



# 粗粒化模拟研究结晶聚乙烯的导热性能

刘然, 陈鹏\*, 钱家盛\*

安徽大学化学化工学院, 安徽省绿色高分子材料重点实验室, 合肥 230601

\* 联系人, E-mail: chenpeng@ahu.edu.cn; qianjsh@ahu.edu.cn

2022-04-26 收稿, 2022-06-23 修回, 2022-08-30 接受, 2022-08-31 网络版发表

国家重点研发计划(2017YFB0406204)、国家自然科学基金(51973002)和安徽高校协同创新项目(GXXT-2019-030)资助

**摘要** 聚乙烯(polyethylene, PE)作为应用最为广泛的聚合物材料, 具有优良的力学和加工性能. 为了研究聚乙烯材料的导热性能, 构建了结晶聚乙烯的粗粒化模型, 利用分子动力学模拟研究方法探索了结晶对聚乙烯本征导热性能的影响. 首先, 利用玻尔兹曼反演法和实验数据优化相结合的方法, 建立了研究结晶聚乙烯导热性能的粗粒化模型. 为了验证体系参数的正确性, 通过测试粗粒化模型体系的玻璃化转变温度、热膨胀系数、均方回转半径、扩散系数以及导热系数等物性数据与实验和文献报道的数据进行比对分析. 利用建立的结晶聚乙烯模型, 研究了在拉伸形变过程中, 结晶度和晶粒尺寸对聚乙烯结晶体系导热性能的影响, 结果表明高结晶度的体系更容易被拉伸取向形成高导热体系. 在相同结晶度下, 球晶尺寸越大的体系, 越容易形成高导热体系. 模拟结果对于研究结晶高分子体系的本征导热性能具有重要的参考价值.

**关键词** 聚乙烯, 分子动力学, 粗粒化势场, 拉伸取向, 本征导热

聚乙烯(polyethylene, PE)是重要的高分子材料, 广泛应用于工农业、医疗卫生、国防军事以及航天航空等各个领域, 人们对聚乙烯的力学、热学等物理化学性能做了大量的研究. 例如, Muratoglu等人<sup>[1]</sup>研究了PE的高耐磨性能, Sochart<sup>[2]</sup>研究了PE在医用高分子领域的应用价值. 其中, 人们也对PE的导热性能进行了探索: Zhang和Luo<sup>[3,4]</sup>报道了聚乙烯本征热导率只有0.2~0.5 W/(m K). 由于PE的本征导热系数较低, 不能满足封装电子器件对材料高散热性能的需求, 因此, PE很少应用于电子器件中.

然而, 有研究发现, 聚乙烯纤维具有极高的导热性能<sup>[5-7]</sup>. 例如, 研究发现PE纳米纤维热导率达到了104 W/(m K)<sup>[5]</sup>. 理论模拟研究表明聚乙烯单链可以获得更高的导热系数<sup>[8]</sup>, 这与人所讨论的一维导热材料的结果是相一致的. 与PE纳米纤维相比, 普通PE材料的导热

系数很低, 这主要是因为, 无规PE体系中的分子链是自由卷曲的, 不具备纳米纤维体系中的高度取向特征, 热流沿分子链传播产生的能量耗散较多. 值得注意的是, 聚乙烯的结晶能力很强, 晶区的分子链是有序取向分布的, 声子传输效率很高, 因此, 研究不同结晶状态聚乙烯材料的导热性能有可能发现新的高效导热模型.

聚乙烯材料的结晶程度和晶型易受合成方法、实验条件的影响, 因此, 难以通过实验测试和分析聚乙烯的结晶状态对材料导热性能的影响规律. 南京大学胡文兵团队利用计算机模拟方法深入研究了聚合物的微观形貌、链折叠的物理现象, 并且基于实验和理论模拟相结合的研究方法, 从链折叠的发展历程、晶体生长、解折叠等方面系统地描述了高分子的结晶行为<sup>[9-11]</sup>、动力学过程<sup>[12]</sup>以及成核机理<sup>[13]</sup>. 研究结果对理解橡胶应变硬化、塑料成型、薄膜拉伸以及纤维纺

