

# 预取向半晶态高分子片晶结构形成微观机理及其应力-应变响应特性的分子动力学模拟\*

杨俊升<sup>1)†</sup> 朱子亮<sup>2)3)</sup> 曹启龙<sup>1)‡</sup>

1) (宜宾学院, 计算物理四川省高等学校重点实验室, 宜宾 644000)

2) (潍坊科技学院, 寿光 262700)

3) (青岛大学材料科学与工程学院, 青岛 266003)

(2019年8月4日收到; 2019年11月28日收到修改稿)

通过分子动力学模拟方法对不同预取向聚乙烯醇熔体 (polyvinyl alcohol, PVA) 形成的半晶态高分子熔体形成核结晶及拉伸过程中的应力-应变响应特性进行了系统地研究. 模拟结果显示预取向度高的 PVA 熔体对应更快的成核动力学. 通过追踪全 trans 伸直链长度 ( $d_{tt}$ )、成核原子维诺体积 ( $V$ ) 和中心对称参数 ( $S$ ) 等序参量在不同取向度熔体下的等温成核与结晶演化过程, 给出了 PVA 熔体成核路径及形成半晶态的分子构象; 通过对形成的半晶态高分子结构进一步分析, 发现随着熔体取向度的增加, 晶体和无定型对应的取向度也会增加, 但是当应变剪切大于 5 时, 其对应的结晶度、晶体和无定型取向度不再发生变化; 通过对无定型区链结构的定义与分析, 可知取向度越高的熔体对应越高的 Tie 链数目, 随着熔体取向度的增加, Loop 链的数目也会减小; 通过恒速拉伸应力测试可知, 所形成半晶态高分子结构力学响应会随着取向度及 Tie 链数增加而增加, 当取向及 Tie 链数目相同时, 应力-应变曲线形状大小也基本保持一致.

**关键词:** 预取向, 结晶, 聚乙烯醇熔体, 无定型结构, 应力-应变

**PACS:** 81.07.-b, 31.15.at

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191191

## 1 引言

高分子材料成型加工过程中, 不可避免地要经历不同维度和强度流场的作用<sup>[1-3]</sup>, 而这些流场的作用对于高分子材料最后的力学、光学和电学等物理特性都会产生一定的影响. 归根结底, 影响这些物理特性的本质原因是高分子熔体的结构发生了变化, 这就需要在分子层面对其结构变化的机理进行深入地研究. 在制品加工初期对高分子熔体进行预取向是高分子加工的一般步骤, 如流延、挤出或者纺丝, 都是将高分子熔体进行预取向而进

行初步加工的, 但是关于高分子预取向以后高分子熔体的成核与结晶特性的研究又非常有限, 因为实验在分子层面也很难解释其中的机理, 所以分子动力学模拟不失为一种有效可行的办法来解决相关的问题<sup>[4-15]</sup>.

实验上对于相关的研究已经发展了更高时间分辨率和更小空间的尺寸探测技术, 如宽角 X 射线散射 (wide angle X-ray scattering, WAXS)、小角 X 射线散射 (small angle X-ray scattering, SAXS) 及小角中子散射 (small angle neutron scattering, SANS) 等探测技术<sup>[2,16,17]</sup>, 其目的就是为了探索高分子材料在加工过程中结构转变的机理, 以及各结

\* 国家自然科学基金 (批准号: 11704329)、四川省教育厅科研基金 (批准号: 15ZB293) 和宜宾学院预研项目基金 (批准号: 2019YY06) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: yangjunsheng2005@163.com

‡ 通信作者. E-mail: qlcao@mail.ustc.edu.cn

构参数之间的相互关系对加工后高分子材料最终物理特性的影响机制. 虽然目前实验技术已经有了很大的改进, 可以根据结构的原位 X 射线衍射花样来判断其对应的结构与性能的关系, 但是现在的实验技术还是很难从分子层面或者原子层面直接地检测到高分子成核与结晶的相关信息. 故而, 分子层面动力学模拟研究成核与结晶演化过程是十分必要的.

目前理论模拟方面也有相关研究, 但是基本上都是基于各向同性的熔体进行的, 对于预取向熔体从无序到有序的成核与结晶机理的研究还十分有限. 关于聚合物各向同性的聚合物熔体的研究, 最近 Luo 和 Sommer<sup>[18]</sup> 的研究工作认为高分子的成核与结晶是由高分子最开始的缠结状态决定的. 关于预取向的聚合物熔体, Tang 等<sup>[8]</sup> 最近的模拟工作显示, 预取向会促进高密度区的形成, 从而促进晶体成核速率增加, 这个过程有别于各向同性聚合物熔体的结晶过程. Tang 等<sup>[8]</sup> 研究了温度带来的影响, 但是没有考虑不同取向度对无定型区和力学特性的影响, 这也是进一步研究的重点. 关于高分子成核与结晶的研究进展, 中国科学技术大学李良彬教授课题组<sup>[19]</sup> 对于相关的工作也做了展望, 他们提出目前高分子独有的柔性和连接性是高分子有别于小分子的区别, 同时也指出了目前高分子结晶面临的问题: 1) 柔性链段是如何变成刚性链段的? 2) 片晶间无定型是如何形成的? 3) 高分子链是如何到达晶体生长前端的? 从而可以看出目前关于高分子的成核与结晶确实需要从分子和理论层面深入分析和解答加工过程中面对的这些问题.

