

$$d\theta/dt = -(d\gamma/dt) \cdot \theta^2 + \xi_\theta \quad (3.22)。$$

Celani 模型由这一关系式给出分子链末端矢量临界取向角  $\theta_c$  正比于  $(d\gamma/dt)^{-1/3} R_g^{2/3}$ <sup>[12,13]</sup>。最近，Cho 等人的模型中通过直接将剪切流场对于分子链末端矢量在剪切流场作用下的变化速率  $-(d\gamma/dt) \sin^2 \theta_c$  与随机扩散带来的末端矢量扩散速率  $D_\theta/\theta_c$  进行直接关联<sup>[53]</sup>，对扩散阶段和对流阶段的临界取向角进行计算，得到了与 Celani 模型一致的结果。在 Cho 等人的工作中，直接通过求解外加剪切流场和分子链自由扩散带来的末端矢量取向角的变化速率完全相等时对应的

$\theta$  值来计算  $\theta_c$  其实并不准确, 因为剪切流场作用仅仅只会使得  $\theta$  越来越小, 而分子链的自由扩散则使得  $\theta$  趋于自由分布。同时, Cho 等人的模型中, 采用  $P(\theta)$  达到最大值的位置来计算  $\theta_c$ ; 而 Celani 等人的模型中则通过  $P(\theta)$  的半高宽来计算  $\theta_c$ 。虽然在 Celani 和 Cho 的工作中  $\theta_c$  都被定义为区分对流和扩散过程的临界取向角, 同时取得了相似的数值表达式, 然而他们都仅仅是非常简化且定性的结果。

根据图 3.10 和图 3.11, 稀溶液和熔体中  $P(\theta)$  的半高宽  $\theta_c$  具有完全一致的剪切速率和链长依赖关系; 在高剪切速率区域 ( $Wi_R > 50$ ),  $\theta_c \sim (d\gamma/dt)^{-1/3} N^1$ 。通常来说, 由于熔体中存在分子链缠结, 在稀溶液和熔体中, 分子链构象的统计量应该表现出明显的差异性。为了验证本章中的结果, 本章中对 20 个不同初始构象的模型进行了反复验证计算。计算结果表明模拟结果具有高度的可重复性。图 3.11 中给出的  $\theta_c$  在稀溶液和熔体中对链长相同的依赖关系说明, 稀溶液和熔体中的分子链在扩散阶段的弛豫过程中具有完全相同的运动机制。在某种程度上, 这一结果说明熔体中的分子链缠结网络在强剪切流场下受到了破坏, 熔体中的分子链具有和在稀溶液中完全一致的动力学行为。在 Sefiddashti 等人的工作中, 也曾提出类似的观点<sup>[23,24,27]</sup>, 即分子链间拓扑约束在剪切流场下几乎完全消失。Sefiddashti 等人采用 Kroger 开发的 Z1 算法<sup>[47-48]</sup>对熔体中的分子链缠结数目进行了计算。计算结果表明, 熔体中的缠结数目确实随着剪切速率的增长而不断减少。这一计算结果也从另一角度验证了 Sefiddashti 等人的观点。本章中同样采用 Z1 算法对熔体中的分子链缠结数目进行了计算。如图 3.12 所示, 熔体模型中缠结数目  $Z$  随剪切强度指数下降, 这一结果与 Sefiddashti 等人的模拟结果一致<sup>[23,24,27]</sup>。

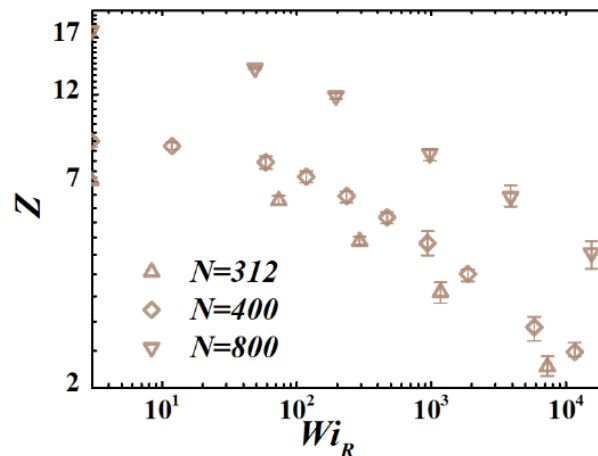


图 3.12 不同分子链链长的熔体模型中单链缠结数目随剪切速率的变化。

从图 3.8 和图 3.9 中可以看到, 稀溶液和熔体中分子链的  $P(T)$  和  $C(t)$  曲线具有明显不同的形状。这说明在熔体中, 分子链缠结构象对分子链的动力学行为仍然存在着不可忽略的影响。对于聚合物熔体, 分子链间的缠结构象使得分子链的

扩散行为受到约束。只有当分子链沿剪切方向高度取向时，才有可能由链末端粒子的扩散引发整链的取向翻转。因而与稀溶液中的情形相比，熔体中分子链的取向翻转行为显得更有规律。在不同的剪切速率下，熔体中分子链的  $C(t)$  曲线表现出完全一致的形状，而在稀溶液中由于分子链运动更加自由， $C(t)$  曲线形状随剪切速率变化而发生小幅度的改变。这一结论与 Sefiddashti 等人在之前研究中的观点完全相反<sup>[27]</sup>。而在分子链缠结仍然显著影响分子链的动力学行为的情形下，熔体中的分子链表现出与稀溶液中完全一致的扩散阶段动力学过程。这说明熔体中的分子链在扩散阶段的弛豫过程应该符合 Rouse 扩散模型，熔体中的分子链在约束管道内的小尺度构象变化已经足以引发整链的取向翻转。如图 3.3b 所示，在  $t=\tau_e$  时分子链的均方位移约为  $24\sigma^2$ ；而在图 3.4b 中，熔体中的分子链在  $Wi_R=12$  时  $\langle R_{gy}^2 \rangle$  的值仅仅只有  $14\sigma^2$ 。随着剪切速率的上升， $\langle R_{gy}^2 \rangle$  的值将进一步减小，而管道半径则随缠结点数目的减少而逐渐增大。因而熔体中分子链的取向翻转完全可以在约束管道内发生这一推断应该是完全合理的。在这一物理图像下，熔体中分子链在取向翻转过程中，分子链末端将紧密地贴合伸直链的中心轴线逐渐蜷缩，因而几乎不受周围链段的约束。此外，熔体中缠结点数目的减少对取向翻转过程中分子链的统计特征影响不大。因为缠结点数目的变化仅仅影响约束管道的尺寸，而管道尺寸的变化对管内分子链的取向翻转运动并没有明显的影响。在整个剪切过程中，熔体中分子链的拓扑约束仅仅限制了分子链的取向松弛，而高度取向的分子链末端小尺度的扩散行为并不受周围链的约束。因而，熔体中的分子链具有与稀溶液中完全相同的松弛模式，其取向角的动力学统计量将表现出和稀溶液中相同的链长和流场强度依赖性。

### 3.5 结论

本章中介绍的工作是迄今为止第一次对稀溶液和熔体中分子链在强剪切场作用下的取向翻转行为进行对比研究。通过采用相同的 FENE 分子模型和相同模拟条件对两个模型中的分子链进行模拟计算，可以直观地看到分子链拓扑约束的存在对分子链在剪切场下的动力学行为的影响。在本章的模拟工作中，聚合物分子链在稀溶液和熔体中的统计量表现出出人意料的相似性。在高剪切速率区域，稀溶液和熔体中分子链取向翻转的特征时间  $\tau_r$  都正比于  $Wi_R^{-2/3}$ ；同时稀溶液和熔体中分子链的末端矢量取向分布表现出相同的剪切速率依赖性，取向角分布曲线的半高宽  $\theta_c$  都正比于  $(dy/dt)^{-1/3}N^1$ 。这些统计结果表明，当聚合物分子链沿剪切流场方向取向时，稀溶液和熔体中分子链具有相同的弛豫模式。

聚合物分子链在稀溶液和熔体中的取向翻转行为，其最显著的区别在于  $C(t)$  和  $P(T)$  的不同形状。这些差异在前人的工作中往往被研究者所忽视。稀溶液和熔

体中分子链  $C(t)$  和  $P(T)$  形状的差别说明, 熔体中的分子链缠结构象对分子链的构象变化具有明显的约束作用。只有当分子链高度取向时, 分子链末端的粒子才能通过随机扩散触发取向翻转, 同时整个取向翻转过程都在约束管道内进行。在约束管道内, 熔体中分子链在扩散阶段的动力学行为和稀溶液中非常相似; 分子链间的拓扑约束对分子链在扩散阶段的松弛行为几乎没有影响。而在稀溶液中, 分子链的运动更加自由, 其取向翻转行为表现出较熔体更弱的规律性。

由于计算资源的限制, 本章的模拟工作仅仅局限于在高剪切速率 ( $Wi_R > 10$ ) 和相对较短的链长范围。而聚合物熔体中分子链在更低剪切速率和更高分子量范围内的取向翻转行为还需要更进一步的探索。在本工作中, 虽然采用的分子链模型已经具有足够长的分子链长度, 以产生显著的链间拓扑约束作用。但具有更高分子量的聚合物链段在剪切流场下的取向翻转行为可能更加复杂。比如, 具有更高分子量的聚合物分子链在取向翻转的对流阶段往往被拉伸成 S 形的折叠构象, 而非本章中的 I 形构象。在这种情形下, 整链的取向翻转行为可能更类似于在星形聚合物熔体中的情形。另一方面, 实际高分子体系中分子链通常具有一定分子量分布, 因而实际高分子体系中的分子链动力学行为应该是分别具有不同链长的分子链各自动力学行为的加和。

## 参考文献

- [1] De Gennes, P. G. Coil-stretch transition of dilute flexible polymers under ultrahigh velocity gradients [J]. *Journal of Chemical Physics* 60.12 (1974): 5030-5042.
- [2] Smith D E., Hazen P B, and Chu S. Single-polymer dynamics in steady shear flow [J]. *Science* 283.5408 (1999): 1724-1727.
- [3] Teixeira R E., et al. Shear thinning and tumbling dynamics of single polymers in the flow-gradient plane [J]. *Macromolecules* 38.2 (2005): 581-592.
- [4] Gerashchenko S, Steinberg V. Statistics of tumbling of a single polymer molecule in shear flow [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 96(3): 038304.
- [5] Harasim M, Wunderlich B, Peleg O, et al. Direct observation of the dynamics of semiflexible polymers in shear flow [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(10): 108302.
- [6] Schroeder C M, Teixeira R E, Shaqfeh E S G, and Chu S, Characteristic periodic motion of polymers in shear flow [J]. *Physics Review Letters*. 95, 018301 (2005)
- [7] Schroeder C. M., et al. Dynamics of DNA in the flow-gradient plane of steady shear flow: Observations and simulations [J]. *Macromolecules* 38.5 (2005): 1967-1978.
- [8] Dalal I S, Hoda N, Larson R G. Multiple regimes of deformation in shearing flow of isolated polymers [J]. *Journal of Rheology*, 2012, 56(2): 305-332.

- [9] Dalal I S, Albaugh A, Hoda N, et al. Tumbling and deformation of isolated polymer chains in shearing flow [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(23): 9493-9499.
- [10] Hur J S, Shaqfeh E S G, Larson R G. Brownian dynamics simulations of single DNA molecules in shear flow [J]. *Journal of Rheology*, 2000, 44(4): 713-742.
- [11] Dua A, Cherayil B J. Chain dynamics in steady shear flow [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2000, 112(19): 8707-8714.
- [12] Celani A, Puliafito A, Turitsyn K. Polymers in linear shear flow: a numerical study [J]. *EuroPhysics Letters*, 2005, 70(4): 464.
- [13] Chertkov M, Kolokolov I, Lebedev V, et al. Polymer statistics in a random flow with mean shear [J]. *Journal of Fluid Mechanics*, 2005, 531: 251-260.
- [14] Winkler R G. Semiflexible polymers in shear flow [J]. *Physical Review Letters*, 2006, 97(12): 128301.
- [15] Munk T, Hallatschek O, Wiggins C H, et al. Dynamics of semiflexible polymers in a flow field [J]. *Physical Review E*, 2006, 74(4): 041911.
- [16] Das D, Sabhapandit S. Accurate statistics of a flexible polymer chain in shear flow [J]. *Physical Review Letters*, 2008, 101(18): 188301.
- [17] Hur J S, Shaqfeh E S G, Babcock H P, Smith D E, and Chu S, Dynamics of dilute and semidilute DNA solutions in the start-up of shear flow [J]. *Journal of Rheology*. 2001, 45, 421-450.
- [18] Huber B, Harasim M, Wunderlich B, et al. Microscopic origin of the non-Newtonian viscosity of semiflexible polymer solutions in the semidilute regime [J]. *ACS Macro Letters*, 2014, 3(2): 136-140.
- [19] Teixeira R E, Dambal A K, Richter D H, et al. The individualistic dynamics of entangled DNA in solution [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(7): 2461-2476.
- [20] Baig C, Mavrantzas V G, Kröger M. 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.
- [21] Yamamoto R, Onuki A. Dynamics and rheology of a supercooled polymer melt in shear flow [J]. *Journal of Chemical Physics* 117.5 (2002): 2359-2367.
- [22] Kim J M, Edwards B J, Keffer D J, et al. Single-chain dynamics of linear polyethylene liquids under shear flow [J]. *Physics Letters A*, 2009, 373(7): 769-772.
- [23] Nafar S M H, Edwards B J, Khomami B. Individual chain dynamics of a polyethylene melt undergoing steady shear flow [J]. *Journal of Rheology*, 2015, 59(1): 119-153.
- [24] Nafar S M H, Edwards B J, Khomami B. Steady shearing flow of a moderately entangled



- polyethylene liquid [J]. *Journal of Rheology*, 2016, 60(6): 1227-1244.
- [25] Mohagheghi M, Khomami B. Elucidating the flow-microstructure coupling in the entangled polymer melts. Part I: Single chain dynamics in shear flow [J]. *Journal of Rheology*, 2016, 60(5): 849-859.
- [26] Edwards C N, Nafar S M H, et al. In-plane and out-of-plane rotational motion of individual chain molecules in steady shear flow of polymer melts and solutions [J]. *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 81 (2018): 184-196.
- [27] Nafar Sefiddashti M H, Edwards B J, Khomami B. Individual molecular dynamics of an entangled polyethylene melt undergoing steady shear flow: steady-state and transient dynamics [J]. *Polymers* 11.3 (2019): 476.
- [28] Kim J M, Stephanou P S, Edwards B J, et al. A mean-field anisotropic diffusion model for unentangled polymeric liquids and semi-dilute solutions: Model development and comparison with experimental and simulation data [J]. *Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics*, 2011, 166(11): 593-606.
- [29] Costanzo S, Huang Q, Ianniruberto G, et al. Shear and extensional rheology of polystyrene melts and solutions with the same number of entanglements [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(10): 3925-3935.
- [30] Curtiss C F, Bird R B. A kinetic theory for polymer melts. I. The equation for the single-link orientational distribution function [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1981, 74(3): 2016-2025.
- [31] Stephanou P S, Schweizer T, Kröger M. Communication: Appearance of undershoots in start-up shear: Experimental findings captured by tumbling-snake dynamics [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2017, 146(16): 161101.
- [32] Sefiddashti M H N, Edwards B J, Khomami B. Evaluation of reptation-based modeling of entangled polymeric fluids including chain rotation via nonequilibrium molecular dynamics simulation [J]. *Physical Review Fluids*, 2017, 2(8): 083301.
- [33] Kremer K, Grest G S. Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular-dynamics simulation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1990, 92(8): 5057-5086.
- [34] Takahashi K, Nishimura R, Yasuoka K, et al. Molecular dynamics simulations for resolving scaling laws of polyethylene melts [J]. *Polymers*, 2017, 9(1): 24.
- [35] Flory P J. *Principles of polymer chemistry* [M]. Cornell University Press, 1953.
- [36] Freed K F. *Renormalization group theory of macromolecules* [M]. J. Wiley, 1987.
- [37] Ahlrichs P, Dünweg B. Simulation of a single polymer chain in the dilute solutions by combining lattice Boltzmann and molecular dynamics [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1999, 111(17): 8225-8239.

- [38]Mays J W, Hadjichristidis N, Fetters L J. Solvent and temperature influences on polystyrene unperturbed dimensions [J]. *Macromolecules*, 1985, 18(11): 2231-2236.
- [39]De Gennes P G. *Scaling concepts in polymer physics* [M]. Cornell university press, 1979.
- [40]Pütz M, Kremer K, Grest G S. What is the entanglement length in a polymer melt? [J] *EuroPhysics Letters*, 2000, 49(6): 735.
- [41]Kreer T, Baschnagel J, Müller M, et al. Monte Carlo simulation of long chain polymer melts: Crossover from Rouse to reptation dynamics [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(4): 1105-1117.
- [42]Likhtman A E, Sukumaran S K, Ramirez J. Linear viscoelasticity from molecular dynamics simulation of entangled polymers [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(18): 6748-6757.
- [43]Ramos J, Vega J F, Theodorou D N, et al. Entanglement relaxation time in polyethylene: Simulation versus experimental data [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(8): 2959-2962.
- [44]Wang Z, Larson R G. Constraint release in entangled binary blends of linear polymers: A molecular dynamics study [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(13): 4945-4960.
- [45]Wang Z, Likhtman A E, Larson R G. Segmental dynamics in entangled linear polymer melts [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(8): 3557-3570.
- [46]Rubinstein M, Colby R H. *Polymer physics* [M]. New York: Oxford university press, 2003.
- [47]Kröger M. 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.
- [48]Shanbhag S, Kröger M. Primitive path networks generated by annealing and geometrical methods: Insights into differences [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(8): 2897-2903.
- [49]Sendner C and Netz R R. Single flexible and semiflexible polymers at high shear: Non-monotonic and non-universal stretching response [J]. *The European Physical Journal E* 30.1 (2009): 75-81.
- [50]Baig C and Harmandaris V A. Quantitative analysis on the validity of a coarse-grained model for nonequilibrium polymeric liquids under flow [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(7): 3156-3160.
- [51]Moore J D, et al. A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt: I. steady-state shear [J]. *Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics*, 2000, 93(1): 83-99.
- [52]Kim J M and Baig C. Precise analysis of polymer rotational dynamics [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 19127.
- [53]Cho S, Kim J M, and Baig C. Scaling Characteristics of Rotational Dynamics and Rheology of Linear Polymer Melts in Shear Flow [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(8): 3030-3041.

## 第 4 章 预应变玻璃态聚合物的弹性屈服现象

### 4.1 引言

玻璃态聚合物材料由于其优良的机械强度、透明度、耐腐蚀性和抗渗透能力,以及相对较低的制造成本,在现今的生产生活中得到了广泛的应用。然而与其日益增长的市场需求相比,玻璃态聚合物宏观机械性能背后的物理图像仍然缺乏足够的理解。

玻璃态高分子和玻璃态小分子材料具有非常多的相似性<sup>[1-7]</sup>。由于聚合物材料中分子链连接性的存在,玻璃态聚合物材料同时也具备许多独有的机械特性。在应变过程中,玻璃态聚合物往往会发生应变硬化<sup>[8-10]</sup>从而抑制材料的进一步变形;而小分子玻璃态材料在屈服应变后,其表现出的应力通常不再随着变形的进一步进行而发生改变。与小分子玻璃态材料相比,分子链连接性的存在抑制了玻璃态聚合物在外加变形下的应变集中,从而减少了材料在应变下的开裂、颈缩以及剪切带的发生<sup>[11-15]</sup>。在变形结束后,玻璃态聚合物材料在退火过程中将发生弹性屈服<sup>[16-23]</sup>。尽管最近 Hoy 等人的研究发现,玻璃态聚合物材料在变形过程中的应变硬化来源于体系内部的耗散作用<sup>[24]</sup>。但玻璃态聚合物材料在变形过程中产生的机械应力的来源仍然没有一个确定的解释<sup>[25-29]</sup>。由于对玻璃态聚合物材料力学性质的解释存在着非常多的争议,因而从更多不同的角度去对其进行研究,以提供更多的线索和信息非常必要。弹性屈服是聚合物玻璃中由于分子链连接性的存在而产生的独特现象。同时,弹性屈服应力直接来源于玻璃态聚合物的形变历史,因而研究弹性屈服的来源可以从新的角度揭露玻璃态聚合物机械行为背后的部分物理图像。

在拉伸结束后,玻璃态聚合物材料仅仅需要发生百分之几的自发尺寸回缩就能够完全消除掉宏观回缩应力。随着温度的上升,如果固定住预拉伸的玻璃态聚合物样品的尺寸,那么模型中将重新出现回缩应力。这一现象被称为弹性屈服。随着温度变化重新出现的这一弹性屈服应力往往比来源于熵弹性的回复应力要高出一个数量级<sup>[16-23]</sup>。弹性屈服的发生说明玻璃态聚合物材料在拉伸过程中产生的链段拉伸,或者链间相互作用产生的机械应力在低温下被冻结,从而在升温过程中重新出现。弹性屈服应力表现出的是玻璃态聚合物材料在变形后被冻结下来的一部分残余应力,因而弹性屈服应力和玻璃态聚合物在变形过程中表现出的宏观应力应该有着共同的来源。在过去的几十年里,研究者们提出了不同的理论模型来对弹性屈服现象加以解释。Trznadel 等人认为,受拉伸的分子链段具有的自

由能使得被冻结的分子链构象得以发生松弛。当局部分子链取向松弛时，受冻结的伸直链段带动周围的分子链网络运动，从而产生宏观的回缩应力<sup>[30-32]</sup>。Yeh 等人则采用他们提出的两相模型来对弹性屈服现象加以理解，认为热退火过程仅仅激活了低有序度区域链段的运动能力，从而引发了整个样品尺寸的变化<sup>[33-35]</sup>。Bendler 等人基于橡胶网络模型提出了一个缠结点滑移模型，以在聚合物分子链熵弹性理论框架内解释弹性屈服的出现<sup>[36]</sup>。Cheng 等人在最近的工作中则提出了玻璃态聚合物的混合网络模型，认为弹性屈服现象来源于分子链在小尺度的拉伸，并进一步将其与玻璃态聚合物在变形过程中的应变硬化联系起来<sup>[37-40]</sup>。从以上的模型中可以看出，研究者对于弹性屈服的理解伴随着对玻璃态聚合物在变形过程中的微观机制的理解的提升而不断得到改进。然而对于这两者的机理，至今没有一个能被广泛认可的物理图像。

本章中通过分子动力学模拟方法对预应变玻璃态聚合物的弹性屈服现象进行了研究。模拟结果表明，弹性屈服的出现有两个必要因素。其一是具有运动能力的粒子；其二是分子链在连接键尺度的取向有序。4.2 节中将对模拟过程和结果进行详细介绍。

## 4.2 模型建立

### 4.2.1 分子模型

作者在本章中采用的模型和前一章工作大体相同。本章的工作同样采用 Lees-Edwards 周期边界条件和 KG 模型<sup>[41-45]</sup>。400 条链长  $N=400$  的聚合物分子链被放置于各个方向尺寸完全相同的周期性模拟盒子内，每条分子链上的粒子通过 FENE 势函数进行连接，粒子间的非键相互作用通过 12-6LJ 势函数进行模拟。为了避免与后文中的符号发生冲突，本章中采用  $a$  替代前一章中的符号  $\sigma$  作为长度单位符号。与上一章不同的是，本章中的 LJ 势函数将采用更大的截断半径  $r_c$ 。在上一章中， $r_c$  设置为  $2^{1/6}a$ ；而在本章中， $r_c$  将设置为  $2.5a$ 。这是因为上一章节的工作中研究的是聚合物熔体的流变学性质，因而可以仅仅考虑粒子间的排斥作用从而大大降低模拟过程的时间成本，整个体系的密度可以直接给出一个预设值而不考虑温度对体系密度的影响。而本章中关注的是玻璃态聚合物的性质。因而必须考虑足够大的截断半径，以将粒子间的吸引相互作用引入分子模型。本章的工作采用 NPT 系综，体系的密度和压强采用 Nose-Hoover 哈密顿方程进行控制，以考虑温度和压强对玻璃态聚合物密度的影响。由于在本文中很难精确地指出标准大气压下对应的约化单位下外界压强的值，因而在整个模拟过程中将压强直接

统一设置为  $P=0$ 。此处对外界压强值的设置并不影响最终的模拟结果。

### 4.2.2 模型参数

本小节的模拟工作首先采用蒙特卡洛键交换算法<sup>[46]</sup>对聚合物熔体模型中的分子链构象进行优化,然后在  $T=1$  的温度下对模型进行  $10^8$  步的等温弛豫。最后将模型降温至不同温度对其进行测试。

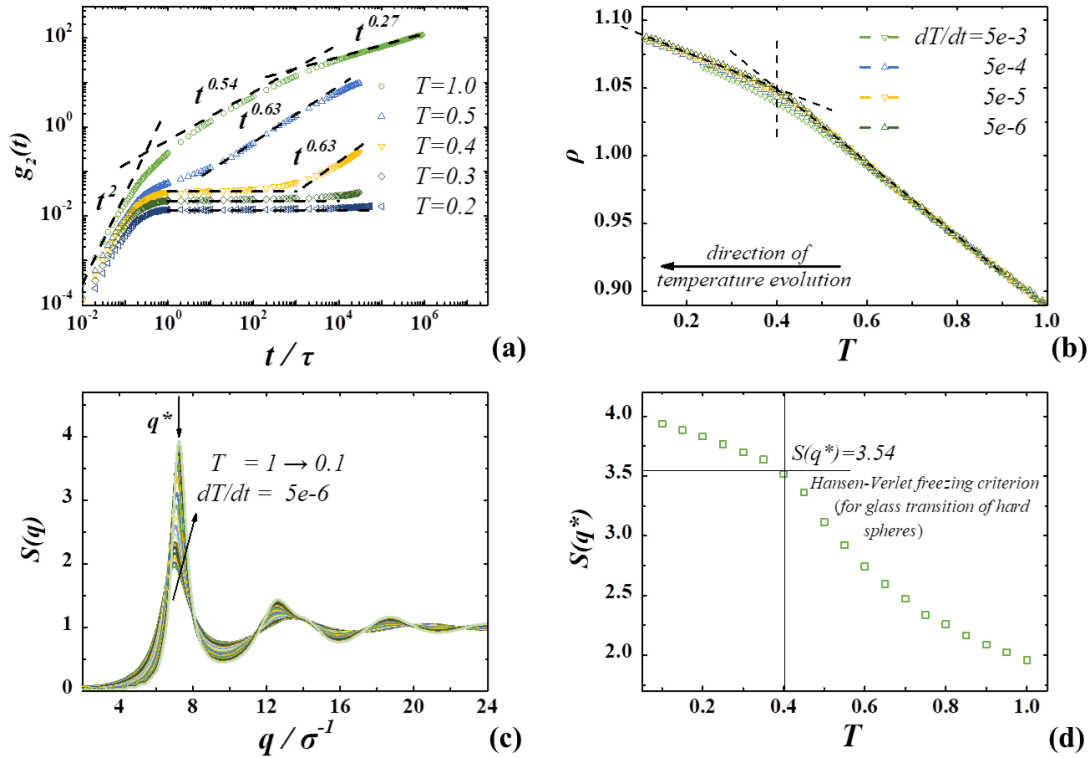


图 4.1 (a)不同温度下粒子相对其分子链质心的均方位移  $g_2(t)$  随时间变化。(b)不同降温速率退火过程中的密度( $\rho$ )-温度( $T$ )曲线,其中玻璃态转变温度  $T_g$  为 0.41。(c)不同温度下模型的静态结构因子  $S(q)$ 。(d)静态结构因子的最大值  $S(q^*)$  随温度的变化,其中  $q^*$  为  $S(q)$  达到最大值时的波矢。

图 4.1a 给出了不同温度下模型中的粒子相对各自分子链质心的均方位移  $g_2(t)$  随时间的变化。在  $T=1$  时,  $g_2(t)$  表现出分别正比于  $t^2$ ,  $t^{0.54}$ ,  $t^{0.27}$  的三个区域,说明体系处于熔体状态。其中  $t^{0.54}$  和  $t^{0.27}$  区域的分隔点给出  $T=1$  时体系的缠结链段松弛时间  $\tau_e=1940\tau$ 。通过 Z1 算法<sup>[47-49]</sup>可以得到模型中单链缠结数目  $Z=9$ ,从而计算出模型的 Rouse 松弛时间  $\tau_R=Z^2\tau_e=1.57\times 10^5\tau$ ,以及末端松弛时间  $\tau_d=3Z\tau_R=4.24\times 10^6\tau$ 。随着温度的下降,  $g_2(t)$  逐渐在初始正比于  $t^2$  的上升阶段后出现一个平台区。这一平台区域的出现说明模型中的粒子逐渐受到周围粒子的约束<sup>[50-52]</sup>,模型开始进入玻璃态。模型的玻璃态转变温度  $T_g$  可以通过降温过程中模

型密度( $\rho$ )-温度( $T$ )曲线的转折点进行估测<sup>[53]</sup>。如图 4.1b 所示, 该模型的  $\rho$ - $T$  曲线给出  $T_g=0.41$ 。图 4.1c 给出了模型在不同温度下的静态结构因子  $S(q)$ 。在低  $q$  值区域, 由于熔体的低可压缩性<sup>[54]</sup>,  $S(q)$  的值随着温度的降低而逐渐减小。此后,  $S(q)$  的值在随着  $q$  值增长至  $S(q)=1$  后开始不断振荡, 直到在  $q \rightarrow \infty$  时收敛为  $S(q)=1$ 。 $T_g$  的值也可以通过  $S(q)$  的最大值  $S(q^*)$  来进行估计, 其中  $q^*$  为  $S(q)$  达到最大值时的波矢。Hansen-Verlet 准则给出当  $T=T_g$  时, 晶体中  $S(q^*)=2.85$ <sup>[58]</sup>; 而对于刚球体系<sup>[59-61]</sup>, 理论研究<sup>[62]</sup>给出  $S(q^*)=3.54$ 。如图 4.1d 所示, 在  $S(q^*)=3.54$  处,  $S(q^*)$  随温度的变化曲线出现一个对应于玻璃态转变的拐点, 在这一点处可以得到  $T_g=0.41$ 。这一结果与图 4.1b 中的估计值完全一致。

### 4.3 模拟结果

#### 4.3.1 预拉伸模型的弹性屈服

经蒙特卡洛键交换算法<sup>[46]</sup>优化后, 聚合物熔体模型将在 NPT 系综下以  $T=1$  的温度等温松弛  $10^8$  步, 以获得足够可信的初始模型。然后将聚合物熔体模型降温至远低于  $T_g$  的目标温度。本章中这一目标温度设为  $T=0.1$ , 此处具体的温度选取并不会对最后的模拟结果产生明显影响。本章采用两个不同的降温速率, 以获得具有不同热力学状态的玻璃态聚合物模型。其一为经过缓慢退火的慢冷模型, 其降温速率  $dT/dt=5 \times 10^{-6} \tau^{-1}$ 。经过长时间的退火过程, 慢冷模型中粒子具有与经过长时间老化后的模型相类似的能量状态。另一模型则是经过快速淬火的快冷模型, 模型温度直接从  $T=1$  变为  $T=0.1$ 。这一瞬时温度跳变使得快冷模型完全没有经历任何的老化过程, 因而处于非常不稳定的能量状态。

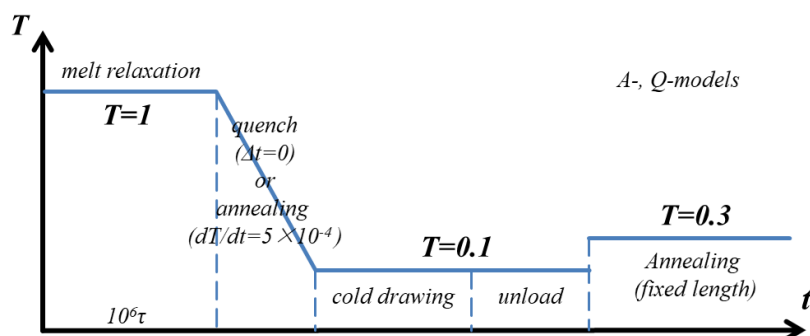


图 4.2 慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)的模拟流程示意图。

在慢冷模型和快冷模型被分别降温至  $T=0.1$  后, 模拟盒子在三个方向上的压

强都被设为  $P=0$ ，以使其密度能够自由地发生松弛。在  $T=0.1$  下等温松弛  $10^4\tau$  后，分别对慢冷模型和快冷模型以恒定的拉伸速率  $d\lambda/dt=1 \times 10^{-8}\tau^{-1}$  施加拉伸，其中  $\lambda$  为模型的拉伸比。拉伸过程中获得的应力( $\sigma$ )-拉伸比( $\lambda$ )曲线如图 4.3a 所示，其中横坐标使用  $g(\lambda)=\lambda^2-1/\lambda$  以更直观地和前人的实验和模拟工作结果进行对比<sup>[63,64]</sup>。尽管已经有很多研究指出橡胶网络熵弹性理论模型在玻璃态聚合物中的局限性<sup>[24]</sup>，但是基于熵弹性理论构建的本构方程  $\sigma=\sigma_0+G_R g(\lambda)$ 确实能非常好地对玻璃态聚合物在变形过程中的机械应力曲线进行拟合<sup>[63-64]</sup>，这一本构方程仍然不失为对玻璃态聚合物力学曲线进行验证的可靠手段。如图 4.3a 所示，在屈服应变后慢冷模型和快冷模型的  $\sigma$ - $g(\lambda)$ 曲线几乎完全重合， $\sigma$  随着  $g(\lambda)$ 的增大线性上升。