引用格式: 刘然, 陈鹏, 钱家盛. 粗粒化模拟研究结晶聚乙烯的导热性能. 科学通报, 2022, 67: 4140-4148

Liu R, Chen P, Qian J S. Coarse-grained simulation to study the thermal conductivity of crystalline polyethylene (in Chinese). Chin Sci Bull, 2022, 67: 4140-4148, doi: 10.1360/TB-2022-0485

丝具有重要的意义。他们还将闪速差示扫描量热仪(FlashDSC)与分子模拟相结合,研究了高分子晶体的复杂相变行为<sup>[14]</sup>。这些研究表明,利用计算机模拟技术可以深入研究结晶高分子的结晶行为和物理、化学特征。本研究受此启发,力图建立PE的粗粒化模型,研究结晶聚乙烯的导热性能。

目前已经建立的聚乙烯粗粒化势场适用于研究材料的黏弹性<sup>[15]</sup>、力学性能<sup>[16]</sup>和热力学性质<sup>[17]</sup>等。但是这些粗粒化势场并没有考虑聚乙烯材料的导热性,因此现有的粗粒化势场需要进一步优化和改进。

本研究采用计算机粗粒化模拟研究技术,通过势场拟合与实验数据优化相结合的方法,建立可以描述聚乙烯物性的粗粒化模型。利用粗粒化模型构建了球晶的聚乙烯块状材料,分析了在不同拉伸率下,结晶度和球晶尺寸对聚乙烯块状材料导热性能的影响规律。研究结果有助于人们理解结晶对高分子材料导热性能的影响,设计和开发本征导热高分子材料。

## 1 模拟方法与模型

本文通过对聚乙烯全原子模型进行玻尔兹曼反演和实验数据矫正训练相结合的方法,建立研究结晶聚乙烯导热性能的粗粒化模型。

如图S1所示,粗粒化模型和势场的建立方法是:首先建立聚乙烯全原子体系,使用COMPASS力场对一个聚乙烯单体(包含2个亚甲基)使用共轭梯度法能量最小化达到最稳定状态后,再首尾相连形成一条PE单链。接着将单链复制,形成块状体系。我们使用恒温恒压(normal pressure and temperature, NPT)系综(Andersen恒温器, Berendsen恒压器)对初始块状体系退火,以消除内应力和热应力。先将体系温度升至600 K,接着以5 K/ps的速度降温至300 K,在300 K下充分弛豫1 ns,再换上恒温恒容(normal volume and temperature, NVT)系综继续松弛1 ns,待体系的温度、压力、能量、密度都稳定时,代表此时全原子体系已达到平衡状态。接着收集全原子体系的20个轨迹文件,以2个聚乙烯单体为单位(包含4个亚甲基)粗粒化为1个珠子,统计体系的键分布、角分布、径向分布函数,得到分布图。然后对分布图进行拟合:对呈现单峰分布的键、角分布函数使用高斯函数拟合;对呈现复杂多峰分布的径向分布函数,使用线性插值法拟合得到具体的函数形式,再将各函数通过玻尔兹曼反演法(Inversion Boltzmann Method, IBM)<sup>[18,19]</sup>公式得到势能参数,IBM公式

如下:

$$U_{\text{Stretch}}(l) = -k_B T \ln[P(l)], \quad (1)$$

$$U_{\text{Bend}}(\theta) = -k_B T \ln[P(\theta) / \sin\theta], \quad (2)$$

$$U_{\text{vdw}}(r) = -k_B T \ln[g(r)], \quad (3)$$

其中, $l$ 表示键长,即两个珠子间的距离; $\theta$ 表示角度,即3个珠子间形成的角度; $T$ 表示温度,单位为K; $k_B$ 为玻尔兹曼常数。根据势能最易转移性原理,粗粒化势场中成键作用势采用Harmonic势能形式:

$$U_{\text{Bonded}} = U_{\text{Stretch}}(l) + U_{\text{Bend}}(\theta), \quad (4)$$

$$U_{\text{Stretch}}(l) = K_{\text{Stretch}}(l - l_0)^2, \quad (5)$$

$$U_{\text{Bend}}(\theta) = K_{\text{Bend}}(\theta - \theta_0)^2, \quad (6)$$

其中, $K_{\text{Stretch}}$ 和 $K_{\text{Bend}}$ 分别是Harmonic的键能、角能常数, $l_0$ 和 $\theta_0$ 分别为平衡键长和平衡角度。非键作用势采用Lennard-Jones形式:

$$U_{\text{Non-bonded}} = 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (7)$$