基于目前理论和实验方面的迫切需求, 本文将对各向同性高分子熔体的静态结晶及不同预取向的高分子熔体采用分子动力学的方法, 通过不同的序参量来表征高分子熔体在分子层面上对应的成核与结晶过程, 并比较分析给出二者之间的成核机理, 从而给出不同高分子熔体对应的成核结构及晶体生长过程对应的分子图像. 通过对形成的半晶态高分子结构进一步分析, 给出不同取向度半晶高分子结构的无定型结构特点和应力-应变响应的分子特性.

## 2 计算与分析方法

### 2.1 计算方法及模型

本文主要以 Meyer 和 Müller-Plathe<sup>[20]</sup> 发展

的粗粒化聚乙烯醇熔体 (coarse grain-polyvinyl alcohol, CG-PVA) 模型为基础, 采用分子动力学方法研究 CG-PVA 的成核与结晶过程, 模拟软件采用平行的 LAMMPS 上的分子动力学进行. 对于所研究的体系, 粒子之间的非键相互作用采用 Lennard-Jones-9-6 (LJ96) 势来描述<sup>[21]</sup>:

$$U_{LJ}(r) = \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma_0}{r} \right)^9 - \left( \frac{\sigma_0}{r} \right)^6 \right], \quad (1)$$

其中,  $r$  是两个粒子之间的距离,  $\varepsilon=1.511k_B T$ ,  $\sigma_0=0.89\sigma$ . 当  $U_{LJ}(r)$  最小时, 截断半径为  $1.02\sigma$  ( $\sigma$  和  $\varepsilon$  分别为无量纲的距离和能量常数). 两单体相邻之间的键长势由下式给出:

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

其中,  $b_0 = 0.5\sigma$ ,  $k_b = 2704k_B T/\sigma^2$ . CG-PVA 模型的键角势为列表势, 具体参数是由 Luo 和 Sommer<sup>[21]</sup> 给出.

### 2.2 模型构建

对于研究体系, 本文选取的是具有缠结效应的  $N = 500$  的 CG-PVA 模型结构, 原因是将聚乙烯醇 (polyvinyl alcohol, PVA) 熔体从熔点以上降温到熔点以下时, 它具有更规整的结构, 这样的过程更有利于研究聚合物的结晶机理, 而且 PVA 可以代表类似 PE 的规整高分子结构的结晶过程. 为了避免边界效应的影响, 之后将 1000 根 PVA 分子采用无归行走的方式添加到周期性盒子里面, 盒子包含了 50 万个粒子, 其大小为  $61.2\sigma \times 61.2\sigma \times 61.2\sigma$ . 为了保证体系的合理性, 在高温  $T = 1.0$  下进行  $10^7$  步的时间弛豫. 高温弛豫之后, 将体系沿  $xy$  方向施加一个  $1 \times 10^{-5}\tau^{-1}$  的剪切流场 (图 1(a)). 在动力学弛豫和非平衡动力学过程, 本文选取的时间步长都是  $0.01\tau$ . 图 1(b) 给出了一个典型的高分子熔体在剪切场下的应力-应变曲线, 里面包含了应力上升、应力屈服、应力下降和应力平台, 结果与实验观察一致<sup>[22]</sup>, 证明预剪切过程是合理的. 同时, 以剪切应变  $\gamma = 0-20$  对应的结构为等温结晶的研究对象, 探索不同预取向对于高分子等温成核与结晶的影响. 图 1(b) 还给出了剪切过程中, 链的末端距  $R_{\text{ete}}$  及分子链沿着剪切方向的取向参数  $P_{\text{all}}$  的变化. 曲线参数主要根据链末端矢量与剪切方向夹角  $\theta_{ij}$  采用如下所示的经典取向参数定义:

$$P = (1/2) \cdot 3 \langle \cos^2\theta_{ij} - 1 \rangle, \quad (3)$$

其中  $\theta_{ij}$  角对应的是链与链末端矢量间的夹角大小. 不难发现, 链的末端距随着剪切应变的增加达到 6 个应变以后保持不变, 取向达到 10 个应变之后不再发生变化, 为进一步研究取向对于结晶的影响创造了条件. 在等温结晶过程中选取的结晶温度为  $T = 0.8$ , 处于结晶温度以下, 高分子熔体可以自发地成核与结晶在这个温度.

