

半晶态聚合物拉伸变形的微观机理¹⁾段芳莉^{*,2)} 金义矿^{*} 颜世钊^{*,†}^{*}(重庆大学机械传动国家重点实验室, 重庆 400030)[†](郑州机械研究所, 郑州 450000)

摘要 应用大规模分子动力学方法, 采用粗粒化聚乙烯醇模型, 模拟了晶区与非晶区随机交杂的半晶态聚合物模型系统, 研究了半晶态聚合物在单轴拉伸变形过程中的应力-应变行为和微观结构演变. 应力-应变曲线表现出 4 个典型变形阶段: 弹性变形、屈服、应变软化和应变强化. 在拉伸变形过程中, 主要存在晶区折叠链之间的滑移、晶区破坏、非晶区的解缠结, 以及分子链沿拉伸方向重新取向等 4 种主要的微结构演变形式. 在屈服点附近, 晶区分子链之间排列紧密程度减小而发生滑移, 之后晶区变化需要的应力变小, 从而形成应变软化现象. 随着应变的增大, 经各分子链段协同作用使非晶区分子链的解缠结和重新取向行为扩展到相对宏观尺度, 导致拉伸应力增大而形成应变强化现象.

关键词 半晶态聚合物, 拉伸变形, 微结构演变, 微观机理, 分子动力学模拟

中图分类号: O631 文献标识码: A doi: 10.6052/0459-1879-15-345

MICROSTRUCTURE EVOLUTION DURING TENSION DEFORMATION OF SEMI-CRYSTALLINE POLYMER¹⁾Duan Fangli^{*,2)} Jin Yikuang^{*} Yan Shidang^{*,†}^{*}(State Key Laboratory of Mechanical Transmissions, Chongqing University, Chongqing 400030, China)[†](Zhengzhou Research Institute of Mechanical Engineering, Zhengzhou 450000, China)

Abstract Molecular dynamics simulation with coarse-grained model of polyvinyl alcohol was used to investigate the structure of semicrystalline polymer through melt-cooling process. The relationship between microstructure and macroscopic mechanical behavior was then investigated to reveal the microscopic mechanism of semicrystalline polymer during uniaxial tension. The stress-strain behavior comprised elastic stage, yield stage, strain softening stage and strain hardening stage. Several important structural evolution forms were investigated: reorientation of molecular chains, slipping of PVA molecules in crystalline region, disturbed crystalline region (crystal to amorphous) and disentanglement of PVA molecules in the amorphous region. The stress-strain behaviors in the crystal region and amorphous region were investigated respectively. The stress varied in two regions during uniaxial tension, which mainly caused by various microstructure evolution in different stages. In the elastic stage, the main microstructure evolution was the reorientation of molecular chains. In the strain softening stage, the slipping behavior of folded chains in the crystalline region and the disentanglement of the PVA molecules in the amorphous region were the main structural evolution forms. The stress in the crystal region in this stage was larger than that in the amorphous region, because keeping slipping behavior of folded chains in crystalline region was harder than to deform in the amorphous region. In the strain hardening stage, the deformation of amorphous region was

2015-09-14 收稿, 2015-12-21 录用, 2015-12-28 网络版发表.

1) 中央高校基本科研业务费 (CDJZR12 24 8801) 和重庆大学机械传动国家重点实验室科研业务费 (SKLMT-ZZKT-2012 MS 18) 资助项目.

2) 段芳莉, 副教授, 主要研究方向: 高分子材料的分子模拟研究. E-mail: flduan@cqu.edu.cn

引用格式: 段芳莉, 金义矿, 颜世钊. 半晶态聚合物拉伸变形的微观机理. 力学学报, 2016, 48(2): 369-377

Duan Fangli, Jin Yikuang, Yan Shidang. Microstructure evolution during tension deformation of semi-crystalline polymer. *Chinese Journal of Theoretical and Applied Mechanics*, 2016, 48(2): 369-377

more difficult than crystal slipping, in other words, the disentanglement of PVA molecules need more energy. The stress in this stage increased which mainly led to the mechanical behavior of strain hardening. In conclusion, the coordinated microstructure evolution contributed to macroscopic mechanical behavior during tension in spite of the variation of the main microstructure evolutions in different stages.

Key words semi-crystalline polymer, tension deformation, microstructure evolution, microscopic mechanism, molecular dynamics simulation

引言

高分子聚合物的长链特性和特有的动力学控制结晶机理导致其不能完全结晶, 形成半晶态结构. 该结构包含了非晶区和结晶区, 其中结晶区包括聚合物链自身反复折叠所形成的片层状结构, 片层堆积, 最终形成所谓的球晶. 从纳米级 (原子、分子, 尺度小于 5 nm) 到中等以上规模的结构 (链、片层, 5~50 nm) 再到宏观球晶 (500 nm) 的不同尺度表现不同的形态特征 [1].

有人通过力学实验已经得到半晶态聚合物的应力-应变曲线 [2-3], 主要包含 4 个阶段: 弹性变形、屈服、应变软化和应变强化, 重点研究片层状厚度、结晶度以及结晶取向对半晶态聚合物的变形, 结构以及其失效行为的影响. 在此基础上, 一些学者 [4-6] 指出半晶态聚合物的晶区和非晶区, 以及结晶度、分子量、缠结度、环境等因素对半晶态聚合物的力学行为有影响. 还有人通过实验阐述了在大变形下 (塑性变形) 半晶态聚合物的微观结构变化 [7], 同时用差示扫描量热法、测比重术 [8] 和电镜扫描 [9-10] 等方法观察和记录高分子聚合物的变形行为. 有学者 [11] 通过差示扫描量热法观察了链缠结密度对半晶态聚合物塑性行为的影响.