其中, $\varepsilon$ 和 $\sigma$ 分别为势阱深度和平衡距离, $r$ 为Lennard-Jones珠子间的真实距离。

在粗粒化过程中,由于IBM方法不具有压力矫正的过程,为了维持体系的密度一般需要很大的压力(620 atm, 1 atm=101325 Pa),因此使用IBM方法会经过几次迭代和压力校正,以使得粗粒化体系得到的各分布函数(键、角、径向分布函数)与全原子的相吻合。具体的迭代和压力校正过程与文献[20,21]描述的一致,压力校正公式为

$$\Delta V_{\text{Linear}}(r) = A \left( 1 - \frac{r}{r_{\text{cut-off}}} \right), \quad (8)$$

式中,常数 $A$ 一般为 $0.1k_B T$ ,数字0.1可以根据体系的需要进行调整。

通过上述的粗粒化过程,我们得到了初始粗粒化(coarse-grained, CG)势能参数,随后构建粗粒化模型,使用此参数模拟粗粒化体系,统计粗粒化体系的键分布、角分布、径向分布函数等,并与全原子体系的分布进行对比,再次进行迭代。迭代完成后的粗粒化体系分布函数与全原子的对比如图1所示,结果表明分布函数重合度较高,证明本研究的CG力场较为准确。

之后,构建非晶和结晶的凝聚态聚乙烯体系,利用文献[3,4]的数据校正势场参数,验证模拟体系的玻璃

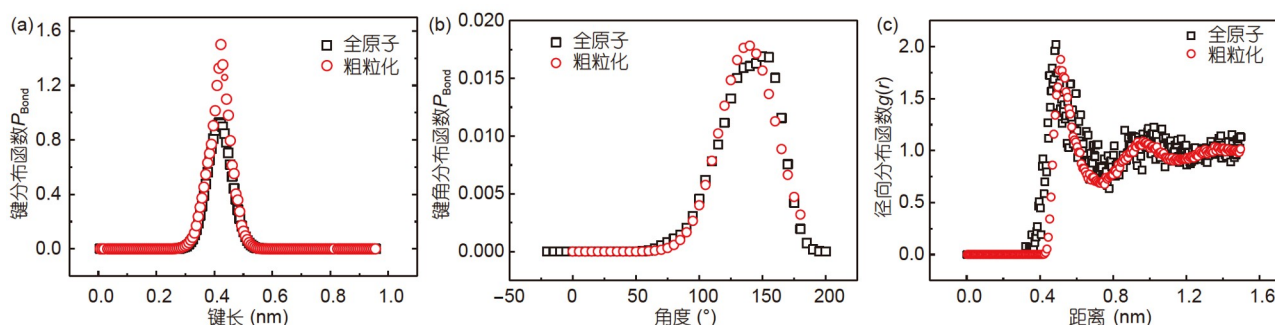


图1 (网络版彩色)粗粒化模型和全原子模型的分布函数对比图。(a) 键分布函数; (b) 键角分布函数; (c) 径向分布函数

Figure 1 (Color online) Schematic diagram of distribution functions of coarse-grained and all-atomic systems. (a) Bond distribution; (b) angular distribution; (c) radial distribution function

化转变温度 $T_g$ 、热膨胀系数 $\alpha_p$ 、均方回转半径 $R_g$ 和自扩散系数 $D$ 等物性数据。最后,为了使粗粒化势场模型能够描述聚乙烯的导热性能,采用非平衡分子动力学方法(non-equilibrium molecular dynamics, NEMD),分别计算了300 K下单链的导热系数和无定形聚乙烯块状材料的本体导热系数。使用傅里叶定律计算热导率:

$$\kappa = -J / (dT/dZ), \quad (9)$$

$$J = \Delta E / \Delta t, \quad (10)$$

式中, $\kappa$ 为热导率, $J$ 为热流密度, $dT/dZ$ 为温度梯度, $\Delta t$ 为体系的松弛时间, $\Delta E$ 是“热区”和“冷区”的能量变化。