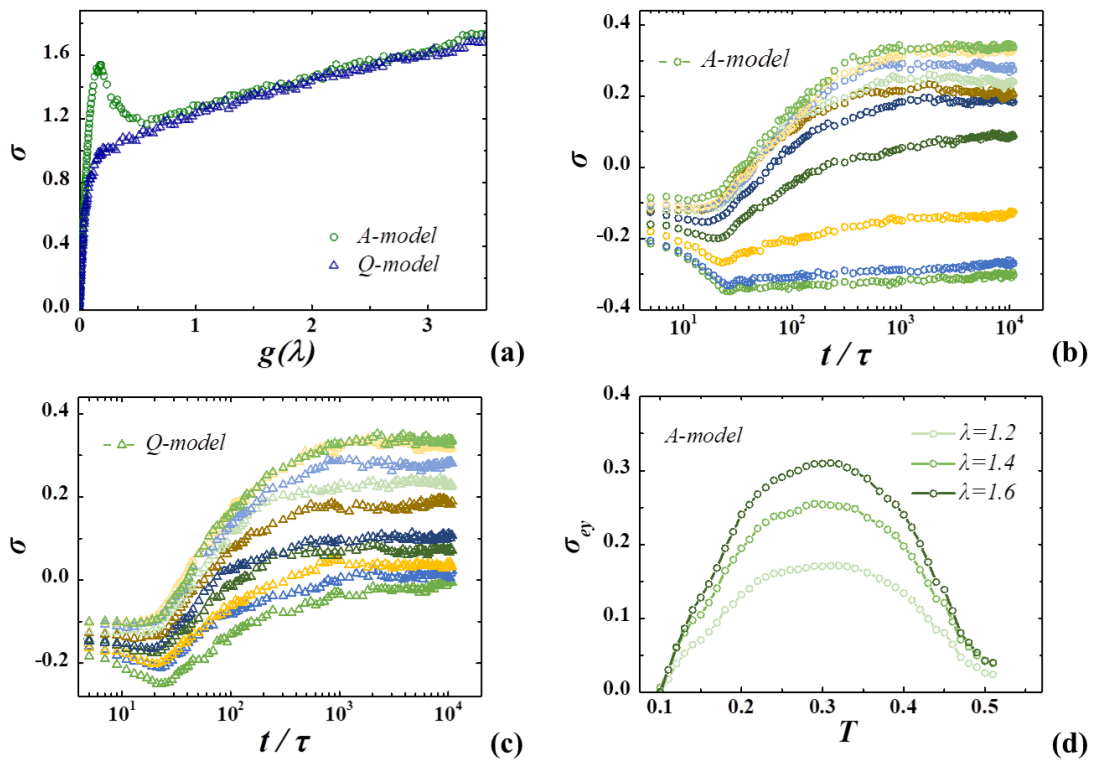


图 4.3 (a)慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)在冷拉过程中表现出的机械应力曲线，其中横坐标为拉伸比  $\lambda$  的函数  $g(\lambda)=\lambda^2-1/\lambda$ 。(b)和(c)分别为预拉伸后的慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)在  $T=0.3$  下退火过程中表现出的应力随时间变化的曲线。其中不同颜色的符号表示不同的拉伸比，从下到上分别为  $\lambda=1.02, 1.04, 1.06, 1.08, 1.1, 1.2, 1.3, 1.4, 1.5, 1.6$ 。(d)快冷模型(Q 模型)被拉伸到不同的拉伸比后在不同温度下退火表现出的弹性屈服应力。

将两个模型拉伸到目标应变后，再次将模型三个方向上的压强都设置为  $P=0$  以使其在三个方向上的模型尺寸能够完全自由地发生松弛。如图 4.4a 和图 4.4c 所示，在拉伸过程中模型的尺寸最大被拉伸了 70%，而在松弛过程中模型尺寸仅仅回缩了不到 6%，其中  $L$  和  $L_0$  分别为模型在松弛过程中和拉伸结束时的长度。

从图 4.4a 和图 4.4c 中可以看到，在最初的快速回缩阶段过后，模型尺寸回缩进入一个缓慢弛豫阶段。值得注意的是，图 4.4a 和图 4.4c 中对横坐标进行了对数作图，其中模型尺寸的近线性下降说明模型尺寸的回缩速率呈指数式衰减。对于快冷模型，从图 4.4c 中可以看到模型尺寸的回缩程度随着拉伸比的增长而线性增大；而对于慢冷模型，情况则有所不同。由于经历了长时间的缓慢退火，慢冷模型中的粒子处于更低的能量状态。对于  $\lambda < 1.08$  的模型， $L/L_0$  在  $t=0-10\tau$  区域内迅速减小，然后几乎保持恒定。此时慢冷模型的预拉伸应变几乎完全回复。而对于  $\lambda > 1.08$  的模型， $L/L_0$  在经过  $t=0-10\tau$  区域内的迅速下降后，以相对更低的速率持续变化。此外，对于  $\lambda < 1.2$  的模型，慢冷模型的长度回缩明显高于其在更高拉伸比下的长度回缩。这是由于慢冷模型在拉伸过程中发生了应力过冲，经过缓慢降温后的慢冷模型在屈服点处表现出的更高的拉伸应力，因而在去除外加应变后产生了更大的尺寸回缩。由于在弛豫过程中采用 Nose-Hoover 恒压器对模型在三个方向上的压强进行控制，因而从图 4.4b 和图 4.4d 中可以看到，慢冷模型和快冷模型中的应力在  $t=0-10\tau$  区域迅速减小为零，然后几乎不再发生变化。

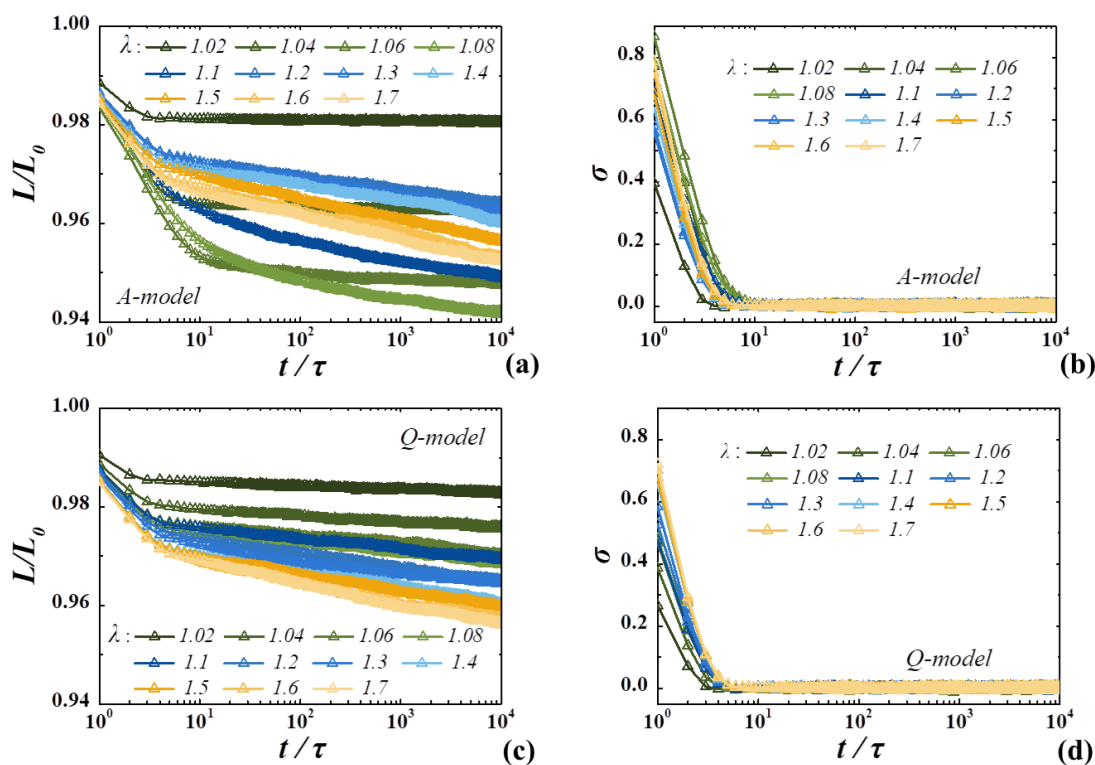


图 4.4 (a)和(c)分别为在  $T=0.1$  下经过拉伸后，慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)的模型长度在松弛过程中随时间的变化过程。(b)和(d)分别为慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)在这一过程中的应力衰减。

经过  $10^4\tau$  的等温松弛后，慢冷模型和快冷模型的尺寸变化将几乎可以忽略



不计。此时将预拉伸的慢冷模型和快冷模型的温度从  $T=0.1$  直接变为  $T=0.3$ 。在实验工作中,当温度升高时样品会由于热膨胀而发生弯曲,同时产生负的膨胀应力<sup>[16-23,30-40]</sup>。在模拟工作中,尽管模型确实在温度升高时发生了热膨胀,然而很难通过模拟直接实现样品的弯曲。如果将模型在不同方向上的尺寸设置为可以完全自由变化,那么模型的尺寸将非常直观的发生增大;如果将模型的尺寸完全固定,那么将能够在固定模型尺寸的方向上检测到膨胀应力。对于这一退火过程,本章的工作中将完全固定模型在拉伸方向上的尺寸,而在垂直拉伸方向上设置外界压强  $P=0$  的自由边界。

在  $T=0.3$  的退火阶段,在模拟工作中可以看到和实验非常一致的现象。如图 4.3b 和 4.3c 所示,当温度升高至  $T=0.3$  后,模型首先表现出负的膨胀应力。这一膨胀应力在  $t=0-25\tau$  时间范围内随时间不断增长,这一时间范围对应于整个模型温度从  $T=0.1$  变为  $T=0.3$  后的体积膨胀过程。而在  $t>25\tau$  的区域内,膨胀应力逐渐随时间消失。对于  $\lambda=1.02$  的慢冷模型,在膨胀应力在  $t=25\tau-10^4\tau$  的时间范围内从 0.36 降低至 0.31。对于  $\lambda=1.04$  模型,膨胀应力则降低至 0.27。对于  $\lambda=1.06$  的模型,膨胀应力在  $t=10^4\tau$  时接近于 0.1。对于  $\lambda>1.1$  的模型,膨胀应力在  $10^2\tau$  的时间内完全消失,并且开始出现收缩应力。然而对于快冷模型,退火过程中产生的膨胀应力在拉伸比仅有 1.02 时就能近乎完全消失。在  $\lambda=1.04$  时,快冷模型中已经能够检测到明显的回缩应力。对于慢冷模型和快冷模型,回缩应力在  $t=25\tau-10^3\tau$  的时间范围内迅速增长,然后保持几乎恒定。Cheng 等人将这种现象称为弹性屈服,模型最终达到平台的最大回缩应力则被定义为弹性屈服应力  $\sigma_{ey}$ <sup>[37-40]</sup>。本工作中将继续沿用这一定义。对于慢冷模型和快冷模型,  $\sigma_{ey}$  随着拉伸比的增大而单调增大。在本章中,  $\sigma_{ey}$  的大小约为对应拉伸比下拉伸应力的四分之一,这一结果也与实验结果非常吻合<sup>[16-18,30-32,37-40]</sup>。

图 4.3d 中给出了在  $T=0.1$  下进行冷拉的慢冷模型在不同温度下退火出现的弹性屈服应力强度随退火温度的变化曲线。可以看到在  $T=0.1$  到  $T=0.52$  的温度范围内,预拉伸模型都在退火过程中发生了明显的弹性屈服。在  $T=0.1-0.32$  的区域,  $\sigma_{ey}$  的值随退火温度的升高而增大;而对于退火温度高于 0.32 的模型,  $\sigma_{ey}$  的值随退火温度的升高而减小。前人的实验工作中也同样观察到了  $\sigma_{ey}$  随退火温度的这一非单调变化趋势<sup>[37,65]</sup>。在 Cheng 等人的工作中,随着退火温度从 23 °C 升高到 85 °C,  $\sigma_{ey}$  的值逐渐增大;当退火温度高于 105 °C,  $\sigma_{ey}$  的值将随着温度上升逐渐减小。Cheng 等人将  $\sigma_{ey}$  随退火温度的这一非单调变化趋势归因于聚合物分子链链内焓应力的松弛<sup>[37-40]</sup>。温度的上升减弱了玻璃态聚合物内部粒子对链段运动的约束,使得受拉伸的链段内的焓应力能够在分子链网络中发生传递,从而表现出回缩应力。而在 Pakula 等人提出的模型中,  $\sigma_{ey}$  随退火温度的非单调变化则

被归因于温度升高引发的分子链间相对滑移,这一链间的相对运动松弛了分子链的有序构象,从而降低了体系内由熵弹性产生的回缩应力<sup>[65]</sup>。从某种程度上说,弹性屈服应力的出现似乎并不令人感到意外。因为冷拉过程产生的内应力很难在松弛阶段被完全消除,退火过程大大加速了预拉伸模型中内应力的松弛,从而产生了宏观的回缩应力。弹性屈服现象的有趣之处在于,玻璃态下粒子间的相互约束保留下了预拉伸过程中产生的什么结构,从而使得预拉伸模型在退火过程中能够重新表现出明显的回缩应力。如果能够给出弹性屈服现象背后的物理图像,那么这将为理解玻璃态聚合物在变形过程中的机械性能提供许多新的线索。根据图 4.3d 中的模拟结果,本章的工作中将固定地采用略低于  $\sigma_{ey}$  随温度非单调变化的临界温度( $T=0.32$ )的退火温度  $T=0.3$  来对弹性屈服现象进行研究。

### 4.3.2 退火过程中的粒子位移

虽然前人对于弹性屈服提出的理论模型各不相同,但这些研究工作中都一致认为弹性屈服的出现源于退火过程中温度的上升减弱了粒子间相互约束。本节中计算了预应变玻璃态聚合物模型在退火过程中粒子在单位时间内的位移,以衡量退火过程中粒子运动能力的变化。图 4.5a 给出了在  $\Delta t=10\tau$  的时间间隔内粒子位移  $\Delta \mathbf{r}=\mathbf{r}(t+\Delta t)-\mathbf{r}(t)$  的分布  $P(|\Delta \mathbf{r}|)$ 。可以看到,对于未经过预拉伸的慢冷模型( $\lambda=1$ ),在不同退火时间下具有几乎完全重合的  $P(|\Delta \mathbf{r}|)$ 。这说明慢冷模型在没有预拉伸情况下,其中的粒子在退火过程中仍然处于相互约束的状态,粒子几乎不发生局部位置的重新排布。而对于经过预拉伸的慢冷模型( $\lambda=1.6$ ),  $P(|\Delta \mathbf{r}|)$  曲线出现了明显的展宽,同时其峰位从  $|\Delta \mathbf{r}|=0.09$  移动至  $|\Delta \mathbf{r}|=0.22$ 。这说明与没有预拉伸的模型相比,预拉伸后的模型中粒子的运动能力得到了显著的提升。随着退火过程的继续进行,  $P(|\Delta \mathbf{r}|)$  的峰位逐渐左移。这说明粒子在退火过程中逐渐进入更稳定的能量状态,其运动能力逐渐降低。综上所述,预拉伸使得玻璃态聚合物中具有相对稳定的能量状态的粒子获得能量,从而在退火过程中能够挣脱周围粒子的约束作用,耗散能量。这一过程中,在预拉伸过程中受到拉伸的分子链段得以发生松弛,从而表现出宏观的回缩应力<sup>[37-40]</sup>。

图 4.5b 给出了粒子位移  $\Delta \mathbf{r}$  在预拉伸方向上分量  $\Delta \mathbf{x}$  的分布曲线。随着退火过程的进行,  $P(|\Delta \mathbf{x}|)$  表现出和  $P(|\Delta \mathbf{r}|)$  相同的变化趋势。在退火过程的初期,预拉伸的慢冷模型中  $P(|\Delta \mathbf{x}|)$  较未经拉伸的模型有着明显的展宽。同时随着退火过程进一步进行,  $P(|\Delta \mathbf{x}|)$  曲线的形状逐渐趋于未经预拉伸的模型。另一方面,与  $P(|\Delta \mathbf{r}|)$  相比  $P(|\Delta \mathbf{x}|)$  曲线的形状略有不同。 $P(|\Delta \mathbf{r}|)$  表现出单峰分布,同时  $P(|\Delta \mathbf{r}|)$  在  $|\Delta \mathbf{r}|=0$  处等于零。而  $P(|\Delta \mathbf{x}|)$  在  $|\Delta \mathbf{x}|=0$  处达到最大值,并随着  $|\Delta \mathbf{x}|$  的增大单调减小。这是由于  $|\Delta \mathbf{r}|$  是  $|\Delta \mathbf{x}|$ 、 $|\Delta \mathbf{y}|$  和  $|\Delta \mathbf{z}|$  平方和的平方根,因而模拟计算得出的  $P(|\Delta \mathbf{r}|)$  是对  $P(|\Delta \mathbf{x}|)$ ,

$P(|\Delta y|)$ 和 $P(|\Delta z|)$ 的值作卷积后得到的结果。图 4.5c 给出了退火过程中粒子均方根位移 $\langle \Delta r^2 \rangle^{1/2}$  随时间的变化。可以看到，随着退火的进行 $\langle \Delta r^2 \rangle^{1/2}$  的值不断减小，直至完全趋于未拉伸模型中 $\langle \Delta r^2 \rangle^{1/2}$  的值。图 4.5d 给出了退火过程中粒子位移在三个方向上分量的均方值 $\langle \Delta x^2 \rangle^{1/2}$ ， $\langle \Delta y^2 \rangle^{1/2}$  和 $\langle \Delta z^2 \rangle^{1/2}$  随时间的变化。可以看到，尽管预拉伸模型中的分子链具有一定的取向，然而粒子在退火过程中的位移在三个方向上并没有明显的区别。这一结果也与前人工作中观察到的现象相吻合 [43-44,62-65]。

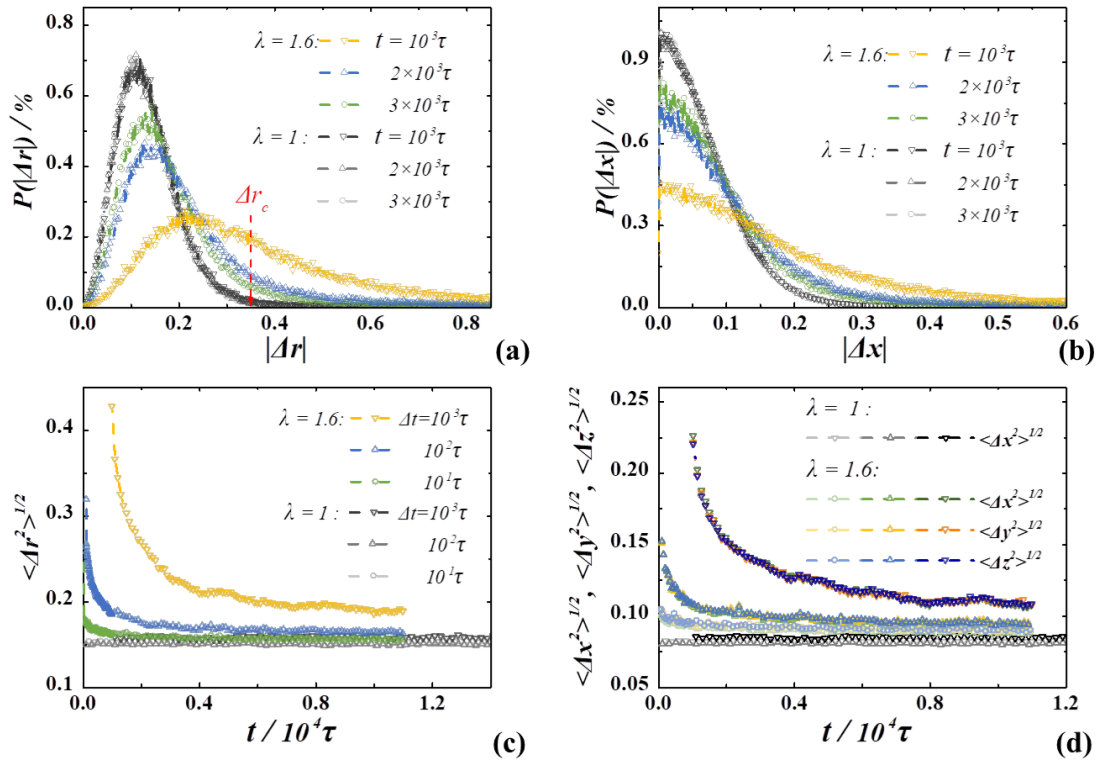


图 4.5 (a)和(b)分别为未经预拉伸( $\lambda=1$ )和拉伸后( $\lambda=1.6$ )的慢冷模型(A 模型)在退火过程中( $T=0.3$ )时间间隔 $\Delta t=10\tau$ 内粒子位移 $\Delta r=r(t+\Delta t)-r(t)$ 的分布 $P(|\Delta r|)$ 以及 $\Delta r$ 在预拉伸方向上分量 $\Delta x$ 的分布 $P(|\Delta x|)$ 。(c)和(d)分别为未经预拉伸( $\lambda=1$ )和拉伸后( $\lambda=1.6$ )的慢冷模型(A 模型)在退火过程中( $T=0.3$ )时间间隔 $\Delta t=10\tau$ 内粒子均方根位移 $\langle \Delta r^2 \rangle^{1/2}$  和粒子位移在三个方向上分量的均方值 $\langle \Delta x^2 \rangle^{1/2}$ ， $\langle \Delta y^2 \rangle^{1/2}$  和 $\langle \Delta z^2 \rangle^{1/2}$  随时间的变化。

尽管很多模拟工作中都已经证实玻璃态聚合物中的粒子在拉伸过程中的运动能力与外界对模型施加的变形无关<sup>[43-44,62-65]</sup>，但作者仍然希望在本章中能够再次验证在退火过程中预取向分子链段上的粒子是否具有相同的运动能力。模型中单个粒子的取向方向可以通过许多方法来进行定义，比如其相邻的两个连接键之间夹角的大小，或者其相邻连接键的平均取向方向等等。此处单个粒子取向程度的不同定义方式并不会影响最终得到的结果。在本章中采用与粒子相邻的两个粒

子之间的距离在预拉伸方向上的投影  $l$  来衡量单个粒子的取向, 如图 3.6a 中的插入图所示。  $l$  可以对拉伸过程中局部链段在几个连接键尺度上受到的拉伸进行估计。  $l$  的值越大, 那么这一粒子处的局部取向也就越高。当单个粒子处的链段完全沿拉伸方向取向时,  $l$  达到最大值。  $l$  的最大值为  $1.96a$ , 最小值为 0。通过  $l$  的大小将模型中所有的粒子均匀分为四组, 分别对应于  $0 < l < 0.49a$ ,  $0.49a < l < 0.98a$ ,  $0.98a < l < 1.47a$  和  $1.47a < l < 1.96a$  的粒子。图 4.6a 给出了具有不同取向程度的四组粒子在预拉伸方向上的位移分量随退火时间的变化曲线, 其中蓝色的曲线表示所有粒子在预拉伸方向上的位移分量的平均值, 灰度值从浅到深的灰色曲线则表示取向程度从小到大的粒子在预拉伸方向上的位移分量值随退火时间的变化。从图中可以看到, 具有不同取向程度的粒子, 其  $\langle \Delta x^2 \rangle^{1/2}$  的值都随退火过程的进行而单调降低, 同时  $l$  值更高的粒子具有比低  $l$  值粒子更小的  $\langle \Delta x^2 \rangle^{1/2}$  值。但这并不意味着具有不同取向程度的粒子具有不同的运动能力。如图 4.6b 所示, 具有不同  $l$  值的粒子其  $\langle \Delta r^2 \rangle^{1/2}$  的值几乎完全相同。具有不同局部取向程度的粒子具有的略有差异的  $\langle \Delta x^2 \rangle^{1/2}$  值, 仅仅说明粒子的运动方向在分子链连接性的约束下受到限制。而粒子的运动能力与分子链取向无关。

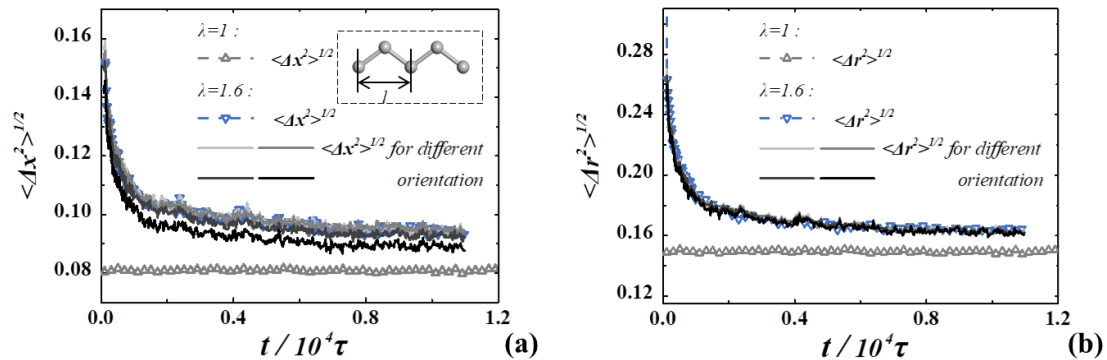


图 4.6 (a)和(b)分别为退火过程中不同取向程度的粒子在预拉伸方向上位移分量的均方根  $\langle \Delta x^2 \rangle^{1/2}$  与均方根位移  $\langle \Delta r^2 \rangle^{1/2}$  随时间的变化。图 a 中的插入图为本工作中定义局部粒子取向  $l$  的示意图。

通过按粒子在退火过程中的运动能力对其进行分组, 可以得到退火过程中具有不同运动能力的粒子在整个退火过程中的能量变化。如图 4.7a 和图 4.7b 所示, 粒子位置的重排伴随着势能的松弛。图中的势能  $E$  包括分子链内的键合能  $U_{FENE}$  和链间的非键相互作用  $U_L$ 。粒子运动能力则通过各个粒子  $|\Delta r|$  的值来进行衡量, 图 4.7a 和图 4.7b 中具有不同运动能力的粒子的能量分别采用不同的颜色来进行区分, 红色的曲线为所有粒子能量的平均值。图 4.7a 中, 对于在退火时间  $t=0$  时刻具有不同运动能力的粒子, 其能量随着退火过程的进行而单调地减小。而从

图 4.7b 中则能看到，按照  $t=2\times 10^3\tau$  时刻具有的运动能力进行划分的粒子，其中  $|\Delta r|>0.35$  的部分粒子其能量曲线在  $t=2\times 10^3\tau$  时刻出现向上的尖峰；而  $|\Delta r|<0.35$  的部分粒子其能量曲线则单调地随时间而减小。这说明在退火过程中，在最初时刻即具有运动能力的粒子通过位置重排将能量传递给了周围粒子，使得周围粒子能量上升，从而在之后的退火过程中获得运动能力。这里需要指出的是，图 4.7a 和图 4.7b 描述的是同一个模拟过程，只不过两幅图中对模型中粒子进行了不同的分组。

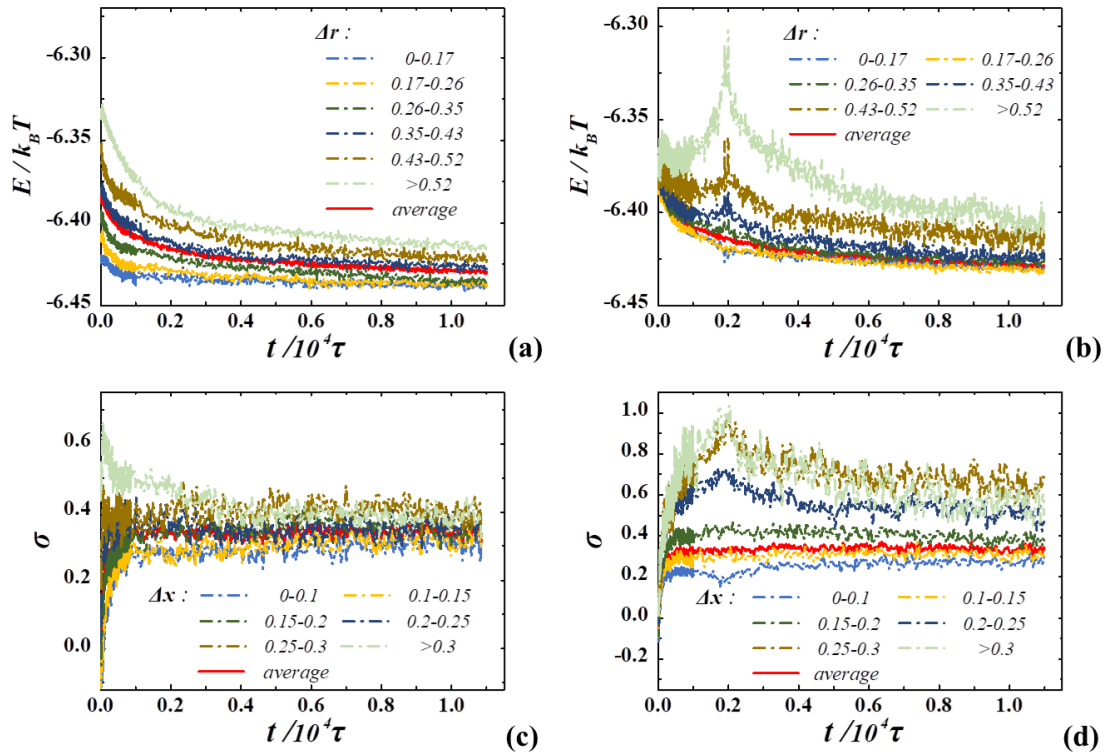


图 4.7 (a)和(b)分别为在退火时间  $t=0$  和  $t=2\times 10^3\tau$  时刻按运动能力不同进行分组的粒子的平均势能。(c)和(d)分别为  $t=0$  和  $t=2\times 10^3\tau$  时刻按运动能力不同进行分组的粒子的平均应力。

退火过程中粒子的运动不仅伴随着能量的耗散和传递，同样也伴随着内应力的松弛。由于应力具有的方向性，这里不再按照粒子的位移大小来进行分组，而采用粒子位移在预拉伸方向上的投影  $|\Delta x|$  的值来对粒子进行区分。按照和图 4.7a 和图 4.7b 中类似的方法，图 4.7c 和图 4.7d 中给出了在不同时刻具有运动能力的粒子在整个退火过程中的应力变化曲线。同样的，图 4.7c 和图 4.7d 中的红色曲线为整个模型中所有粒子具有的应力的平均值。从图 4.7c 中可以看到，在退火刚开始的时刻，即  $t=0$  时刻， $|\Delta x|>0.25$  的粒子其应力始终高于  $|\Delta x|<0.25$  的粒子，同时  $|\Delta x|>0.25$  的粒子应力随时间单调地减小；而  $|\Delta x|<0.25$  的粒子应力随时间不断增大，直至其应力值趋近于平均值。而从图 4.7d 中对于以  $t=2\times 10^3\tau$  时刻的粒子

运动能力进行划分得到的结果,可以看到几乎所有粒子在  $t=2\times 10^3\tau$  之前其应力值都随时间而不断增大,而在  $t>2\times 10^3\tau$  的区域,  $|\Delta x|>0.25$  的粒子的应力开始随时间逐渐减小,而  $|\Delta x|<0.25$  的粒子的应力则几乎保持恒定。

对于在退火开始,即  $t=0$  时刻,具有不同运动能力的粒子,图 4.8a 给出了其在整个模拟过程中的能量演化过程。可以看到在退火过程中具有不同运动能力的粒子,其能量状态的差异早在冷拉过程结束以前就已经开始出现。在退火过程中具有更高运动能力的粒子,其不仅仅在退火开始时具有更高的能量,而是早在拉伸过程中就已经由于外加应变的影响而处于更高的能量状态。图 4.8b 给出了不同冷拉应变的模型中,在退火过程具有不同运动能力的粒子在冷拉过程的能量变化。可以看到,对于不同冷拉应变的模型,粒子总是在拉伸过程的最后的 0.1 个应变处开始出现明显的能量差异。这些具有不同能量状态的粒子将在退火开始时具有各不相同的运动能力。这一现象说明了冷拉过程中粒子之间能量和应力状态的交换。随着拉伸的进行,部分粒子不断地获得能量,直到其能够越过周围粒子约束其运动的势垒进行局部位置重排从而发生能量耗散。

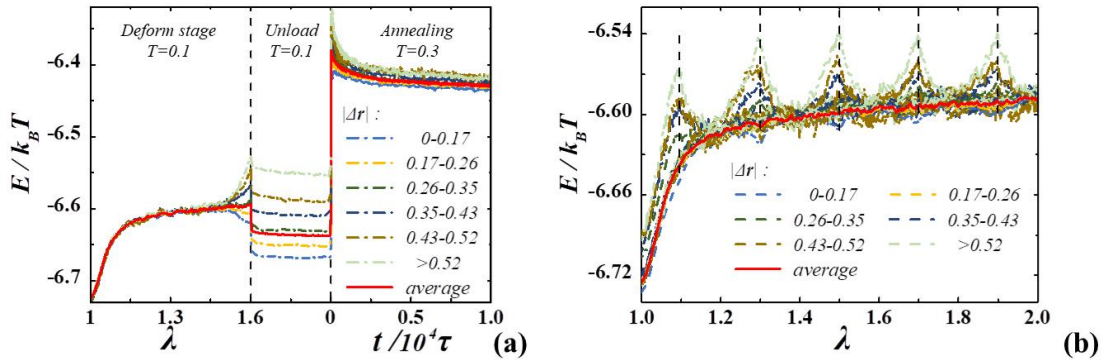


图 4.8 (a)在退火开始时,即  $t=0$  时刻,具有不同运动能力的粒子在整个模拟过程中的能量状态。(b)不同预拉伸应变下,在退火开始时刻具有不同运动能力的粒子在冷拉过程中的能量状态。

由于预拉伸后的慢冷模型中的粒子在退火过程中具有更强的运动能力,从而能够产生远高于未经拉伸的慢冷模型的粒子位移。因而图 4.5a 中定义了临界位移  $\Delta r_c=0.35$ 。如图 4.5a 所示,在未经拉伸的慢冷模型中仅仅只有低于 1% 的粒子可以在  $\Delta t=10\tau$  的时间间隔内产生高于  $\Delta r_c$  的位移。本章中将在  $\Delta t$  内的位移值  $|\Delta r|>\Delta r_c$  的粒子定义为活化粒子,图 4.9a 给出了在整个退火过程中每一时刻瞬时产生的活化粒子数  $n_{ac}$  占总粒子数  $N_{total}$  的百分比随时间的变化趋势。对于慢冷模型,可以看到在拉伸比  $\lambda=1.02$  时,整个退火过程中的瞬时活化粒子数所占比例  $n_{ac}/N_{total}$  几乎保持不变。随着拉伸比的增大,  $n_{ac}/N_{total}$  在  $t=0$  时刻的值逐渐增大。随着退火过程的进一步进行,  $n_{ac}/N_{total}$  的值逐渐减小,直至趋近于  $\lambda=1.02$  模型中

$n_{ac}/N_{total}$  的值。而对于快冷模型，图 4.9b 表明，即便在几乎没有进行拉伸的模型中， $n_{ac}/N_{total}$  的值也与经过拉伸的快冷模型中  $n_{ac}/N_{total}$  的值非常接近。