应用分子动力学模拟, 有学者采用不同的势函数及边界条件从熔融态聚合物均匀成核、形成了折叠链形式的半晶态聚合物 [12-16]. 但是, 这些可与实验相比较的半晶态结构的模拟制备, 主要应用于聚合物的结晶、熔化行为与机制的研究. 在半晶态聚合物结构与性能的研究中, 人们往往还采用简化的半晶态结构模型 [17-18]. 文献 [18] 采用蒙特卡罗建立了具有粗原子 (united atom) 模型结晶区和非晶区间隔分开的初始结构, 然后分别采用蒙特卡罗和分子动力学模拟了系统横截面尺寸和体积不变下的两种情况的变形, 得到了变形过程中出现空洞、晶区取向滑移以及重结晶等不同的变形机理, 但是其没有考虑材料的分子特性和构象的约束. 文献 [19-20] 建立了

结晶区和非晶区通过分子链连接实现真正耦合的半晶态聚合物, 采用分子动力学模拟进行单轴拉伸, 观察到拉伸过程中非晶区出现了空穴, 并解释了出现空穴的机理, 但是在大的应变率下应力-应变行为不能和宏观实验进行比较. 在此基础上, 他们通过调整半晶态聚合物的分子结构参数来研究对力学性能的影响.

本文将应用分子动力学模拟, 采用粗粒化聚乙烯醇 (CG-PVA) 模型 [21], 将高温熔融态聚合物缓慢降温, 制备了半晶态聚合物结构. 通过模拟单轴拉伸变形, 研究半晶态聚合物的拉伸变形应力-应变行为 (本文中应变均指工程应变), 揭示宏观变形行为与微观结构演变之间的关系.

1 模拟方法

1.1 粗粒化聚乙烯醇模型

文献 [21] 通过系统的粗粒化过程推导出了粗粒化聚乙烯醇 (CG-PVA) 模型. 在粗粒化聚乙烯醇模型中, 一个珠子代表聚合物的一个单体. 同一条分子链中的相邻单体之间以谐波弹簧相连接, 此外还通过键角势来保持原子骨架的扭转状态. 没有化学键相连接的单体之间 (即同一条链上的不相邻单体, 以及不同链上的单体之间) 的相互作用由 LJ9-6 势进行近似计算. 粗粒化聚乙烯醇模型采用的是简化单位. 其中, 长度单位 $\sigma = 0.52 \text{ nm}$, 大约等于聚乙烯醇分子链的直径; 单体质量和玻尔兹曼常数 k_B 取为 1; 温度 $T = 1$ 对应于实际温度 550 K (大于聚乙烯醇熔点); 压强 $P = 8$ 对应于实际压强 0.101 MPa; 时间单位 τ 约为 1.6~3.5 ps.

粗粒化聚乙烯醇模型中没有化学键相连接单体之间的相互作用由 LJ9-6 势函数计算

$$U_{\text{nonb}}(r) = 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

式中, r 是两单体之间的距离, $\epsilon_0 = 0.3775 k_B T$, $\sigma_0 = 0.89\sigma$. 计算时截断半径取为 1.02σ , 这是 $U_{\text{nonb}}(r)$ 达

到最小值时单体之间的距离。

粗粒化聚乙烯醇模型中两相邻单体之间的键长势由式 (2) 计算

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

其中, $b_0 = 0.5\sigma$, $k_{\text{bond}} = 2704k_bT/\sigma^2$ 。

两相邻键之间的键角势是一个列表势, 可在文献 [21] 中查到。键角势函数在 180° , 126° 和 95° 有 3 个极小值点, 分别对应于反式、反旁式和旁式三种构象。需要指出的是该模型没有考虑扭转势, 分子链的扭转形态由键角势描述。虽然粗粒化聚乙烯醇模型针对的是聚乙烯醇材料, 由于聚乙烯醇和聚乙烯具有相同的单体数密度和相似的键角势, 它也适用于聚乙烯的分子模拟研究。文献 [22] 也表明粗粒化模型对非对称乙烯基聚合物具有普遍适用性。

文献 [12,23-26] 通过粗粒化聚乙烯醇模型模拟了聚合物的熔融和结晶过程, 研究表明该模型可以准确地描述聚合物的结晶过程, 并得到了链折叠结构的半晶态聚合物。我们之前研究 [27-28] 也表明通过该方法可以制备得到典型的半晶态聚合物结构。

1.2 样本制备与拉伸行为模拟

本文应用分子动力学模拟了每条链上有 500 个单体, 包含 200 条链的半晶态聚合物系统 (共 10^5 个单体), 样本的制备过程如下: 首先, 通过蒙特卡罗方法生成一条条相互独立的、自回避随机行走链, 并将他们随机的放置在模拟盒子中, 通过能量最小化方法, 使聚合物链和单体之间彼此分开。在此之后, 采用分子动力学方法, 在等温等压系综 (NPT 系综) 下, 以 0.002τ 时间步长、温度 $T = 0.1$ 和压强

0.202 MPa 对模拟盒子进行控制一段时间, 由此获得了低温下的非晶态聚合物结构。然后, 将上述结构缓慢地加热, 制备处于平衡态的、高温熔融态聚合物。我们采用了正则系综 (NVT 系综), 以 $2.5 \times 10^{-5}\tau^{-1}$ 的加热速率, 将 $T = 0.1$ 时的系统缓慢地加热到熔点以上 ($T = 1.0$), 采用的时间步长是 0.002τ 。在温度达到 1.0 之后, 同样地采用等温等压系综对系统进行了充分弛豫, 并通过调整弛豫过程中的压力和时间步长两个参数, 促使系统更快地达到平衡。最后, 将平衡、熔融态聚合物经过缓慢地冷却、局部结晶形成半晶态聚合物系统。这里采用了等温等压系综, 控制压力为 0.101 MPa, 以 $1 \times 10^{-6}\tau^{-1}$ 的冷却速率, 将系统从熔融状态 $T = 1.0$ 缓慢地冷却到 $T = 0.6$, 时间步长是 0.005τ , 共需要 4×10^8 个时间步。