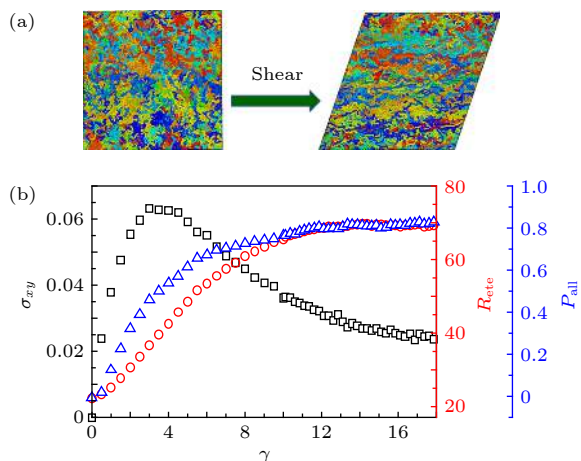


图 1 (a) 高分子熔体剪切示意图; (b) 高分子熔体在剪切场温度为  $T = 1.0$  下的  $\sigma_{xy}$ ,  $R_{ete}$  及  $P_{all}$  演化曲线

Fig. 1. (a) Schematic diagram of polymer melts under shear flow; (b) evolutions of  $\sigma_{xy}$ ,  $R_{ete}$  and  $P_{all}$  for polymer melts under shear with temperature of  $T = 1.0$ .

### 2.3 成核结构分析方法

有效地判断聚合物结晶过程中链内和链间的协同作用, 可以采用 Luo 和 Sommer<sup>[21]</sup> 的伸直链段判断晶体的方法, 如图 2(b) 所示 (定义  $\theta$  大于  $150^\circ$  为 trans 构象, 如果 trans 连续单体数目大于 13, 则其定义为有效伸直刚性链段), 但是并不是所有的伸直刚性链结构都是晶体结构, 故需要一个判定链间结构的方法来进行判定. 本文在定义晶体与成核原子过程中引入了中心对称参数 (centro-symmetry parameter, CSP) 与伸直链判定相结合的方法来区分晶体<sup>[23]</sup>, CSP 的原理公式为

$$S = \sum_{i=1}^{N/2} |R_i + R_{N/2+i}|. \quad (4)$$

原理图如图 2(a) 所示. 该方法已经被成熟地应用到了没有连接性的粒子体系中, 可以有效地判断这些粒子体系从无序到局部有序的过程. 将该方法引入到聚合物体系的成核与结晶过程, 可有效判断半晶态高分子晶区与无定型区的成核原子  $S$  值的两

个峰值, 如图 2(c) 所示. 将这两相结合, 不难发现通过空间对称分布给出成核与结晶过程, 不只是包含了链内的构象变化, 还考虑了空间链间构象分布的影响.

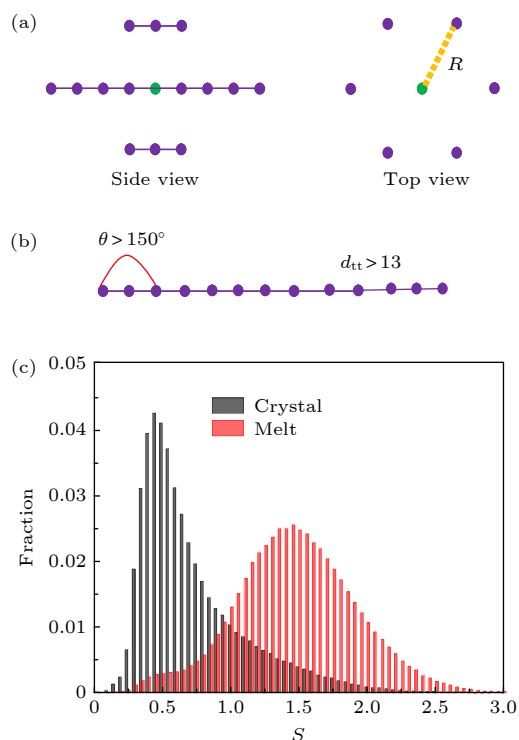


图 2 (a) 成核原子判定方法示意图; (b) 伸直链判定方法示意图; (c) PVA 半晶态高分子结构晶区与无定型区  $S$  值的分布

Fig. 2. Schematic diagram of (a) centro-symmetry parameter and (b) stretched chain segment for PVA crystal; (c)  $S$  distribution of crystal and melt of PVA semicrystalline polymers.

## 3 结果与讨论

### 3.1 不同预取向 PVA 熔体成核与结晶过程中的链内链间耦合机理

为了探索预取向对于结晶过程中链内构象、链间构象及密度的影响, 图 3(a)–(e) 分别给出了不同预取向 PVA 熔体的结晶度  $\phi_c$ 、伸直链段长度  $d_{tt}$ 、成核原子平均维诺体积  $V$  和平均对称参数  $S$  随时间的演化过程. 其中结晶度的计算方式与 Luo 和 Sommer<sup>[21]</sup> 定义晶体的方式是一致的, 将二面角大于  $150^\circ$  时的结构定义为 trans 结构, 然后这样的全 trans 链段必须大于 13 个单体才能定义有效伸直链段, 将此判断方法与对称参数相结合, 如果  $S < 0.8$ , 将此类原子定义为成核原子.