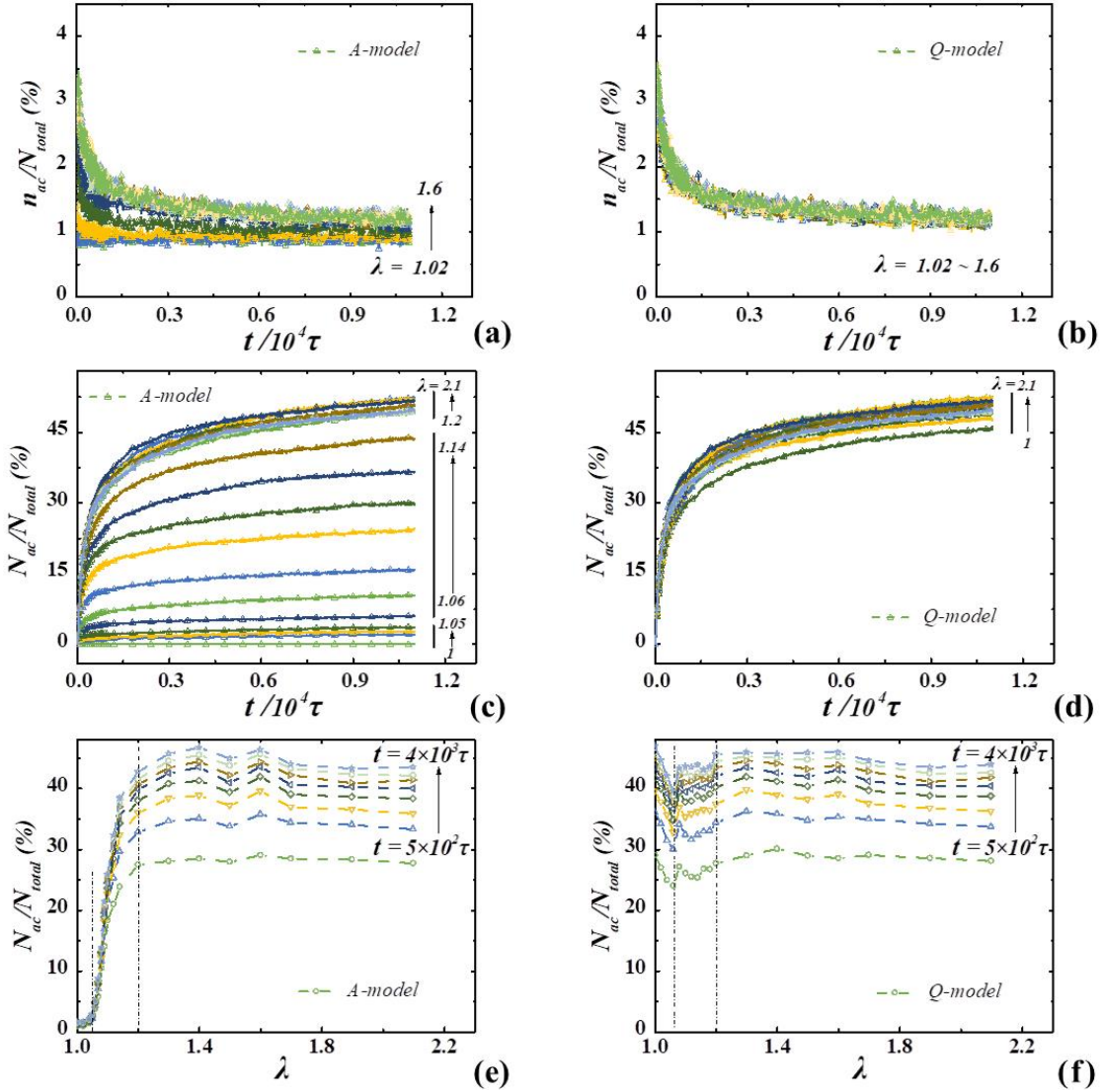


图 4.9 (a)和(b)分别为慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)中瞬时活化粒子数目占总粒子数目的百分比  $n_{ac}/N_{total}$  随时间的变化。(c)和(d)分别为慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)在退火过程中累计活化粒子数目占总粒子数目的百分比  $N_{ac}/N_{total}$  随时间的变化。(e)和(f)分别为慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)中  $N_{ac}/N_{total}$  随预拉伸比的变化，其中不同颜色的曲线表示在不同退火时间下的累计活化粒子数。

图 4.9c 和图 4.9d 给出了整个退火过程中累计发生过活化的粒子的总数目  $N_{ac}$  随时间的变化。类似地，可以看到对于慢冷模型，在  $\lambda=1.02$  时其累计活化粒子数目几乎没有发生增长；在  $\lambda>1.06$  时，慢冷模型中  $N_{ac}/N_{total}$  的值开始逐渐随着拉伸比的增大而逐渐增大。而对于快冷模型，即便在未经拉伸的情况下， $N_{ac}/N_{total}$  的值便可以随着退火过程的进行而发生显著的增长。对于不同的预拉伸应变，快冷模型中  $N_{ac}/N_{total}$  的值几乎没有差别。对图 4.9c 和图 4.9d 中的数据进行汇总，

可以得到相同退火时间下  $N_{ac}/N_{total}$  的值随冷拉应变的变化曲线。如图 4.9e 和图 4.9f 所示,在慢冷模型中  $N_{ac}/N_{total}$  的值随预拉伸应变单调增长。在  $\lambda < 1.03$  的区域,慢冷模型中  $N_{ac}/N_{total}$  的增长非常不明显;在  $1.03 < \lambda < 1.2$  的区域,慢冷模型中  $N_{ac}/N_{total}$  的值开始发生显著的增大;在  $\lambda > 1.2$  的区域,慢冷模型中  $N_{ac}/N_{total}$  的值几乎保持不变。而对于快冷模型,在  $\lambda < 1.03$  的区域内  $N_{ac}/N_{total}$  的值甚至会随着预拉伸应变的增大而出现略微的减小,这可能是由于外加的小幅应变加速了玻璃态聚合物模型的松弛<sup>[4-6]</sup>。

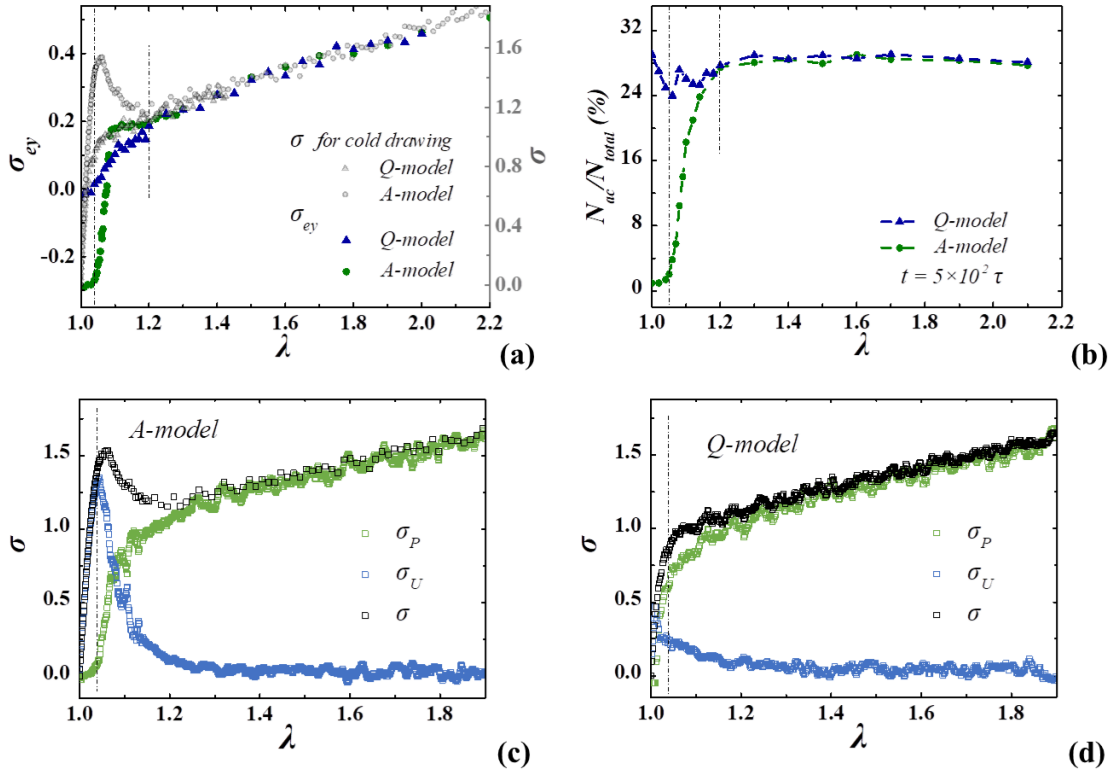


图 4.10 (a)不同预拉伸应变下慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)在退火过程中出现的弹性屈服应力的大小随拉伸比的变化趋势。其中灰色的符号表示预拉伸过程中慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)中的拉伸应力。(b) 不同预拉伸应变下慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)在退火过程中  $t=5 \times 10^3 \tau$  时刻的累计活化粒子百分比随拉伸比的变化趋势。(c)和(d)为预拉伸过程中慢冷模型(A 模型)和快冷模型(Q 模型)中的拉伸应力  $\sigma$ , 以及拉伸应力中能量贡献项  $\sigma_U$  和耗散贡献项  $\sigma_P$  的值随拉伸比的变化趋势。

图 4.10a 中对不同预拉伸应变的慢冷模型和快冷模型在退火过程中产生的弹性屈服应力  $\sigma_{ey}$  进行了汇总。从图 4.10a 中可以看到,对于慢冷模型,  $\sigma_{ey}$  首先在  $\lambda < 1.03$  的区域内表现出负值,并随预拉伸比的增长仅仅发生非常小的变化;而在  $1.03 < \lambda < 1.08$  的区域内,  $\sigma_{ey}$  的值开始出现显著的增长,并在  $\lambda=1.08$  处几乎达到饱和。 $\lambda=1.03$  这一拉伸比对应于慢冷模型中预拉伸应力曲线上应力上升斜率开始出现下降的点,拉伸应力曲线上斜率的减小说明模型中的粒子开始出现塑性的不可逆位置重排。在  $\lambda > 1.08$  的区域,  $\sigma_{ey}$  随预拉伸应变的增长速率较前一区域变得



非常缓慢，但是仍然随  $\lambda$  的增长而持续增大。而对于快冷模型，在  $\lambda=1$  的位置负膨胀应力就几乎能够被完全松弛， $\sigma_{ey}$  的值接近于零。其后  $\sigma_{ey}$  的值随预拉伸比不断增大，直到在  $\lambda=1.2$  处达到饱和。在  $\lambda>1.2$  的区域，慢冷模型和快冷模型中  $\sigma_{ey}$  随预拉伸比的变化曲线几乎完全重合，这一拉伸比恰好对应于预拉伸应力曲线上应变软化结束的点。图 4.10b 中给出了慢冷模型和快冷模型在退火过程中  $t=5\times 10^3\tau$  时刻的累计活化粒子数。可以看到，图 4.10a 中慢冷模型  $\sigma_{ey}$  的值开始突增时的预拉伸比可以和图 4.10b 中慢冷模型  $N_{ac}/N_{total}$  的值开始突增对应的预拉伸比完全对应；图 4.10a 中拉伸应力曲线上应力软化结束时的预拉伸比，慢冷模型和快冷模型中  $\sigma_{ey}$  的值发生完全重合时对应的预拉伸比，以及图 4.10b 中  $N_{ac}/N_{total}$  的值开始发生重合的预拉伸比同样可以很好地进行对应。这说明退火过程中弹性应力的出现，与预拉伸过程中模型稳定性的变化，以及退火过程中活化粒子的产生有关。Hoy 等人在之前的工作中通过对模型势能进行求导，将拉伸过程中玻璃态聚合物模型表现出拉伸应力划分为能量贡献部分  $\sigma_U$  和耗散贡献部分  $\sigma_P$ ，如图 4.10c 和图 4.10d 所示。可以看到， $\lambda=1.03$  这一拉伸比对应于慢冷模型中  $\sigma_P$  出现拐点的位置。在这一位置处，慢冷模型中  $\sigma_U$  达到最大值并开始随拉伸比逐渐减小；而  $\sigma_P$  则开始随拉伸比增大并逐渐成为拉伸应力的主要组成部分。而对于快冷模型， $\sigma_U$  和  $\sigma_P$  曲线上则并没有出现非常明显的拐点，这一结果也与图 4.10a 中的结果非常相似。

图 4.11 给出了预拉伸比  $\lambda=1.6$  的慢冷模型在退火过程中  $t=2\times 10^3\tau$  时刻活化粒子的空间分布。图中采用不同颜色的箭头符号表示粒子的空间位移，颜色越亮和长度越长的箭头表示具有更大空间位移的粒子。在图 4.11 中采用 Edelsbrunner 和 Mücke 开发的  $\alpha$  型算法<sup>[70-71]</sup>来构建活化粒子的空间聚集区域，并采用浅灰色的图块来对这些活化粒子富集的区域进行标记。本章中采用  $|\Delta\mathbf{r}|>\Delta r_c$  这一判定标准来定义活化粒子，在前人的工作中，则往往采用非高斯参数<sup>[72-73]</sup>或者更高阶的序参量<sup>[74-75]</sup>来对活化粒子进行定义，这里对活化粒子的不同定义方式并不影响最终的结果。从图 4.11 中可以看到，在退火过程中这些活化粒子具有不均匀的空间分布。玻璃态材料中粒子运动的这一时间和空间不均匀性是玻璃态材料的普适规律<sup>[76-77]</sup>，这一现象在近几年的很多包括实验和模拟的文献中都有报导。对于其他拉伸比的模型，其在退火过程中的粒子运动同样是空间不均匀的。

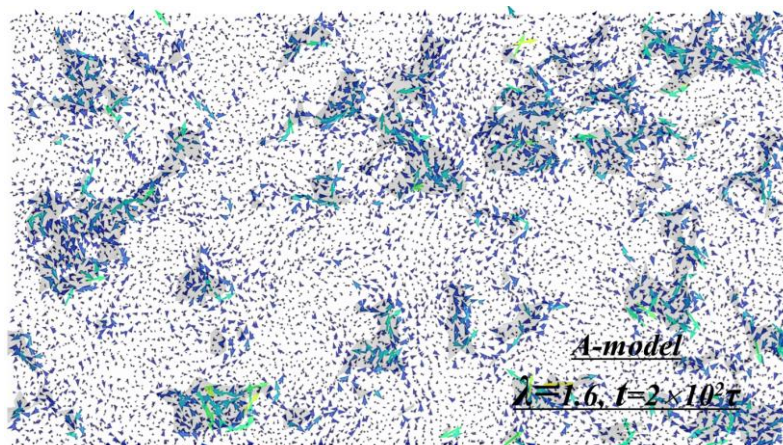


图 4.11 预拉伸比为 1.6 的慢冷模型(A 模型)在退火过程中  $t=2 \times 10^3 \tau$  时刻的活化粒子空间分布。可以看到在退火过程中活化粒子的空间分布是不均匀的。

本节以上结果表明：弹性屈服现象的出现需要在退火过程中存在具有高运动能力的活化粒子，这些活化粒子往往在预拉伸阶段就已经处于更高的能量状态。然而仅仅存在具有高运动能力的活化粒子并不足以产生弹性屈服。比如在未经预拉伸的快冷模型中， $N_{ac}/N_{total}$  的值甚至可以高达 25%，然而其在退火过程中并没有出现任何的回缩应力。这表明在预拉伸过程中产生的有序结构同样是弹性屈服的必要因素。在下一节中，作者将对预拉伸过程中产生的有序结构对弹性屈服的影响进行讨论，并针对活化粒子的存在对弹性屈服现象的必要性提出更多的实验依据。

### 4.3.3 循环慢冷模型中的弹性屈服

由于 Cheng 等人在实验工作中提出分子链段的局部拉伸是弹性屈服现象出现的直接诱导因素，因而本节中对预拉伸模型进行了反复退火，并对多次退火的模型施加了压缩，以验证在消除链段局部拉伸效果后是否还能够有弹性屈服应力的出现。事实上，Cheng 等人在其实验工作中也曾对其使用的预拉伸聚甲基丙烯酸甲酯样品进行了反复退火实验<sup>[37-40]</sup>。Cheng 等人将在 23°C 下储存了超过 24 小时的预拉伸聚甲基丙烯酸甲酯样品在 105°C 下进行了 5 分钟的退火处理，然后将其重新在 23°C 下进行松弛。当他们再次将样品升温至 70°C 时，样品出现明显的热膨胀现象并发生弯曲，然而此时的预拉伸聚甲基丙烯酸甲酯样品中不再发生弹性屈服，样品由于热膨胀产生的膨胀应力几乎随时间保持恒定。Cheng 等人因而得出结论，退火过程消除了由预拉伸过程产生的链段局部拉伸，从而使得预拉伸样品在之后的再次退火过程中不再发生弹性屈服<sup>[37-40]</sup>。比 Cheng 等人的实验工作更进一步地，本节的模拟工作对经过反复退火的模型施加了压缩，并再次在反复慢冷模型中观察到了弹性屈服。

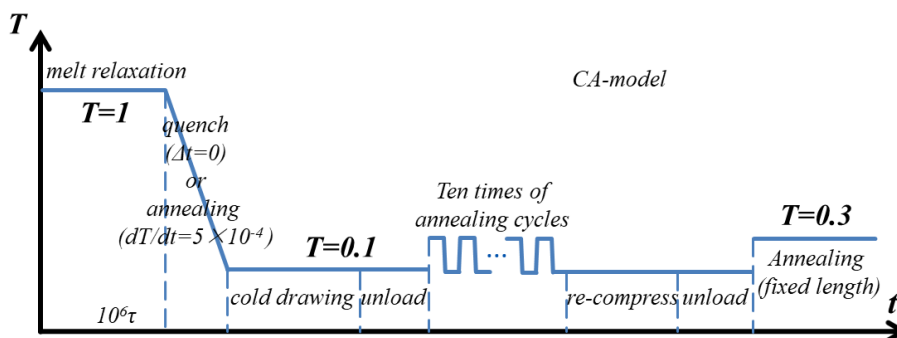


图 4.12 慢冷循环退火(CA)模型的模拟流程示意图。

本节的模拟工作流程与 4.3.1 节非常相似。如图 4.12 所示，慢冷模型在  $T=0.1$  下以恒速率拉伸至  $\lambda=1.7$ ，然后在  $T=0.1$  下对其进行完全自由的等温松弛。接着将预拉伸的慢冷模型在拉伸方向上的尺寸完全固定，温度从  $T=0.1$  改变至  $T=0.3$  并退火  $10^4\tau$ ，此时模型中将出现如图 4.3b 和图 4.3c 一样弹性屈服应力。如图 4.13a 所示，模型在  $t=0$  到  $t=25\tau$  区域内表现出负的膨胀应力，这一膨胀应力在  $t=30\tau$  附近完全松弛，并开始表现出回缩的弹性屈服应力。然后去除对慢冷模型在拉伸方向上尺寸的限制，使其在  $T=0.3$  下松弛  $10^4\tau$ ，再将模型温度设置为  $T=0.1$  并再次弛豫  $10^4\tau$ 。其后再次固定住模型在预拉伸方向上的尺寸并将其升温至  $T=0.3$ 。如图 4.13a 所示，在第一次退火过程中，弹性屈服应力高达 0.48；而在第二次退火过程中，最终能够得到的弹性屈服应力仅仅只有不到 0.1。反复重复十次这一退火过程，慢冷模型中将不再出现弹性屈服应力。在这一重复退火的过程中，按 Cheng 等人得出的结论，分子链的局部拉伸作用将被完全消除。而在本章的模拟工作中虽然模型经过反复的重复退火过程后不再发生弹性屈服，然而模型在预拉伸方向上的尺寸  $L$  仅仅下降了不到 3%，模型内分子链的末端矢量在预拉伸方向上的尺寸  $R_{etex}$  仅仅减小了 2.6%，而分子链段在连接键尺度上的取向参数  $P_2$  则从 0.225 降低到 0.152。反复退火后的模型在各个尺度上都仍然保持着相当程度的取向有序。

其后对经过反复退火过程的预拉伸模型以  $d\lambda/dt=1\times 10^{-8}\tau^{-1}$  的恒定应变速率施加压缩，压缩过程中模型表现出的压缩应力如图 4.13c 所示。可以看到，经过反复退火的模型在压缩过程中再次发生了应力过冲，说明反复退火过程使得预拉伸模型中的粒子处于更低的能量状态，从而在变形过程中表现出更高的屈服应力。在将反复退火后的模型压缩至不同应变后，在  $T=0.1$  下进行  $10^4\tau$  完全自由的等温松弛；再重新固定住模型在预拉伸方向上的尺寸，并升温至  $T=0.3$ 。由于这一模型是对慢冷模型经过反复退火后施加压缩，因而将这一模型称为慢冷循环慢冷模型。图 4.13d 给出了被压缩至不同压缩比的慢冷循环慢冷模型在退火过程中表现

出的应力-时间曲线。在很小的压缩应变下( $\lambda=0.97, 0.94$ , 略低于图 4.13c 中慢冷循环慢冷模型的屈服应变), 慢冷循环慢冷模型在退火过程中由于热膨胀产生的膨胀应力在  $t=10^4\tau$  时刻仍然不能被完全松弛。然而这一膨胀应力松弛的幅度已经明显高于图 4.13a 中慢冷循环慢冷模型经过压缩之前最后几次退火循环中表现出的热膨胀应力的松弛幅度, 这说明压缩过程使得模型中粒子的稳定程度再度发生了下降。对于更高的压缩应变( $\lambda=0.91, 0.88, 0.85$ ), 慢冷循环慢冷模型在退火过程中将再次出现显著的回缩应力, 这一弹性屈服应力的值可以达到  $0.1k_B T/a^3$ , 约为对应分子链构象下熵弹性应力的四倍。值得注意的是, 对于不同压缩应变慢冷循环慢冷模型在退火过程中表现出的应力幅度变化是非单调的。

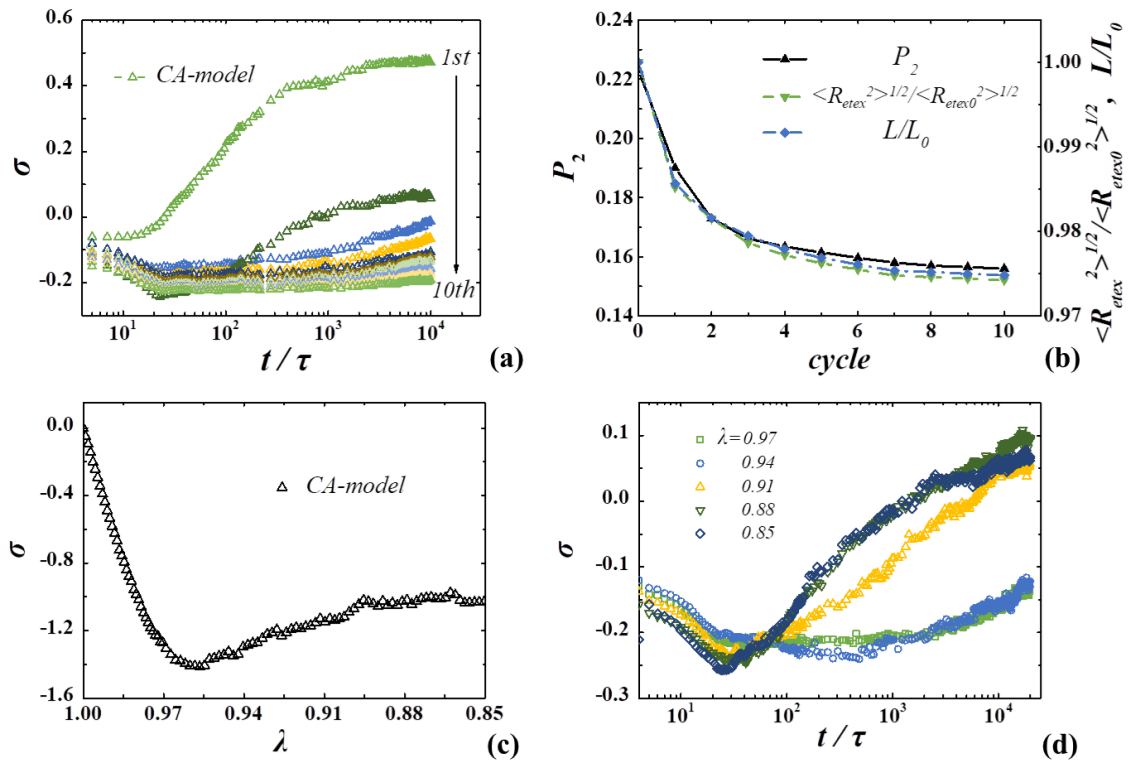


图 4.13 (a) 慢冷循环退火(CA)模型在反复退火过程中, 每一次退火过程中出现的回缩应力随退火时间的变化趋势。其中不同颜色的曲线从上到下分别表示第一次至第十次退火过程中的回缩应力。(b)退火过程中慢冷循环退火(CA)模型在连接键尺度的取向参数  $P_2$ , 整链末端矢量在预拉伸方向上的分量  $R_{\text{etex}}$ , 以及慢冷循环退火(CA)模型在预拉伸方向上的尺寸  $L$  随退火次数的变化趋势。(c)反复退火后的慢冷循环退火(CA)模型在压缩过程中表现出的应力曲线。(d)经过压缩的慢冷循环退火(CA)模型再次进行退火的过程中表现出的回缩应力随退火时间的变化。

慢冷循环慢冷模型在压缩后表现出的弹性屈服应力与分子链段在预拉伸过程中产生的局部拉伸张力无关<sup>[37-40]</sup>, 因为循环退火过程已经将预拉伸模型中可能存在的链段张力完全消除。其后的压缩过程则仅仅只可能产生垂直于拉伸方向的

平面内的链段张力,这一方向的链段张力只可能产生在拉伸方向上为负值的弹性屈服应力。慢冷循环慢冷模型在压缩后产生的弹性屈服应力表明分子链内的链段张力可能与弹性屈服的发生无关,同时,外加应变产生的具有运动能力的活化粒子是弹性屈服发生的必要因素。因为在慢冷循环慢冷模型中,压缩过程降低了局部结构的有序程度,然而弹性屈服应力的值在压缩起始阶段随压缩应变的增大而上升,这说明弹性屈服应力的大小同时受活化粒子数量和模型局部结构的有序程度影响。

#### 4.3.4 对预拉伸模型进行压缩后的弹性屈服

为了进一步说明弹性屈服现象的发生与什么尺度的构象有序直接相关,本节中将直接对拉伸后的慢冷模型施加压缩,并将这一模型命名为慢冷压缩(CD)模型。慢冷压缩模型的模拟流程如图 4.14 所示。可以看到,慢冷压缩模型的模拟流程与慢冷模型大致相同。在慢冷压缩模型被冷拉至  $\lambda=1.7$  后将直接对其施加不同应变的压缩。冷拉以及压缩过程中慢冷压缩模型表现出的应力如图 4.15a 所示,由于拉伸过程消除了模型在缓慢降温过程中老化效应的影响,慢冷压缩模型在压缩过程中不再如慢冷循环慢冷模型一样发生应力过冲。压缩阶段结束后,慢冷压缩模型在  $T=0.1$  下完全自由地松弛  $10^4\tau$ , 然后固定住其在预拉伸方向上的尺寸,将其升温至  $T=0.3$ , 此时不同回缩比的慢冷压缩模型内的粒子将在退火过程中具有相近的运动能力。图 4.15a 中绿色的实心符号给出了不同压缩比下慢冷压缩模型在退火过程中表现出的弹性屈服应力值随压缩比的变化趋势,可以看到慢冷压缩模型在被压缩至  $\lambda=1.29$  附近时,其弹性屈服应力接近于零,随着压缩的进一步进行,慢冷压缩模型将在退火过程中出现负值的弹性屈服应力。

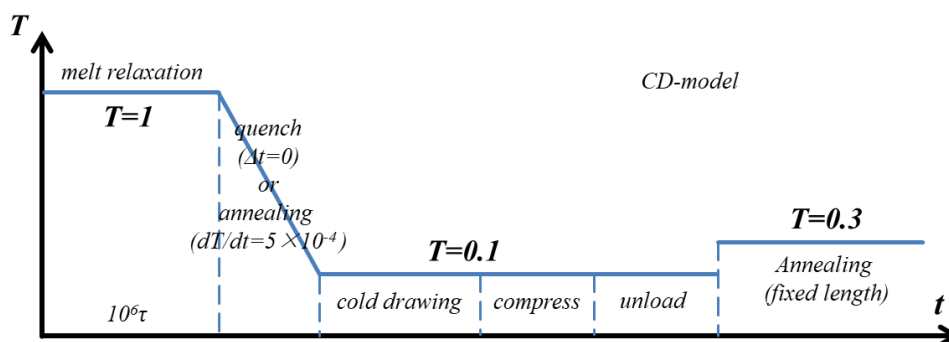


图 4.14 慢冷压缩(CD)模型的模拟流程示意图。

图 4.15b 中给出了慢冷压缩模型在预拉伸和压缩过程中分子链末端矢量在拉伸方向上的分量  $R_{etex}$  随拉伸比的变化趋势。在整个变形过程中,  $R_{etex}$  随着模型的

宏观变形几乎完全仿射地发生变化。 $R_{etex}$  随拉伸比线性增大与  $R_{etex}$  随压缩线性减小的曲线几乎完全重合。而对于分子链在更小空间尺度上的有序，如图 4.15c 所示，链段在连接键尺度的取向参数  $P_2$  表现出和  $R_{etex}$  不同的变化趋势。在冷拉过程中， $P_2$  的值随  $\lambda$  的增大单调递增，然而与  $R_{etex}$  不同的是， $P_2$  的增长速率在拉伸过程中逐渐减小。在压缩过程中， $P_2$  的值随  $\lambda$  的减小而不断递减，并在  $\lambda=1.29$  附近趋于零，其后随着压缩的进一步进行而变为负值。 $\lambda=1.29$  这一拉伸比正好对应于回缩的弹性屈服应力消失的拉伸比，这说明模型在粒子连接键尺度的有序结构可能与弹性屈服的产生密切相关。

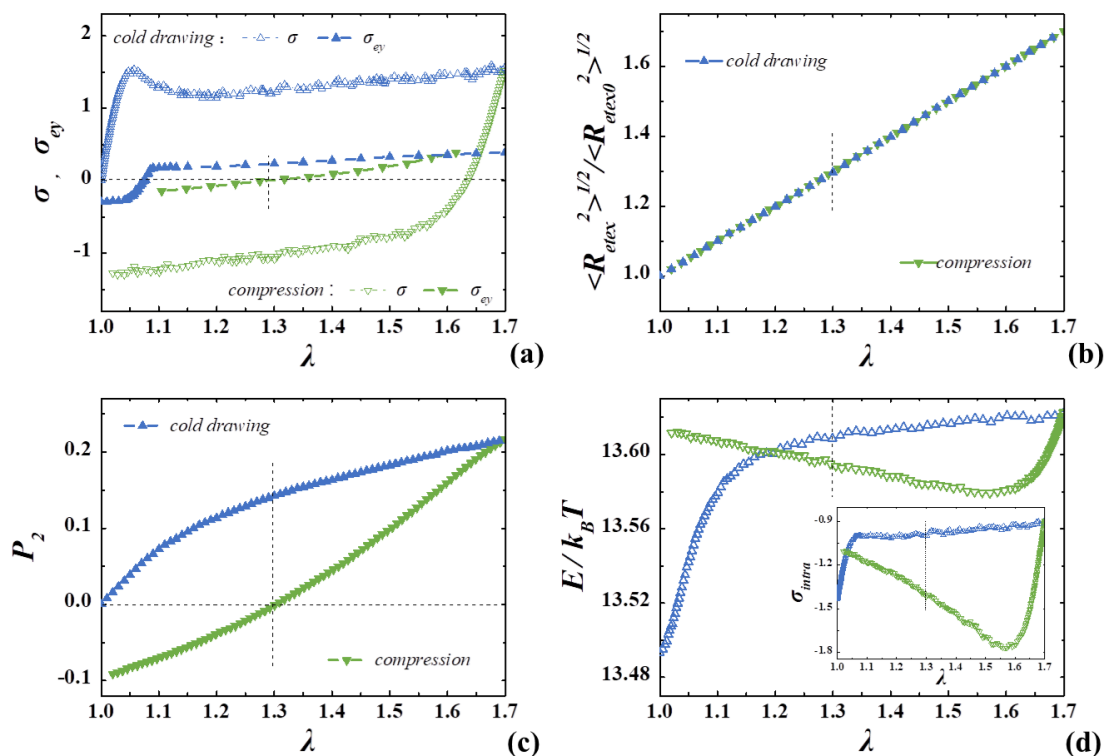


图 4.15 (a)空心符号分别为慢冷压缩(CD)模型在拉伸和压缩过程中表现出的应力随拉伸比的变化曲线，实心符号则给出了慢冷压缩(CD)模型在退火过程中对应于变形过程的弹性屈服应力。(b) 慢冷压缩(CD)模型在变形过程中分子链末端矢量在拉伸方向上的分量  $R_{etex}$  随拉伸比的变化曲线。(c) 慢冷压缩(CD)模型中链段在连接键尺度的取向参数  $P_2$  随拉伸比的变化。(d) 慢冷压缩(CD)模型在变形过程中所有粒子平均能量随拉伸比的变化曲线，其中插入图为粒子链内应力随拉伸比的变化曲线。

图 4.15d 及其插入图给出了拉伸和压缩过程中模型内所有粒子平均能量  $E$  和平均链内应力  $\sigma_{intra}$  随拉伸比  $\lambda$  的变化曲线。可以看到，在拉伸过程中粒子能量  $E$  随拉伸的进行单调增加；而在压缩过程中粒子的平均能量  $E$  先随着压缩的进行而减小，并在  $\lambda=1.57$  附近达到最小值。在之后的压缩过程中， $E$  开始随着压缩的继续进行而逐渐增大，并在  $\lambda=1$  时达到模型在拉伸过程中  $\lambda=1.7$  时的能量值。从

图 4.15d 中粒子平均能量的变化曲线上看,  $E$  并没有在  $\lambda=1.57$  附近出现拐点。图 4.15d 的插入图中则显示出: 模型平均链内应力  $\sigma_{intra}$  在拉伸过程中持续增大; 而在压缩过程中  $\sigma_{intra}$  仅仅在  $1.57 < \lambda < 1.7$  的区域内出现降低, 在  $\lambda < 1.57$  的区域内  $\sigma_{intra}$  甚至会随着压缩的持续进行而增大。在  $1.57 < \lambda < 1.7$  区域内, 模型表现出回缩的弹性屈服应力, 而此时  $\sigma_{intra}$  的值甚至可以低于模型在未经拉伸时  $\sigma_{intra}$  的值。在  $\lambda=1.29$ , 即慢冷压缩模型在退火过程中不再发生弹性屈服的临界拉伸比下,  $\sigma_{intra}$  的值随压缩而持续增大; 在慢冷压缩模型中出现负的弹性屈服应力时, 即  $\lambda < 1.29$  的区域,  $\sigma_{intra}$  的值预拉伸过程中  $\sigma_{intra}$  的值相近。同样地,  $\sigma_{intra}$  在压缩过程中的变化曲线没有在  $\lambda=1.29$  处出现与弹性屈服应力消失对应的临界点。这一结果说明, 拉伸过程产生的链内焓张力与弹性屈服应力的出现无关。