将制备得到的半晶态聚合物系统在温度 0.6 (实际温度 330 K) 下充分弛豫后, 接着采用等温等压系综, 温度为 330 K, 应变率为 $5 \times 10^{-8}\text{s}^{-1}$, 对半晶态聚合物系统进行了单轴拉伸行为的模拟。控制垂直于拉伸方向的压力为 0.101 MPa, 而不控制平行于拉伸方向的压力, 采用周期性边界条件和时间步长为 0.005τ 使模拟盒子变形来实现单轴拉伸模拟。整个模拟过程中使用了由美国圣地亚国家实验室开发的分子动力学模拟软件 LAMMPS [29]。

2 结果与讨论

图 1(a) 是拉伸模拟系统的初始状态 (应变为 0), 该系统的密度约为 0.915g/cm^3 , 属于低密度的聚乙烯醇, 其结晶度为 47% 左右, 呈现为折叠链构成的晶区与非晶区交杂在一起的结构形态, 可以

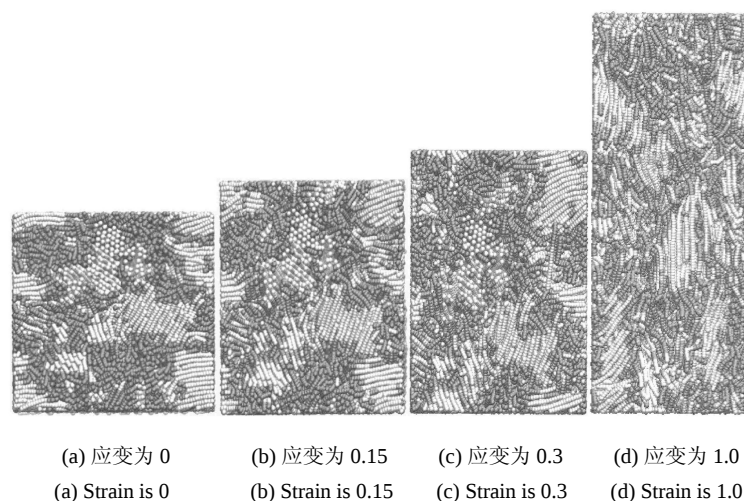


图 1 半晶态聚合物的单轴拉伸变形

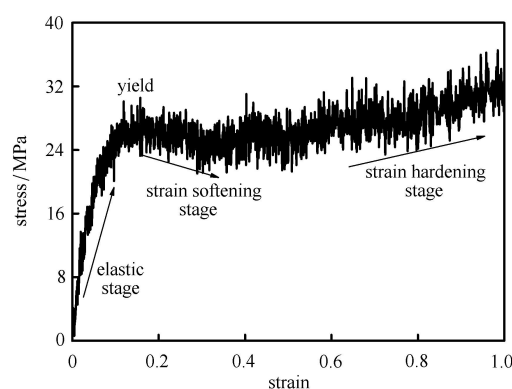
Fig. 1 The uniaxial tensile deformation of semicrystalline polymer

用纒状微束结构模型^[30]描述,与文献[26,31]模拟得到半晶态结构形式也相一致.图1(b)~图1(d)是拉伸过程中半晶态聚合物系统的原子构型演变,分别对应于弹性变形、应变软化和应变强化等变形阶段.将模拟系统划分成微小单元阵列,通过计算每个单元的方向有序参数^[26]将系统划分为晶区和非晶区,其中浅灰色表示晶区单体,深灰色表示非晶区单体,如图1.可以看出,在拉伸过程中大部分晶域保持着有序结构,但一些晶域分子链在拉伸过程中被拉乱,转变为非晶态结构,随着应变的增大,晶域和非晶域分子链都朝着拉伸方向重新取向.

2.1 应力-应变行为

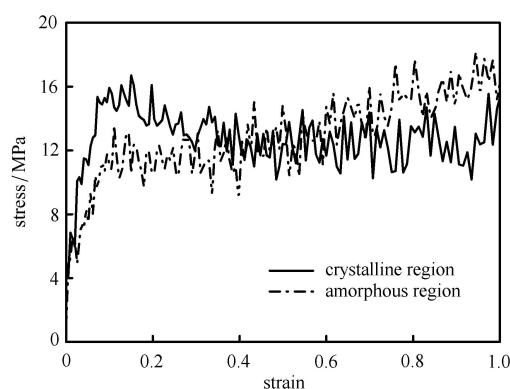
图2(a)是半晶态聚合物系统单轴拉伸的应力-应变曲线,拉伸过程可分为4个阶段:弹性变形、屈服、应变软化和应变强化阶段.文献[2-3]通过压缩变形实验,发现半晶态聚乙烯、聚丙烯和聚对苯二甲酸乙二酯(PET)材料的应力-应变曲线也包含这4个典型变形阶段.从应力-应变曲线可得到,本文所模拟半晶态聚合物系统的弹性模量约为232.9 MPa,屈服应力约为26.5 MPa,符合聚乙烯醇聚合物的弹性模量和极限强度实验值^[32-34](100~300 MPa, 17~55 MPa),弹性模量和极限强度值会因密度、结晶度以及结晶取向的不同而有所差异^[35].在屈服变形之后,随着应变的增大应力出现轻微的减小,半晶态聚合物发生了应变软化.在应变软化过程之后,应力随着应变的增大而继续增大,半晶态聚合物系统发生了应变强化.在半晶态聚合物中包含有晶区和非晶区,分别统计这两个区域的应力,即可得到晶区和非晶区的应力-应变曲线,如图2(b)所示.晶区和非晶区的弹性模量分别为158.3 MPa和94.6 MPa,屈服应力分别为15.2 MPa和11.2 MPa,晶区比非晶区具有更大的弹性模量和屈服应力.在发生屈服之后,晶区和非晶区也表现出不同的应力-应变行为.晶区存在明显的应变软化阶段(其应变范围为0.2~0.4),在应变软化阶段之后直到应变为1.0,晶区应力值基本保持在13 MPa左右.然而,在与晶区应变软化阶段相对应的应变范围内,非晶区应力保持在屈服应力值左右,在这之后非晶区表现出明显的应变强化行为.因此,整个系统表现出的应变软化过程,实际上主要由晶区的变形行为所决定;而整个系统表现出的应变强化过程,主要反映了非晶区的变形行为特性.可以这样理解,晶区初始塑性变形需要较大的屈服应力,而在屈服之