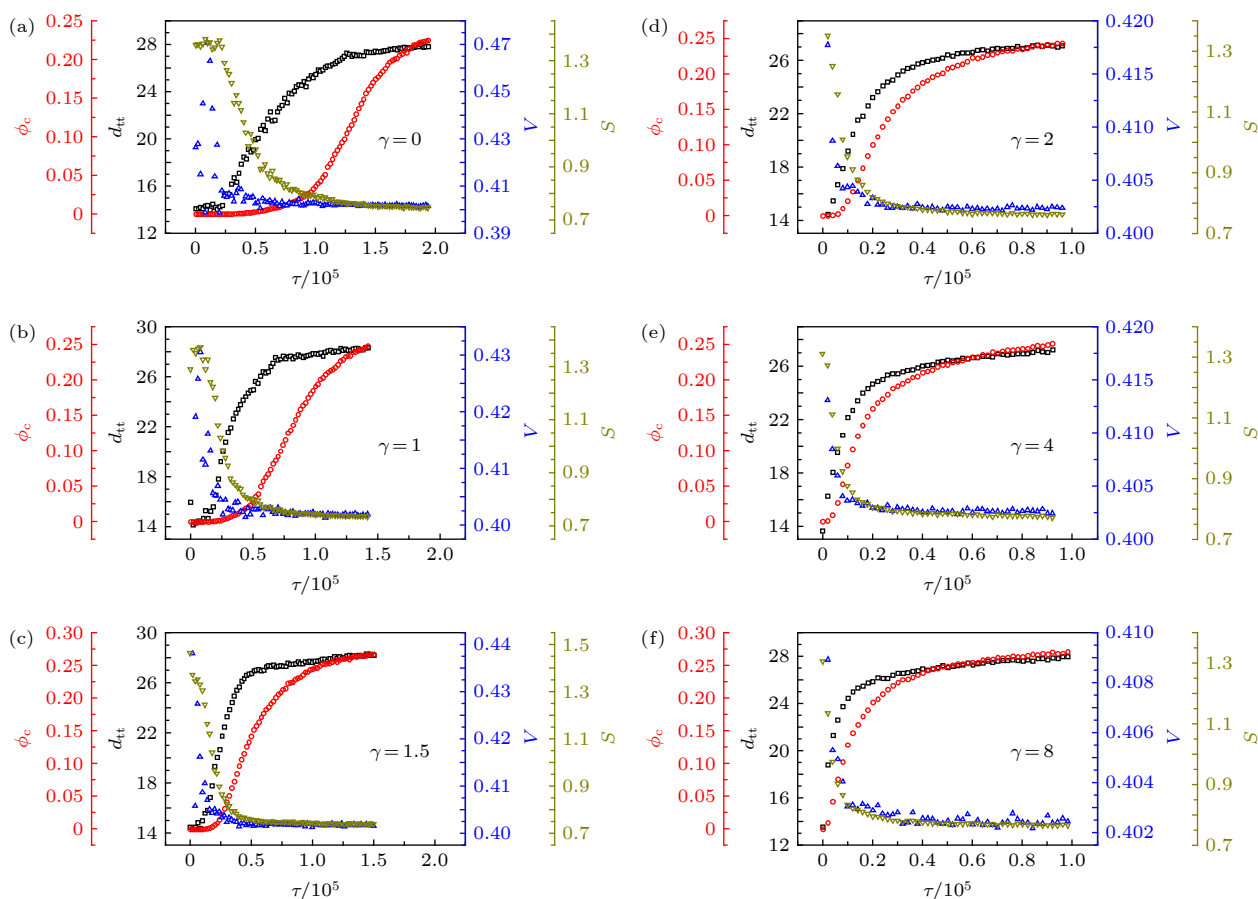


图3 不同应变下PVA熔体的 $\phi_c$ ,  $d_{tt}$ ,  $V$ 和 $S$ 随时间的演化过程 (a)  $\gamma = 0$ ; (b)  $\gamma = 1$ ; (c)  $\gamma = 1.5$ ; (d)  $\gamma = 2$ ; (e)  $\gamma = 4$ ; (f)  $\gamma = 8$

Fig. 3. Evolutions of  $\phi_c$ ,  $d_{tt}$ ,  $V$  and  $S$  of nucleation atoms under different stains: (a)  $\gamma = 0$ ; (b)  $\gamma = 1$ ; (c)  $\gamma = 1.5$ ; (d)  $\gamma = 2$ ; (e)  $\gamma = 4$ ; (f)  $\gamma = 8$ .