对于单链体系,我们将导热方向(X轴)设定为非周期性边界,为了防止单链蜷曲,固定了分子链的两端,并且冷区和热区设置在固定层的下一层(弛豫时间为10 ns);对于无定形块状体系,则在3个方向上都设置为周期性边界条件,并且将热区设置在模拟盒子的中间,冷区设置在体系两端(弛豫时间为20 ns),示意图如图S2所示。形成热流的方式是使用热交换法向热区加入能量,冷区抽出能量,从而形成稳定的温度梯度。我们将模拟结果与文献[3,4]的数据进行了比对验证。经过实验数据校正和拟合,得到了如表S1所示的粗粒化势场和参数。

为了构建结晶聚乙烯模型,我们将链长为100个粗粒化链段的聚乙烯分子链按锯齿状折叠排列形成片晶结构,然后将该片晶单元复制、旋转、组合形成球状晶体,经系综平衡后得到结晶聚乙烯。结晶聚乙烯分子链与无定形聚乙烯分子链穿插融合形成块状聚乙烯材料,如图S1(d)所示。结晶度反映了体系中粒子按一定空间次序排列的规整程度,而序参量则可以很好地表现

体系的有序度,因此,为了表征粗粒化体系结晶度的大小,我们计算了体系的序参量(order parameters,  $Op$ )<sup>[22,23]</sup>:

$$Op = \left\langle \frac{3\cos^2\psi - 1}{2} \right\rangle_{\text{Bond}}, \quad (11)$$

式中, $\psi$ 为两个共价键向量的夹角, $\langle \dots \rangle_{\text{Bond}}$ 为所有共价键向量的平均值。这里的共价键向量指的是同一条链连接的两个相邻键的中心所形成的向量;键取向参数 $Op$ 在所有子键向量都平行时取值为1,在无规取向时取值为0。粗粒化体系的序参量数值( $Op$ )并不对应实验方法测试的结晶程度,但是通过序参量能够反映体系中分子链有序排列的状况,本文以此代表模拟体系的结晶程度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 粗粒化聚乙烯模型的验证

为了验证粗粒化聚乙烯模型和势场的正确性,我们构建了包含100条分子链,每条分子链由100个粗粒化单元组成的无定形聚乙烯体系。通过计算该体系的玻璃化转变温度、热膨胀系数等物性参数,并与实验和文献[24~30]报道的数据进行比对。

如图2(a)所示,将粗粒化聚乙烯体系从500 K逐步退火至0 K,观察到体系的密度(体积)变化在230 K左右发生了跃迁,表明体系的玻璃化转变温度<sup>[24]</sup>在230 K左右,与实验观察结果接近<sup>[25]</sup>。

聚合物体系的热膨胀系数是表征材料热形变的一个重要物性指标,本研究建立的粗粒化聚乙烯体系的热膨胀系数以式(12)表示<sup>[26]</sup>:



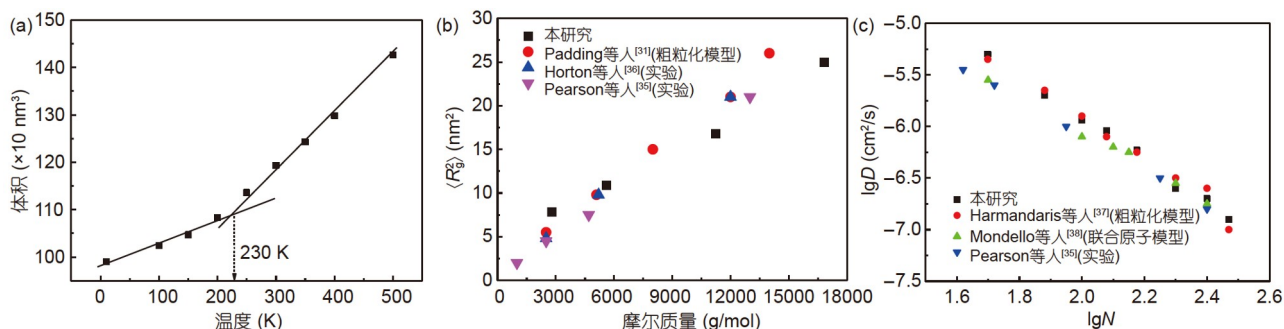


图2 (网络版彩色)粗粒化聚乙烯的玻璃化转变温度(a)、均方回转半径 $R_g$ 随体系摩尔质量变化示意图<sup>[31,35,36]</sup>(b), 及扩散系数 $\lg D$ 随体系链长变化示意图<sup>[35,37,38]</sup>(c)