后,使晶区变形的应力减小,13 MPa是可使晶区变形的最小应力.而对于非晶区,使其发生初始塑性变形的应力较小,但是若要非晶区发生较大程度的变形(应变大于0.4),需要不断增大其变形应力.该现象与文献[6]的研究结果相一致,他们通过实验和理论分析,研究了半晶态聚乙烯的晶区和非晶区对应变强化的影响,发现在应变强化阶段,非晶区的变形行为对应变强化过程起到了主要作用.



(a) 整个半晶态聚合物

(a) The entire system of semicrystalline polymer



(b) 晶区和非晶区

(b) Crystalline and amorphous regions

图2 单轴拉伸变形的应力-应变曲线

Fig. 2 Stress-strain response in uniaxial tension deformation

2.2 能量曲线和键角分布

图3给出了系统的非成键能、键长能、键角能和总势能在拉伸变形过程的相对变化(相对于拉伸模拟系统的初始状态).整个拉伸过程中键长能基本保持不变,系统总能量的变化主要由键角能和非成键能的变化所致,其中键角能的变化大约是非成键能的2~4倍.非成键能在弹性变形阶段有一个减小过程,但在之后的变形过程中随着应变增大而单调

增大. 非成键能描述的是位于同一条链上或不同链上非成键单体之间与距离有关的作用力. 系统的密度变化、分子链重新取向、晶区滑移以及非晶区内分子链间的解缠结等多种微结构的改变, 都可能导致这些距离的改变, 从而导致非成键能的变化. 键角能随着应变的增大而增大, 其变化趋势可分为 3 个阶段: 在弹性变形阶段, 键角能的增加幅度较小; 大约从系统屈服点开始, 键角能以较大幅度显著的增大; 而在应变强化后期 (应变大于 0.75) 键角能又基本保持不变.

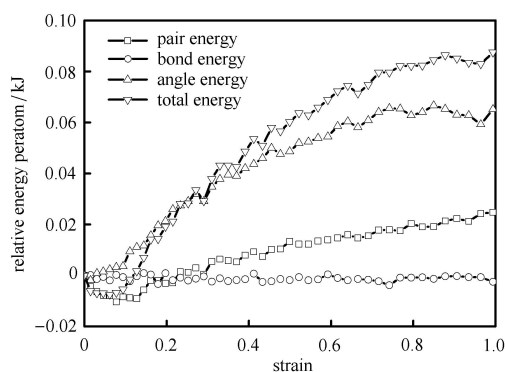
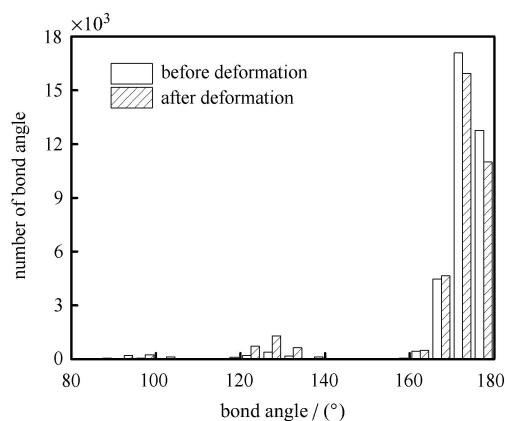


图 3 拉伸变形过程中的能量相对变化

Fig. 3 Variation of relative energy during the process of tensile deformation

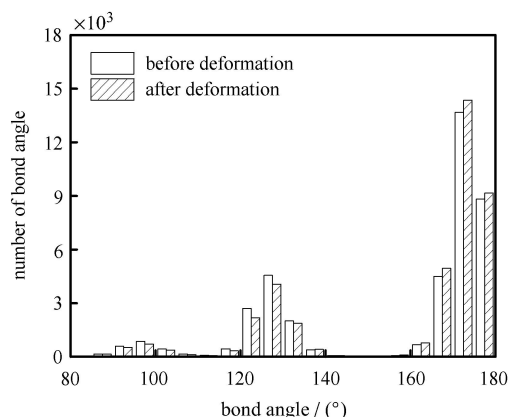
粗粒化聚乙烯醇模型通过键角大小来区分旁式、反旁式和反式构象^[21], 这 3 种构象对应的键角分别为 95° , 126° 和 180° , 其能量状态依次降低. 图 4 分别给出了晶区和非晶区在拉伸变形前后的键角分布比较. 在拉伸变形前, 尽管整个系统的键角都集中分布在 3 个能量极小点 (反式、反旁式和旁式) 处, 但在晶区和非晶区键角具有不同的分布概率. 晶区内 95.6% 的键角处于反式状态, 仅 2.1% 处于反旁式状态; 而非晶区内 67.8% 的键角处于反式状态, 22.6% 处于反旁式状态. 图 4(a) 显示拉伸变形使晶区内一些反式构象转变成了反旁式或旁式构象, 即键角从 180° 转变为 126° 或 95° , 这是因为部分晶区折叠链段结构在经历大幅度的滑移变形后, 晶体结构被破坏, 形成了非晶态链段结构. 关于半晶态系统内部分晶域向非晶态的转变, 在第 2.3.1 节有更详细论述. 图 4(b) 显示拉伸后非晶区一些旁式和反旁式构象转变成了反式构象, 也就是非晶区部分分子链段键角被打开. 在第 2.3.2 节将看到这是非晶区聚合物链的解缠结行为的极端情形. 在本文所模拟系统中, 晶区键角转变的数量略大于非晶区, 因而整个

系统的反式构象数量略有减小, 而反旁式构象的数量略有增大, 导致整个系统的键角能增大.