通过图3(a)–(f)中 $\phi_c$ 的变化不难看出, 预取向的确可以促进高分子熔体的结晶过程, 而且随着剪切应变越大, 对应的成核诱导期也会越短.  $d_{tt}$ 代表链内构象的变化, 对于各向同性的聚合物熔体(图3(a)), 比较 $d_{tt}$ 与 $\phi_c$ 的变化不难发现, 伸直链长度开始明显增长的时间明显要比结晶度开始快速增长的时间要提前, 说明在均相成核与结晶过程中, 伸直链段的形成是成核前提, 而且随着伸直链段的形成,  $V$ 先于伸直链段和中心对称参数降低, 密度降低之后,  $S$ 也会进一步降低, 伸直链长度会发生一个突然的增加, 进一步说明在稳定核开始形成过程中, 成核链段需要通过成核原子密度的波动形成高密度区, 进而不断地调整自己的构象( $S$ 值的降低), 以促进稳定晶核的形成. 稳定晶核形成以后伴随的就是晶体稳定的生长过程(图3(a)). 对于预取向PVA熔体, 不难发现拉伸会产生更多的高密度区, 而这些高密度区会促进伸直链的进一步形成, 从而促进稳定核的形成. 与各向同性的熔体比

较, 预取向主要是促进了链间的密度有序, 密度有序会进一步促进晶核的形成. 通过链内构象、链间密度及局部序参量, 可以构建出不同取向度高分子熔体的成核与结晶生长机理. 这个结论恰好验证了实验上通过SAXS或者WAXS研究结晶的一些猜想. Wang等<sup>[24]</sup>通过SAXS和WAXS对于高密度聚乙烯的研究表明, 预有序体可以促使晶核的形成, 而且预有序体属于高密度相, 这个结论与本文的模拟数据也是相符的.

### 3.2 不同预取向半晶态高分子晶区与无定型区的结构特性

高分子在熔体阶段预取向的不同会导致结晶后力学性能和加工性能存在差异, 然而, 这些加工特性和物理特性的区别主要归因于产生的半晶态高分子晶区与无定型区的结构在预剪切过程中对于高分子成核的影响. 具体发生了那些改变? 实验很难准确地检测到晶体和无定型结构的变化, 动力



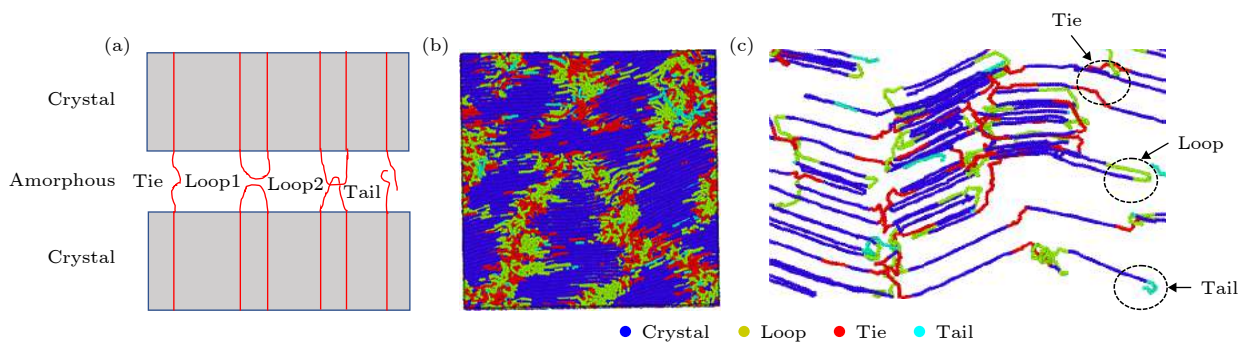


图 4 (a) 半晶态高分子结构中无定型对应的链结构分类模型; (b), (c) PVA 半晶态高分子结构中晶体和无定型的原子结构  
 Fig. 4. (a) Schematic diagram of crystalline and amorphous chain structure for the semicrystalline polymers; (b) and (c) atomic structure of crystal and melt of PVA semicrystalline polymers.

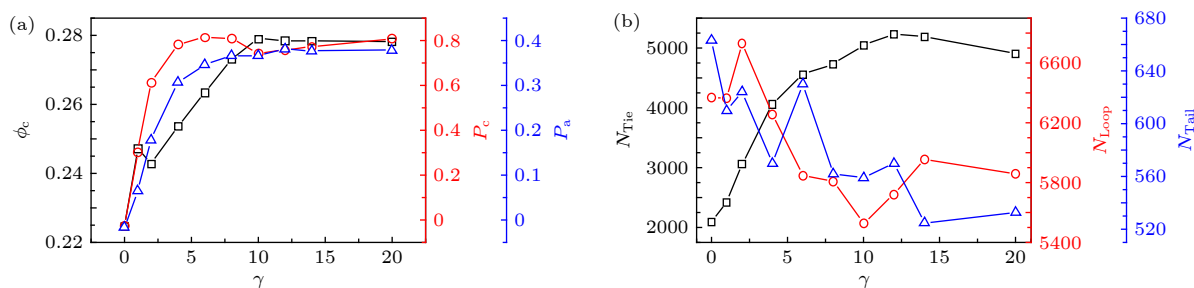


图 5 (a) 不同剪切应力下 PVA 半晶态高分子对应的  $\phi_c$ 、晶体取向参数  $P_c$  和无定型结构取向参数  $P_a$ ; (b) 不同剪切应力下 PVA 半晶态高分子无定型链结构数目的演化