### 4.3.5 不同模型中弹性屈服现象汇总

由于在 4.3.4 节中慢冷压缩模型弹性屈服应力消失的临界拉伸比与模型在连接键尺度的取向参数  $P_2=0$  的临界拉伸比能够很好地相吻合, 因而作者认为弹性屈服应力的出现与模型在连接键尺度的有序结构有关。为了进一步验证这一推论, 图 4.16 中对不同拉伸比下的慢冷模型、快冷模型、慢冷循环慢冷模型和慢冷压缩模型在退火过程中表现出的弹性屈服应力的大小进行了汇总。

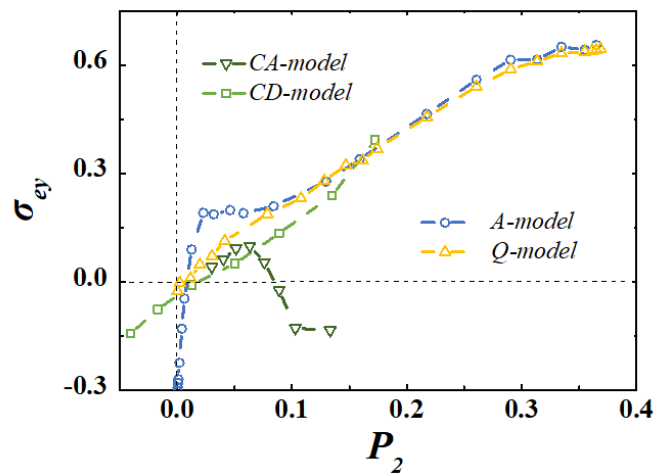


图 4.16 不同模型中弹性屈服应力的强度随键取向参数  $P_2$  的变化。

从图 4.16 中可以看到对于具有相同  $P_2$  值的快冷模型和慢冷压缩模型, 其弹性屈服应力几乎可以完全重合。而对于慢冷模型和慢冷循环慢冷模型, 由于在小拉伸比的模型中无法完全消除热历史的影响, 因而在拉伸比较低的慢冷模型和压缩比较低的慢冷循环慢冷模型中仅仅能够看到由热膨胀产生的负应力; 而对于更高的拉伸比或压缩比, 慢冷模型和慢冷循环慢冷模型中的弹性屈服应力曲线逐渐

能够与快冷模型和慢冷压缩模型的结果相吻合。图 4.16 中的结果证实：弹性屈服的发生确实与模型在连接键尺度的有序结构直接相关。

#### 4.3.6 自由边界条件下预拉伸模型的松弛行为

当模型在拉伸方向上的尺寸被固定不变的情况下，预拉伸模型将在退火过程中表现出回缩的弹性屈服应力。如果在退火过程中允许模型在预拉伸方向上的尺寸能够完全自由地发生变化，那么在温度升高之后，模型尺寸将在短时间的热膨胀过后发生明显的回缩。固定模型尺寸的条件下预拉伸模型的弹性屈服，以及退火过程中完全自由的预拉伸模型中的尺寸回缩，这两者其实具有完全相同的物理图像。为了更进一步探索弹性屈服现象背后的原理，本节中将预拉伸的慢冷模型和快冷模型在完全自由的情况下进行退火，以研究其在退火过程中的尺寸回缩。在本节中，将与慢冷模型和快冷模型相对应的这两个模型分别命名为慢冷自由回缩(RA)模型和快冷自由回缩(RQ)模型，其分别的模拟流程如图 4.17 所示。

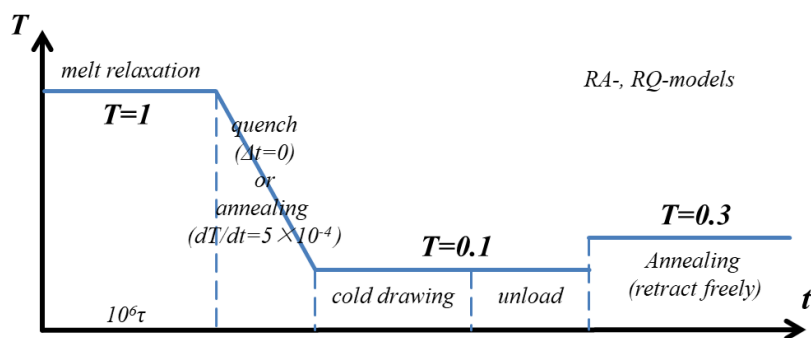


图 4.17 慢冷自由回缩(RA)模型和快冷自由回缩(RQ)模型的模拟流程示意图。

在退火过程中，慢冷自由回缩模型和快冷自由回缩模型在预拉伸方向上的尺寸发生回缩，这一回缩过程伴随着模型势能  $E$  的耗散。这里所说的能量或势能  $E$  与前文一致，包括模型中的键合相互作用势能  $U_{FENE}$  以及非键相互作用势能  $U_{LJ}$ 。如图 4.18a 所示， $E$  随退火时间单调降低，在不同拉伸比的模型之间  $E$  的值差异很小。图 4.18b 中给出了不同预拉伸的快冷自由回缩模型在退火过程中的尺寸回缩与能量耗散的关系。在退火时间  $t=0-10^4\tau$  的区域内，快冷自由回缩模型的能量随尺寸回缩近线性地减小，这说明模型的尺寸回缩和能量耗散之间存在直接的联系。玻璃态聚合物模型中的能量通过空间不均匀的粒子局部位置重排来发生耗散，这一过程中粒子位置的改变降低了模型的取向有序程度。由于分子链连接性的存在，模型在很小尺度上的取向改变便足以产生宏观的尺寸变化。

图 4.18c 给出了快冷模型和快冷自由回缩模型在退火过程中的能量变化曲线。



在退火过程中由于快冷模型在预拉伸方向上的尺寸受到限制，快冷模型的能量始终高于快冷自由回缩模型，这说明快冷模型在退火过程中耗散的能量显著低于快冷自由回缩模型。快冷自由回缩模型中的粒子在退火过程中的位置重排降低了模型的取向有序，从而引发模型的宏观尺寸的回缩。由于快冷模型中对模型尺寸变化的约束限制了模型通过回缩释放能量，因而快冷模型和快冷自由回缩模型之间能量耗散的差值  $\Delta E = E_Q - E_{RQ}$  将与快冷模型在退火过程中出现的弹性屈服应力的强度有关。图 4.18c 中深绿色的符号给出了快冷模型和快冷自由回缩模型间  $\Delta E$  随退火时间的变化，与图 4.3b 和图 4.3c 中  $\sigma_{ey}$  曲线的变化趋势类似， $\Delta E$  在  $t < 100\tau$  区域内随退火时间单调增大，之后几乎保持不变。图 4.18d 给出了快冷模型和快冷自由回缩模型 ( $\Delta E = E_Q - E_{RQ}$ )，以及慢冷模型和慢冷自由回缩模型 ( $\Delta E = E_A - E_{RA}$ ) 在退火过程中能量耗散的差值  $\Delta E$  随拉伸比的变化曲线。可以看到，图 4.18d 中  $\Delta E$  随  $\lambda$  的变化与图 4.10a 中  $\sigma_{ey}$  曲线的变化趋势非常相似，这也说明了  $\Delta E$  和  $\sigma_{ey}$  之间潜在的关联性。

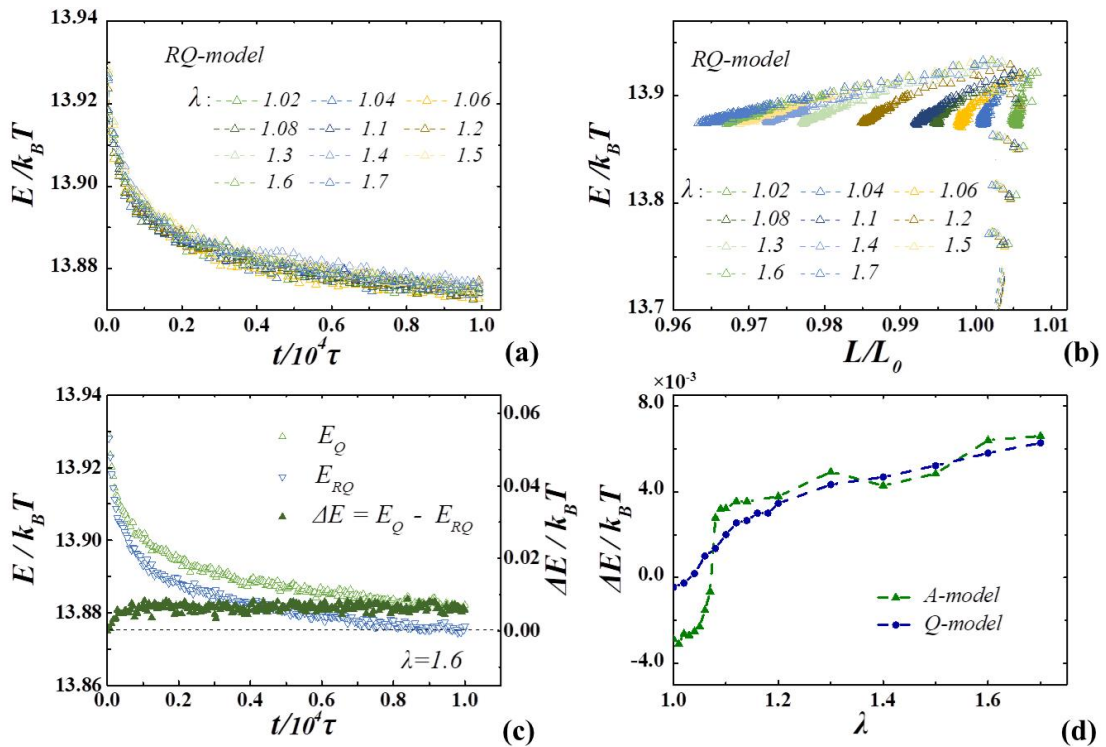


图 4.18 (a)不同预拉伸应变的快冷自由回缩(RQ)模型在退火过程中的能量耗散。(b)不同预拉伸应变的快冷自由回缩(RQ)模型在退火过程中尺寸回缩与能量耗散的对应关系。(c)预拉伸  $\lambda=1.6$  的快冷模型(Q模型)和快冷自由回缩(RQ)模型中的能量耗散  $E_Q$  和  $E_{RQ}$ ，及两者之间的差值  $\Delta E = E_Q - E_{RQ}$  随退火时间的变化。(d)快冷模型(Q模型)和快冷自由回缩(RQ)模型在退火过程中能量耗散的差值  $\Delta E = E_Q - E_{RQ}$  及慢冷模型(A模型)和慢冷自由回缩(RA)模型能量耗散差值  $\Delta E = E_A - E_{RA}$  随预拉伸应变的变化趋势。

既然模型在完全自由和固定长度的条件下分别的能量耗散值的差值  $\Delta E$  与退火过程中出现的弹性屈服应力的强度相关，那么  $\Delta E$  必然同样与预拉伸模型在分子链连接键尺度的取向有序相关。因而本节中分别将经过  $t=10^2\tau$ 、 $3\times 10^2\tau$ 、 $3\times 10^2\tau$  和  $3\times 10^2\tau$  的自由松弛后的快冷自由回缩模型在预拉伸方向上的尺寸完全固定，然后使其在固定尺寸条件下继续退火，从而得到退火不同时间后的快冷自由回缩模型在完全自由和长度固定的条件下分别的能量耗散。图 4.19 中给出的  $E_{RQ}$  为快冷自由回缩模型的能量对应地减去  $t=10^2\tau$ 、 $3\times 10^2\tau$ 、 $3\times 10^2\tau$  和  $3\times 10^2\tau$  时刻的能量后的值，以更清晰地和  $\Delta E$  进行对比。从图 4.19 中可以看到对于相同预拉伸伸比的快冷自由回缩模型，由于退火过程中模型的取向变化很小，在不同时刻固定其尺寸后能量耗散的差值  $\Delta E$  与  $E_{RQ}$  几乎完全一致。对于不同的预拉伸应变，这一比值随拉伸比的增大而增大。对于  $\lambda=1.1$  的模型，这一比值约为 13%；而对于  $\lambda=1.7$  的模型，这一比值可以增大至 24%。

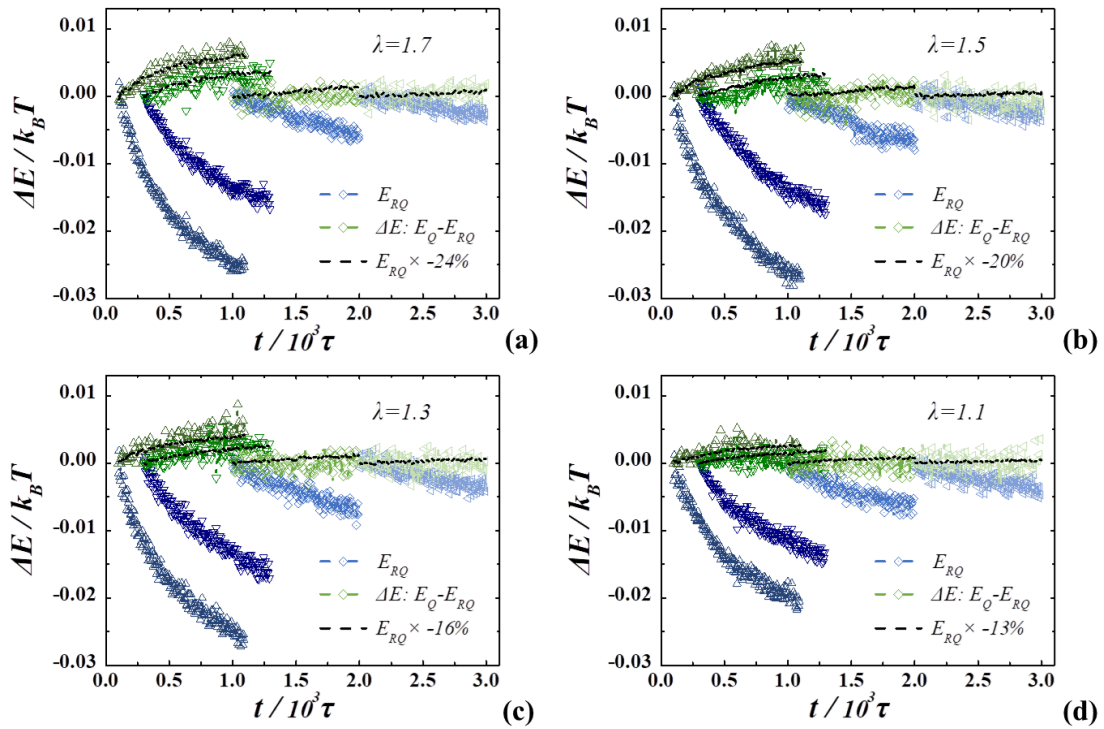


图 4.19 (a)到(d)分别为在  $\lambda=1.1$ 、1.3、1.5 和 1.7 的预拉伸比下快冷自由回缩(RQ)模型耗散的能量  $E_{RQ}$  以及快冷模型(Q模型)和快冷自由回缩(RQ)模型在退火过程中能量耗散的差值  $\Delta E$  随退火时间的变化。图中给出了四个拉伸比下  $\Delta E$  和  $E_{RQ}$  之间的比值。

### 4.3.7 弹性屈服理论模型

根据模拟结果，本章中提出了如图 4.20a 的理论模型来对弹性屈服现象加以

理解。如图 4.20a 所示，弹性屈服现象来源于玻璃态聚合物模型在预拉伸过程中产生的在连接键尺度的构象有序，以及预拉伸模型内粒子在退火过程中的局部位置重排。在  $T < T_g$  的情况下，玻璃态聚合物中分子链的运动能力受到周围粒子的约束，因而模型中链段的有序构象在预拉伸结束后能够得以维持。另一方面，预拉伸使得模型中部分粒子被赋予更高的能量状态，从而在温度升高时获得运动能力。这部分具有运动能力的粒子将导致模型连接键尺度的取向有序在退火过程中发生降低。由于分子链连接性的存在，玻璃态聚合物中小尺度的取向改变将引发宏观的尺寸变化。此时如果对模型的尺寸变化进行限制，那么模型将表现出回缩的弹性屈服应力。由于弹性屈服应力的产生来源于粒子的能量耗散过程，因而虽然弹性屈服与分子链取向相关，但弹性屈服应力并不来源于熵弹性的作用。

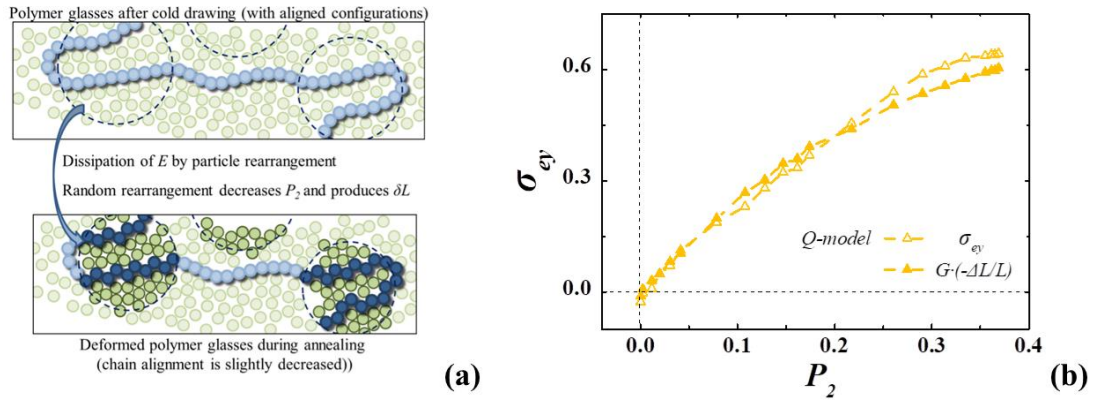


图 4.20 (a)本章中提出的弹性屈服现象的理论模型示意图，其中颜色深浅表示粒子在位移前后不同的能量状态。(b)本章中对弹性屈服应力的理论预测值与通过模拟实验得到的实验值的对比。

如果假定模型的尺寸回缩完全来源于退火后模型内具有一定取向程度的连接键的无序化过程，那么模型宏观尺寸的相对变化  $\delta L/L$  可以用分子链内连接键在预拉伸方向上分量的平均变化来进行计算：

$$\begin{aligned} \frac{\delta L}{L} &= \frac{\sum r \cdot |\cos(\theta)| \cdot P(\theta, t + \delta t) - \sum r \cdot |\cos(\theta)| \cdot P(\theta, t)}{\sum r \cdot |\cos(\theta)| \cdot P(\theta, t)} \\ &= \frac{\int_0^{\pi/2} \cos(\theta) \sin(\theta) \left( \frac{\partial f}{\partial t} \right) d\theta}{\int_0^{\pi/2} \cos(\theta) \sin(\theta) f(\theta, t) d\theta} \cdot \delta t \end{aligned} \quad (4.1),$$

其中  $r$  为相邻粒子之间连接键的长度， $\theta$  为连接键与预拉伸方向的夹角， $P(\theta) = \sin(\theta)f(\theta)$  为键取向分布， $f(\theta)$  为  $\theta$  的空间概率密度函数。上式中  $f(\theta)$  的变化速率  $df/dt$  与  $\theta$  的空间分布有关，并正比于粒子空间位置重排的速率。而粒子空间位置重排的速率则正比于退火过程中能量耗散的速率。模型键取向程度越高，能量耗散速率越高，那么  $df/dt$  的值也就越大。因而在这里定义了一个扩散系数

$D$  来表示耗散相同大小的能量时  $f(\theta)$  的变化, 即:  $\partial f/\partial t \cdot \delta t = D \cdot \nabla^2 f \delta E$ 。于是可以得到:

$$\frac{\delta L}{L} = \frac{f(\pi/2) - \int_0^{\pi/2} \sin(2\theta) f d\theta}{\int_0^{\pi/2} \sin(2\theta) f d\theta / 2} \cdot D \delta E \quad (4.2),$$

其中  $\delta E$  为退火过程中能量耗散的增量。式 4.2 中给出了退火过程中模型尺寸变化和预拉伸模型中连接键取向角  $\theta$  的空间密度分布函数之间的关系。此时可以定义一个弹性屈服模量  $G$  来衡量退火过程中出现的弹性屈服应力和自由回缩模型尺寸变化之间的关联, 从而得到:

$$\sigma_{ey} = G \cdot -\frac{\delta L}{L} = G \cdot \left[ -\frac{f(\pi/2) - \int_0^{\pi/2} \sin(2\theta) f d\theta}{\int_0^{\pi/2} \sin(2\theta) f d\theta / 2} \cdot D \delta E \right] \quad (4.3)。$$

在这里需要指出的是, 本章中定义的弹性屈服应力  $\sigma_{ey}$  为预拉伸模型在退火过程中所能出现的最大回缩应力值, 因而可以非常简化的认为  $\sigma_{ey}$  与自由松弛的预拉伸模型的尺寸变化存在线性关系, 尽管在实验中  $G$  的值不一定是常数。这里仅仅非常定性地给出模型中键取向角分布与弹性屈服应力之间的联系。

图 4.20b 中给出了本章中快冷模型在退火过程中表现出的弹性屈服应力值与理论预测值之间的关系。由于式 4.3 中给出的是  $\sigma_{ey}$  与  $f(\theta)$  之间的关系, 而  $f(\theta)$  是实测的取向角空间分布。因而图 4.20b 中以前文中提到的  $P_2$  作为横坐标对  $\sigma_{ey}$  进行作图, 其中  $P_2$  的值可以表示为:

$$P_2 = \frac{3}{2} \int_0^{\pi/2} \cos^2(\theta) f(\theta) d\theta - 1/2 \quad (4.4)。$$

图 4.20b 中  $G \cdot D \cdot \delta E$  的拟合值为 0.4。可以看到  $G (-\delta L/L)$  和模拟中得到的  $\sigma_{ey}$  具有相同的变化趋势。在  $P_2 > 0.2$  的区域,  $G (-\delta L/L)$  的值与  $\sigma_{ey}$  存在细微的区别, 这可能源于预拉伸结果后模型内残余的少量内应力<sup>[37-40]</sup>。

## 4.4 讨论部分

4.3 小节中的模拟结果表明弹性屈服的发生需要同时存在两个必要因素: 其一为退火过程中具有运动能力的粒子, 这部分粒子在退火过程中发生局部位置重排以耗散能量; 其二则是预拉伸过程中产生的在分子链连接键尺度的有序构象。在 4.3.7 小节中基于这两个要素提出的理论模型可以很好地描述弹性屈服应力  $\sigma_{ey}$  与键取向参数  $P_2$  之间的直接联系。但是除了以上两个要素之外, 必须指出, 玻璃态聚合物中的分子链连接性同样是弹性屈服现象的出现所必须的条件。粒子的连接键取向有序同样可以存在于小分子玻璃态材料中, 然而仅有玻璃态聚合物材

料中才能够出现弹性屈服。分子链连接性的存在使得玻璃态聚合物模型内的粒子必须协同地运动,从而使得分子链局部构象的细微变化可以传递到分子链的整链构象,如图 4.20a 的示意图所示。而对于聚合度较小的分子链,单链的尺寸变化对模型整体尺寸的影响可能由于分子链的末端效应而被部分松弛,因而只能产生较弱的弹性屈服应力<sup>[40]</sup>。需要指出的是,这里所说的分子链在连接键尺度的取向降低仅仅改变了整链尺寸的大小,而几乎不影响整链的构象形状。

本章中给出的弹性屈服的物理图像与前人提出的理论模型不同。Trznadel 等人的工作中同样强调分子链的取向有序<sup>[30-32]</sup>。然而在他们的“双弹簧模型”或者“四弹簧模型”中,将弹性屈服应力解释为链内熵弹性应力和模型宏观回缩应力之间的相互转化。对于这一解释,作者与 Cheng 等人的看法<sup>[37-40]</sup>完全相同,即基于橡胶网络的熵弹性理论很明显不足以用以解释玻璃态聚合物在拉伸过程中产生的拉伸应力,或者在拉伸过后的退火过程中产生的弹性屈服应力。而 Cheng 等人在他们的理论模型中则提出,玻璃态聚合物在外加应变的过程中将会产生大量的“应变负载链段”,这些“应变负载链段”在预拉伸过程中受到显著的拉伸作用,从而产生非常强的链内焓张力。由于玻璃态下分子链段的运动能力受到周围粒子的约束,因而这些链内焓张力能在拉伸结束后得以保存下来,并在退火过程中表现为回缩的弹性屈服应力。这一理论解释同样与本章中提出的理论模型有着明显的区别。事实上,Cheng 等人提到的链内焓张力本质上是源于分子链段键取向、键角、以及键扭转角等局部细节构象的变化。这些细节构象由于外加应变的作用而被拉伸到远离最小能量状态的结构,从而储存能量。有趣的是,本章工作中所采用的分子模型实际上并没有考虑分子链包括键角弯曲势以及二面角扭转势在内的细节构象,然而这一模型选择并没有影响弹性屈服现象的出现。另一方面,如图 4.15d 的插入图所示,慢冷压缩模型在压缩过程中的链内应力在  $1.3 < \lambda < 1.65$  的区域甚至已经低于未经拉伸的模型,在这一区域,慢冷压缩模型仍然在退火过程中表现出回缩的弹性屈服应力。这说明 Cheng 等人提出的链内焓张力并不是决定弹性屈服现象的关键因素。作者在本章中强调预拉伸模型中在分子链连接键尺度的取向有序。这一取向有序的存在使得预拉伸模型在能量耗散过程中的微观粒子局部位置重排能够引发模型的宏观尺寸变化。尽管弹性屈服应力的大小与模型取向有序的程度有关,然而弹性屈服的直接驱动力是模型中的能量耗散过程,因而弹性屈服应力应该是“焓应力”而非“熵应力”。

Cheng 等人提出的链内焓张力可能同样是弹性屈服应力的组成部分,因为预拉伸的玻璃态聚合物模型中的内应力很难在松弛过程中被完全消除。预拉伸后分子链内的残余应力能够降低粒子运动的自由能位垒,从而进一步促进退火过程中粒子的位置重排。另一方面,预拉伸模型中未被完全消除的残余链内应力可能使

得模型在退火过程中表现出略高于理论预测值的弹性屈服应力。如图 4.16 所示，对于相同的  $P2$  值，慢冷压缩模型中的弹性屈服应力值总是略微低于快冷模型和慢冷模型中的弹性屈服应力值，这可能就是来源于压缩过后更少的链内拉伸应力。当然，这里所说的链内残余应力对模型弹性屈服的影响应远低于本章中提出的链内连接键取向有序。

本章中提出的由于链内连接键取向有序导致的弹性屈服应力必然同样存在于处于拉伸过程的玻璃态聚合物中，并且作为玻璃态聚合物在应变过程中应变硬化应力的重要组成部分，因为弹性屈服现象的发生所必须的两个因素在拉伸过程中同样存在。Ediger 等人早在多年前就已经通过实验证实：玻璃态聚合物的塑性变形过程能够显著提升材料内部粒子的运动能力<sup>[78-79]</sup>。同时，拉伸过程也使得玻璃态聚合物材料具有在不同空间尺度上的有序结构。在拉伸过程中，玻璃态聚合物材料中显著增强的粒子位置重排使得材料内部分子链连接键的取向程度发生降低，从而进一步引发材料尺寸的自发回缩。为了保证样品拉伸的顺利进行，外场必然需要额外做功来限制样品的这一自发回缩过程，因而表现出明显更高的拉伸应力。近来 Rottler 等人的研究指出：玻璃态聚合物在拉伸过程中，随着拉伸比的不断增大，样品中粒子的塑性重排过程会发生显著增强<sup>[29]</sup>。这说明玻璃态聚合物在拉伸过程中的弹性屈服现象甚至可能会随着拉伸的持续进行而变得更加显著。这一理论模型或许能够为玻璃态聚合物应变硬化的理解提供新的思路。

针对目前存在的诸多解释玻璃态聚合物材料机械性能的理论模型，弹性屈服现象的出现提供了一个验证其有效性的的重要依据。尽管很多分子理论模型在定量或半定量描述玻璃态聚合物的机械特征方面取得了重大的成功<sup>[25]</sup>，然而在这些分子理论模型的框架下并不能出现弹性屈服。这说明这些理论模型可能仍然忽略了玻璃态聚合物的某些关键特征。事实上，前人的工作中其实也曾关注到分子链在连接键尺度的取向有序对玻璃态聚合物材料力学性能的影响<sup>[80-83]</sup>。Hine 等人实验研究中发现：在退火时间低于样品缠结链段的松弛时间时，预应变玻璃态聚合物在拉伸过程中其弱硬化区域的应力大小受到样品退火时间的影响<sup>[83]</sup>。Hine 等人的工作中这一退火时间对应于样品在连接键尺度的取向松弛，这表明连接键尺度的取向有序主导着样品在拉伸过程中弱硬化区域的机械性质。在目前的工作中，弹性屈服应力的大小与玻璃态聚合物样品在弱硬化区域的应力上升非常相近。这也表明，连接键尺度的取向有序带来的弹性屈服应力可能是玻璃态聚合物材料在拉伸过程中弱硬化区域的应力上升的原因。

## 4.5 结论

本章中设计了六个不同的模拟过程,对预应变玻璃态聚合物在退火过程中发生的弹性屈服现象进行了模拟研究。本章的主要模拟结果如下:

(1) 在通过缓慢退火获得的慢冷模型和慢冷循环慢冷模型中,只有在经过约 0.03 个应变的外加形变后模型中才会有弹性屈服应力的出现。这说明模型内粒子在退火过程中不可逆的局部位置重排是弹性屈服现象发生的必要因素。

(2) 在通过反复退火消除了链内焓张力对弹性屈服现象可能存在的潜在影响后,经过压缩的慢冷循环慢冷模型中再次出现了回缩的弹性屈服应力。这表明链内焓张力不是弹性屈服现象的主要影响因素。

(3) 在慢冷压缩模型中,弹性屈服应力消失所对应的拉伸比与分子链在连接键尺度的取向参数变为零的拉伸比完全吻合。这说明弹性屈服的发生可能与分子链在连接键尺度的取向有序直接相关。

(4) 在慢冷自由回缩和快冷自由回缩模型中可以看到模型内能量耗散与模型尺寸回缩之间的线性关系;同时快冷模型和快冷自由回缩模型之间的能量耗散量与分子链内连接键取向程度有关。

模拟结果表明,弹性屈服现象的出现来源于预拉伸的玻璃态聚合物模型在退火过程中存在着具有较高运动能力的粒子,以及预拉伸产生的在分子链连接键尺度的取向有序。基于这一结论,本章中提出了一个非常简化的描述预拉伸模型在退火过程中出现的弹性屈服应力的理论模型。这一理论模型给出的弹性屈服应力值与模拟结果非常相近。由于弹性屈服现象的出现所必须的两个因素同样存在于玻璃态聚合物材料的形变过程中,因而弹性屈服应力必然同样在玻璃态聚合物的拉伸过程中存在,并且成为应变硬化的重要贡献部分。本文第六章中将对玻璃态聚合物模型中不同空间尺度上的取向结构对弹性屈服现象的影响作进一步的讨论。

## 参考文献

- [1] Chang I, Fujara F, Geil B, et al. Translational and rotational molecular motion in supercooled liquids studied by NMR and forced Rayleigh scattering [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 1994, 172: 248-255.
- [2] Aichele M, Baschnagel J. Glassy dynamics of simulated polymer melts: Coherent scattering and van Hove correlation functions [J]. *The European Physical Journal E*, 2001, 5(2): 229-243.

- [3] Xu W S, Douglas J F, Sun Z Y. Polymer Glass Formation: Role of Activation Free Energy, Configurational Entropy, and Collective Motion [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(7): 3001-3033.
- [4] Regev I, Weber J, Reichhardt C, et al. Reversibility and criticality in amorphous solids [J]. *Nature Communications*, 2015, 6(1): 1-8.
- [5] Leishangthem P, Parmar A D S, Sastry S. The yielding transition in amorphous solids under oscillatory shear deformation [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-8.
- [6] Yeh W T, Ozawa M, Miyazaki K, et al. Glass stability changes the nature of yielding under oscillatory shear [J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(22): 225502.
- [7] Bennin T, Xing E, Ricci J, et al. Rejuvenation Versus Overaging: The Effect of Cyclic Loading/Unloading on the Segmental Dynamics of Poly (methyl methacrylate) Glasses [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(19): 8467-8475.
- [8] Haward R N and Young R J. *The Physics of Glassy Polymers* (Springer, The Netherlands, 1997).
- [9] Ward I C and Sweeney J. *Mechanical Properties of Solid Polymers*, 3rd ed. (John Wiley & Sons, Ltd., Chichester, UK, 2012).
- [10] Argon A S. *The physics of deformation and fracture of polymers* [J]. New York.: Cambridge, 2013.
- [11] Liu Z, Li X, Zheng Y, et al. Chain network: key to the ductile behavior of polymer glasses [J]. *Macromolecules*, 2018, 51(5): 1666-1673.
- [12] Baljon A R C, Robbins M O. Simulations of crazing in polymer glasses: Effect of chain length and surface tension [J]. *Macromolecules*, 2001, 34(12): 4200-4209.
- [13] Rottler J. Fracture in glassy polymers: a molecular modeling perspective [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2009, 21(46): 463101.
- [14] Janssen R P M, Govaert L E, Meijer H E H. An analytical method to predict fatigue life of thermoplastics in uniaxial loading: sensitivity to wave type, frequency, and stress amplitude [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(7): 2531-2540.
- [15] Janssen R P M, de Kanter D, Govaert L E, et al. Fatigue life predictions for glassy polymers: a constitutive approach [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(7): 2520-2530.
- [16] Andrews R D. Retraction of oriented polystyrene monofilaments [J]. *Journal of Applied Physics*, 1955, 26(9): 1061-1067.
- [17] Park J B, Uhlmann D R. Recovery of Deformed Polymers. I. Retraction of Cold-Drawn Polycarbonate, Polyethylene, and Polypropylene [J]. *Journal of Applied Physics*, 1970, 41(7): 2928-2935.