(a) 晶区

(a) Crystalline region



(b) 非晶区

(b) Amorphous region

图 4 拉伸变形前后的键角分布

Fig. 4 The distribution of bond angle before and after tensile deformation

2.3 微结构演变

2.3.1 晶区的滑移与破坏

在本文所模拟的系统中, 部分初始晶域遭到破坏, 从晶态转变为非晶态, 但没有发现从非晶态到晶态的转变行为. 这种转变行为, 与文献 [18] 的研究也相一致. 文献 [18] 运用粗原子模型, 建立晶区和非晶区间隔分开的半晶态聚乙烯结构, 模拟了半晶态聚合物的拉伸变形过程, 发现了变形过程中也存在晶区滑移和部分晶区向非晶区转变的现象. 为了研究两种晶区的不同变形机理, 分别选取了初始状态为晶态, 在拉伸过程中转变为非晶态或保持为晶态的典型微晶域, 分别称为转变晶域和滑移晶域. 图 5

是两种晶域的相对平均键角(相对于初始平均键角)随应变的变化曲线. 在整个变形过程中, 滑移晶域的相对平均键角随着应变的增加只是略有减小, 其减小幅度不超过 1° . 这是因为拉伸过程中系统体积逐渐增大, 晶域内链段与链段之间的排列紧密程度减小, 部分链段发生了微小变形, 但整个晶域仍保持为折叠链平行排列结构. 与之相比较, 转变晶域的相对平均键角变化具有明显的转折点. 在弹性变形和应变软化阶段的初期, 转变晶域的相对平均键角与滑移晶域的基本重合; 但从应变软化后期开始, 转变晶域的相对平均键角开始快速线性减小, 到应变为 1.0 时平均键角减小幅度约为 8° . 相对平均键角曲线在应变软化阶段的转折, 标志了该晶域从晶态向非晶态转变的起始. 要强调的是, 折叠链段之间的相对滑移是晶区结构变形的的主要方式. 图 6 给出了典型滑移晶域内折叠链段之间的滑移距离随应变的变化. 折叠链段间的滑移行为主要发生在应变软化阶段和应变强化阶段后期, 这时滑移距离随应变的增大而

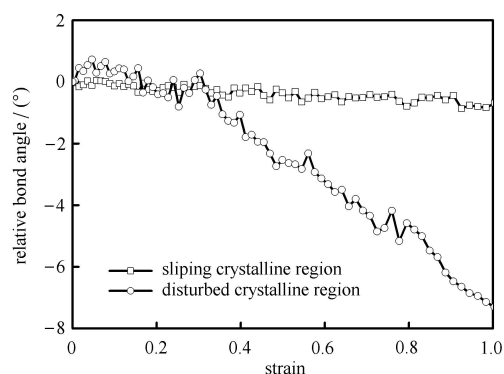


图 5 相对键角随应变的变化关系

Fig. 5 Variation of relative bond angle with strain

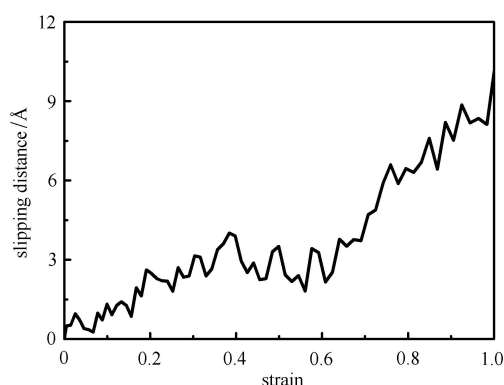


图 6 滑移距离随应变的变化关系

Fig. 6 Variation of slipping distance with strain

线性增大, 并形成了较大的滑移距离(分别达到约 $3 \text{ \AA}$ 和约 $9 \text{ \AA}$, $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$). 但是在这两个阶段之间, 即应变强化阶段初期, 滑移距离几乎保持不变.

转变晶域和滑移晶域的结构演变, 可结合晶区应力-应变曲线(见图 2(b))来理解. 在应变软化阶段晶区比非晶区承受了更大的应力, 发生屈服之后的晶区比非晶区更易发生变形. 在应变软化阶段后期, 部分晶域在滑移作用下不再能保持晶态, 也就是转变晶域开始向非晶态的转变. 当拉伸进入到应变强化阶段初期, 这时的晶区比非晶区具有了略微更大程度的变形, 因此晶区停止了滑移变形, 直到非晶区发生足够的变形后, 晶区再次滑移以与非晶区变形相协调. 由此可以看到, 在拉伸变形的各个阶段, 晶区和非晶区各自承受不同的应力, 各自发生不同程度的变形, 但晶区和非晶区之间相互制约、相互协调以适应外载荷导致的整体变形需要.