Fig. 5. (a)  $\phi_c$ , crystalline order parameter  $P_c$ , and amorphous order parameter  $P_a$  for PVA semicrystalline polymers with different shear strains; (b) the evolution of the numbers of amorphous chains for PVA semicrystalline polymers with different shear strains.

学结果的统计与分析恰好可以弥补实验上在这方面的缺陷和不足. 为了研究无定型结构的区别, 根据实验理解与可能存在的结构, 我们定义了三种类型的无定型结构 (图 4(a)). Tie 链是连接两个片晶之间的无定型链段, Loop 链是折叠链结构, Tail 链是链端结构. 从图 4(c) 可以看出, 本文判定方法可以准确有效地判定出晶体和无定型链的结构分布, 为进一步的研究提供了可靠的理论依据.

根据图 4 所示的结构定义, 图 5(a) 给出了不同剪切应力下半晶态高分子结构晶区与无定型结构晶体取向和无定型取向的变化. 从图 5(a) 中不难发现, 应变越大的熔体形成的半晶态高分子结构对应的结晶度越大, 同时晶体和无定型的取向也越大. 分析不同的无定型链结构在半晶态高分子结构中的数量发现, 应变越大的熔体的 Tie 链数目也越多, 而 Loop 链的数目会随着应变的增加而减小. 在小应变下, Tie 链数目越小, Loop 链数目越多表明, 没有预取向的半晶态高分子晶区主要是以链内的折叠为主; 在高应变下, 主要是以链间的有序为主, 通过 Tie 链连接片晶与片晶. Tie 链数目的改

变及 Loop 链的数目进而会影响到力学性能的改变.

### 3.3 不同预取向半晶态高分子结构在恒应变场下的应力-应变响应曲线

为了进一步探索不同取向度半晶态高分子结构的力学特性, 对形成的半晶态高分子结构施加了一个拉伸速率为  $1 \times 10^{-5} \tau^{-1}$  的恒应变拉伸场. 相同的拉伸速率下, 不难发现不同取向度半晶态高分子结构对应的力学性能会有很大的差别. 图 6 为不同初始剪切应力下体系的应力-应变曲线汇总. 拉伸的应力-应变曲线与最近实验的结果一致 [25–28], 进一步从侧面反映了模拟结果的合理性, 但是实验目前只能从拉伸过程中 X 射线衍射花样来判断晶体的熔融重结晶过程. 相比于实验动力学的轨迹, 分子动力学可以直接给出结构的演化, 从而进一步验证实验的猜想和推断. 分析应力-应变曲线, 发现随着初始剪切应力的增加, 体系的屈服应变逐渐增加, 且初始模量也有所增长, 但是在初始应变达到一定数值后, 屈服应变和初始模量的变化都较小. 各体系的初始模量取决于各晶体的取向程度, 取向度越大, 体系初始模量越大; 通过进一步的构象分

析可知,在早期拉伸过程中,晶体的旋转和破坏是重要的应力来源,随着晶体与拉伸方向取向一致,晶体破坏减少,此时主要发生取向链段结晶和晶体间的无定形链拉伸,因此在大应变初始预剪切体系中,晶体取向较快,力学曲线进而与无定形链末端距变化近乎一致;从微观的原子受力角度来看,晶区原子沿取向方向的受力大于非晶区原子,整体上随着链段取向的增加,原子沿取向方向受力也随之增加;预剪切对缠结密度影响不大,但是对于拉伸过程的缠结度变化率有较大影响,整体上缠结度随着拉伸过程下降,且初始预剪切应变越大体系最终缠结度越小.

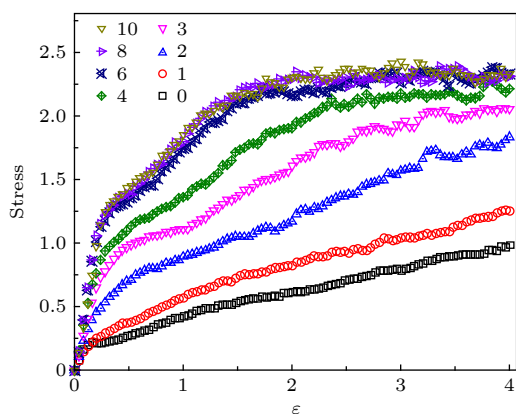


图6 不同预取向半晶态高分子结构在恒定速率为  $1 \times 10^{-5} \tau^{-1}$  拉伸场下对应的应力-应变曲线  
Fig. 6. Stress-strain curves of PVA semicrystalline polymer with different orientation degree under the stretched rate of  $1 \times 10^{-5} \tau^{-1}$ .