- [18] Legrand D G. Yielding, crazing, and fracture of polymers. II. Studies of the retraction of crazed and drawn films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, 16(6): 1367-1376.
- [19] Kochi M, Sasaki T, Kambe H. An Elementary Process in the Thermal Shrinkage of Cold-Drawn Polycarbonate [J]. *Polymer Journal*, 1978, 10(2): 169-172.
- [20] Tanabe Y, Kanetsuna H. Mechanism for thermal shrinkage of oriented polystyrene monofilaments [J]. *Polymer*, 1979, 20(9): 1121-1128.
- [21] Yianakopoulos G, Vanderschueren J, Niezette J. Sub-Tg relaxation in cold-drawn polymers: thermally-stimulated-current methods [J]. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 1989, 24(3): 429-438.
- [22] Zhou Z, Chudnovsky A, Bosnyak C P, et al. Cold-drawing (necking) behavior of polycarbonate as a double glass transition [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1995, 35(4): 304-309.
- [23] Volynskii A L, Grokhovskaya T E, Kulebyakina A I, et al. Visualization of structural rearrangements responsible for temperature-induced shrinkage of amorphous polycarbonate after its deformation at different conditions [J]. *Polymer Science Series A*, 2007, 49(11): 1198-1209.
- [24] Hoy R S, Robbins M O. Strain hardening in polymer glasses: limitations of network models [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(11): 117801.
- [25] Chen K, Schweizer K S. Suppressed segmental relaxation as the origin of strain hardening in polymer glasses [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(3): 038301.
- [26] Vorselaars B, Lyulin A V, Michels M A J. Microscopic mechanisms of strain hardening in glassy polymers [J]. *Macromolecules*, 2009, 42(15): 5829-5842.
- [27] Conca L, Dequidt A, Sotta P, et al. Acceleration and homogenization of the dynamics during plastic deformation [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(23): 9456-9472.
- [28] Li X, Liu J, Liu Z, et al. Illustrating the molecular origin of mechanical stress in ductile deformation of polymer glasses [J]. *Physical Review Letters*, 2018, 120(7): 077801.
- [29] Rottler J. Molecular mobility in driven monomeric and polymeric glasses [J]. *Physical Review E*, 2018, 98(1): 010501.
- [30] Trznadel M, Pakula T, Kryszewski M. Thermally stimulated shrinkage forces in oriented polymers: 2. Time dependence [J]. *Polymer*, 1985, 26(7): 1019-1024.
- [31] Trznadel M, Pakula T, Kryszewski M. The influence of internal stresses on viscoelastic and thermal properties of oriented and aged glassy polymers [J]. *Polymer*, 1988, 29(4): 619-625.
- [32] Trznadel M, Kryszewski M. Thermal shrinkage of oriented polymers [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 1992, 32(3-4): 259-300.

- [33] Yeh G S Y, Geil P H. Strain-induced crystallization of polyethylene terephthalate [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1967, 1(2): 251-277.
- [34] Yeh G S Y. Order in amorphous polystyrenes as revealed by electron diffraction and diffraction microscopy [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1972, 6(3): 451-463.
- [35] Brady T E, Yeh G S Y. Effect of annealing cold drawn polycarbonate below  $T_g$  [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1972, 10(9): 731-735.
- [36] Bendler J T, LeGrand D G, Olszewski W V. Phenomenology of plastic recovery in high polymer glasses [J]. *Polymer*, 2002, 43(2): 389-394.
- [37] Cheng S, Wang S Q. Elastic yielding in cold drawn polymer glasses well below the glass transition temperature [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(6): 065506.
- [38] Cheng S, Wang S Q. Elastic yielding after cold drawing of ductile polymer glasses [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(11): 3661-3671.
- [39] Zhao Z, Zhao X, Liu J, et al. Characterizing effects of fast melt deformation on entangled polymers in their glassy state [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(12): 124906.
- [40] Lin P, Xu Q, Cheng S, et al. Effects of Molecular Weight Reduction on Brittle–Ductile Transition and Elastic Yielding Due to Noninvasive  $\gamma$  Irradiation on Polymer Glasses [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(6): 2447-2455.
- [41] Baschnagel J, Varnik F. Computer simulations of supercooled polymer melts in the bulk and in confined geometry [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(32): R851.
- [42] Xu T, Tang X, Tian F, et al. Influence of interchain interactions on the tumbling of chains in a polymer melt during shear flow [J]. *Journal of Rheology*, 2020, 64(4): 941-954.
- [43] Riggleman R A, Lee H N, Ediger M D, et al. Free volume and finite-size effects in a polymer glass under stress [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(21): 215501.
- [44] Riggleman R A, Schweizer K S, Pablo J J. Nonlinear creep in a polymer glass [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(13): 4969-4977.
- [45] Warren M, Rottler J. Microscopic view of accelerated dynamics in deformed polymer glasses [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(20): 205501.
- [46] Auhl R, Everaers R, Grest G S, et al. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(24): 12718-12728.
- [47] Curtiss C F and Bird R B. A kinetic theory for polymer melts. I. The equation for the single-link orientational distribution function [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1981, 74(3), 2016–2025.
- [48] Stephanou P S, Schweizer T and Kröger M. Communication: Appearance of undershoots in

- start-up shear: Experimental findings captured by tumbling-snake dynamics [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2017, 146(16), 161101.
- [49] Sefiddashti M H N, Edwards B J and Khomami B. Evaluation of reptation-based modeling of entangled polymeric fluids including chain rotation via nonequilibrium molecular dynamics simulation [J]. *Physical Review Fluids*, 2017, 2(8), 083301.
- [50] Bennemann C, Baschnagel J, Paul W. Molecular-dynamics simulation of a glassy polymer melt: Incoherent scattering function [J]. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, 1999, 10(2): 323-334.
- [51] Bennemann C, Baschnagel J, Paul W, et al. Molecular-dynamics simulation of a glassy polymer melt: Rouse model and cage effect [J]. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 1999, 9(3-4): 217-226.
- [52] Paul W, Smith G D. Structure and dynamics of amorphous polymers: computer simulations compared to experiment and theory [J]. *Reports on Progress in Physics*, 2004, 67(7): 1117.
- [53] Tang X C, Pikal M J, Taylor L S. The effect of temperature on hydrogen bonding in crystalline and amorphous phases in dihydropyridine calcium channel blockers [J]. *Pharmaceutical Research*, 2002, 19(4): 484-490.
- [54] Meyer H, Müller-Plathe F. Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts examined by MD simulations [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(4): 1241-1252.
- [55] Hansen J P, Verlet L. Phase transitions of the Lennard-Jones system [J]. *physical Review*, 1969, 184(1): 151.
- [56] Baschnagel J, Varnik F. Computer simulations of supercooled polymer melts in the bulk and in confined geometry [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(32): R851.
- [57] Xu W S, Douglas J F, Freed K F. Influence of cohesive energy on the thermodynamic properties of a model glass-forming polymer melt [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(21): 8341-8354.
- [58] Strobl G R. *Liquid Equilibrium States* [M]. *The Physics of Polymers*. Springer, Berlin, Heidelberg, 1997: 63-141.
- [59] Van Meegen W. Crystallisation and the glass transition in suspensions of hard colloidal spheres [J]. *Transport Theory and Statistical Physics*, 1995, 24(6-8): 1017-1051.
- [60] Van Meegen W, Mortensen T C, Williams S R, et al. Measurement of the self-intermediate scattering function of suspensions of hard spherical particles near the glass transition [J]. *Physical Review E*, 1998, 58(5): 6073.
- [61] Bartsch E. Diffusion in concentrated colloidal suspensions and glasses [J]. *Current opinion in colloid & interface science*, 1998, 3(6): 577-585.

- [62] Fuchs M, Schweizer K S. Structure of colloid-polymer suspensions [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2002, 14(12): R239.
- [63] Haward R N, Thackray G. The use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics [J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1968, 302(1471): 453-472.
- [64] Arruda E M, Boyce M C. Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining [J]. *International Journal of Plasticity*, 1993, 9(6): 697-720.
- [65] Pakula T, Trznadel M. Thermally stimulated shrinkage forces in oriented polymers: 1. Temperature dependence [J]. *Polymer*, 1985, 26(7): 1011-1018.
- [66] Rottler J, Robbins M O. Shear yielding of amorphous glassy solids: Effect of temperature and strain rate [J]. *Physical Review E*, 2003, 68(1): 011507.
- [67] Warren M, Rottler J. Simulations of aging and plastic deformation in polymer glasses [J]. *Physical Review E*, 2007, 76(3): 031802.
- [68] Hoy R S, Robbins M O. Strain hardening of polymer glasses: Entanglements, energetics, and plasticity [J]. *Physical Review E*, 2008, 77(3): 031801.
- [69] Lyulin A V, Vorselaars B, Mazo M A, et al. Strain softening and hardening of amorphous polymers: Atomistic simulation of bulk mechanics and local dynamics [J]. *EuroPhysics Letters*, 2005, 71(4): 618.
- [70] Edelsbrunner H, Mücke E P. Three-dimensional alpha shapes [J]. *ACM Transactions on Graphics (TOG)*, 1994, 13(1): 43-72.
- [71] Stukowski A. Computational analysis methods in atomistic modeling of crystals [J]. *Jom*, 2014, 66(3): 399-407.
- [72] Kanaya T, Tsukushi I, Kaji K. Non-Gaussian parameter and heterogeneity of amorphous polymers [J]. *Progress of Theoretical Physics Supplement*, 1997, 126: 133-140.
- [73] Vorselaars B, Lyulin A V, Karatasos K, et al. Non-Gaussian nature of glassy dynamics by cage to cage motion [J]. *Physical Review E*, 2007, 75(1): 011504.
- [74] Franz S, Parisi G. On non-linear susceptibility in supercooled liquids [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2000, 12(29): 6335.
- [75] Donati C, Franz S, Glotzer S C, et al. Theory of non-linear susceptibility and correlation length in glasses and liquids [J]. *Journal of Non-crystalline Solids*, 2002, 307: 215-224.
- [76] Riggleman R A, Lee H N, Ediger M D, et al. Heterogeneous dynamics during deformation of a polymer glass [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(2): 287-291.
- [77] Riggleman R A, Lee H N, Ediger M D, et al. Free volume and finite-size effects in a polymer glass under stress [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(21): 215501.

- [78] Lee H N, Paeng K, Swallen S F, et al. Direct measurement of molecular mobility in actively deformed polymer glasses [J]. *Science*, 2009, 323(5911): 231-234.
- [79] Lee H N, Ediger M D. Mechanical rejuvenation in poly (methyl methacrylate) glasses? Molecular mobility after deformation [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(13): 5863-5873.
- [80] Botto P A, Duckett R A, Ward I M. The yield and thermoelastic properties of oriented poly (methyl methacrylate) [J]. *Polymer*, 1987, 28(2): 257-262.
- [81] Rawson F F, Rider J G. A correlation of Young's modulus with yield stress in oriented poly (vinyl chloride) [J]. *Polymer*, 1974, 15(2): 107-110.
- [82] De Focatiis D S A, Embury J, Buckley C P. Large deformations in oriented polymer glasses: Experimental study and a new glass-melt constitutive model [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(13): 1449-1463.
- [83] Hine P J, Duckett A, Read D J. Influence of Molecular Orientation and Melt Relaxation Processes on Glassy Stress– Strain Behavior in Polystyrene [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(8): 2782-2790.



## 第5章 循环应变对玻璃态聚合物老化状态的调控

### 5.1 引言

在第四章的工作中,模拟结果表明预取向的玻璃态聚合物模型随着其粒子的位置重排将表现出显著的机械应力。为了进一步说明这一机械应力对玻璃态聚合物外加应变下的机械响应的影响,本文需要对震荡剪切对玻璃态聚合物模型的影响有一定的了解。对于震荡应变对玻璃态聚合物材料内粒子的动力学行为的影响,最近的模拟研究和实验工作存在相互冲突的不同研究结果。本章中的内容将对前人模拟和研究中的冲突的研究结果的来源进行探讨。

玻璃态材料的应变模量、断裂强度等宏观性质总是随着时间的推移而逐渐发生变化。这是由于玻璃态材料中的粒子永远无法达到热力学平衡状态<sup>[1-3]</sup>,其能量状态随着时间推移而不断缓慢松弛。玻璃态材料中这一被称为物理老化动力学行为使其松弛时间随老化时间而持续增大<sup>[4]</sup>。随着老化时间的增长,玻璃态材料的物理老化过程使材料的刚性变得越来越大,同时抑制材料在外场下的结构调整,从而使其更容易地发生应力集中以及脆性断裂<sup>[5-6]</sup>。与老化过程相反的是玻璃态材料在外加变形下的塑性屈服或者“机械复苏”<sup>[7]</sup>。在外加应变下玻璃态材料的松弛时间可以发生多个数量级的减小<sup>[8-10]</sup>;而在应变过后,玻璃态材料的松弛时间则会在很短的时间内迅速的减小,直至趋近于从熔体状态淬冷至玻璃态时的松弛状态<sup>[11-12]</sup>。“机械复苏”过程使得玻璃态材料重新具有了更“年轻”的热力学能量状态,并且显著提升了材料的可拉伸性能<sup>[13]</sup>。

有趣的是,最近的模拟<sup>[14-22]</sup>和实验<sup>[23-29]</sup>工作表明,外加机械扰动同样可以使得玻璃态材料进入明显更低的能量状态,即外加机械形变可以使其发生“过度老化”。在模拟工作中,小幅振荡变形被证实确实可以降低玻璃态材料的焓,从而提升材料的结构稳定性和刚性<sup>[30-31,51-52]</sup>。但 Bennis 等人在最近的实验工作中得到了与前人的工作完全不同的实验结果<sup>[32]</sup>。Bennis 等人通过 Ediger 开发的重取向分子探针技术<sup>[8-10]</sup>对循环变形后的玻璃态聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)样品的链段动力学行为进行了检测,实验结果表明,小幅振荡变形后样品的松弛时间反而比未经循环变形的样品更短。这说明小幅振荡变形并没有使得玻璃态 PMMA 样品发生过度老化,反而使得样品的老化程度变低了。在描述玻璃态材料宏观性能的诸多理论模型中往往将材料的老化状态作为模型的重要输入参数<sup>[33-34]</sup>。在玻璃态聚合物材料中,尽管样品的链段取向<sup>[35]</sup>也会对其机械性能产生影响,许多实验和模拟工作中往往仍然认为形变过程中玻璃态聚合物材料的机械响应变化很

有可能来源于外加应变导致的过度老化<sup>[35-36]</sup>。由于老化程度对于玻璃态聚合物材料性能的显著影响, 这里有必要对小幅机械变形对玻璃态材料老化程度的调控作用进行验证。

本章中采用分子动力学模拟对玻璃态聚合物材料在循环机械变形下的老化程度进行了研究。在获得加速老化实验结果的模拟工作中, 前人往往采用完全对称的振荡应变<sup>[14-22]</sup>; 而在获得“机械复苏”的实验工作中, Bennin 等人采用了非对称的循环应变<sup>[32]</sup>。因而在本文的工作中将同时对这两种不同的应变加载方式进行模拟。模拟结果表明, 不同的应变加载方式并不会对模型是否发生过度老化或者“机械复苏”发生影响, 仅仅影响模型过度老化或者“机械复苏”的程度。本章还对变形后模型的势能、维诺体积、粒子配位数、粒子表面有序参数以及近邻粒子层特征值进行了分析。模拟结果表明, 在远低于  $T_g$  的温度下, 小幅振荡变形可以显著地加速玻璃态聚合物模型的老化过程; 而在接近于  $T_g$  的温度下, 非常小的应变就会使得模型的势能出现增长, 从而使得模型发生“机械复苏”。

## 5.2 模拟方法

### 5.2.1 分子模型

由于同样是对玻璃态聚合物材料进行研究, 本章中采用的分子模型与第四章中的分子模型完全相同。这一分子模型在前人的研究工作中已经得到了广泛的应用<sup>[37-41]</sup>。事实证明, 这一模型能够非常好地对玻璃态聚合物材料的诸多性质进行模拟, 并且给出与实验相符的模拟结果。

本文第四章中已经给出了这一模型的基本参数: 熔体状态下 ( $T=1$ ),  $Z=9$ ,  $\tau_e=1940\tau$ ,  $\tau_R=Z^2\tau_e=1.57\times 10^5\tau$ ,  $\tau_d=3Z\tau_R=4.24\times 10^6\tau$ ; 玻璃态转变温度  $T_g=0.41$ 。

### 5.2.2 模拟流程

与第四章类似, 首先在  $T=1$  下对通过蒙特卡洛键交换算法获得的非平衡的聚合物多链模型<sup>[42]</sup>进行  $10^6\tau$  的等温松弛, 以获得合理的熔体模型。然后采用两个不同的降温方式将熔体模型降温到低于  $T_g$  的不同目标温度, 以进行下一步的循环应变模拟工作。本章中采用的第一个降温方式与第四章中快冷模型的降温方式完全相同, 即在降温过程中直接将模型温度直接从  $T=1$  设置为低于  $T_g$  的目标温度。这一瞬时温度跳变使得模型完全没有经历任何的老化过程, 因而处于非常不稳定的能量状态。这一降温方式是为了获得具有较高能量状态和尽可能低的老化程度的玻璃态聚合物模型, 以在循环变形过程中看到更明显的“过度老化”现象。



与第四章中相同地，这一模型在后文中将统一称为快冷模型(A 模型)。第二个降温方式则是将模型以  $dT/dt=1\times 10^{-6}\tau^{-1}$  的降温速率缓慢退火至目标温度，这一相对较低的降温速率使得模型在退火结束时具有较低的，与经过一定时间的老化过程后的玻璃态聚合物模型类似的能量状态。这一经过缓慢降温的玻璃态聚合物模型在后文中将与第四章中相同地称为慢冷模型(Q 模型)。

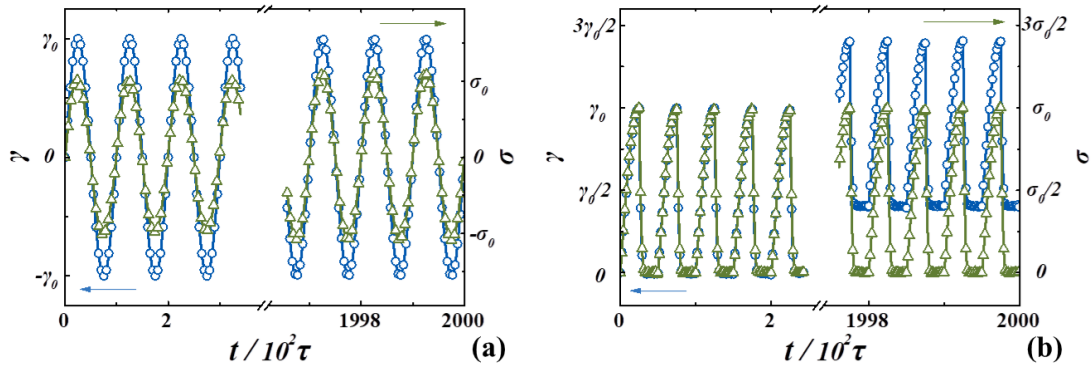


图 5.1 (a)模型在对称的循环剪切应变过程中剪切应变和剪切应力随时间变化示意图。(b)模型在非对称的循环剪切应变过程中剪切应变和剪切应力随时间变化的示意图。对于非对称振荡剪切应变，模型在不同温度和振荡应变振幅下由于残余剪切应变导致的应变偏移量各不相同，这里仅仅给出快冷模型在  $T=0.1$  下振荡应变振幅  $\gamma_0=0.018$  时的模拟结果。图 a 和图 b 中绿色曲线表示剪切应力，蓝色曲线表示剪切应变。

为了消除快冷模型在温度跳变过程中可能产生的部分不合理的分子链局部构象，降温后的快冷模型和慢冷模型都将在目标温度下进行  $10^4\tau$  的等温松弛，然后分别施加循环剪切。在循环剪切过程结束后，将对两个模型的能量状态以及结构参数进行分析。本章中采用了两种不同的循环剪切方式，和前人的工作相对应。在获得过度老化的模拟工作中，其作者往往采用完全对称的循环应变加载方式<sup>[14-22]</sup>，即在对模型施加变形后，以相同的速率施加反向的剪切应变。与之对应地，在本章中，如图 5.1a 所示对玻璃态聚合物模型以相同的频率  $f=10^{-2}\tau^{-1}$  施加不同幅度的正弦振荡剪切。在整个形变过程中，模型的应变始终在零附近来回振荡。形变过程结束后，模型仅仅发生了由结构松弛引发的细微体积变化，而不发生形状改变。在 Bennin 等人的工作中<sup>[32]</sup>则采用了非对称的应变加载方式，Bennin 等人首先以固定的工程应变对模型施加拉伸，然后再使样品以完全相同的速率进行回缩直到拉伸应力完全消失；PMMA 样品将在这一长度下松弛 0.1 秒，并再次受到拉伸。Bennin 等人仅仅对样品施加了 0.003 到 0.0072 的微小应变，这一应变值远远低于材料的屈服应变。但这一非对称的循环应变加载方式却使得 PMMA 样品在实验中发生了明显的“机械复苏”。本章中与之对应地对模型施加了与 Bennin 等人的工作类似的非对称循环应变，如图 5.1b 所示。为了与图 5.1a

所示的循环应变加载方式相对应，在本章的非对称循环应变过程中首先以  $f=10^{-2}\tau^{-1}$  的正弦振荡的方式对模型施加剪切应变；在模型剪切应变达到最大值后去除对模型倾斜角度的限制，使其能够完全自由地发生形状的松弛；当模型经过  $25\tau$  的自由松弛后，再次对模型施加剪切应变。也就是说在非对称的循环应变加载过程中，模型在一个振荡变形周期内进行了两次同一方向的剪切变形。由于在非对称的循环应变加载过程中，模型在每次剪切应变的施加过程中都将发生一定程度的不可逆塑性变形，因而在多次剪切加载周期过后，模型中的残余剪切应变逐渐积累，模型在自由松弛过程中将不再能完全松弛至初始形状，如图 5.1b 中蓝色曲线所示。

由于前人的实验和模拟工作中已经证明：外加应变下材料是否过度老化或机械复苏与所施加应变的速率几乎无关，而决定于应变幅度。因而本文中采用固定的应变频率  $f=10^{-2}\tau^{-1}$ ，而将应变振幅作为影响模型老化状态的目标参数。选择这一应变频率可以使得整个模拟过程的所需的模拟时间尽可能的短，以节省时间和计算资源，同时并不影响最终的模拟结果。

## 5.3 模拟结果

### 5.3.1 模型在 $T=0.1$ 下的对称振荡变形

在观察到过度老化现象的模拟工作中通常采用无热条件<sup>[4,14,17,21,31]</sup>。在这些工作中往往将模型温度设置为零，从而完全不考虑粒子热运动的影响。在少数一些考虑温度效应的工作中，也总是将模型设置在远低于  $T_g$  的温度<sup>[16,18,19]</sup>，如  $T=0.1$ 。因而在这里首先给出  $T=0.1$  的模型在循环剪切下的能量变化。当对模型施加变形时，如图 5.2a 所示， $0<\gamma<\gamma_0$  区间的剪切应变将首先使得模型的能量随应变逐渐增大；在应变回复的过程中，模型能量随应变的减小而趋于平衡状态下的能量值；当剪切应变回复至零后， $-\gamma_0<\gamma<0$  区间的反向剪切应变将再次使得模型的能量随应变增大。图 5.2a 中黑色曲线为玻璃态聚合物模型在自由状态下的能量松弛曲线。与第四章中类似，这里的模型能量  $E$  包括分子链内的键合相互作用势能( $U_{FENE}$ )以及粒子间的非键合相互作用势能( $U_L$ )。由于在振荡应变施加过程中模型的能量随着应变的进行而发生持续振荡，因而图中绿色( $\gamma_0=0.074$ )和蓝色( $\gamma_0=0.037$ )的曲线表现出明显的展宽。对于  $\gamma_0=0.037$  的振荡应变，模型的能量在第一个应变循环过程中即开始随应变而逐渐减小；而对于  $\gamma_0=0.074$  的振荡应变，模型的能量值在第一个应变循环中发生了突增，然后在其后的应变循环过程中逐渐降低，最后趋于稳定值。图 5.2b 和图 5.2c 中分别给出了  $\gamma_0=0.037$  和  $\gamma_0=0.074$  的振荡应变过程中模型在第 1、30、60、120、240、480、960 以及 1920 次应变循环过程中能量

随剪切应变的变化趋势。可以看到，对于  $\gamma_0=0.037$  的剪切应变，模型的能量随循环应变次数的增加从 13.57 降低至 13.54；在单次剪切循环中，模型的能量-应变曲线仅仅出现一个极小值点，表明模型在单次剪切循环中主要是弹性变形。而对于  $\gamma_0=0.074$  的剪切应变，模型能量随循环次数的增长从 13.57 降低至 13.565；在单次剪切循环中，模型的能量-应变曲线出现了两个极小值点，说明模型在单次应变过程中发生了结构屈服。图 5.2d 中给出了在  $\gamma_0=0.037$  和  $\gamma_0=0.074$  的振荡应变过程中模型表现出的剪切应力随应变的变化。与图 5.2b 和 5.2c 中的能量变化相对应，在  $\gamma_0=0.037$  的振荡应变过程中，模型剪切应力随剪切应变近线性地发生变化；而在  $\gamma_0=0.074$  的振荡应变过程中，由于模型发生了结构屈服，其剪切应力对剪切应变的响应出现了滞后。

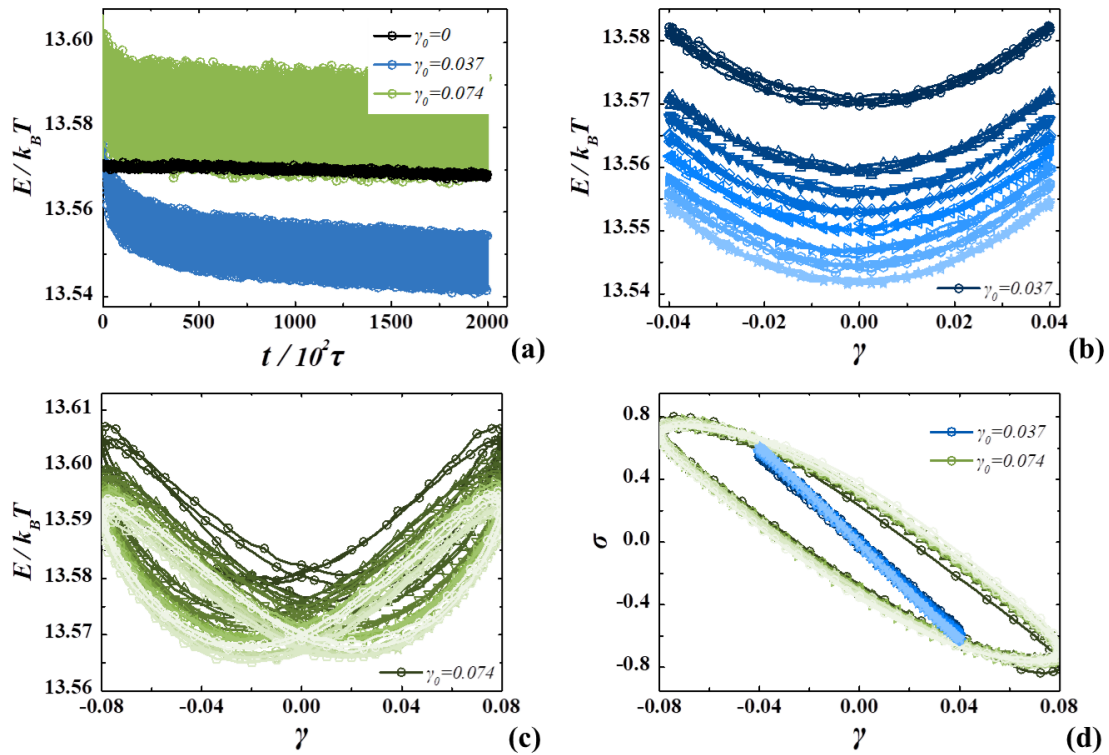


图 5.2 (a)快冷模型在不同应变的对称循环振荡剪切下的能量变化。(b)和(c)分别为快冷模型在  $\gamma_0=0.037$  和  $\gamma_0=0.074$  的对称循环振荡剪切下能量随剪切应变的变化趋势。(d)快冷模型在不同应变的对称循环剪切下剪切应力随能量的变化趋势。图 b-d 中颜色从深到浅的曲线分别为模型在第 1、30、60、120、240、480、960 以及 1920 次循环剪切周期内的能量、应力变化。

与图 5.2a 类似地，图 5.3a 中给出了快冷模型和慢冷模型在不同应变幅度  $\gamma_0$  的振荡剪切过程中分别的能量变化曲线。为了更清晰地表现出每一次循环应变过后模型的能量状态变化，图 5.3a 中仅仅给出每次循环应变过程中  $\gamma=0$  时模型的能量值。可以看到对于快冷模型(图 5.3a 中绿色曲线)，其能量值在不同  $\gamma_0$  的振荡

剪切过程中都随应变的进行而不断减小；对于  $\gamma_0=0.037$ 、 $0.046$ 、 $0.055$  的振荡剪切过程，模型在应变过程中其能量  $E$  随着循环应变次数的增多而不断降低，整个过程中能量的松弛速率随  $\gamma_0$  的增大而上升。在  $\gamma_0=0.055$  的振荡剪切过程中，可以看到模型的能量降低曲线中开始出现更多的波动。这说明在  $\gamma_0=0.055$  的振荡应变幅度下，模型中已经开始出现一定程度的塑性变形，模型在振荡过程中存在应变诱导的老化和塑性应变产生的“机械复苏”之间的竞争。对于  $\gamma_0=0.074$  的模型，其在第一个循环应变周期内出现明显的能量上升，然后其能量值随着循环应变的进行而逐渐下降，直至趋于稳定值。而对于慢冷模型(图 5.3a 中蓝色曲线)，由于经过长时间的缓慢降温，其在初始时刻的能量就已经远低于快冷模型在 2000 个应变循环周期的加速老化后的能量值。在  $\gamma_0=0.037$ 、 $0.046$  的振荡剪切过程中，慢冷模型的能量在循环应变过程中几乎保持不变；对于  $\gamma_0=0.055$  的振荡剪切应变，慢冷模型的能量在 2000 个循环应变周期中随循环应变次数的增大而逐次增大；对于  $\gamma_0=0.074$  的振荡剪切应变，慢冷模型的能量在前三次循环应变周期中发生显著的增大，并在之后的数百个应变循环周期中缓慢变化，直至与  $\gamma_0=0.074$  的快冷模型中的能量变化曲线完全重合。

图 5.3b 对图 5.3a 中两个模型在经过 2000 个不同  $\gamma_0$  的振荡变形周期后的能量变化进行了统计。由于图 5.3b 中给出的数据仅仅是模型在经过 2000 个振荡变形周期，即  $2 \times 10^5 \tau$  后的能量状态，因而图 5.3b 中快冷模型能量的最低值仍然高于慢冷模型在经过长时间缓慢冷却后所达到的能量值。图 5.3b 中，快冷模型的能量首先随循环应变振幅的增大而逐渐减小，并在  $\gamma_0=0.052$  处达到最低值，说明模型中发生了“过度老化”。其后快冷模型的能量将随循环应变振幅的继续增大而逐渐上升，说明此时玻璃态聚合物模型中开始发生“机械复苏”。而对于慢冷模型，其能量值首先随振荡剪切应变的增大保持水平，然后在  $\gamma_0 \sim 0.052$  的位置开始出现轻微的增大，并在  $\gamma_0 > 0.06$  的区域内逐渐与快冷模型的能量变化曲线重合。慢冷模型在小应变范围内能量几乎保持不变，说明小幅振荡变形对本就处于较低能量状态的慢冷模型的老化程度影响非常小，并不能如快冷模型中一样产生非常显著的过度老化现象。而慢冷模型和快冷模型在大应变区域内的能量变化曲线几乎能够完全重合，说明大应变机械变形总能使玻璃态聚合物模型发生“机械复苏”。值得注意的是，由于本文模型中考虑了温度的影响，因而图 5.3b 中绿色曲线在趋近于极小值点处的拐点显得非常平滑，而没有如 Yeh 等人<sup>[21]</sup>的工作中一样出现非常尖锐的转折峰。

图 5.3b 中模型发生过度老化和机械复苏的临界应变可以被定义为模型的屈服应变  $\gamma_Y$ ，而在玻璃态材料的拉伸或剪切过程中，则往往将其力学曲线达到最大值处对应的应变点定义为材料的屈服应变<sup>[43-45]</sup>。图 5.3c 中绿色和蓝色的虚线给出了快冷模型和慢冷模型在剪切过程中的应力应变曲线，圆圈符号则给出了不同

振荡应变下两个模型分别的振荡应力最大值，模型在振荡剪切下发生过度老化和机械复苏的临界应变在图中以黑色的虚线进行标注。从图 5.3c 的绿色虚线可以看到，对于快冷模型，其在剪切过程中应力随剪切应变单调地增大，并在黑色虚线标注的振荡剪切临界应变处趋于最大值。在之后的剪切过程中快冷模型的剪切应力不再随应变增大。对应地，图 5.3c 的绿色圆圈给出的快冷模型在振荡剪切过程中表现出的最大应力在黑色虚线处达到最大值，并在之后随  $\gamma_0$  的增大而出现轻微的降低。总体而言，对于与剪切应变相对应的振荡应变幅度，模型在相应的振荡变形中表现出的应力最大值要明显大于在剪切过程中的剪切应力。这是由于循环振荡变形过程加速了快冷模型的老化过程，从而使其具有更低的能量状态以及更高的剪切模量。而对于经过缓慢降温的慢冷模型，由于振荡变形过程几乎没有对模型的能量状态产生影响，因而慢冷模型在剪切过程中表现出的剪切应力(图 5.3c 中蓝色虚线)和振荡变形过程中表现出的最大应力(图 5.3c 中蓝色圆圈符号)几乎能够完全重合。由于慢冷模型的能量状态与经过长时间老化后的玻璃态聚合物模型相类似，因而在剪切过程中慢冷模型在屈服应变附近发生明显的应力过冲，剪切应力值在达到最大值后发生应变软化。而对于振荡剪切过程，慢冷模型则在略高于黑色虚线的振荡应变下出现振荡应力的下降，这一现象与 Yeh<sup>[21]</sup> 和 Leishangthem<sup>[31]</sup> 等人的模拟结果非常一致。