2.3.2 非晶区的解缠结

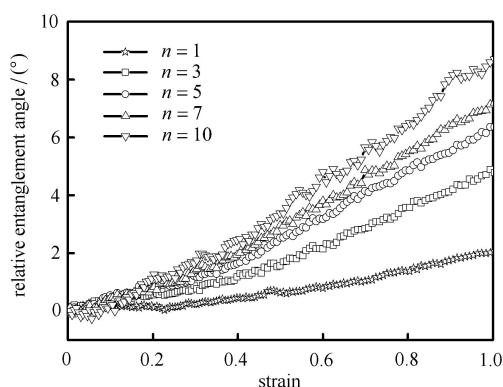
拉伸过程中非晶区的主要变形方式是分子链的伸展以及解缠结. 这里采用文献 [36] 的几何方法计算缠结度. 对于所考察的单体 i , 确定以单体 i 为起点、以同一条分子链上与之相距为 $\pm n$ 的单体 ($i-n$ 和 $i+n$) 为终点的两个向量, 计算这两个向量的夹角 $S_i(n)$

$$S_i(n) = \left\langle \arccos \left(\frac{(r_{i+n} - r_i) \cdot (r_{i-n} - r_i)}{|r_{i+n} - r_i| |r_{i-n} - r_i|} \right) \right\rangle \quad (3)$$

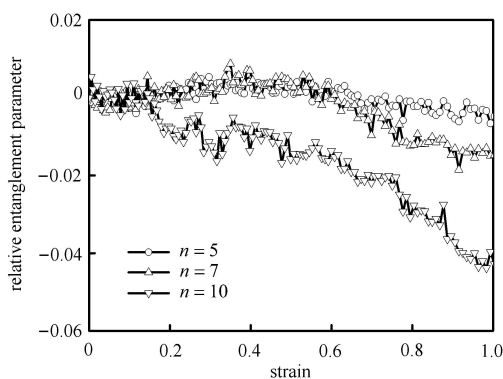
其中, r_{i-n} , r_i 和 r_{i+n} 分别为同一条链上第 $i-n$, i , $i+n$ 个单体的位置矢量, $\langle \dots \rangle$ 表示系综平均. 若 $S_i(n) < 90^\circ$, 则认为单体 i 处于缠结状态. 缠结单体个数与所统计单体总数量的比值, 称为缠结度. 为了考察分子链形态从较小尺寸到较大尺寸的不同变化规律, 我们选择计算了 n 取 1, 3, 5, 7 和 10 时的缠结角度和缠结度. 当 $n=1$ 时, $S_i(n)$ 即为单体 i 处的键角. 由于关注的是非晶区内分子链的缠结状态, 只考察和统计了非晶区的单体 i , 即要求从 $i-n$ 到 $i+n$ 连续的 $2n+1$ 个单体都在非晶区内.

图 7(a) 给出了非晶区内分子链段的相对平均缠结角度(即当前平均缠结角度与初始平均缠结角度之差)随应变的变化, 这里 n 取 1, 3, 5, 7 和 10. 当应变为 0 时, 它们的平均缠结角度分别为 157.1° , 133.7° , 118.5° , 107° 和 93.4° , 即在较小尺度(较小 n 值)下初始缠结角度更大. 所有 n 值下的平均缠结角度几乎都随应变的增大而增大, 并且从屈服阶段开始, 表现出越来越大的增长斜率. 这种变化趋势显示

出, 与应变软化阶段相比, 非晶区在应变强化阶段发生了更大程度的变形. 对于不同 n 值下的平均缠结角度, n 值越大所对应的平均缠结角度增加幅度越大, 从屈服阶段开始, 较大 n 值缠结角度的增加幅度都显著的大于较小 n 值. 当应变为 1.0 时, 平均缠结角度的增加幅度分别为 2.1° , 4.8° , 6.4° , 7.2° 和 8.7° . 可以看到, 拉伸变形过程中非晶区分子链的缠结形态改变, 发生在从 $n = 1$ 到 $n = 10$ 的各个尺度上.



(a)



(b)

图 7 不同尺寸 (a) 相对缠结角度和 (b) 相对缠结度随应变的变化关系

Fig. 7 Variation of relative entanglement angle (a) and entanglement parameter (b) as a function of strain

图 7(b) 给出了非晶区分子链段间的相对缠结度 (当前缠结度与初始缠结度之差) 随应变的变化, 这里 n 取 5, 7 和 10. 各个尺度上的缠结度几乎都随着应变的增大而减小, 并且与较小尺度相比, 较大尺度上的缠结度的减小幅度更大. 这些结果与图 7(a) 相一致, 表明非晶区的解缠结行为发生在各个不同尺度上, 在较大尺度上更易发生解缠结, 其解缠结行为的发生频率更大. 另外, 图 7(b) 清楚地显示了不同

尺度上解缠结行为的起始时刻. 在较小尺度 ($n = 5, 7$) 下, 直到应变强化后期缠结度才开始明显减小; 而在较大尺度 ($n = 10$) 下, 显著的解缠结行为从屈服变形之后就开始. 因此, 拉伸变形首先促使较大尺度上的分子链缠结角度打开, 这些变化导致或影响了较小尺度下的缠结角度打开, 不同尺度上的缠结形态改变相互制约和协调, 形成了非晶区的变形. 这种解缠结行为在非晶态聚合物中也是存在的, 其机理也相类似. 文献 [37-38] 通过粗原子模型模拟了非晶态聚乙烯的拉伸模拟过程, 发现缠结度也会随着应变的增大而减小, 也就是存在分子链的解缠结现象.

2.3.3 分子链重新取向

在制备得到的初始结构中, 不同微晶域间和非晶区内的链取向几乎随机分布, 拉伸变形将使这些链取向沿拉伸方向进行偏转, 链重新取向是系统发生变形的主要方式. 本文采用如下方法计算取向度 [39]

$$e_i = (r_{i+1} - r_{i-1}) / |r_{i+1} - r_{i-1}| \quad (4)$$

$$p_2 = \frac{3}{2} \langle (e_i \cdot e_z)^2 \rangle - \frac{1}{2} \quad (5)$$

其中, r_i 表示一条链上第 i 个单体位置矢量, e_z 表示平行于拉伸方向的单位向量, $\langle \dots \rangle$ 表示系综平均. 当 $p_2 = 1$ 时, 表示聚合物链的平均取向平行于拉伸方向; 当 $p_2 = -0.5$ 时, 表示聚合物链的平均取向垂直于拉伸方向. 选取相邻 3 个单体都在晶区或非晶区内的分别进行统计, 得到晶区和非晶区的链取向参数.