Figure 2 (Color online) Glass transition temperature of coarse-grained PE (a), the variation of the mean square radius of gyration  $R_g$  of the coarse-grained PE chains along with the molecular weight<sup>[31,35,36]</sup> (b), and the variation of the diffusion coefficient  $\lg D$  of the coarse-grained polyethylene system with the chain length<sup>[35,37,38]</sup> (c)

$$\alpha_p = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (12)$$

式中,  $T$ 表示温度,  $V$ 表示体积,  $P$ 表示压力, 在压力(1 atm)下测得的体积对温度的导数, 即为热膨胀系数. 最终, 我们测得体系400 K下的热膨胀系数为 $7.52 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ , 该结果与实验及模拟结果的对比如表S2所示. 可以看出, 我们构建的粗粒化聚乙烯体系的热膨胀系数与实验结果较为接近.

为了进一步检测粗粒化聚乙烯模型对分子链的描述能力, 我们计算了体系的均方回转半径 $R_g$ 和扩散系数 $D$ , 并与其他研究<sup>[31,32,35~38]</sup>的数据进行比较. 如图2(b), (c)所示, 粗粒化聚乙烯体系的均方回转半径和扩散系数(平衡MD方法)随分子链长的变化规律与前人的实验和理论研究结果具有良好的一致性. 这说明粗粒化体系较好地保留了分子链的动力学性质.

将链长为100的单根聚乙烯分子链两端固定, 拉伸成具有较低能态的锯齿状, 利用非平衡态分子动力学方法(NEMD)计算了单根粗粒化聚乙烯链的导热系数随着链长的变化规律. 如图3所示, 300 K温度下粗粒化聚乙烯的单链导热性能(链内导热)计算结果与Luo等人<sup>[39]</sup>和Ni等人<sup>[40]</sup>的模拟计算结果接近. 同时, 在300 K温度下计算了无定形聚乙烯体系的导热系数(图4,  $Op=0$ ), 约为0.092 W/(m K), 该值与实验体系的导热系数数值(0.1~0.3 W/(m K))<sup>[14]</sup>较为接近. 两种状态下测试的粗粒化聚乙烯导热系数与实验和理论研究结果的契合程度, 说明了本文所开发的粗粒化力场能够准确地描述聚乙烯体系的导热性能.

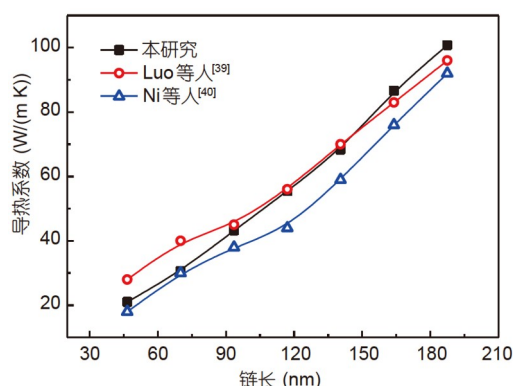


图3 (网络版彩色)粗粒化聚乙烯单链体系的导热系数随链长的变化趋势<sup>[39,40]</sup>

Figure 3 (Color online) Variation of thermal conductivity of coarse-grained polyethylene single-chain along with chain length<sup>[39,40]</sup>

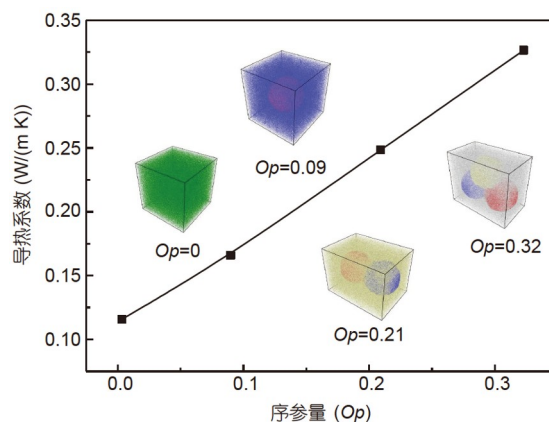


图4 (网络版彩色)聚乙烯球晶体系的导热系数随序参数的变化趋势

Figure 4 (Color online) Variation of thermal conductivity of polyethylene spherulite system along with order parameter values