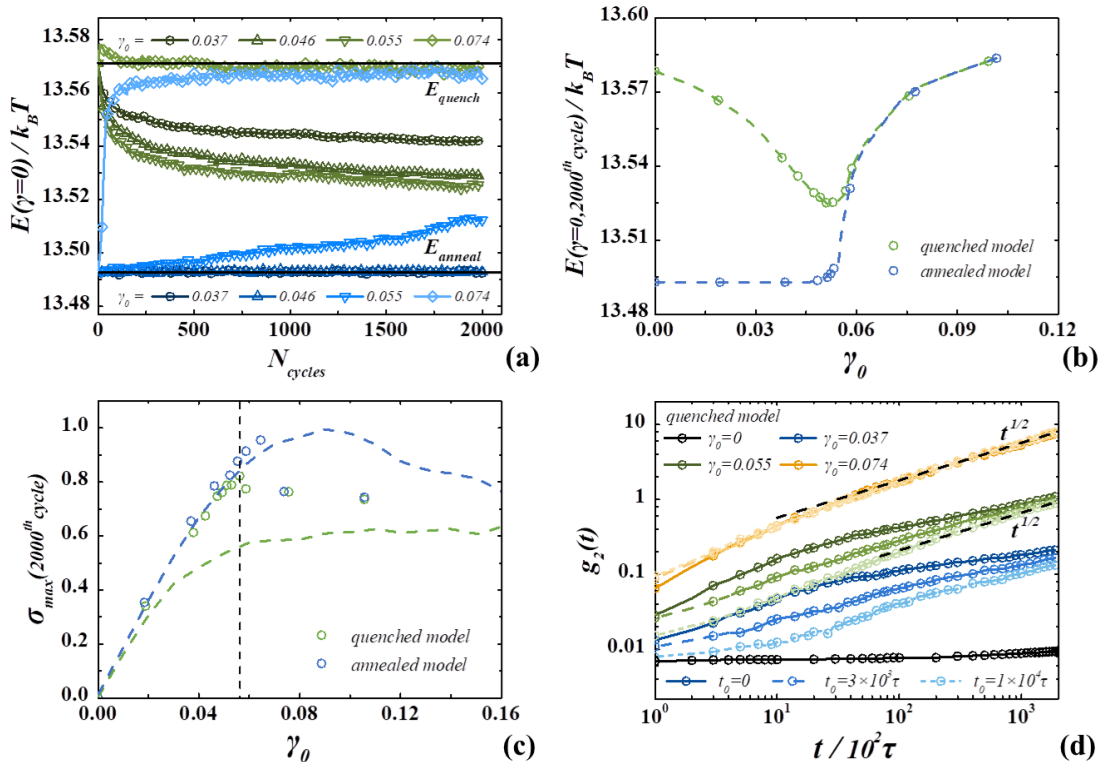


图 5.3 (a)快冷模型和慢冷模型在不同的振荡剪切应变幅度下能量随振荡剪切循环次数的变化趋势。(b)快冷模型和慢冷模型在 2000 次振荡剪切循环后的能量随应变幅度的变化。(c)两个模型在单次简单剪切过程中表现出的应力-应变曲线，以及其在振荡剪切过程中的最大应力随剪切应变的变化。(d)快冷模型在不同应变幅度的振荡剪切过程中粒子的均方位移。

其中不同饱和度的曲线表示相同应变下，选择不同的模型初始时间计算得到的粒子均方位移曲线。

图 5.3d 中给出了快冷模型在不同应变幅度的振荡剪切过程中粒子相对于各自分子链质心的均方位移  $g_2(t)$ ，其中不同颜色的曲线表示不同的应变幅度的模型，曲线颜色的不同饱和度表示选择不同初始时刻对模型内粒子的均方位移进行计算的结果。可以看到对于在静态下进行松弛的模型，由于低温下周围粒子的约束作用，其内的粒子在整个模拟过程中几乎没有发生明显的位置改变。而对于较小幅振荡应变下的模型( $\gamma_0=0.037, 0.055$ )，可以看到其内粒子的运动能力发生了明显的提升。循环振荡应变进行一段时间后( $t_0=3 \times 10^3 \tau, 1 \times 10^4 \tau$ )，随着模型过度老化过程的进行，模型内粒子的运动能力将逐渐下降。对于  $\gamma_0 > \gamma_Y$  的振荡剪切模型，粒子的运动能力随应变循环的进行变化非常小，同时  $g_2(t)$  在双对数坐标下进行作图时的斜率约为 0.5，说明此时模型内粒子的动力学行为与聚合物材料在熔体状态下粒子的 Rouse 松弛行为非常一致。

### 5.3.2 模型在 $T=0.1$ 下的非对称振荡变形

上一小节中的模拟结果表明在对称的小幅振荡应变下，玻璃态聚合物模型中确实能够发生过度老化；而在更大振幅的循环应变下，模型中则会发生“机械复苏”。本节中将采用与 Bennin 等人<sup>[32]</sup>类似的非对称振荡应变，研究不同的应变加载方式对模型老化程度的影响。

图 5.4a 中给出了快冷模型分别在对称和非对称的振荡剪切应变下能量随时间的变化趋势，其中黑色曲线表示模型在静态下的能量变化，深绿色和浅绿色曲线分别为模型在对称和非对称振荡变形下的结果。与图 5.2a 相同地，由于在应变施加过程中模型的能量随着应变进行振荡，因而图 5.4a 中模型的能量变化曲线出现非常明显的展宽。与对称的振荡剪切相比，非对称的振荡剪切过程中模型的能量降低明显更低。在  $\gamma_0=0.037$  的对称振荡剪切过程中，快冷模型的能量从 13.57 降低至 13.541；而在相同应变幅度的非对称振荡剪切过程中，快冷模型的能量从 13.57 仅仅降低至 13.557。

图 5.4b 对快冷模型和慢冷模型在两种不同应变施加方式的振荡剪切过程中的能量变化进行了统计。可以看到，在经过 2000 个振荡应变周期后，两种应变施加方式的振荡剪切下模型的能量表现出相似的变化趋势。但与对称应变相比，非对称循环应变对模型能量的影响明显更小。在相同小幅应变下，非对称振荡剪切后，快冷模型能量的减小值明显低于对称振荡剪切后的能量减小值；而对于远大于  $\gamma_Y$  的应变幅度，快冷模型在非对称振荡剪切后的能量明显低于其在对称振荡剪切后的值。在慢冷模型中，其能量上升对应的起始应变点非对称振荡应变下显得要略高于在对称应变下的临界应变。事实上，慢冷模型在两种应变模式下

应该具有相同的临界应变。如图 5.4b, 慢冷模型在不同应变施加方式下的临界应变区别更有可能是源于非对称振荡应变下临界点处能量增加的斜率比对称振荡应变下的要低得多, 因而显得非对称振荡应变下慢冷模型具有更高的临界应变。

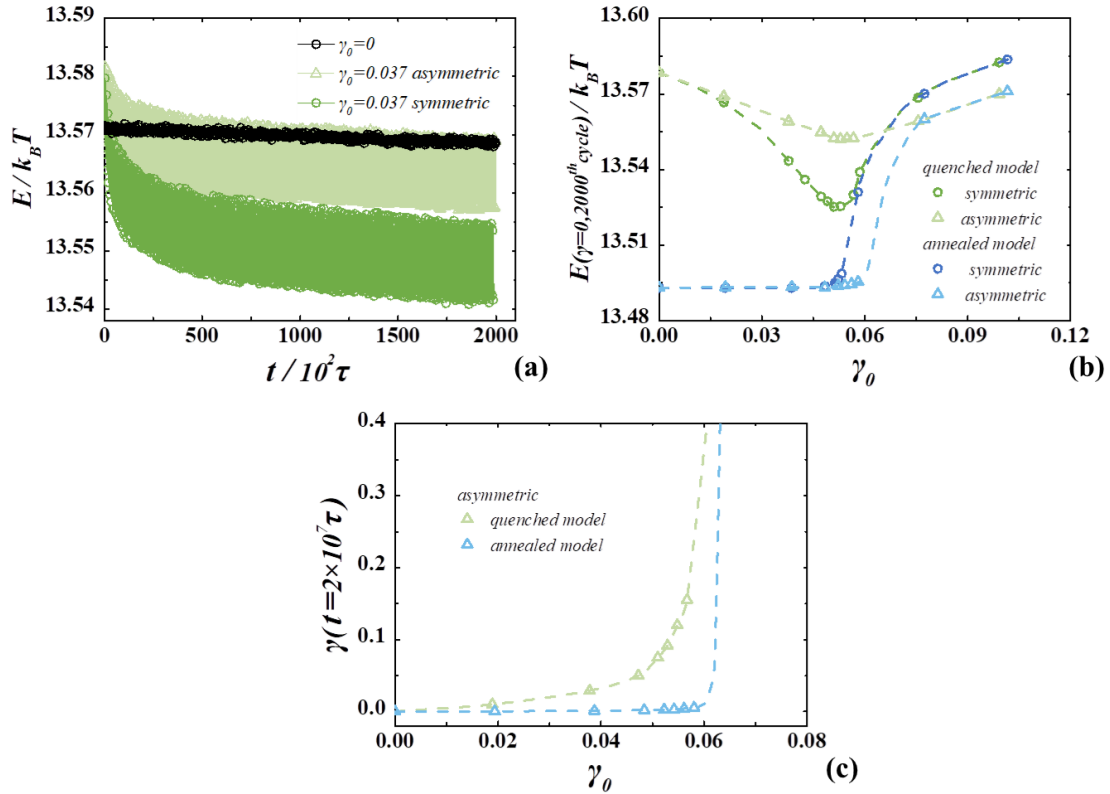


图 5.4 (a)快冷模型分别在对称和非对称的振荡剪切应变下的能量变化, 其中黑色曲线为快冷模型在静态下的能量松弛。(b)快冷模型和慢冷模型分别在两种不同应变施加方式的振荡变形下, 2000 个应变周期后的能量状态随应变幅度的变化曲线。(c)快冷模型和慢冷模型分别在非对称振荡剪切下, 2000 个应变周期后的残余剪切应变。

由于在剪切过程中模型中可能存在塑性形变, 在非对称的剪切应变加载模式下, 每次振荡应变周期后模型都不能完全恢复原有的形状。图 5.4d 中给出了快冷模型和慢冷模型在经历 2000 个非对称的振荡剪切应变周期后分别的剪切应变。对于快冷模型, 由于其内的粒子在小应变下就将发生不可逆的塑性重排, 因而快冷模型在低于  $\gamma_Y$  的应变幅度下就在剪切结束后出现了明显的残余应变。随着应变幅度的增大, 快冷模型在剪切结束后的残余应变将在  $\gamma_Y$  附近发生陡增。而慢冷模型在低于  $\gamma_Y$  的应变幅度的振荡剪切过后几乎没有残余应变出现, 模型在振荡剪切前后的形状几乎保持不变。当应变幅度  $\gamma_0 > \gamma_Y$  时慢冷模型在剪切后的残余应变开始发生陡增, 在  $\gamma_0 > 0.06$  时, 慢冷模型在振荡剪切后的残余应变几乎可以接近快冷模型的残余应变。

图 5.4a 和图 5.4b 从能量角度对循环应变下玻璃态聚合物模型的老化程度进行了分析, 仅仅给出不同应变幅度和应变加载模式下模型的能量变化并不足以说

明外加形变改变了模型的老化程度, 因为外加应变同样有可能改变了玻璃态聚合物的微观构象。图 5.5a 到图 5.5d 从振荡剪切过程中模拟内粒子的配位数  $c_v$ 、粒子表面有序参数  $S$  以及近邻粒子层特征值差值  $\lambda_{13}$  三个角度对外加振荡应变对模型微观结构的调控作用进行了分析。图 5.5a 到图 5.5d 中给出的模拟结果是通过 Rycroft 等人开发的 Voro++ 算法计算得出的。由于计算结果具有较大的波动(见图 5.5a/c/e), 图 5.5b/d/f 中  $c_v$ 、 $S$  以及  $\lambda_{13}$  在临界点处的值可能不够精确, 因而这里仅仅关注图 5.5b/d/f 中  $c_v$ 、 $S$  以及  $\lambda_{13}$  随剪切应变幅度的变化趋势。图 5.5a 和图 5.5b 给出了不同应变幅度下模型中粒子的配位数  $c_v$ , 即单个粒子周围近邻的粒子数目, 随振荡剪切循环次数的变化趋势。与图 5.4a 和图 5.4b 中的结果类似地, 快冷模型中粒子的配位数  $c_v$  在小幅振荡应变下随循环应变次数单调降低。 $c_v$  的值减小说明粒子周围的近邻原子在应变过程中出现了减少, 模型内的粒子排列得更加紧密。而在  $\gamma_0 > \gamma_Y$  的振荡应变下, 所有模型的  $c_v$  都随振荡应变幅度的增大而增大。

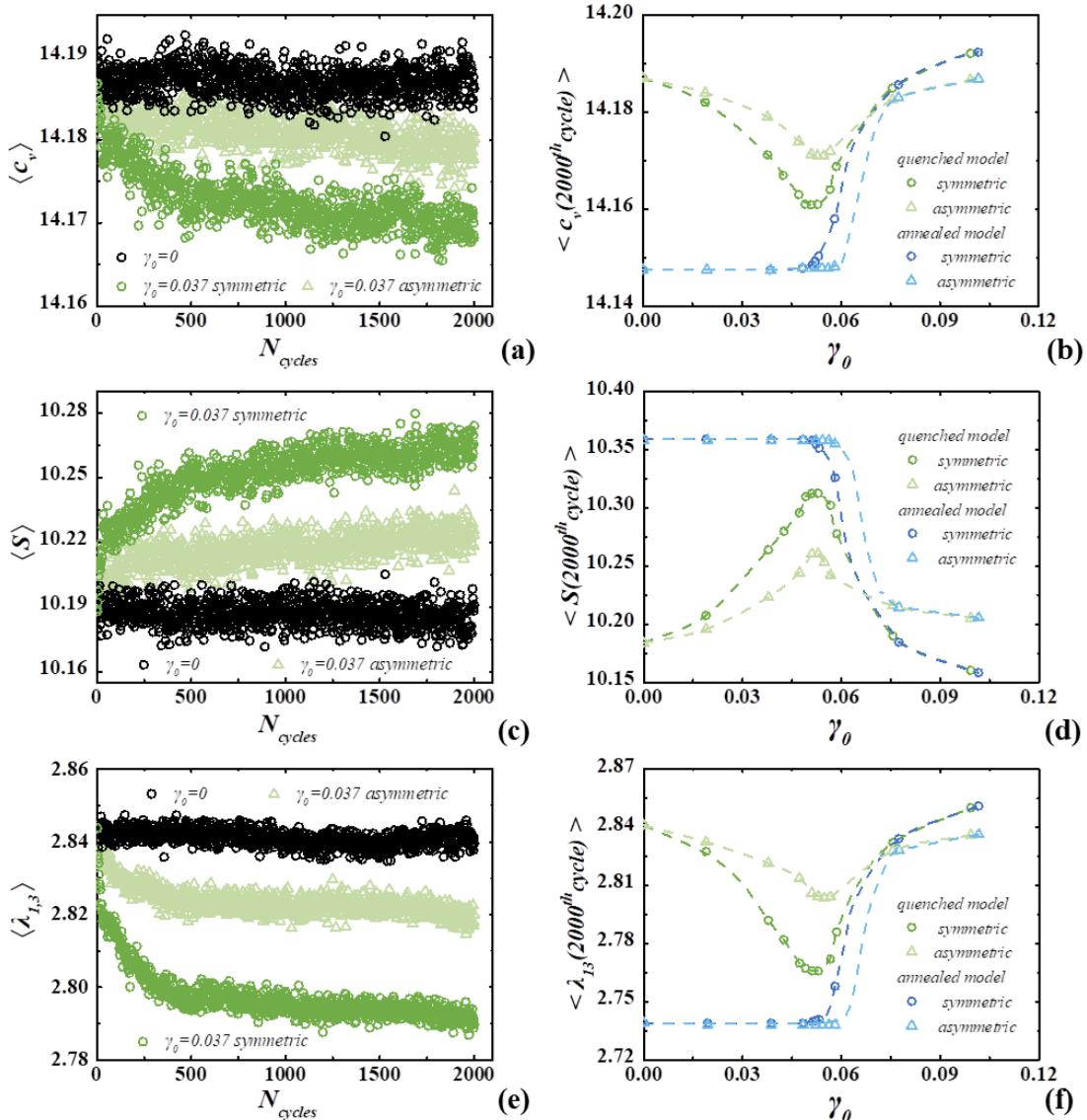




图 5.5 (a)/(c)/(e)分别为快冷模型在对称和非对称的振荡剪切过程中粒子的配位数  $c_v$ 、粒子表面有序参数  $S$  以及近邻粒子层特征值差值  $\lambda_{13}$  随剪切循环次数的变化趋势。(b)/(d)/(f)分别为快冷模型和慢冷模型在 2000 个不同振幅的循环应变周期后粒子  $c_v$ 、 $S$  以及  $\lambda_{13}$  的值。如图 a 到图 d 中的纵坐标所示,这里给出的值都是对整个模型中所有粒子对应的  $c_v$ 、 $S$  以及  $\lambda_{13}$  进行平均后的结果。

图 5.5c 和图 5.5d 给出了不同模型在应变下粒子表面有序参数  $S$  的变化趋势,在这里  $S$  的定义为:

$$S = \sum_q (6 - q)v_q \quad (5.1)$$

其中  $q$  为目标粒子与其每个近邻粒子分别的共同近邻粒子数,  $v_q$  为目标粒子的近邻粒子中具有  $q$  个与目标粒子共有的近邻粒子的粒子数。 $S$  的值对粒子的短程有序结构非常敏感,因而粒子的表面有序参数常被用于研究无定形金属材料中的粒子堆积构象<sup>[48-49]</sup>。可以看到,在  $\gamma_0 < \gamma_Y$  的区域,快冷模型中粒子的  $S$  值随应变幅度的增大而出现更多的上升,而慢冷模型中粒子的  $S$  值几乎保持不变;而对于  $\gamma_0 > \gamma_Y$  的振荡剪切,所有模型中的  $S$  值都随应变幅度的增大而减小。图 5.5e 和图 5.5f 给出了模型中各个粒子的近邻粒子相对中心粒子的转动惯量特征值的最大值  $\lambda_1$  和最小值  $\lambda_3$  之间的差值  $\lambda_{13} = \lambda_1 - \lambda_3$ 。可以看到,  $\gamma_0 < \gamma_Y$  的振荡剪切使得快冷模型中  $\lambda_{13}$  的值出现显著的降低,而慢冷模型中  $\lambda_{13}$  的值几乎没有明显的变化。 $\lambda_{13}$  的值出现减小说明模型内的粒子其近邻原子所构成的约束粒子层变得更近似于球体,微观状态下玻璃态聚合物样品内部的粒子堆积变得更加致密和均匀。而对于  $\gamma_0 > \gamma_Y$  的振荡剪切,所有模型中  $\lambda_{13}$  的值都随  $\gamma_0$  的增大而出现增大。同时从图 5.5a 到图 5.5d 中可以看到,非对称的循环应变加载方式对模型结构参数的影响总是低于对称的循环应变加载方式,这一结果也与图 5.4 中的结果相一致。

综上所述,在  $T=0.1$  的模拟条件下,对于对称和非对称的循环剪切加载方式,外加小幅应变都将使得玻璃态聚合物模型发生过度老化;而在超过  $\gamma_Y$  的较大应变下玻璃态聚合物模型中则将发生机械复苏。对称和非对称的循环应变施加方式仅仅在对模型能量状态和微观堆积结构的调控过程中表现出不同的效率。

### 5.3.3 模型在更高温度下的振荡变形

5.3.2 节中的模拟结果表明,在远低于  $T_g$  的温度下,玻璃态聚合物模型在与 Bennin 等人类似的非对称循环应变加载方式下仍然能够发生过度老化。本节中将在更高温度下对玻璃态聚合物模型施加振荡剪切应变,以验证在低于  $T_g$  的完整温度区间内外加应变对玻璃态聚合物模型能量状态的调控作用。

图 5.6a 和图 5.6b 中给出了快冷模型和慢冷模型分别在  $T=0.3$  和  $T=0.35$  下,相同的应变幅度  $\gamma_0=0.37$  不同应变施加方式的振荡剪切过程中的能量变化过程。

对于  $T=0.3$  的快冷模型,  $\gamma_0=0.37$  的振荡应变使其能量下降速率出现了明显的增大; 而对于  $T=0.3$  的慢冷模型, 应变下其能量松弛曲线几乎与静态下的曲线完全重合。图 5.6a 说明在  $T=0.3$  的温度下,  $\gamma_0=0.37$  的振荡应变仍然能使玻璃态聚合物模型发生过度老化。而对于  $T=0.35$  的快冷模型,  $\gamma_0=0.37$  的振荡应变下模型能量松弛曲线形状的变化显得比  $T=0.3$  略微复杂。在前 100 个应变循环过程中, 快冷模型在对称的振荡剪切应变下其能量曲线略微高于静态下的曲线。而在之后的应变循环中, 振荡剪切下的能量松弛曲线开始变得低于静态下的曲线, 并在 1000 次应变循环后接近于静态下的能量松弛曲线的值。对于非对称的循环应变加载模式, 其能量松弛曲线与静态下曲线的差别显得比对称的振荡应变下的差别要小, 但是其变化趋势与对称振荡应变下的完全一致。而对于慢冷模型, 在  $\gamma_0=0.37$  的振荡应变下虽然其能量值几乎没有发生明显的增长, 但无论是对称还是非对称的应变加载模式下, 其能量值都总是高于静态松弛相同时间后的能量值。也就是说在相同的振荡应变幅度下, 玻璃态聚合物模型可能在较高的温度中发生机械复苏, 而在略低的温度下发生过度老化。

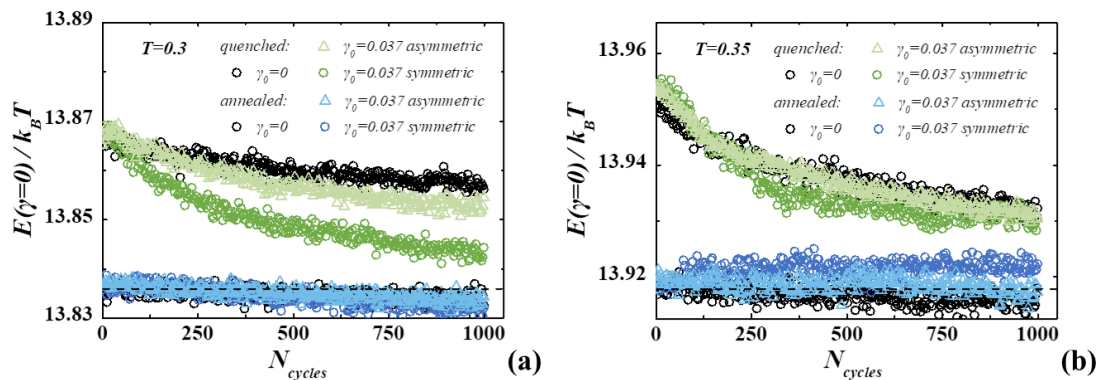


图 5.6 (a)和(b)为快冷模型和慢冷模型分别在  $T=0.3$  和  $T=0.35$  下,  $\gamma_0=0.37$  的不同应变加载模式的振荡剪切过程中的能量松弛曲线。其中黑色符号表示两个模型在静态松弛下的能量曲线, 黑色虚线标记出了慢冷模型在  $t=0$  时刻的初始能量值。

图 5.6b 显示, 在模型发生机械复苏的临界应变附近, 在慢冷模型的能量变化曲线中能够更容易地对模型是否发生了机械复苏作出判定。因而为了统计不同温度下玻璃态聚合物模型发生过度老化和机械复苏的临界应变并且降低模拟计算的时间成本, 这里仅仅对不同目标温度下的慢冷模型施加了对称的振荡剪切应变, 并统计了其在不同应变幅度下的能量变化。将如图 5.6b 的在循环应变过程中能量变化曲线明显高于相同时间的静态松弛下的能量变化曲线的模型定义为发生了机械复苏, 得到如图 5.7 所示的结果。

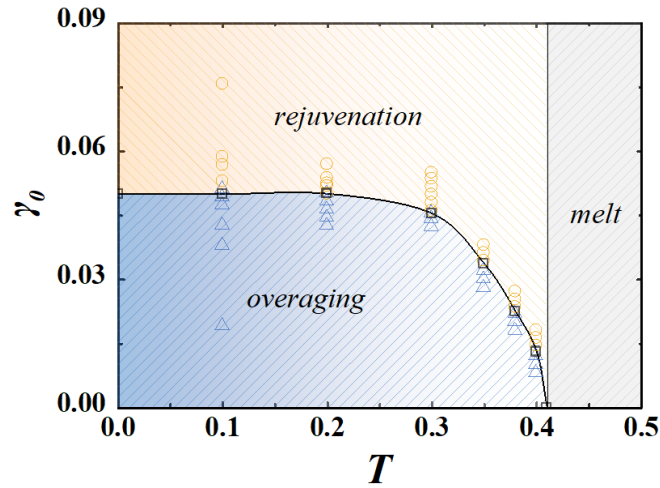


图 5.7 本章中采用的玻璃态聚合物模型在不同温度下发生过度老化和机械复苏的临界应变。

从图 5.7 中可以看到，在  $T < 0.25$  的区域内，玻璃态聚合物模型发生机械复苏所需的临界应变几乎不随温度变化；随着温度的进一步升高，模型中发生机械复苏所需的临界应变在  $T > 0.25$  的区域内开始随温度不断减小，并在接近于玻璃态转变温度的位置变为零。

### 5.3.4 预拉伸模型的振荡变形

从图 5.3d 中能够看到， $\gamma_0 > \gamma_Y$  的振荡应变下的模型内的粒子具有与熔体中粒子相近的运动模式。尽管由于模拟计算时间成本的限制，图 5.3d 中的模拟结果仅仅计算至  $g_2(t) \sim t^{0.25}$  的时间区域，但这一结果已经足以说明在大幅的振荡应变下模型内的分子链已经能够发生显著的构象变化。

为了更清晰地说明在外加应变下玻璃态聚合物模型中分子链的构象变化，本节中在  $T=0.1$  下对预拉伸至拉伸比  $\lambda=1.7$  的模型施加了对称的振荡剪切。其中，模型的剪切方向和剪切梯度方向与其预拉伸方向垂直。图 5.8a 中给出了不同应变幅度的振荡剪切过程中预拉伸模型拉伸比  $\lambda=L/L_0$  的变化趋势，其中  $L_0$  为模型在预拉伸之前的初始长度。可以看到，对于  $\gamma_0=0.028$  的小幅应变，预拉伸模型在振荡剪切起始的几十个循环周期内  $L/L_0$  从 1.7 降低至 1.65；在之后的应变过程中，模型的长度几乎不再发生改变。这与前文中小幅振荡应变下模型的过度老化过程相对应。小幅振荡应变加速了模型内粒子的松弛，因而引发了模型长度的变化；同时外加变形对模型产生的过度老化作用使得模型内粒子的松弛时间指数增长，因而预拉伸模型在前几十次的循环应变下的明显回缩过后其尺寸变化变得非常缓慢。图 5.8a 中，预拉伸模型在振荡剪切应变下的长度回缩幅度随振荡应变的增大而不断增大。在  $\gamma_0=0.083$  的振荡应变下，模型在预拉伸方向上的尺寸可以在 2000 次循环应变周期后几乎完全回复 ( $L/L_0=1$ )。

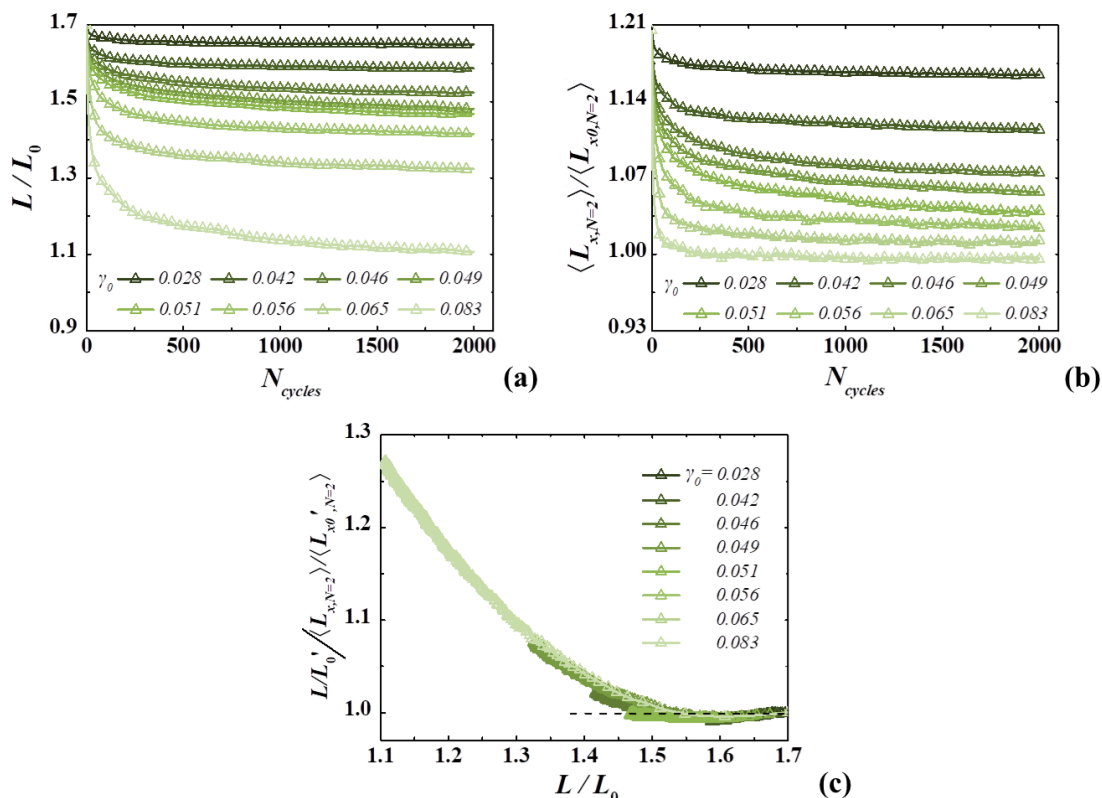


图 5.8 (a)预拉伸至拉伸比  $\lambda=1.7$  的模型在不同幅度的振荡剪切应变下的长度变化。(b) 分子链内相邻粒子之间的连接键在预拉伸方向投影的平均长度随剪切循环次数的变化趋势。(c)预拉伸模型在振荡应变下的长度回缩与链内连接键取向松弛之间的对应关系。

如第四章中所提到的，玻璃态聚合物材料的宏观尺寸变化通常伴随着不同尺度分子链构象的变化。分子链整链尺寸往往随材料宏观尺寸变化而仿射地发生改变，而分子链在更小空间尺度上的构象变化往往并不与材料宏观尺寸变化同步。图 5.8b 中给出了预拉伸模型内分子链连接键在预拉伸方向上投影的平均长度  $\langle L_{x,N=2} \rangle$  随循环应变次数的变化趋势。在  $\lambda=1.7$  的预拉伸模型中， $\langle L_{x,N=2} \rangle / \langle L_{x0,N=2} \rangle$  的值约为 1.21。可以看到在  $\gamma_0=0.083$  的振荡应变下，预拉伸模型内  $\langle L_{x,N=2} \rangle / \langle L_{x0,N=2} \rangle$  的值在 200 次循环应变后就已经几乎完全衰减到 1，这说明在  $\gamma_0 > \gamma_Y$  的振荡应变下模型内分子链连接键的取向有序在非常短的时间内得以完全被松弛。图 5.8c 中给出了预拉伸模型在不同应变幅度的振荡剪切过程中其在预拉伸方向上的尺寸和连接键投影长度变化率的比值。值得注意的是，图 5.8c 中的纵坐标为  $(L/L_0)' / (\langle L_{x,N=2} \rangle' / \langle L_{x0,N=2} \rangle')$ ，与图 5.8a 和图 5.8b 中的  $L/L_0$  和  $\langle L_{x,N=2} \rangle / \langle L_{x0,N=2} \rangle$  存在区别。其中  $L_0'$  和  $\langle L_{x0,N=2} \rangle'$  分别为  $L$  和  $\langle L_{x,N=2} \rangle$  在振荡剪切开始时的值。图 5.8c 中纵坐标的这一设置方式是为了将模型在尺寸回缩过程中不同空间尺度结构的尺寸改变进行直接的对应。从图 5.8c 可以看到在  $1.7 < L/L_0 < 1.5$  的模型回缩过程中， $(L/L_0)' / (\langle L_{x,N=2} \rangle' / \langle L_{x0,N=2} \rangle')$  的值非常接近于 1，也就是说不同应变幅度的振荡剪切下的模型在连接键尺度和整链尺度的尺寸变化几乎完全相同。仅仅分子链内连

接键尺度的取向松弛就已经足以引发模型宏观尺寸的变化。这一结果也是对第四章中提出的理论模型的有力支撑。

## 5.4 讨论部分

本章中对不同温度下不同循环应变加载方式对玻璃态聚合物材料稳定性的调控作用进行了研究。对于对称的振荡应变加载模式，在低于  $T_g$  的不同目标温度下，玻璃态聚合物模型在小幅振荡剪切过程中的能量状态表现出比静态下快得多的松弛行为；而在更大的应变幅度下玻璃态聚合物模型在应变后表现出比小幅应变后更高的能量状态。对玻璃态聚合物模型在振荡应变下的微观结构参数  $c_v$ 、 $S$  以及  $\lambda_{13}$  的计算结果表明，在小幅振荡应变下玻璃态聚合物模型  $c_v$ 、 $S$  以及  $\lambda_{13}$  的值具有与静态下相同的变化趋势，但其随时间的变化速率与静态下相比出现明显的增大，说明玻璃态聚合物模型在小幅振荡应变下确实发生了过度老化。而对于更大幅度的振荡应变， $c_v$ 、 $S$  以及  $\lambda_{13}$  的值表现出与老化过程相反的变化趋势，表明模型在大于  $\gamma_Y$  的振荡应变下确实发生了机械复苏。这一模拟结果与前人的模拟结果完全一致<sup>[30-31,51-52]</sup>。而对于与 Bennin 等人采用的非对称的振荡应变加载方式<sup>[32]</sup>，本章中得出与对称的振荡应变加载方式几乎完全一致的结果。对称和非对称的循环应变加载方式仅仅在对模型老化状态的调控作用上存在不同的效率。图 5.6 和图 5.7 中给出的模拟结果表明，玻璃态聚合物模型在外加应变下发生过度老化还是机械复苏的临界应变  $\gamma_Y$  随温度的增大而逐渐减小。在  $T < 0.25$  的温度区间内， $\gamma_Y$  几乎不随温度变化；而在  $0.25 < T < T_g$  的温度区间内， $\gamma_Y$  随温度增大出现显著的减小。图 5.7 中  $\gamma_Y$  随温度的变化斜率的明显变化表明玻璃态聚合物材料在振荡应变下的屈服行为随温度变化分为两个阶段。在  $T < 0.25$  的温度下，模型内的粒子其周围粒子对其具有非常强的约束作用。此时对于在退火或是老化过程中已经处于较低能量状态的粒子，低于  $\gamma_Y$  的振荡应变不足以使其越过周围粒子对其施加的势垒从而发生位置重排；而对于在淬冷过程中仍处于较高能量状态的粒子，低于  $\gamma_Y$  的振荡应变即能使其越过周围粒子对其施加的能垒从而进入新的能量状态，直至外加应变不再能使其逃脱周围粒子的约束。而高于  $\gamma_Y$  的振荡应变则会完全破坏模型内粒子的局部堆积结构，从而使模型发生局部的结构屈服。此时粒子能够在外加应变的作用下发生位置的局部变化。而在  $0.25 < T < T_g$  的温度区间内，由于周围粒子对模型内单个粒子的束缚作用随温度的升高而逐渐减弱，此时低于  $\gamma_Y$  的振荡应变即可使具有较低能量状态的粒子越过周围粒子对其施加的能垒进入新的能量状态。由于几乎所有粒子都能从较低能量状态进入新的能量状态，此时模型的能量将比静态下模型在老化过程中的能量更高。也就是说，在  $0.25 < T < T_g$  的温度区间内，低于  $\gamma_Y$  的振荡应变即可使玻璃态聚合物发生机械复