图 8 给出了晶区和非晶区的分子链取向参数随应变的变化. 随着应变的增大, 两者的链取向参数都逐渐增大, 但增大的斜率越来越小. 在整个拉伸过程中, 晶区和非晶区的链取向都逐渐趋近于拉伸方向, 但在弹性变形阶段分子链段重新取向的速度最快. 这种重新取向行为与相关研究结果也相一致. 文献 [18] 运用粗原子模型, 建立晶区和非晶区间隔分开的半晶态聚乙烯结构, 模拟了聚合物的拉伸变形过程, 发现了变形过程中晶区与非晶区都存在分子链重新取向现象. 文献 [37-38] 通过粗原子模型研究了非晶态聚乙烯的拉伸模拟过程, 也发现分子链存在重新取向行为, 并且分子链取向参数变化趋势也相一致.

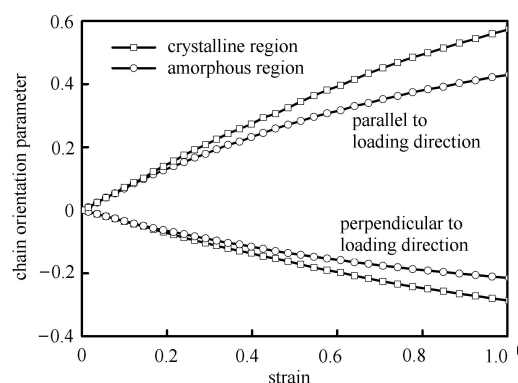


图8 链取向参数随应变的变化关系

Fig. 8 Variation of chain orientation parameter with strain

由第 2.3.2 节和第 2.3.3 节的论述可知,在弹性变形阶段晶区滑移和非晶区解缠结等行为都还不显著,链段重新取向是这个阶段的主要变形方式,拉伸变形初期系统密度的显著减小,为分子链段的重新取向提供了条件.在应变软化和应变强化阶段,半晶态聚合物的取向已由局部尺度上链段取向演变为相对宏观尺度下分子链取向,改变分子链取向需要各链段的协同运动才能实现,故其取向变化速率小于之前的弹性变形阶段.另外,晶区链段的重新取向,必然是晶域内所有折叠链段的整体重新取向,因此随着应变的增大,晶区表现出比非晶区越来越高的取向度.

3 结论

本文采用粗粒化聚乙烯醇模型,应用大规模分子动力学方法,通过模拟高分子聚合物的高温熔融-冷却结晶过程,制备了晶区与非晶区随机交杂的半晶态聚合物系统,研究了半晶态聚合物在单轴拉伸变形过程中的力学行为与微观变形机理.模拟得到的应力-应变行为包括 4 个典型阶段:弹性变形、屈服、应变软化和应变强化阶段.在拉伸变形的各个阶段,晶区和非晶区承受不同的应力,形成了不同的微结构演变形式.在弹性变形阶段,晶区和非晶区都以分子链段沿拉伸方向重新取向作为其主要变形形式.在应变软化阶段,晶区比非晶区承受更大的应力,这是因为晶区的屈服应力大于非晶区,并且使晶区保持滑移所需的应力大于非晶区变形所需要的应力.在这个阶段,晶区发生了折叠链段间的相对滑移,非晶区发生了较大尺度上的解缠结行为.在应变软化与应变强化阶段之间,晶区和非晶区承受相差不大的应力,这时已有部分晶区由于折叠链段间的

相对移动而遭到破坏,转变为了非晶区;那些保持晶区的变形已略大于非晶区,折叠链段间的滑移行为停滞.在应变强化阶段,晶区仍然通过滑移行为实现变形,但非晶区的解缠结行为已从较大尺度逐步扩展到较小尺度,由于较小尺度上解缠结行为(例如键角的打开)需要更大的力,因而这个阶段的非晶区应力逐渐增大,形成了明显的应变强化现象.

参考文献

- 1 Yamamoto T. Computer modeling of polymer crystallization toward computer-assisted materials' design. *Polymer*, 2009, 50(9): 1975-1985
- 2 Schrauwen BAG, Janssen RPM, Govaert LE, et al. Intrinsic deformation behavior of semicrystalline polymers. *Macromolecules*, 2004, 37(16): 6069-6078
- 3 Schrauwen BAG, Von Breemen LCA, Spoelstra AB, et al. Structure deformation and failure of flow-oriented semicrystalline polymers. *Macromolecules*, 2004, 37(23): 8618-8633
- 4 Hong K, Rastogi A, Strobl G. Model treatment of tensile deformation of semicrystalline polymers: Static elastic moduli and creep parameters derived for a sample of polyethylene. *Macromolecules*, 2004, 37(26): 10174-10179
- 5 Hong K, Rastogi A, Strobl G. A model treating tensile deformation of semicrystalline polymers: Quasi-static stress-strain relationship and viscous stress determined for a sample of polyethylene. *Macromolecules*, 2004, 37(26): 10165-10173
- 6 Cheng JJ, Alvarado-Contreras JA, Polak MA, et al. Chain entanglements and mechanical behavior of high density polyethylene. *Journal of Engineering Materials and Technology*, 2010, 132(1): 011016
- 7 Gsell C, Dahoun A. Evolution of microstructure in semicrystalline polymers under large plastic deformation. *Materials Science and Engineering A*, 1994, 175(1-2): 183-199
- 8 Bassett DC. On moire patterns in electron microscopy of polymer crystals. *Philosophical Magazine*, 1964, 10(106): 595
- 9 Lustiger A, Lotz B, Duff TS. The morphology of the spherulitic surface in polyethylene. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 1989, 27(3): 561-579
- 10 Dicorleto JA, Bassett DC. On circular crystals of polyethylene. *Polymer*, 1990, 31(10): 1971-1977
- 11 Bartczak Z. Effect of chain entanglements on plastic deformation behavior of linear polyethylene. *Macromolecules*, 2005, 38(18): 7702-7713
- 12 Meyer H, Muller-Plathe F. Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts examined by md simulations. *Macromolecules*, 2002, 35(4): 1241-1252
- 13 Vettorel T, Meyer H, Baschnagel J, et al. Structural properties of crystallizable polymer melts: Intrachain and interchain correlation functions. *Physical Review E*, 2007, 75(4): 041801
- 14 Yamamoto T. Molecular dynamics modeling of polymer crystallization from the melt. *Polymer*, 2004, 45(4): 1357-1364
- 15 Yamamoto T. Molecular dynamics simulations of steady-state crystal growth and homogeneous nucleation in polyethylene-like poly-