## 2.2 结晶度对聚乙烯导热性能的影响

为了研究结晶度对聚乙烯导热性能的影响规律,我们设置了含有不同数量球晶的块状体系. 体系中无定形聚乙烯分子链与结晶分子链紧密融合, 每个球晶的尺寸相同. 我们以序参量  $Op$  表征体系的结晶程度. 如图4所示, 在300 K的温度下, 随着球晶数量从0增加到1、2、3, 体系的序参量  $Op$  从约为0增加至0.09、0.21和0.32, 体系的导热系数(链间导热)也随之线性增加. 这是因为在不同结晶度的体系中, 聚乙烯的链构象会随之发生改变, 而链段的排布情况则是决定材料导热性能的关键所在. 在结晶度较低的体系中, 链段上粒子受到的相互作用力较小, 且粒子运动的空间较大, 致使其振动较为剧烈, 从而增大了声子散射, 热导率较低; 而结晶度较高的体系中, 粒子受到链上及链间的相互作用力较大, 又因为链段的排列较为规整, 减小了粒子的振动区间, 从而降低了声子散射, 声子的平均自由程由此变大, 体系的导热系数随之增大. 因此, 体系的热导率会随着结晶度的增大而线性增加.

在实验中, 人们观察到高度拉伸的聚乙烯纤维具有超高的导热系数<sup>[9]</sup>, 由于拉伸破坏球晶, 聚乙烯呈现纤维状改变, 导热系数迅速提升, 为了研究拉伸对结晶聚乙烯导热性能的影响, 我们将不同结晶度的模型拉伸后计算其导热系数. 这里, 我们以恒定的工程应变率 ( $10^8 \text{ s}^{-1}$ ) 在300 K下对体系的X轴方向进行拉伸, 并控制Y、Z方向自由收缩, 保持整个体系的密度不变, 应变计算方法如式(13)所示:

$$\varepsilon = \frac{L_t - L_0}{L_0}, \quad (13)$$

式中,  $L_0$  为体系的原始长度,  $L_t$  代表拉伸后的盒子长度. 体系拉伸后的热导率如图5(a)所示, 结晶聚乙烯的导热系数随着应变的增加而增加, 相对而言, 高结晶度体系 ( $Op=0.32$ ) 导热系数的增加更为明显. 在拉伸结晶体系时发现, 体系的无定形区域会首先发生形变, 在较高的形变比率下, 结晶区域发生形变, 如图5(b)所示. 不同区域序参量的分析结果(图5(c))表明, 随着应变增大, 无定形区域的序参量持续增大. 与之不同的是, 结晶区域的序参量随着拉伸形变增加, 在较低形变率下出现明显的转折: 首先降低, 接着又迅速增加; 在较高形变率 ( $>1$ ) 下, 结晶区域的序参量缓慢上升. 结合图5(b)的分析可知, 在较低形变率时, 球晶变形引起形成片晶的排列方式改变, 降低了序参量; 在高形变率时, 片晶单元沿着拉伸方向重新取向, 序参量随之增大. 但体系晶区内的分子链段受到的相互作用力较大, 影响分子链的重新取向能力, 因此体系序参量增加缓慢. 无定形区域的分子链由于受到的作用力较小, 在拉伸阶段连续取向, 因此, 无定形区的序参量在高应变时, 超过了结晶区域的序参量. 图5(c)表明结晶度越高, 随着拉伸形变增加, 无定形区和结晶区分子链的序参量数值越高, 因此, 体系的热导率越高.

## 2.3 球晶尺寸对聚乙烯导热性能的影响

我们还进一步探究了具有相同结晶度、不同晶粒大小体系的导热性能随着拉伸形变而变化的规律. 如图6(a)所示, 我们设计了具有相同序参量  $Op=0.21$ , 球晶数目分别为1(1S)、2(2S)和3(3S)三个粗粒化结晶聚乙烯体系. 在未拉伸时, 3个体系的导热系数几乎一致, 随着拉伸形变率增加, 3个体系的导热系数均随之增加,