苏。在 Bennin 等人的工作中<sup>[32]</sup>，其采用的 PMMA 样品的玻璃态转变温度约为 400K，其屈服应变约为 0.03。在  $T_g-10K$  到  $T_g-25K$  的温度下，Bennin 等人对不同老化时间的 PMMA 样品施加振荡应变分别为 0.003、0.006 以及 0.0072 的非对称循环拉伸。在 375K 下振荡应变为 0.003 的循环拉伸几乎不改变样品的老化速度；而振荡应变为 0.006 以及 0.0072 的循环拉伸则使得模型的老化速度发生了减缓。这一实验结果也与本文中的模拟结果非常相似。

而在预拉伸的玻璃态聚合物模型中，模拟结果表明低于  $\gamma_Y$  的振荡应变下模型尺寸回缩与分子链连接键在预拉伸方向上的投影长度的减小比例几乎完全一致，模型在小幅应变下的尺寸变化几乎完全来源于分子链在连接键尺度的取向松弛。这说明本文第四章中提出的理论模型将退火过程中模型尺寸变化和弹性屈服归因于分子链连接键尺度的取向松弛是完全合理的。另一方面，在高于  $\gamma_Y$  的振荡应变下预拉伸模型几乎可以如高于  $T_g$  的情况一样，发生预拉伸方向上的大幅度的尺寸回缩。这说明在高于  $\gamma_Y$  的应变下，聚合物分子链的微观构象在玻璃态下的松弛行为可以与熔体中的松弛行为相近。

## 5.5 结论

本章的模拟工作表明，在不同温度下玻璃态聚合物模型在小幅振荡应变下都将发生过度老化；而在大幅振荡应变下则将发生机械复苏。模型发生过度老化和机械复苏的临界应变随温度的升高而减小。对称的循环应变加载方式和非对称的循环应变加载方式并不对模型是否发生过度老化或是机械复苏产生影响，两者仅仅在对玻璃态聚合物模型稳定性的调控作用强度上表现出差别。

另一方面，玻璃态聚合物模型在振荡应变过程中表现出明显的两个温度区间。在低于 0.3 的温度范围内，模型发生机械复苏的临界应变随温度的变化很小，高于  $\gamma_Y$  的振荡应变将使得模型的微观结构发生屈服，单个粒子的周围粒子对其施加的约束势垒在应变下遭到破坏；而在高于 0.3 的温度范围内，模型发生机械复苏的临界应变随温度升高而急剧减小，机械应变使得模型内粒子能够越过周围粒子对其施加的势垒发生位置变化，从而表现出类似于熔体内粒子的位移-时间曲线。

## 参考文献

- [1] Cugliandolo L F. Slow relaxation and nonequilibrium dynamics in condensed matter [C]. Les Houches Session. 2003, 77.
- [2] Angell C A. Formation of glasses from liquids and biopolymers [J]. Science, 1995,

- 267(5206): 1924-1935.
- [3] Angell C A, Ngai K L, McKenna G B, et al. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids [J]. *Journal of Applied Physics*, 2000, 88(6): 3113-3157.
- [4] Struik L C E. Physical aging in plastics and other glassy materials[J]. *Polymer Engineering & Science*, 1977, 17(3): 165-173.
- [5] Van Melick H G H, Govaert L E, Raas B, et al. Kinetics of ageing and re-embrittlement of mechanically rejuvenated polystyrene [J]. *Polymer*, 2003, 44(4): 1171-1179.
- [6] Wang S Q, Cheng S. Experiments-inspired molecular modeling of yielding and failure of polymer glasses under large deformation [M]. *Polymer Glasses*. CRC press, 2016: 411-440.
- [7] Martinez-Vega J J, Trumel H, Gacougnolle J L. Plastic deformation and physical ageing in PMMA [J]. *Polymer*, 2002, 43(18): 4979-4987.
- [8] Riggleman R A, Lee H N, Ediger M D, et al. Free volume and finite-size effects in a polymer glass under stress [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(21): 215501.
- [9] Lee H N, Paeng K, Swallen S F, et al. Direct measurement of molecular mobility in actively deformed polymer glasses [J]. *Science*, 2009, 323(5911): 231-234.
- [10] Rottler J. Molecular mobility in driven monomeric and polymeric glasses [J]. *Physical Review E*, 2018, 98(1): 010501.
- [11] Lee H N, Paeng K, Swallen S F, et al. Dye reorientation as a probe of stress-induced mobility in polymer glasses [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2008, 128(13): 134902.
- [12] Smessaert A, Rottler J. Recovery of polymer glasses from mechanical perturbation [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(6): 2928-2935.
- [13] Zartman G D, Cheng S, Li X, et al. How melt-stretching affects mechanical behavior of polymer glasses [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(16): 6719-6732.
- [14] Lacks D J, Osborne M J. Energy landscape picture of overaging and rejuvenation in a sheared glass [J]. *Physical Review Letters*, 2004, 93(25): 255501.
- [15] Das P, Parmar A D S, Sastry S. Annealing glasses by cyclic shear deformation [J]. arXiv preprint arXiv:1805.12476, 2018.
- [16] Priezjev N V. Slow relaxation dynamics in binary glasses during stress-controlled, tension-compression cyclic loading [J]. *Computational Materials Science*, 2018, 153: 235-240.
- [17] Schinasi-Lemberg E, Regev I. Annealing and rejuvenation in a two-dimensional model amorphous solid under oscillatory shear [J]. *Physical Review E*, 2020, 101(1): 012603.
- [18] Chung Y G, Lacks D J. Sheared polymer glass and the question of mechanical rejuvenation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(12): 124907.

- [19] Lyulin A V, Michels M A J. Time scales and mechanisms of relaxation in the energy landscape of polymer glass under deformation: direct atomistic modeling [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(8): 085504.
- [20] Zhou Z Y, Peng H L, Yu H B. Structural origin for vibration-induced accelerated aging and rejuvenation in metallic glasses [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2019, 150(20): 204507.
- [21] Yeh W T, Ozawa M, Miyazaki K, et al. Glass stability changes the nature of yielding under oscillatory shear [J]. *Physical Review Letters*, 2020, 124(22): 225502.
- [22] Bhaumik H, Foffi G, Sastry S. The role of annealing in determining the yielding behavior of glasses under cyclic shear deformation [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2021, 118(16).
- [23] Viasnoff V, Jurine S, Lequeux F. How are colloidal suspensions that age rejuvenated by strain application? [J]. *Faraday Discussions*, 2003, 123: 253-266.
- [24] Wang Z T, Pan J, Li Y, et al. Densification and strain hardening of a metallic glass under tension at room temperature [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 111(13): 135504.
- [25] Kramer E J. Stress aging in anhydrous nylon 6–10 [J]. *Journal of Applied Physics*, 1970, 41(11): 4327-4341.
- [26] Myers F A, Cama F C, Sternstein S S. Mechanically enhanced aging of glassy polymers[J]. *Annals of the New York Academy of Sciences*, 1976, 279(1): 94-99.
- [27] Struik L C E. The mechanical enhancement of physical aging [J]. *Polymer*, 1980, 21(8): 962-967.
- [28] Klompen E T J, Engels T A P, Govaert L E, et al. Modeling of the postyield response of glassy polymers: influence of thermomechanical history [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(16): 6997-7008.
- [29] Clarijs C C W J, Kanters M J W, van Erp M J, et al. Predicting plasticity-controlled failure of glassy polymers: Influence of stress-accelerated progressive physical aging [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2019, 57(19): 1300-1314.
- [30] Viasnoff V, Jurine S, Lequeux F. How are colloidal suspensions that age rejuvenated by strain application? [J]. *Faraday Discussions*, 2003, 123: 253-266.
- [31] Leishangthem P, Parmar A D S, Sastry S. The yielding transition in amorphous solids under oscillatory shear deformation [J]. *Nature Communications*, 2017, 8(1): 1-8.
- [32] Bennin T, Xing E, Ricci J, et al. Rejuvenation Versus Overaging: The Effect of Cyclic Loading/Unloading on the Segmental Dynamics of Poly (methyl methacrylate) Glasses [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(19): 8467-8475.
- [33] Clarijs C C W J, Kanters M J W, van Erp M J, et al. Predicting plasticity-controlled failure of



- glassy polymers: Influence of stress-accelerated progressive physical aging [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2019, 57(19): 1300-1314.
- [34] Pastukhov L V, Kanters M J W, Engels T A P, et al. Physical background of the endurance limit in poly (ether ether ketone) [J]. *Journal of Polymer Science*, 2020, 58(5): 716-736.
- [35] Liu A Y H, Rottler J. Aging under stress in polymer glasses [J]. *Soft Matter*, 2010, 6(19): 4858-4862.
- [36] Klompen E T J, Engels T A P, Govaert L E, et al. Modeling of the postyield response of glassy polymers: influence of thermomechanical history [J]. *Macromolecules*, 2005, 38(16): 6997-7008.
- [37] Baschnagel J, Varnik F. Computer simulations of supercooled polymer melts in the bulk and in confined geometry [J]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2005, 17(32): R851.
- [38] Xu T, Tang X, Tian F, et al. Influence of interchain interactions on the tumbling of chains in a polymer melt during shear flow [J]. *Journal of Rheology*, 2020, 64(4): 941-954.
- [39] Riggleman R A, Schweizer K S, Pablo J J. Nonlinear creep in a polymer glass [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(13): 4969-4977.
- [40] Bennemann C, Paul W, Binder K, et al. Molecular-dynamics simulations of the thermal glass transition in polymer melts:  $\alpha$ -relaxation behavior [J]. *Physical Review E*, 1998, 57(1): 843.
- [41] Papakonstantopoulos G J, Riggleman R A, Barrat J L, et al. Molecular plasticity of polymeric glasses in the elastic regime [J]. *Physical Review E*, 2008, 77(4): 041502.
- [42] Auhl R, Everaers R, Grest G S, et al. Equilibration of long chain polymer melts in computer simulations [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2003, 119(24): 12718-12728.
- [43] Rottler J, Robbins M O. Yield conditions for deformation of amorphous polymer glasses [J]. *Physical Review E*, 2001, 64(5): 051801.
- [44] MacNeill D, Rottler J. From macroscopic yield criteria to atomic stresses in polymer glasses [J]. *Physical Review E*, 2010, 81(1): 011804.
- [45] Schuh C A, Lund A C. Atomistic basis for the plastic yield criterion of metallic glass [J]. *Nature materials*, 2003, 2(7): 449-452.
- [46] Rycroft C. Voro++: A three-dimensional Voronoi cell library in C++ [R]. Lawrence Berkeley National Lab.(LBNL), Berkeley, CA (United States), 2009.
- [47] Rycroft C H, Grest G S, Landry J W, et al. Analysis of granular flow in a pebble-bed nuclear reactor [J]. *Physical Review E*, 2006, 74(2): 021306.
- [48] Warren M, Rottler J. Simulations of aging and plastic deformation in polymer glasses [J]. *Physical Review E*, 2007, 76(3): 031802.
- [49] Shi Y, Falk M L. Atomic-scale simulations of strain localization in three-dimensional model

- amorphous solids [J]. *Physical Review B*, 2006, 73(21): 214201.
- [50] Liu C, Fan Y. Emergent Fractal Energy Landscape as the Origin of Stress-Accelerated Dynamics in Amorphous Solids [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127(21): 215502.
- [51] Sastry S. Models for the Yielding Behavior of Amorphous Solids [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 126(25): 255501.
- [52] Mungan M, Sastry S. Metastability as a mechanism for yielding in amorphous solids under cyclic shear [J]. *Physical Review Letters*, 2021, 127(24): 248002.

## 第 6 章 振荡剪切下预应变玻璃态聚合物的弹性屈服

### 6.1 引言

本章的工作是对第四章中预应变玻璃态聚合物在退火过程中的弹性屈服<sup>[1-8]</sup>工作的进一步深入,并采用了第五章中介绍的振荡剪切方法来调控玻璃态聚合物模型内粒子的运动能力。

在前人的研究中,弹性屈服的出现往往被归因于在退火过程中得以被释放的由分子链网络拉伸带来的熵弹性应力<sup>[9-15]</sup>。而随着对玻璃态聚合物在形变过程中的机械应力理解的逐渐深入<sup>[16-18]</sup>,这些对弹性屈服现象基于熵弹性理论的理论解释显得越来越缺乏可信力。不久前 Cheng 等人对于弹性屈服的研究工作认为,弹性屈服应力来源于玻璃态聚合物内分子链在与应变下的链内焓应力<sup>[19-22]</sup>,这样的焓应力来源于分子链连接键的键长、键角或是扭转角在外加应变下偏离能量平衡值。基于预应变玻璃态聚合物材料在退火过程中的弹性屈服现象,Cheng 等人认为这样的分子链内的焓应力必然是玻璃态聚合物材料在应变下表现出的回缩应力的重要组成部分。作者非常赞同 Cheng 等人的部分观点,即弹性屈服应力必然同样存在于玻璃态聚合物的拉伸过程中。然而第四章的研究结果表明,弹性屈服应力并不直接来源于分子链内的链段拉伸带来的焓应力,而是来源于模型内分子链存在连接键尺度的取向有序时,退火过程中粒子的位置重排引发的模型整体尺寸的变化。本文同样认为弹性屈服应力是焓应力而非熵应力,然而与 Cheng 等人认为弹性屈服应力直接来源于分子链的局部拉伸应力不同,本文认为弹性屈服的驱动力来源于粒子能量耗散过程中的局部位置变化。

在聚合物材料中,其分子链在不同空间尺度的局部构象变化往往是相互关联的。因而很难确切地说聚合物材料中宏观性能的变化具体与哪一空间尺度的结构变化直接关联。本文的 4.3.4 小节中可以看到弹性屈服应力消失的临界应变与分子链在连接键尺度的取向有序的变化相吻合,而与整链构象的变化无关。但是这仍然并不能排除略大于分子链连接键的尺度的有序结构同样对玻璃态聚合物体系的弹性屈服应力存在影响的可能性。另一方面,虽然本文 4.3.5 小节中给出的不同模型的弹性屈服应力与分子链连接键尺度的取向有序都具有非常好的对应关系,但是也必须意识到,在退火过程中玻璃态聚合物模型同时也发生了明显的热膨胀从而引入了负值的膨胀应力,这一膨胀应力的存在可能使得模型最终表现出的弹性屈服应力略低于理论预测值。

预应变玻璃态聚合物材料在退火过程中的弹性屈服现象来源于预取向模型

中粒子在能量耗散过程中的局部位置变化。其中分子链的预取向结构来源于模型的预拉伸过程；而粒子的局部位置变化来源于退火过程增强了粒子的运动能力。前人的实验<sup>[23-24]</sup>和模拟工作<sup>[25-28]</sup>以及第五章的模拟结果都同样表明，玻璃态聚合物材料中粒子的运动能力在外加应变下都将出现明显的增强。因而弹性屈服应力必然同样能够在外加变形的预应变玻璃态聚合物材料中出现。本章中将对预拉伸的玻璃态聚合物模型在垂直于预拉伸方向上施加振荡剪切，从而在没有热膨胀影响的情况下，对决定弹性屈服应力的空间尺度结构进行研究。研究结果表明，弹性屈服应力仅仅与分子链在连接键尺度的取向有序相关。

## 6.2 模拟方法

### 6.2.1 分子模型

本章中采用的分子模型与第四章和第五章中的玻璃态聚合物模型完全一致，其在熔体状态下 ( $T=1$ ) 分子链的缠结点数目  $Z=9$ ；松弛时间  $\tau_e=1940\tau$ ， $\tau_R=Z^2\tau_e=1.57\times 10^5\tau$ ， $\tau_d=3Z\tau_R=4.24\times 10^6\tau$ ；玻璃态转变温度  $T_g=0.41$ 。

### 6.2.2 模拟流程

本章中采用的预应变玻璃态聚合物模型与第四章大体相同。熔体模型的初始分子链构象采用蒙特卡洛键交换算法进行最初的构象采样，然后在  $T=1$  下进行  $10^6\tau$  的等温松弛。经过长时间松弛的熔体模型在  $dT/dt=1\times 10^{-6}\tau^{-1}$  的降温速率下缓慢退火至  $T=0.1$ ，获得具有一定老化程度的玻璃态聚合物模型。然后这一慢冷模型将以  $d\lambda/dt=1\times 10^{-8}\tau^{-1}$  的恒定应变速率拉伸至拉伸比  $\lambda=1.7$ ，并在  $T=0.1$  的温度下进行  $10^4\tau$  的等温松弛。在这一松弛过程中，预拉伸模型的长度可以完全自由地发生回缩并完全消除其在拉伸过程中表现出的宏观应力。模型在拉伸过程中的应力( $\sigma$ )-拉伸比( $\lambda$ )曲线如图 6.1a 所示，与图 4.3a 类似，其中横坐标使用  $g(\lambda)=\lambda^2-1/\lambda$ ，以更直观地和前人的实验和模拟工作结果进行对比<sup>[29-30]</sup>。图 6.1a 中，模型的拉伸应力曲线在  $\lambda=1.05$  附近的应力过冲后随  $g(\lambda)$  的增大近线性地增长，说明模型在拉伸过程中发生了应变硬化。图 6.1a 中的插入图为预拉伸模型在拉伸过程和  $\lambda=4$  下进行的压缩过程中的应力( $\sigma$ )-拉伸比( $\lambda$ )曲线，后文中将对预拉伸模型经过压缩后在振荡剪切下的弹性屈服进行讨论。

为了在不改变模型温度的条件下再现预应变玻璃态聚合物的弹性屈服，本章对经过自由松弛的预应变玻璃态聚合物模型在固定其在预拉伸方向上的长度不变的情况下，施加了不同应变幅度的振荡剪切，其剪切方向和剪切梯度方向垂直于模型的预拉伸方向。振荡剪切的频率和施加方式与第五章中的对称振荡应变相

同。图 6.1b 给出了  $\lambda=1.7$  的预拉伸模型在  $\gamma_0=0.048$  的振荡剪切下的应力应变曲线。这里需要指出的是，本章中提到的应力值与第五章中提到的剪切应力不同。这里提到的应力是预拉伸模型在剪切过程中，在预拉伸方向上的回缩应力，而不是振荡剪切过程中的剪切应力。对于单次振荡剪切过程，其应力随应变增大而增大，并在应变回复过程中发生减小。模型在单次振荡剪切过程中应力的振荡幅度约为 0.05。随着振荡剪切的进行，预拉伸模型中将出现显著的回缩应力，其应力值随着剪切的施加而振荡式地增大。对于  $\gamma_0=0.048$  的振荡应变，预拉伸模型的回缩应力在前十个振荡应变过程中随循环应变次数的增大而不断增大，并在之后的 2000 次循环应变中几乎保持不变。模型在  $\gamma_0=0.048$  的振荡应变下经过 2000 次循环应变后最终表现出的回缩应力约为 0.4，略高于本文第四章中预拉伸比  $\lambda=1.6$  的模型在  $T=0.3$  下表现出的弹性屈服应力  $\sigma_{ey}=0.37$ 。

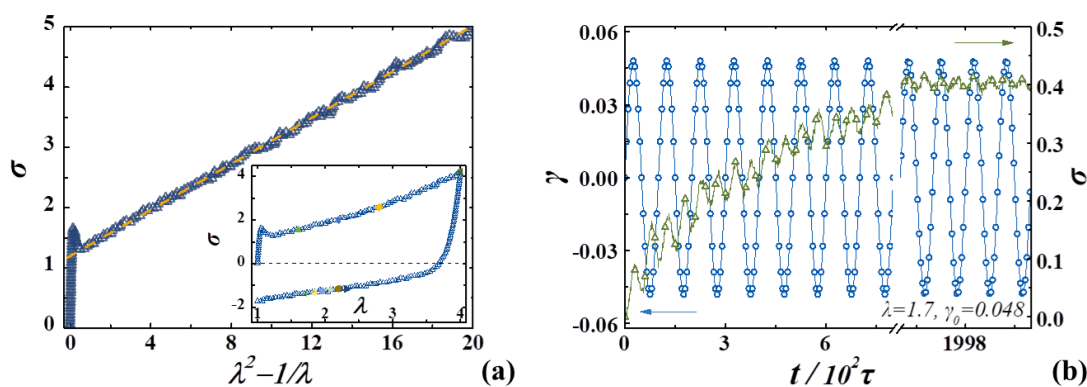


图 6.1 (a)玻璃态聚合物模型在  $T=0.1$  下的应力-拉伸比曲线。其中的横坐标为  $g(\lambda)=\lambda^2-1/\lambda$ ，这一参数描述了模型内分子链构象熵的变化。(b)预拉伸比  $\lambda=1.7$  的模型在  $T=0.1$  下  $\gamma_0=0.048$  的振荡应变过程中的应力和应变曲线。其中蓝色曲线为振荡应变，绿色曲线为模型在振荡应变过程中出现的弹性屈服应力。

## 6.3 模拟结果

### 6.3.1 振荡剪切下预应变玻璃态聚合物的弹性屈服

从图 6.1b 中可以看到预拉伸的玻璃态聚合物模型在  $\gamma_0=0.048$  的振荡剪切下能够发生弹性屈服。与第四章中预拉伸模型在退火过程中表现出的弹性屈服现象不同，图 6.1b 中预拉伸模型在振荡剪切下出现的回缩应力的值增大的速度明显低于图 4.3b 和图 4.3c 中回缩应力的增大速度。图 4.3b 和图 4.3c 中，预拉伸模型在退火过程中的回缩应力在  $100\tau$  的时间内就已经达到最大值；而在图 6.1b 中，预拉伸模型的回缩应力在十个周期为  $100\tau$  的循环应变过程中依次增大。

图 6.2a 中给出了预拉伸比  $\lambda=1.7$  的模型在不同应变幅度的振荡剪切过程中在

预拉伸方向上的回缩应力的变化曲线。可以看到对于  $\gamma_0=0.012$ 、0.024 和 0.036 的小幅振荡应变，预拉伸模型的回缩应力值在循环应变过程中随应变次数逐渐增大，并分别在  $N_{cycle}=700$ 、500、400 附近达到最大值。在回缩应力值达到最大值后，模型表现出的宏观应力几乎不再随振荡应变的继续而发生变化。而对于  $\gamma_0=0.048$  的模型，其在振荡应变过程中的回缩应力在  $N_{cycle}=10$  附近达到最大值。在之后的应变过程中，其回缩应力仅仅出现非常小幅度的减小。对于  $\gamma_0=0.060$ 、0.084 和 0.108 的模型，其回缩应力在第一个循环应变内即达到最大值，并在之后的振荡剪切过程中随循环应变次数的增大近指数地减小。对于  $\gamma_0=0.060$  的模型，其回缩应力在 2000 次循环应变后从 0.6 减小至 0.27；而对于  $\gamma_0=0.084$  和 0.108 的模型，其回缩应力在 2000 次循环应变后几乎衰减至零。对于  $\gamma_0=0.060$ 、0.084 和 0.108 的模型，其在第一个振荡应变周期内表现出的回缩应力最大值几乎不随应变幅度的增大而发生变化；而在之后的振荡应变过程中，其回缩应力值的衰减速率随应变幅度的增大而增大。

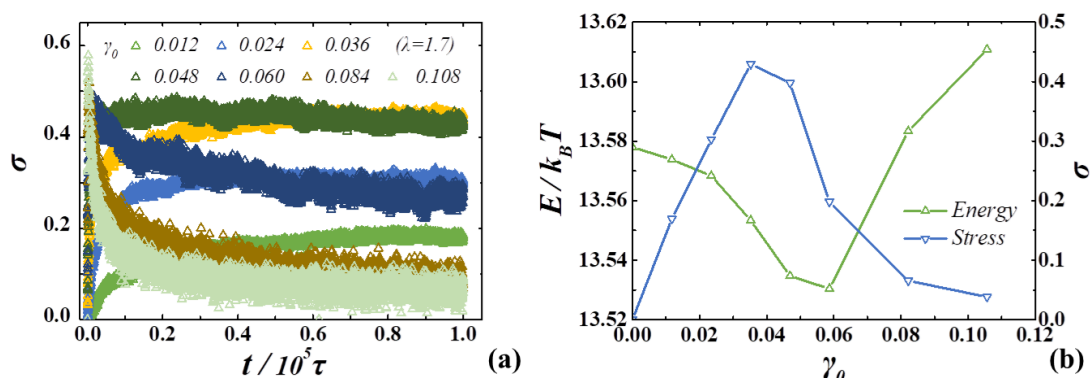


图 6.2 (a)不同应变幅度的振荡剪切过程中， $\lambda=1.7$  的预应变玻璃态聚合物模型中出现的回缩应力值随时间的变化曲线。(b)经过 2000 次不同应变幅度的循环应变周期后， $\lambda=1.7$  的预拉伸模型的能量和回缩应力值。

图 6.2b 中给出了预拉伸比  $\lambda=1.7$  的模型在经过不同应变幅度的 2000 次循环应变周期后的能量及回缩应力值。从图 6.2b 的能量变化曲线上看，模型发生过度和机械复苏的临界应变  $\gamma_Y$  在 0.048 和 0.06 之间。也就是说，在接近于  $\gamma_Y$  的振荡应变下，预拉伸模型的回缩应力值开始出现微弱的下降；而在大于  $\gamma_Y$  的振荡应变下，预拉伸模型的回缩应力随循环应变次数的下降速率变得越来越大。

### 6.3.2 弹性屈服过程中的结构松弛

前文中已经提到，聚合物材料中分子链构象的松弛在不同的空间尺度上具有不同的松弛速率。为了说明预应变玻璃态聚合物模型在振荡剪切过程中回缩应力

随循环应变次数的变化与哪一尺度的构象变化相关,图 6.3a 中给出了  $\lambda=1.7$  的预拉伸模型在  $\gamma_0=0.084$  的振荡剪切下不同空间尺度的链段的取向参数  $P_2$  随时间的变化趋势,其中  $P_2$  已经在 4.3.4 小节中进行了定义。可以看到,对于分子链在接近整链尺度的取向参数,由于模型在预拉伸方向上的尺寸受到限制,  $N>50$  的  $P_2$  的值在整个应变过程中几乎保持不变。随着链段长度的减小,  $P_2$  的值随振荡应变表现出越来越多的降低。对于分子链连接键尺度( $N=2$ )的  $P_2$ ,其值在 1000 次循环应变周期后几乎衰减至零,其变化趋势与振荡应变过程中模型的回缩应力的变化趋势非常相似。

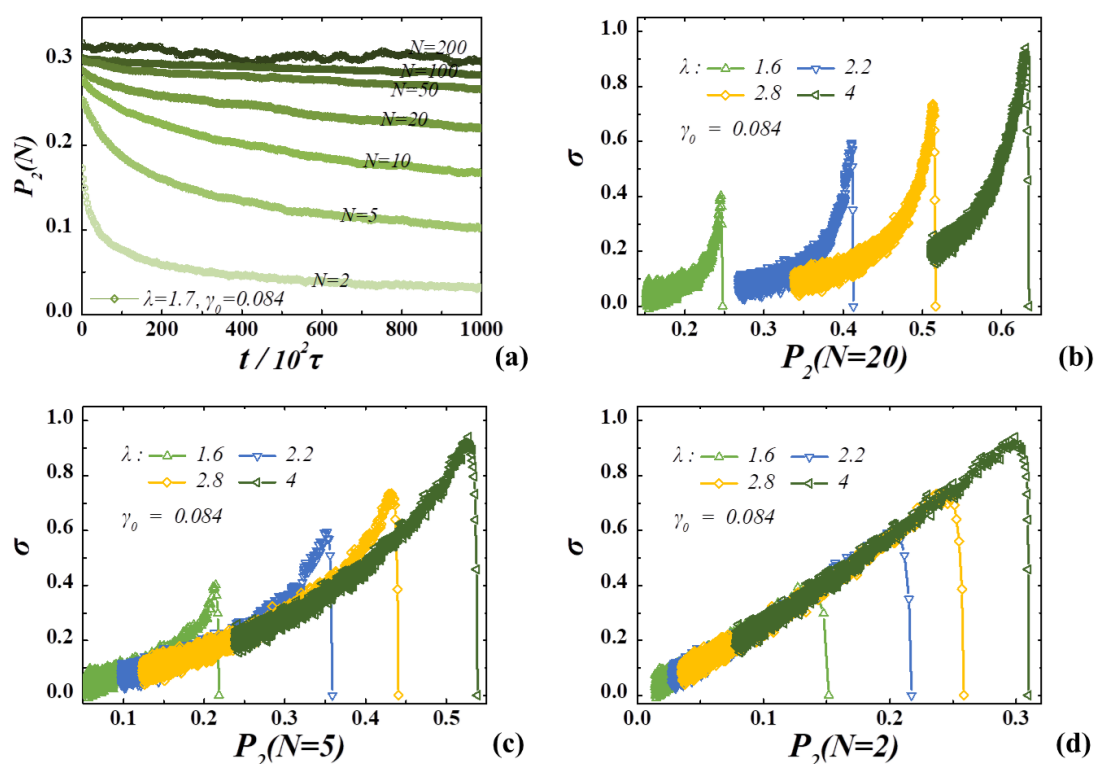


图 6.3 (a)  $\lambda=1.7$  的预拉伸模型在  $\gamma_0=0.084$  的振荡剪切下不同空间尺度的链段的取向参数  $P_2$  随时间的变化趋势。(b)到(d)图分别为振荡应变过程中模型的回缩应力对不同尺度链段的取向参数  $P_2$  进行作图。

图 6.3b 到图 6.3d 给出了不同拉伸比的预拉伸模型在  $\gamma_0=0.084$  的振荡应变过程中模型的回缩应力随不同尺度链段的  $P_2$  值的变化趋势。对于  $N=20$  的  $P_2$  值,尽管其下降趋势与振荡应变过程中回缩应力的减小相似,然而对于不同预拉伸比的模型,其  $\sigma$ - $P_2$  曲线没有发生任何的重合。对于  $N=5$  的  $P_2$  值,其在模型回缩应力减小的早期阶段并不重合,而在回缩应力值降低约二分之一后开始发生重叠。对于  $N=2$  的  $P_2$  值,不同预拉伸比模型的  $\sigma$ - $P_2$  曲线在整个振荡应变过程中可以很好地重合。这说明与拉伸的玻璃态聚合物模型在振荡剪切下出现的弹性屈服应力

与分子链在连接键尺度的取向有序具有直接的联系。

虽然图 6.3d 中的数据表明弹性屈服应力与分子链在连接键尺度的取向有序具有最明显的相关性,但弹性屈服应力可能并不仅仅与模型在单一空间尺度的取向有序相关。因而本节中对  $\lambda=4$  的预拉伸模型施加了不同应变的压缩,以获得与拉伸后的模型具有在相对应的不同空间尺度上取向有序程度不同的模型。图 6.4a 中给出了  $\lambda=4$  的预拉伸模型在压缩过程中不同空间尺度的取向参数随拉伸比的变化趋势。可以看到在压缩过程中越小尺度的链段其取向参数随压缩的变化越明显。对于  $N=2$  的  $P_2$  值,其在  $\lambda=2.7$  附近就已经降低至零;而  $N=5$  的  $P_2$  值在  $\lambda=1.5$  附近降低至零;  $N>50$  的  $P_2$  值则在预拉伸模型被压缩至  $\lambda=1$ , 即完全消除预拉伸应变后才完全变为零。

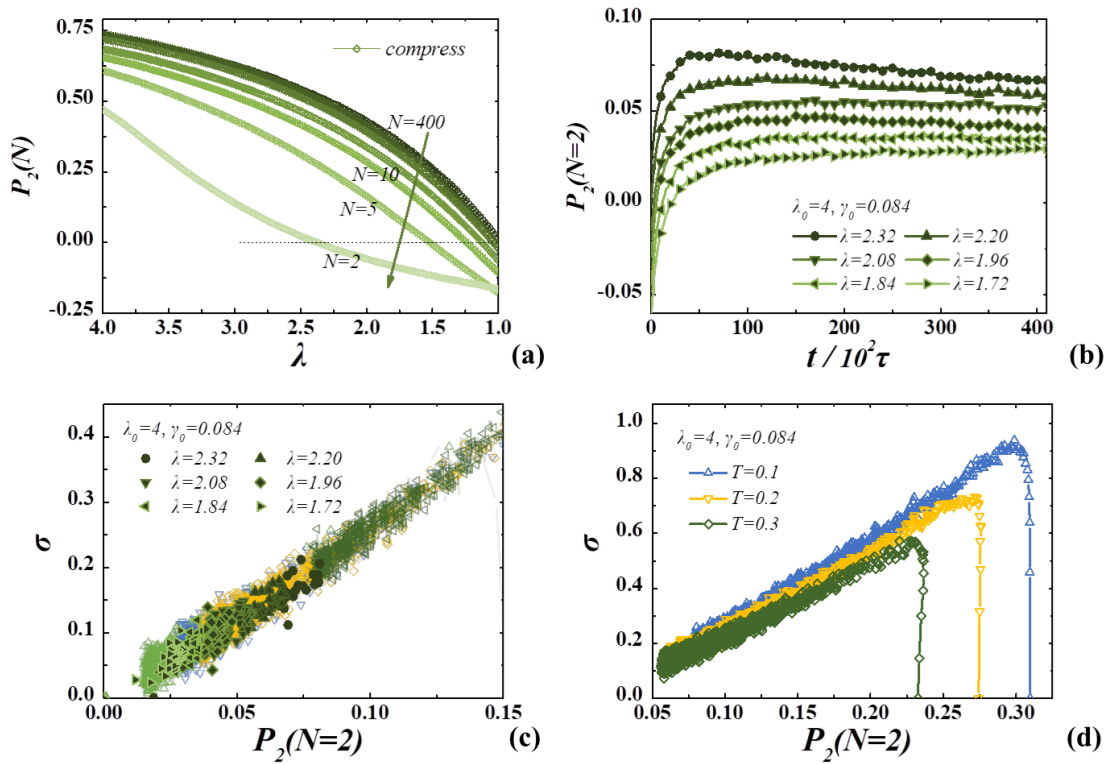


图 6.4 (a) 预拉伸比  $\lambda=4$  的模型在压缩过程中不同尺度链段的  $P_2$  值。

然后对在压缩过程中  $N=2$  的  $P_2$  值达到零后的预拉伸模型施加  $\gamma_0=0.084$  的振荡剪切。由于  $\lambda=4$  的预拉伸模型在压缩过程中在  $\lambda=2.7$  附近拉伸应力变为零,并在其后的压缩过程中表现出负值的压缩应力,因而  $N=2$  的  $P_2$  值达到零时( $\lambda=2.7$ )的模型将在自由松弛过程中发生一定程度的膨胀,并出现  $N=2$  的  $P_2$  值的略微增大。因此这里选取的压缩模型拉伸比分别为  $\lambda=2.32$ 、2.20、2.08、1.96、1.84、1.72,其中  $\lambda=2.32$  的模型在  $10^4 \tau$  的自由松弛过程中其  $N=2$  的  $P_2$  值恢复至零,而  $\lambda=2.20$ 、2.08、1.96、1.84、1.72 的模型其  $N=2$  的  $P_2$  值则在自由松弛结束后仍然小于零。