进一步分析单链构象的变化.图7给出了应变等于6时形成的半静态高分子单链在不用拉伸应变下的结构.力学曲线结合构象的演化可以得到以下结论.1) 预取向可以提高沿取向方向的力学强度,大应变预剪切和小应变预剪切的力学曲线形状存在差异.2) 拉伸前期,应力来源于晶体的旋转和破坏,之后是链段的拉伸和取向结晶.3) 链段沿拉伸方向力与取向相关性很强,取向越大的链,原子受力越大.因为晶区有着更大的取向,在拉伸方向力更大.4) 对整个拉伸过程的理解:首先是键角尺度上的变化引起的弹性阶段,然后是晶体旋转和破坏同时伴随无定形链拉伸取向结晶,之后是晶体基本取向并且在拉伸下继续破坏,随着链的取向进一步加强取向结晶数目增多,反映为总结晶度开始上升.

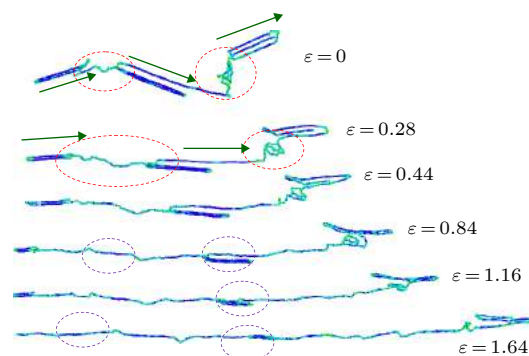


图7 当  $\gamma = 6$  时对应的单链构象随着应变  $\epsilon$  的演化过程  
Fig. 7. Structural evolution of single PVA chain as a function of strain  $\epsilon$  when  $\gamma = 6$ .

## 4 总结

通过分子动力学模拟方法探究了各向同性与不同预取向 PVA 熔体的成核路径.通过比较  $\phi_c$ ,  $d_{tt}$ ,  $V$  和  $S$  随着时间的演化过程,发现取向度越高的 PVA 熔体对应越快的成核动力学.并且得到以下更详细的成核动力学路径和力学响应特性:1) 对于各向同性的 PVA 熔体,链段结构由柔性向刚性转变先于链间有序的发生,进而是局部有序的发生,最后才是成核或密度的转变发生,这个分子图像被定义为链内有序到局部有序结构波动诱导的成核.2) 当 PVA 熔体在剪切场下取向后,发现在成核结晶前发生了由于构象有序链段的聚集、共同取向而形成的高密度区,及密度波动先于成核结晶的发生;这样的图像被总结为流动下密度波动诱导的成核结晶.3) 预取向可以改变半晶态高分子结构的晶体和无定型的取向.对于无定型区,剪切应变不同,对应的 Tie 链、Loop 链的数目也会发生明显的变化,进而影响其结晶加工过程的力学特性.4) 预取向可以提高沿取向方向的力学强度,大应变预剪切和小应变预剪切的力学曲线形状存在差异.拉伸前期,应力来源有晶体的旋转和破坏,之后是链段的拉伸和取向结晶.链段沿拉伸方向力与取向相关性很强,取向越大的链,原子受力越大.

## 参考文献

- [1] Li L, de Jeu W 2005 *Adv. Polym. Sci.* **181** 75
- [2] Liu D, Cui K, Huang N, Wang Z, Li L 2015 *Sci. China Chem.* **58** 1570
- [3] Stephanou P S, Tsimouri I C, Mavrantzas V G 2016 *Macromolecules* **49** 3161
- [4] Luo C, Kröger M, Sommer J U 2016 *Macromolecules* **49** 9017