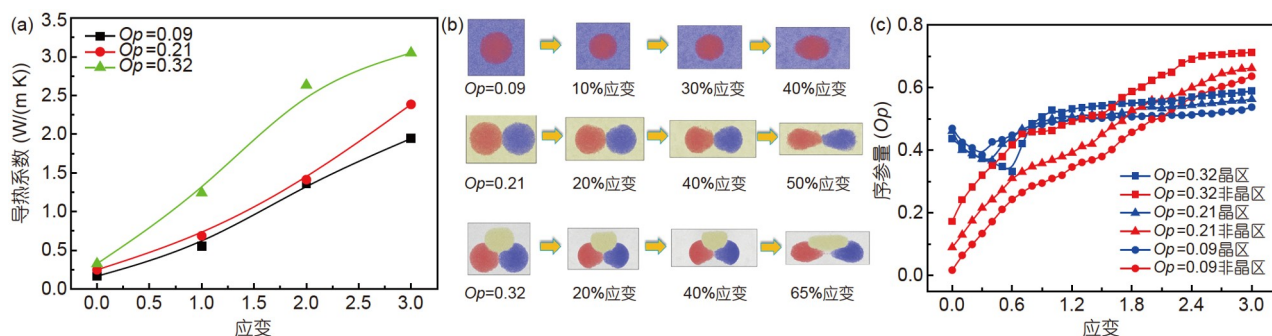


图5 (网络版彩色)不同结晶度的聚乙烯体系导热系数随应变的变化. (a) 导热系数随应变的变化趋势; (b) 不同拉伸应变下聚乙烯的结构示意图; (c) 不同结晶度聚乙烯的序参量随应变的变化趋势

Figure 5 (Color online) Variation of thermal conductivity of crystallized PE with different crystallinity along with strain. (a) Variation of thermal conductivity with strain; (b) representative snapshots of stretched crystallized PE at different strain; (c) variation of order parameter of crystallized PE with different crystallinity along with strain

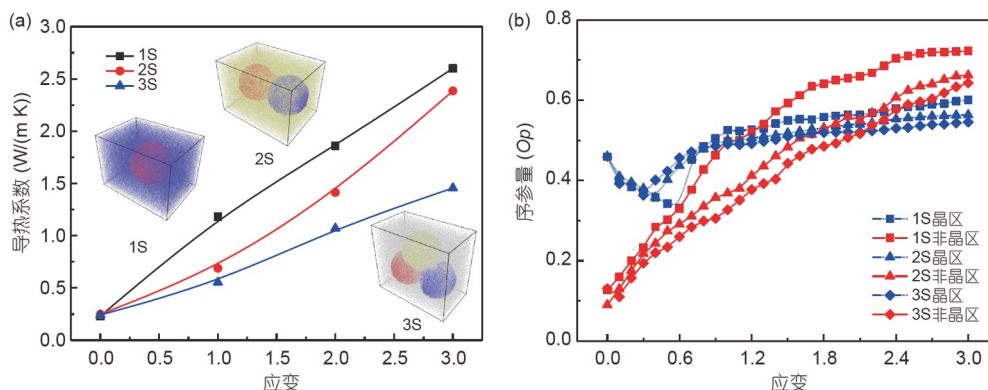


图6 (网络版彩色)相同结晶度、不同晶粒大小的聚乙烯体系导热系数随应变的变化。(a) 导热系数随应变的变化趋势;(b) 序参量随应变的变化趋势

Figure 6 (Color online) The thermal conductivity of polyethylene spherulite bulk system with the same crystallinity and different crystal area sizes with strain. (a) Variation of thermal conductivity with strain; (b) variation of order parameters with strain

但具有较大晶粒尺寸的体系(1S)在高应变时具有更高的导热系数。这说明在我们的研究范围内, 球晶粒径对体系的导热性能影响不大, 但在拉伸过程中, 不同晶粒尺寸体系的导热性能出现较大差距。把体系晶区和非晶区分子链的序参量分解后, 由图6(b)可以看出, 序参量呈现与图5(c)相似的趋势: 在较低形变率下, 拉伸应变破坏了球晶结构, 降低体系的序参量, 随着形变量的逐渐增加, 组成球晶的片晶沿拉伸方向排列, 因此晶体的序参量随之加大; 而无定型区域, 随着形变率的逐渐增大, 分子链持续取向, 序参量一直增大, 在高应变时, 无定型区域的序参量同样也超过了结晶区域的序参量。图6(b)也表明, 具有较大晶粒尺寸的体系(1S), 在拉伸形变率增加时, 由于拉伸破坏球晶, 聚乙烯呈现纤维状改变, 体系的序参量较高, 因此体系的导热率比小晶粒尺寸体系更高。