图 6.4b 中给出了预拉伸比  $\lambda=4$  的模型在分别压缩至  $\lambda=2.32$ 、2.20、2.08、1.96、1.84、1.72 并经过  $10^4\tau$  自由松弛后, 其  $N=2$  的  $P_2$  值在振荡应变下随循环应变次数的变化趋势, 其中为了与压缩后的拉伸比相区分, 图 6.4b 中将模型在压缩前的拉伸比标记为  $\lambda_0$ 。从图 6.4b 中可以看到, 虽然这些模型在压缩后  $N=2$  的  $P_2$  值已经低于零, 但是由于其在更大空间尺度上的链段仍具有一定的拉伸取向, 因而其  $N=2$  的  $P_2$  值在振荡应变过程中会随循环应变次数的增加而出现不同幅度的增大。

为了说明在不同空间尺度上具有不同取向有序程度的模型在振荡剪切下的弹性屈服应力, 图 6.4c 中给出了压缩至  $\lambda=2.32$ 、2.20、2.08、1.96、1.84、1.72 的预拉伸模型在振荡剪切过程中出现的回缩应力随  $N=2$  的  $P_2$  值的变化趋势, 这里同时给出了图 6.3d 中拉伸至不同拉伸比的没有经过压缩的预拉伸模型在振荡剪切中的数据。可以看到对于不同机械应变历史的模型, 其在  $\gamma_0=0.084$  的振荡应变过程中出现的回缩应力与  $N=2$  的  $P_2$  值具有一一对应的关系。这说明预拉伸模型在退火以及振荡应变过程中表现出的回缩应力确实决定于其分子链在连接键尺度的取向有序。

### 6.3.3 温度对振荡剪切过程中弹性屈服应力的影响

通常而言, 由分子链取向有序程度所决定的宏观应力往往被认为来源于分子链构象熵的变化。而验证弹性屈服应力是熵应力还是焓应力的最有效手段莫过于对不同温度下模型表现出的应力大小进行对比, 因为熵应力总是随温度的升高而增大<sup>[31-39]</sup>。图 6.4d 中给出了在  $T=0.1$ 、0.2 以及 0.3 下  $\lambda=4$  的预拉伸模型在  $\gamma_0=0.084$  的振荡应变过程中的应力变化。可以看到对于不同温度下的预拉伸模型, 其在振荡应变过程中相同  $N=2$  的  $P_2$  值下的回缩应力随温度的增大而减小。这说明弹性屈服应力确实是焓应力而非熵应力。

## 6.4 讨论部分

本章的模拟工作采用振荡剪切在预拉伸的玻璃态聚合物模型中再现了弹性屈服现象。本章工作是在第四章和第五章工作的基础上进行的进一步探索。

图 6.2a 中, 预拉伸模型在  $\gamma_0>0.048$  和  $\gamma_0<0.048$  的振荡剪切过程中出现的回缩应力具有不同的变化趋势。这一临界应变幅度对应于第五章中模型发生过度老化和机械复苏的临界应变  $\gamma_Y$ 。由于在  $\gamma_0=0.048$  的应变幅度下预拉伸模型中出现的回缩应力已经开始随循环应变出现降低, 因而本章中的临界应变低于第五章中的临界应变  $\gamma_Y$ 。但是本章的模型与第五章中的模型完全一致, 因而在  $\gamma_0=0.048$  的振

荡应变下模型应该仍然处于过度老化状态。本章中  $\gamma_0=0.048$  的振荡应变下模型中回缩应力的减小应该来源于在该应变下,模型在过度老化过程中粒子的位置重排引发的明显的分子链连接键尺度的取向有序程度的下降。而在  $\gamma_0<0.048$  的振荡应变过程中,虽然模型内分子链在键尺度的取向有序程度同样随应变幅度的增大而降低,但在  $\gamma_0<0.048$  的振荡应变下模型内粒子的位置重排随应变幅度的增大而增多,从而耗散了更多的能量,并诱发了预拉伸模型更大的宏观尺寸回缩,因而产生了随应变幅度增大而增大的回缩应力。在  $\gamma_0<\gamma_Y$  的振荡应变下,粒子位置重排的增多导致的回缩应力增大,以及粒子位置重排导致的分子链在连接键尺度的取向程度的下降,从而引发的回缩应力减小相互竞争,并在  $\gamma_0=0.048$  附近达到临界值。而在  $\gamma_0>\gamma_Y$  的振荡应变过程中,由于粒子的位置重排不再受到应变幅度的限制,因而不同应变幅度下预拉伸模型所能达到的最大回缩应力值几乎完全一致。而不同应变幅度下预拉伸模型在达到最大回缩应力后的回缩应力衰减过程则与分子链在连接键尺度的取向有序程度的降低过程完全对应。第四章的理论模型中也同样引入了模型的能量耗散值  $\delta E$  作为弹性屈服应力强度的直接影响因素。

在本章图 6.3d 和图 6.4c 中,对于具有在连接键尺度( $N=2$ )的相同  $P_2$  值的预拉伸模型,由于其具有不同的机械应变历史,其在更大空间尺度上的链段( $N>2$ )的  $P_2$  值各不相同,但其在  $\gamma_0=0.084$  的振荡应变下表现出完全相同的回缩应力。这表明弹性屈服现象的出现仅仅与分子链在连接键尺度的取向有序直接相关。更大空间尺度的链段的有序排列可能会对分子链连接键的空间取向产生影响,但其仅仅通过改变分子链连接键的取向程度间接地影响预拉伸模型在退火或者外加应变过程中的回缩应力。另一方面,由于本章图 6.3d 和图 6.4c 中预拉伸模型在振荡应变下的回缩应力与分子链在连接键尺度的  $P_2$  值一一对应,因而在本章中几乎可以完全排除模型内可能存在的链内焓张力<sup>[19-22]</sup>对弹性屈服应力产生影响的可能性。弹性屈服应力仅仅与模型内粒子位置重排和分子链连接键取向有序相关。

图 6.4d 中预拉伸模型在不同温度下的振荡剪切过程中的回缩应力随温度的升高而减小,这一模拟结果则给出了有力的证据,证明弹性屈服应力确实是焓应力而非熵应力。

最后,本章中的模拟结果表明,在外加应变下预拉伸模型的取向有序结构足以产生强度远高于熵弹性应力的回缩应力。这一模拟结果给出了比第四章更有力的证据,来证明弹性屈服应力同样存在于玻璃态聚合物模型的拉伸过程中,并且作为其发生应变硬化的重要组成部分。

## 6.5 结论

本章的模拟工作中通过振荡剪切在预拉伸的玻璃态聚合物模型中再现了其在退火过程中表现出的弹性屈服现象。模拟结果表明,预应变玻璃态聚合物模型的弹性屈服应力完全决定于其分子链在连接键尺度的取向有序构象,而与分子链在更大空间尺度的取向程度无关。弹性屈服应力具有与温度相反的变化趋势,表明预拉伸模型表现出的弹性屈服应力是一种焓应力而非熵应力。预拉伸的玻璃态聚合物模型的弹性屈服现象可以在振荡应变下出现,因而其必然也存在于玻璃态聚合物的拉伸过程中,并作为应变硬化现象的重要组成部分而存在。

## 参考文献

- [1] Andrews R D. Retraction of oriented polystyrene monofilaments [J]. *Journal of Applied Physics*, 1955, 26(9): 1061-1067.
- [2] Park J B, Uhlmann D R. Recovery of Deformed Polymers. I. Retraction of Cold-Drawn Polycarbonate, Polyethylene, and Polypropylene [J]. *Journal of Applied Physics*, 1970, 41(7): 2928-2935.
- [3] Legrand D G. Yielding, crazing, and fracture of polymers. II. Studies of the retraction of crazed and drawn films [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 1972, 16(6): 1367-1376.
- [4] Kochi M, Sasaki T, Kambe H. An Elementary Process in the Thermal Shrinkage of Cold-Drawn Polycarbonate [J]. *Polymer Journal*, 1978, 10(2): 169-172.
- [5] Tanabe Y, Kanetsuna H. Mechanism for thermal shrinkage of oriented polystyrene monofilaments [J]. *Polymer*, 1979, 20(9): 1121-1128.
- [6] Yianakopoulos G, Vanderschueren J, Niezette J. Sub-Tg relaxation in cold-drawn polymers: thermally-stimulated-current methods [J]. *IEEE Transactions on Electrical Insulation*, 1989, 24(3): 429-438.
- [7] Zhou Z, Chudnovsky A, Bosnyak C P, et al. Cold-drawing (necking) behavior of polycarbonate as a double glass transition [J]. *Polymer Engineering & Science*, 1995, 35(4): 304-309.
- [8] Volynskii A L, Grokhovskaya T E, Kulebyakina A I, et al. Visualization of structural rearrangements responsible for temperature-induced shrinkage of amorphous polycarbonate after its deformation at different conditions [J]. *Polymer Science Series A*, 2007, 49(11): 1198-1209.
- [9] Trznadel M, Pakula T, Kryszewski M. Thermally stimulated shrinkage forces in oriented

- polymers: 2. Time dependence [J]. *Polymer*, 1985, 26(7): 1019-1024.
- [10] Trznadel M, Pakuła T, Kryszewski M. The influence of internal stresses on viscoelastic and thermal properties of oriented and aged glassy polymers [J]. *Polymer*, 1988, 29(4): 619-625.
- [11] Trznadel M, Kryszewski M. Thermal shrinkage of oriented polymers [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 1992, 32(3-4): 259-300.
- [12] Yeh G S Y, Geil P H. Strain-induced crystallization of polyethylene terephthalate [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1967, 1(2): 251-277.
- [13] Yeh G S Y. Order in amorphous polystyrenes as revealed by electron diffraction and diffraction microscopy [J]. *Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics*, 1972, 6(3): 451-463.
- [14] Brady T E, Yeh G S Y. Effect of annealing cold drawn polycarbonate below  $T_g$  [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Letters*, 1972, 10(9): 731-735.
- [15] Bendler J T, LeGrand D G, Olszewski W V. Phenomenology of plastic recovery in high polymer glasses [J]. *Polymer*, 2002, 43(2): 389-394.
- [16] Hoy R S, Robbins M O. Strain hardening in polymer glasses: limitations of network models [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(11): 117801.
- [17] Chen K, Schweizer K S. Suppressed segmental relaxation as the origin of strain hardening in polymer glasses [J]. *Physical Review Letters*, 2009, 102(3): 038301.
- [18] Chen K, Schweizer K S. Theory of yielding, strain softening, and steady plastic flow in polymer glasses under constant strain rate deformation [J]. *Macromolecules*, 2011, 44(10): 3988-4000.
- [19] Cheng S, Wang S Q. Elastic yielding in cold drawn polymer glasses well below the glass transition temperature [J]. *Physical Review Letters*, 2013, 110(6): 065506.
- [20] Cheng S, Wang S Q. Elastic yielding after cold drawing of ductile polymer glasses [J]. *Macromolecules*, 2014, 47(11): 3661-3671.
- [21] Zhao Z, Zhao X, Liu J, et al. Characterizing effects of fast melt deformation on entangled polymers in their glassy state [J]. *Journal of Chemical Physics*, 2019, 151(12): 124906.
- [22] Lin P, Xu Q, Cheng S, et al. Effects of Molecular Weight Reduction on Brittle–Ductile Transition and Elastic Yielding Due to Noninvasive  $\gamma$  Irradiation on Polymer Glasses [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(6): 2447-2455
- [23] Lee H N, Paeng K, Swallen S F, et al. Direct measurement of molecular mobility in actively deformed polymer glasses [J]. *Science*, 2009, 323(5911): 231-234.
- [24] Lee H N, Ediger M D. Mechanical rejuvenation in poly (methyl methacrylate) glasses? Molecular mobility after deformation [J]. *Macromolecules*, 2010, 43(13): 5863-5873.

- [25] Rottler J. Molecular mobility in driven monomeric and polymeric glasses [J]. *Physical Review E*, 2018, 98(1): 010501.
- [26] Riggleman R A, Lee H N, Ediger M D, et al. Free volume and finite-size effects in a polymer glass under stress [J]. *Physical Review Letters*, 2007, 99(21): 215501.
- [27] Riggleman R A, Schweizer K S, Pablo J J. Nonlinear creep in a polymer glass [J]. *Macromolecules*, 2008, 41(13): 4969-4977.
- [28] Warren M, Rottler J. Microscopic view of accelerated dynamics in deformed polymer glasses [J]. *Physical Review Letters*, 2010, 104(20): 205501.
- [29] Haward R N, Thackray G. The use of a mathematical model to describe isothermal stress-strain curves in glassy thermoplastics [J]. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 1968, 302(1471): 453-472.
- [30] Arruda E M, Boyce M C. Evolution of plastic anisotropy in amorphous polymers during finite straining [J]. *International Journal of Plasticity*, 1993, 9(6): 697-720.
- [31] Doi M. M. and SF Edwards, *Theory of Polymer Dynamics* Clarendon Press [J]. Oxford, 1986.
- [32] Doi M. Explanation for the 3.4 power law of viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1981, 19(5): 265-273.
- [33] Marrucci G. Relaxation by reptation and tube enlargement: A model for polydisperse polymers [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 1985, 23(1): 159-177.
- [34] Des Cloizeaux J. Double reptation vs. simple reptation in polymer melts [J]. *EuroPhysics Letters*, 1988, 5(5): 437.
- [35] Tsenoglou C. Network architecture and modulus of miscible heteropolymer blends [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1988, 26(11): 2329-2339.
- [36] Viovy J L, Rubinstein M, Colby R H. Constraint release in polymer melts: Tube reorganization versus tube dilation [J]. *Macromolecules*, 1991, 24(12): 3587-3596.
- [37] Likhtman A E, McLeish T C B. Quantitative theory for linear dynamics of linear entangled polymers [J]. *Macromolecules*, 2002, 35(16): 6332-6343.
- [38] Marrucci G. Dynamics of entanglements: A nonlinear model consistent with the Cox-Merz rule [J]. *Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics*, 1996, 62(2-3): 279-289.
- [39] Larson R G. *The structure and rheology of complex fluids* [M]. New York: Oxford university press, 1999.



## 第7章 总结与展望

### 7.1 总结

聚合物材料中的分子链连接性是其区别于小分子材料的最主要特征<sup>[1]</sup>，材料内不同的微观分子链构象对其宏观性质具有非常显著的影响。对于聚合物熔体，其宏观力学性能几乎完全由微观分子链构象决定<sup>[2-4]</sup>。在经典的熵弹性理论下，聚合物熔体以及橡胶材料在外场下的应力响应完全由分子链构象的形变程度以及链间的拓扑约束结构决定<sup>[5-6]</sup>。对于半晶的聚合物材料，其晶体形貌很大程度上决定于其在结晶前的分子链构象<sup>[7-13]</sup>；其片晶间的无定形分子链构象则对其在外加应变下的模量以及断裂强度具有显著的调控作用<sup>[14-19]</sup>。但是对于玻璃态高分子，虽然有许多研究者在其工作中指出其不同的机械应变历史带来的分子链构象差异对其在宏观变形下的应力响应和断裂行为具有明显的影响<sup>[20-27]</sup>，然而其背后的物理图像仍然十分模糊。另一方面，玻璃态高分子材料在外加应变下的机械响应的理论机制迄今为止仍然缺乏一个能被广泛接受的理论模型<sup>[28-30]</sup>。针对聚合物分子链微观构象对于聚合物熔体宏观性质的决定性作用以及其对之后材料结晶行为的影响，本文利用分子动力学模拟方法对外加稳态剪切流场下熔体中聚合物分子链的取向翻转行为进行了研究，以加深对于聚合物分子链在非线性剪切流变下的动力学行为的理解；另一方面，针对于对于玻璃态聚合物宏观机械性能背后的物理图像的理解的不足，本文利用分子动力学模拟方法对预应变玻璃态聚合物模型在退火以及振荡剪切过程中的弹性屈服进行了研究，以揭示玻璃态聚合物在外加应变下的机械性能与微观分子链构象之间的联系。

本论文的主要研究结论总结如下：

(1) 聚合物熔体内的分子链在外加剪切流场的作用下将会发生整链尺度的取向翻转。聚合物熔体内分子链的这一取向翻转行为的特征时间具有与稀溶液中完全一致的剪切速率依赖性。模拟结果表明，熔体内分子链间的拓扑约束仅仅使得熔体内分子链的取向翻转过程变得更具有规律性。熔体内分子链的取向翻转过程完全可以在分子链拓扑约束管道内发生，因而分子链缠结构象对分子链在取向翻转中的运动影响几乎可以忽略不计。

(2) 预拉伸的玻璃态聚合物模型在退火过程中出现的弹性屈服应力与模型内粒子在能量耗散过程中的局部位置重排导致的分子链取向程度的降低相关。这一弹性屈服应力虽然来源于分子链的取向有序结构，然而由于其驱动力源于模型

焓的松弛过程,因而这一弹性屈服应力是焓应力而非熵应力。弹性屈服应力必然同样存在于玻璃态聚合物的应变过程中,并作为应变硬化的重要贡献部分而存在。

(3) 外加应变能显著调控玻璃态聚合物模型的老化动力学过程。低于临界应变的小幅振荡应变将使得玻璃态聚合物模型的老化速率发生增大;而超过临界应变的应变则使得玻璃态聚合物模型中发生机械复苏。玻璃态聚合物模型在外加应变下发生过度老化还是机械复苏的临界应变随模型温度的升高而减小,其减小斜率表现出两个具有明显差异的温度区间。在  $T < 0.3$  的区域内,这一临界应变随温度的升高变化不大;而在  $T > 0.3$  的区域内,这一临界应变则随温度的增长出现明显的减小。

(4) 预拉伸的玻璃态聚合物模型在振荡剪切应变下同样能够发生弹性屈服。模拟结果表明,预拉伸的玻璃态聚合物模型在外加振荡剪切应变下在预拉伸方向出现的回缩应力值仅仅与模型内分子链在连接键尺度的取向有序程度相关。对于具有相同连接键取向程度的模型,其在不同温度下表现出的回缩应力随温度的升高而减小,说明弹性屈服应力虽然来源于分子链的取向有序构象,但是与分子链构象熵的变化完全无关。

## 7.2 展望

在本论文的研究工作的基础上,可以在更多的领域内进行更进一步的拓展研究。针对聚合物材料在熔体以及玻璃态下的物理问题,后续研究可以从以下几个方面开展:

(1) 在外加剪切流场下聚合物熔体中往往会出现剪切带<sup>[31-33]</sup>。剪切带的出现是聚合物熔体在加工工程中非常经典的非线性失稳现象,其对聚合物材料的加工过程有着非常重要的影响。有趣的是,剪切带的出现所需要的剪切流场强度与本文第四章中分子链的取向翻转所需的剪切流场强度完全相同;同时其出现时的临界应变也与分子链取向翻转对应的临界应变几乎完全一致。在前人的研究中往往认为剪切带的出现与熔体内聚合物分子链在剪切流场下的解缠结密切相关<sup>[32]</sup>,然而在剪切带出现的同时,分子链的取向翻转也将同时出现,很难说这两者之间不存在相互联系。

(2) 本文第五章的模拟结果表明玻璃态聚合物发生机械复苏的临界应变随温度的变化表现出非常明显的两个温度区间。这一现象背后的物理图像仍需进一步探索。另一方面,小分子玻璃态材料往往与玻璃态聚合物材料具有非常多的相似之处。是否小分子玻璃态材料在外加应变下的临界应变同样存在着与本文中类似的两个温度区域?这一问题非常值得深入思考和研究。

(3) 本文的模拟结果表明了在分子链连接键尺度上存在取向有序的玻璃态



聚合物模型能够在退火以及应变过程中表现出远高于熵弹性应力的回缩应力。这一应力必然同样存在于玻璃态聚合物的拉伸过程中。在迄今为止的现有玻璃态聚合物理论模型中还没有将分子链连接键取向有序程度纳入解释其力学行为的理论框架中。因而在本文第四章和第六章中研究工作的基础上进一步研究玻璃态聚合物在外加应变下的机械响应的本构模型具有非常重要的重要性以及可行性。

## 参考文献

- [1] Staudinger H. Über polymerisation [J]. *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*, 1920, 53(6): 1073-1085.
- [2] Mavrantzas V G, Theodorou D N. Atomistic simulation of polymer melt elasticity: Calculation of the free energy of an oriented polymer melt [J]. *Macromolecules*, 1998, 31(18): 6310-6332.
- [3] Ajorloo M, Fasihi M, Ohshima M, et al. How are the thermal properties of polypropylene/graphene nanoplatelet composites affected by polymer chain configuration and size of nanofiller? [J]. *Materials & Design*, 2019, 181: 108068.
- [4] Harmandaris V A, Mavrantzas V G, Theodorou D N, et al. Crossover from the rouse to the entangled polymer melt regime: signals from long, detailed atomistic molecular dynamics simulations, supported by rheological experiments [J]. *Macromolecules*, 2003, 36(4): 1376-1387.
- [5] Doi M, Edwards S F, Edwards S F. *The theory of polymer dynamics* [M]. Oxford University Press, 1988.
- [6] Doi M. Explanation for the 3.4 power law of viscosity of polymeric liquids on the basis of the tube model [J]. *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, 1981, 19(5): 265-273.
- [7] Wang Z, Ma Z, Li L. Flow-induced crystallization of polymers: Molecular and thermodynamic considerations [J]. *Macromolecules*, 2016, 49(5): 1505-1517.
- [8] Cui K, Meng L, Tian N, et al. Self-acceleration of nucleation and formation of shish in extension-induced crystallization with strain beyond fracture [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(13): 5477-5486.
- [9] Chen X, Meng L, Zhang W, et al. Frustrating strain-induced crystallization of natural rubber with biaxial stretch [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(50): 47535-47544.
- [10] Li L B. In situ synchrotron radiation techniques: watching deformation-induced structural evolutions of polymers [J]. *Chinese Journal of Polymer Science*, 2018, 36(10): 1093-1102.
- [11] Liu Y, Zhou W, Cui K, et al. Extensional rheometer for in situ x-ray scattering study on

- flow-induced crystallization of polymer [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2011, 82(4): 045104.
- [12]Luo C, Sommer J U. Frozen topology: Entanglements control nucleation and crystallization in polymers [J]. *Physical Review Letters*, 2014, 112(19): 195702.
- [13]Zhang W, Larson R G. Effect of Flow-Induced Nematic Order on Polyethylene Crystal Nucleation [J]. *Macromolecules*, 2020, 53(18): 7650-7657.
- [14]Balijepalli S, Rutledge G C. Simulation study of semi-crystalline polymer interphases [C]. *Macromolecular Symposia*. Weinheim, Germany, 1998, 133(1): 71-99.
- [15]Men Y, Rieger J, Strobl G. Role of the entangled amorphous network in tensile deformation of semicrystalline polymers [J]. *Physical Review Letters*, 2003, 91(9): 095502.
- [16]Jabbari-Farouji S, Lame O, Perez M, et al. Role of the intercrystalline tie chains network in the mechanical response of semicrystalline polymers [J]. *Physical Review Letters*, 2017, 118(21): 217802.
- [17]Humbert S, Lame O, Vigier G. Polyethylene yielding behaviour: What is behind the correlation between yield stress and crystallinity? [J]. *Polymer*, 2009, 50(15): 3755-3761.
- [18]Humbert S, Lame O, Ségurda R, et al. A re-examination of the elastic modulus dependence on crystallinity in semi-crystalline polymers [J]. *Polymer*, 2011, 52(21): 4899-4909.
- [19]Seguela R. Critical review of the molecular topology of semicrystalline polymers: The origin and assessment of intercrystalline tie molecules and chain entanglements [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2005, 43(14): 1729-1748.
- [20]Hine P J, Duckett A, Read D J. Influence of Molecular Orientation and Melt Relaxation Processes on Glassy Stress– Strain Behavior in Polystyrene [J]. *Macromolecules*, 2007, 40(8): 2782-2790.
- [21]Hebert K, Ediger M D. Reversing strain deformation probes mechanisms for enhanced segmental mobility of polymer glasses [J]. *Macromolecules*, 2017, 50(3): 1016-1026.
- [22]Zou W, Moghadam S, Hoy R S, et al. Multiscale Modeling of Sub-Entanglement-Scale Chain Stretching and Strain Hardening in Deformed Polymeric Glasses [J]. *Macromolecules*, 2019, 52(23): 9248-9260.
- [23]Ge T, Wang J, Robbins M O. Effects of Coarse-Graining on Molecular Simulations of Mechanical Properties of Glassy Polymers [J]. *Macromolecules*, 2021, 54(5): 2277-2287.
- [24]Zartman G D, Cheng S, Li X, et al. How melt-stretching affects mechanical behavior of polymer glasses [J]. *Macromolecules*, 2012, 45(16): 6719-6732.
- [25]Liu J, Zhao Z, Wang W, et al. Brittle-ductile transition in uniaxial compression of polymer glasses [J]. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2019, 57(12): 758-770.

- [26]Li X, Wang S Q. Mapping brittle and ductile behaviors of polymeric glasses under large extension [J]. ACS Macro Letters, 2015, 4(10): 1110-1113.
- [27]Huang Q, Madsen J, Yu L, et al. Highly anisotropic glassy polystyrenes are flexible [J]. ACS Macro Letters, 2018, 7(9): 1126-1130.
- [28]Hoy R S, Robbins M O. Strain hardening in polymer glasses: limitations of network models [J]. Physical Review Letters, 2007, 99(11): 117801.
- [29]Chen K, Schweizer K S. Suppressed segmental relaxation as the origin of strain hardening in polymer glasses [J]. Physical Review Letters, 2009, 102(3): 038301.
- [30]Cheng S, Wang S Q. Elastic yielding after cold drawing of ductile polymer glasses [J]. Macromolecules, 2014, 47(11): 3661-3671.
- [31]Olmsted P D. Perspectives on shear banding in complex fluids [J]. Rheologica Acta, 2008, 47(3): 283-300.
- [32]Boukany P E, Hu Y T, Wang S Q. Observations of wall slip and shear banding in an entangled DNA solution [J]. Macromolecules, 2008, 41(7): 2644-2650.
- [33]Ruan Y, Lu Y, An L, et al. Shear Banding in Entangled Polymers: Stress Plateau, Banding Location, and Lever Rule [J]. ACS Macro Letters, 2021, 10: 1517-1523.



## 致谢

转眼间硕博生涯即将结束，回顾过去几年的学习生活，研一时的懵懂青涩、刚开始接触科研工作时的不知所措、第一篇论文被接收时的兴奋激动都似乎还是昨日。在硕博期间，我曾不止一次地被各种科研问题所深深困扰，但这些奋斗的过程使我得到了充分的锻炼和成长。值此论文完成之际，我对过去几年里给予我帮助的人们表达最衷心的感谢和祝福。

首先，我想要感谢我的导师李良彬研究员。李老师是一个极具科研热情和工作激情的引导者。他在科学研究方面具有敏锐的研究嗅觉和理论功底，同时也有着踏实刻苦的工作作风。在过去的几年里，我几乎没有见过李老师有任何一天的休息时间，我们几乎可以在任何时间跟他讨论科研问题；对于我们在研究工作中遇到的各种困难，他也总能提出中肯有用的意见和建议。李老师的工作作风给了我们极大的鼓励，也为我们做出了很好的榜样。另一方面，李老师在与学生的沟通交流中总是保持着谦逊的态度，对于不清楚的问题总是乐于与学生相互探讨。对于学生提出的或稚嫩或缺考虑的研究思路，李老师也总是愿意给我们试错的机会和充分的鼓励。在生活上李老师爽朗而直率，在工作之余乐于与学生沟通交流，跟学生一起运动锻炼。我常常为能够在李老师的指导下开展学习和科研工作而感到庆幸。

其次，我要感谢父母对我一直以来的关心和支持。在我硕博期间的学习生活中，他们总是能及时地开导我的小情绪，给我提供坚实的心理支撑。孩子的成长总是伴随着父母的逐渐老去，在我读博的几年里，我常常会在每年回家时震惊于父母的苍老，这是我以前从未有过的感受。在过去的自己的眼里，踌躇满志的父亲和慈和沉稳的母亲就像是我生命中的一座大堤，为我拦住家门外的一切风雨。然而在这几年里，我逐渐开始在他们的身上看到爷爷和姥姥的影子，母亲的脸上开始爬上越来越多的皱纹，父亲的身上多了许多奔波的风霜。然而尽管如此，他们仍旧在与我的每一次沟通中给我非常多的安慰和鼓励。由于新冠疫情的影响，我和父母已经有快一年没有见面，写到这里我几乎已经抑制不住对他们的想念。希望我在毕业后能够有更多的时间陪伴他们，也希望我对于他们也是一道足够温暖有力的坚实依靠。

我还要感谢实验室的陈威老师、盛俊芳老师、郭航老师、昱万程老师、詹玉华老师，以及苏凤梅师姐、陈晓伟师姐、王震师兄、魏升慧师姐、杨皓然师兄、张前磊师兄、杨俊升师兄等人对我的热心帮助。感谢叶克、闵笑宇、彭帆、聂翠、田富成、唐孝良、陈品章、解春等同学的相互鼓励 and 共同学习。

## 致谢

---

最后，我要感谢宋礼老师、邹崇文老师、闫文盛老师、徐宁老师、梁好均老师对我博士论文工作的指导和建议。感谢 Akron 大学的王十庆教授以及郑叶欣博士、长春应化所的卢宇源研究员和徐文生研究员对我研究工作提供的热心讨论。感谢中国科学技术大学和国家同步辐射实验室为我提供的学习条件和平台。

许廷雨

2021 年 12 月 30 日  
于中国科学技术大学

## 在读期间发表的学术论文

### 已发表的学术论文:

- [1] **Tingyu Xu**, Xiaoliang Tang, Fucheng Tian, Wei Chen, Liangbin Li\*. *Influence of interchain interactions on the tumbling of chains in a polymer melt during shear flow*. **Journal of Rheology**, 2020, 64(4): 941-954.
- [2] **Tingyu Xu**, Cui Nie, Fan Peng, Junfang Sheng and Liangbin Li\*. *Bond Orientation-Assisted Retractive Stress in Polymer Glasses: A Simulation Study on Elastic Yielding*. **Macromolecules**, 2022, 55(3): 883–896.
- [3] Cui Nie, Fan Peng, **Tingyu Xu**, Junfang Sheng, Wei Chen, Liangbin Li\*. *A Unified Thermodynamic Model of Flow-induced Crystallization of Polymer*. **Chinese Journal of Polymer Science**, 2021: 1-7.
- [4] Fucheng Tian, Xiaoliang Tang, **Tingyu Xu**, Liangbin Li\*. *An adaptive edge-based smoothed finite element method (ES-FEM) for phase-field modeling of fractures at large deformations*. **Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering**, 2020, 372-376.
- [5] Fucheng Tian, Jun Zeng, Xiaoliang Tang, **Tingyu Xu**, Liangbin Li\*. **International Journal of Solids and Structures**, 2020, 202: 685-698.
- [6] Fucheng Tian, Xiaoliang Tang, **Tingyu Xu**, Liangbin Li\*. *Bifurcation criterion and the origin of limit crack velocity in dynamic brittle fracture*. **International Journal of Fracture**, 2020, 224: 117-131.
- [7] Xiaoliang Tang, Fucheng Tian, **Tingyu Xu**, Liangbin Li\*. Aleks Reinhardt. *Numerical calculation of free-energy barriers for entangled polymer nucleation*. **Journal of Chemical Physics**, 2020, 152(22): 224904.
- [8] Fucheng Tian, Xiaoliang Tang, **Tingyu Xu**, Liangbin Li\*. *A hybrid adaptive finite element phase-field method for quasi-static and dynamic brittle fracture*. **International Journal for Numerical Methods in Engineering**, 2019, 120(9): 1108-1125.
- [9] Junsheng Yang, Xiaoliang Tang, Fucheng Tian, **Tingyu Xu**, Chun Xie, Gengxin Liu, Shijie Xie, Liangbin Li\*. *Stretching and orientation dynamics of linear and comb polymers at shear stress overshoot*. **Journal of Rheology**, 2019, 63(6): 939-946.
- [10] Xiaoliang Tang, Junsheng Yang, Fucheng Tian, **Tingyu Xu**, Chun Xie, Wei Chen, Liangbin Li\*. *Flow-induced density fluctuation assisted nucleation in polyethylene*. **Journal of Chemical Physics**, 2018, 149(22): 224901.

- [11] Chun Xie, Xiaoliang Tang, Junsheng Yang, **Tingyu Xu**, Fucheng Tian, Liangbin Li\*. *Stretch-Induced coil-helix transition in isotactic polypropylene: a molecular dynamics simulation*. **Macromolecules**, 2018, 51(11): 3994-4002.
- [12] Fucheng Tian, Xiaoliang Tang, **Tingyu Xu**, Liangbin Li\*. *Nonlinear stability and dynamics of nonisothermal film casting*. **Journal of Rheology**, 2018, 62(1): 49-61.
- [13] 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*. **Journal of Chemical Physics**, 2017, 146(1): 014901.
- [14] Xiaoliang Tang, Junsheng Yang, **Tingyu Xu**, Fucheng Tian, Chun Xie, Liangbin Li\*. *Local structure order assisted two-step crystal nucleation in polyethylene*. **Physical Review Materials**, 2017, 1(7): 073401.

#### 待发表的学术论文:

- [1] **Tingyu Xu**, Cui Nie, Fan Peng, Junfang Sheng and Liangbin Li\*. *Bond Orientation-Determined Enthalpic Stress in Anisotropic Polymer Glasses: A Simulation Work of Oscillatory Shear on Pre-deformed Polymer Glasses*. Submitted to Physical Review Letters.
- [2] **Tingyu Xu**, Fan Peng, Cui Nie, Junfang Sheng and Liangbin Li\*. *The Effect of Loading/Unloading Cycles on the Stability of Polymer Glasses*. To be submitted.