- mer. *Journal of Chemical Physics*, 2008, 129(18): 184903
- 16 Gee RH, Lacey N, Fried LE. Atomistic simulation of polymer crystallization at realistic length scales. *Nature Materials*, 2005, 5(1): 39-43
- 17 Monasse B, Queyroy S, Lhost O. Molecular dynamics prediction of elastic and plastic deformation of semi-crystalline polyethylene. *International Journal of Material Forming*, 2008, 1: 1111-1114
- 18 Lee S, Rutledge GC. Plastic deformation of semicrystalline polyethylene by molecular simulation. *Macromolecules*, 2011, 44(8): 3096-3108
- 19 Queyroy S, Monasse B. Molecular dynamics prediction of elastic and plastic deformation of semicrystalline polyethylene. *International Journal for Multiscale Computational Engineering*, 2011, 9(1): 119-136
- 20 Queyroy S, Monasse B. Effect of the molecular structure of semicrystalline polyethylene on mechanical properties studied by molecular dynamics. *Journal of Applied Polymer Science*, 2012, 125(6): 4358-4367
- 21 Reith D, Meyer H, Muller-Plathe F. Mapping atomistic to coarse-grained polymer models using automatic simplex optimization to fit structural properties. *Macromolecules*, 2001, 34(7): 2335-2345
- 22 Hsu DD, Xia WJ, Arturo SG, et al. Thermomechanically consistent and temperature transferable coarse-graining of atactic polystyrene. *Macromolecules*, 2015, 48(9): 3057-3068
- 23 Meyer H, Muller-Plathe F. Formation of chain-folded structures in supercooled polymer melts. *Journal of Chemical Physics*, 2001, 115(17): 7807-7810
- 24 Vettorel T, Meyer H. Coarse graining of short polyethylene chains for studying polymer crystallization. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2006, 2(3): 616-629
- 25 Vettorel T, Meyer H, Baschnagel J, et al. Structural properties of crystallizable polymer melts: Intrachain and interchain correlation functions. *Physical Review E*, 2007, 75(4): 041801
- 26 Sommer JU, Luo C. Molecular dynamics simulations of semicrystalline polymers: Crystallization, melting, and reorganization. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 2010, 48(21): 2222-2232
- 27 段芳莉, 颜世钊. 半晶态聚合物的分子动力学模拟. 计算物理, 2012, 29(5): 759-765 (Duan Fangli, Yan Shidang. Molecular dynamics simulation of semicrystalline polymers. *Chinese Journal of Computational Physics*, 2012, 29(5): 759-765 (in Chinese))
- 28 段芳莉, 王源. 单个纳米粒子对聚合物结晶行为的影响. 物理学报, 2014, 63(13): 281-288 (Duan Fangli, Wang Yuan. Effect of single nanoparticle on the polymer crystallization behavior. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(13): 281-288 (in Chinese))
- 29 Plimpton S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 1995, 117(1): 1-19
- 30 何曼君, 张红东, 陈维孝等. 高分子物理. 上海: 复旦大学出版社, 2006: 159-161 (He Manjun, Zhang Hongdong, Chen Weixiao, et al. *Polymer Physics*. Shanghai: Fudan University Press, 2006: 159-160 (in Chinese))
- 31 Gee RH, Lacey N, Fried LE. Atomistic simulations of spinodal phase separation preceding polymer crystallization. *Nature Materials*, 2006, 5(1): 39-43
- 32 Zhu YJ, Wang HY, Zhu JH, et al. Nanoindentation and thermal study of polyvinylalcohol/graphene oxide nanocomposite film through organic/inorganic assembly. *Applied Surface Science*, 2015, 349: 27-34
- 33 Zhao X, Zhang QH, Chen DJ, et al. Enhanced mechanical properties of graphene-based poly (vinyl alcohol) composites. *Macromolecules*, 2010, 43(5): 2357-2363
- 34 Li YQ, Yang TY, Yu T, et al. Synergistic effect of hybrid carbon nanotube-graphene oxide as a nanofiller in enhancing the mechanical properties of PVA composites. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(29): 10844-10851
- 35 Dong X, McDowell DL, Kalidindi SR, et al. Dependence of mechanical properties on crystal orientation of semi-crystalline polyethylene structures. *Polymer*, 2014, 55(16): 4248-4257
- 36 Yashiro K, Ito T, Tomita Y. Molecular dynamics simulation of deformation behavior in amorphous polymer: Nucleation of chain entanglements and network structure under uniaxial tension. *International Journal of Mechanical Sciences*, 2003, 45(11): 1863-1876
- 37 Huang L, Yang XP, Jia XL, et al. Fracture mechanism of amorphous polymers at strain fields. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2014, 16(45): 24892-24898
- 38 Hossain D, Tschopp MA, Ward DK, et al. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene. *Polymer*, 2010, 51(25): 6071-6083
- 39 Lavine MS, Waheed N, Rutledge GC. Molecular dynamics simulation of orientation and crystallization of polyethylene during uniaxial extension. *Polymer*, 2003, 44(5): 1771-1779