- [5] Luo C, Kröger M, Sommer J U 2017 *Polymer* **109** 71
- [6] Tang X, Yang J, Xu T, Tian F, Xie C, Li L 2017 *Phys. Rev. Mater.* **1** 073401
- [7] Yang J, Tang X, Wang Z, Xu T, Tian F, Ji Y, Li L 2017 *J. Chem. Phys.* **146** 014901
- [8] Tang X, Yang J, Tian F, Xu T, Xie C, Chen W, Li L 2018 *J. Chem. Phys.* **149** 224901
- [9] Yamamoto T 2014 *Macromolecules* **47** 3192
- [10] Baig C, Edwards B J 2010 *Europhys. Lett.* **89** 36003
- [11] Yang J S, Yang C, Wang M, Chen B, Ma X 2011 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13** 15476
- [12] Yang J S, Huang D H, Cao Q, Li Q, Wang L, Wang F 2013 *Chin. Phys. B* **22** 098101
- [13] Yang J S, Huang D H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 138301 (in Chinese) [杨俊升, 黄多辉 2019 物理学报 **68** 138301]
- [14] Yang W L, Han J S, Wang Y, Lin J Q, He G Q, Sun H G 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 227101 (in Chinese) [杨文龙, 韩浚生, 王宇, 林家齐, 何国强, 孙洪国 2017 物理学报 **66** 227101]
- [15] Pan D, Liu C X, Zhang Z Y, Gao Y J, Hao X H 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 176801 (in Chinese) [潘登, 刘长鑫, 张泽洋, 高玉金, 郝秀红 2019 物理学报 **68** 176801]
- [16] Cui K, Ma Z, Wang Z, Ji Y, Liu D, Huang N, Chen L, Zhang W, Li L 2015 *Macromolecules* **48** 5276
- [17] Cui K, Meng L, Ji Y, Li J, Zhu S, Li X, Tian N, Liu D, Li L 2014 *Macromolecules* **47** 677
- [18] Luo C, Sommer J 2016 *ACS Macro Lett.* **5** 30
- [19] Tang X, Chen W, Li L 2019 *Macromolecules* **52** 3575
- [20] Meyer H, Müller-Plathe F 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 7807
- [21] Luo C, Sommer J 2009 *Comp. Phys. Comm.* **180** 1382
- [22] Wang S, Wang Y, Cheng S, Li X, Zhu X, Sun H 2013 *Macromolecules* **46** 3147
- [23] Kelchner C L, Plimpton S, Hamilton J 1998 *Phys. Rev. B* **58** 11085
- [24] Wang Z, Ju J, Yang J, Ma Z, Liu D, Cui K, Yang H, Chang J, Huang N, Li L 2016 *Sci. Rep.* **6** 32968
- [25] Wang Y, Jiang Z, Wu Z, Men Y 2013 *Macromolecules* **45** 518
- [26] Siviour C R, Jordan J L 2016 *J. Dyn. Behav. Mater.* **2** 15
- [27] Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Li L 2018 *Macromolecules* **51** 2690
- [28] Lin Y, Li X, Meng L, Chen X, Liti F, Zhang Q, Li L 2018 *Polymer* **148** 79

# Effect of pre-orientation on formation of microstructure of lamella crystal and the stress response of semicrystalline polymers: Molecular dynamics simulations\*

Yang Jun-Sheng<sup>1)†</sup> Zhu Zi-Liang<sup>2)3)</sup> Cao Qi-Long<sup>1)‡</sup>

1) (*Computational Physics Key Laboratory of Sichuan Province, Yibin University, Yibin 644000, China*)

2) (*Weifang University of Science and Technology, Shouguang 262700, China*)

3) (*School Material Science and Engineering, Qingdao University, Qingdao 266003, China*)

( Received 4 August 2019; revised manuscript received 28 November 2019 )

## Abstract

Molecular dynamics simulations have been used to study the effect of the pre-orientation on the microstructure of lamella crystal and the stress response of polyvinyl alcohol (PVA) semicrystalline polymer under stretching. For the different pre-oriented systems, nucleation is demonstrated to be a two-step process, however, in a different intermediate order. For the isotropic PVA polymer melt, the segment needs more time to adjust its inter-chain structure, therefore, the nucleation is assisted by local order structures, while the nucleation of the oriented PVA melt is promoted by density fluctuation. The nucleation process is the result of coupling effect of conformational and orientational ordering. The transformation from flexible chains into conformational ordered segments circumvents the entropic penalty under the shear flow, which is the most peculiar and rate-limited step in polymer crystallization. Therefore, the current work suggests that the acceleration of the nucleation rate by shear deformation is mainly attributed to the different kinetic pathway via conformational/orientational ordering-density fluctuation-nucleation. From the different pre-oriented PVA semicrystalline polymers, we know that the higher oriented degree corresponds to a higher number of Tie chains and lower Loop chains, and the higher number of Tie chains corresponds to a stronger stress-strain response. And the detailed molecular structural evolution of semicrystalline polymer under stretching is also given in this work.

**Keywords:** pre-oriented, crystallization, polyvinyl alcohol melts, amorphous, stress-strain

**PACS:** 81.07.-b, 31.15.at

**DOI:** 10.7498/aps.69.20191191

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11704329), the Scientific Research Fund of Sichuan Provincial Education Department, China (Grant No. 15ZB293), and the Pre-Research Project of Yibin University (Grant No. 2019YY06).

† Corresponding author. E-mail: [yangjunsheng2005@163.com](mailto:yangjunsheng2005@163.com)

‡ Corresponding author. E-mail: [qlcao@mail.ustc.edu.cn](mailto:qlcao@mail.ustc.edu.cn)