### 3 结论

本文通过玻尔兹曼反演全原子模型和实验数据优化相结合, 建立了研究结晶聚乙烯导热性能的粗粒化模型。热力学数据验证了体系模型的正确性。本文还研究了拉伸形变过程中, 不同结晶度和不同晶粒尺寸体系的导热系数变化规律。研究表明, 高结晶度的体系更容易被拉伸取向形成高导热体系。在相同结晶度下, 球晶尺寸更大的体系, 更容易形成高导热体系。我们建立的粗粒化模型可以被用于研究更复杂的结晶体系, 表征和模拟更接近实际结晶体系的结构, 为设计和制造高导热本征型聚合物材料提供了理论基础。接下来, 将在复杂结晶结构的力学性能领域进行探索, 通过计算模拟结合实验设计, 进一步优化势能参数, 期望在以后的工作中为研究复杂结晶体系的导热、力学性能提供新的指导方向和更好的研究思路。

### 参考文献

- 1 Muratoglu O K, Bragdon C R, O'Connor D O, et al. A novel method of cross-linking ultra-high-molecular-weight polyethylene to improve wear, reduce oxidation, and retain mechanical properties. *J Arthroplasty*, 2001, 16: 149–160
- 2 Sochart D H. Relationship of acetabular wear to osteolysis and loosening in total hip arthroplasty. *Clin Orthop*, 1999, 363: 135–150
- 3 Zhang T, Luo T. Morphology-influenced thermal conductivity of polyethylene single chains and crystalline fibers. *J Appl Phys*, 2012, 112: 1571–1574
- 4 Zhang T, Luo T. High-contrast, reversible thermal conductivity regulation utilizing the phase transition of polyethylene nanofibers. *ACS Nano*, 2013, 7: 7592–7600
- 5 Shen S, Henry A, Tong J, et al. Polyethylene nanofibres with very high thermal conductivities. *Nat Nanotechnol*, 2010, 5: 251–255
- 6 Wang X, Ho V, Segalman R A, et al. Thermal conductivity of high-modulus polymer fibers. *Macromolecules*, 2013, 46: 4937–4943
- 7 Ronca S, Igarashi T, Forte G, et al. Metallic-like thermal conductivity in a lightweight insulator: Solid-state processed ultra high molecular weight polyethylene tapes and films. *Polymer*, 2017, 123: 203–210
- 8 Henry A, Chen G. High thermal conductivity of single polyethylene chains using molecular dynamics simulations. *Phys Rev Lett*, 2008, 101:

235502

- 9 Hu W B. The physics of polymer chain-folding. *Phys Rep*, 2018, 747: 1–50
- 10 Hu W B. Chain folding in polymer melt crystallization studied by dynamic Monte Carlo simulations. *J Chem Phys*, 2001, 115: 4395–4401
- 11 Hu W B. Molecular segregation in polymer melt crystallization: Simulation evidence and unified-scheme interpretation. *Macromolecules*, 2005, 38: 8712–8718
- 12 Nie Y, Gao H, Wu Y, et al. Thermodynamics of strain-induced crystallization of random copolymers. *Soft Matter*, 2014, 10: 343–347
- 13 Nie Y, Gao H, Yu M, et al. Competition of crystal nucleation to fabricate the oriented semi-crystalline polymers. *Polymer*, 2013, 54: 3402–3407
- 14 Gao H, Wang J, Schick C, et al. Combining fast-scan chip-calorimeter with molecular simulations to investigate superheating behaviors of lamellar polymer crystals. *Polymer*, 2014, 55: 4307–4312
- 15 Salerno K M, Agrawal A, Perahia D, et al. Resolving dynamic properties of polymers through coarse-grained computational studies. *Phys Rev Lett*, 2016, 116: 1–6
- 16 Nielsen S O, Lopez C F, Srinivas G, et al. A coarse grain model for *n*-alkanes parameterized from surface tension data. *J Chem Phys*, 2003, 119: 7043–7049
- 17 Shinoda W, DeVane R, Klein M L. Multi-property fitting and parameterization of a coarse grained model for aqueous surfactants. *Mol Simul*, 2007, 33: 27–36
- 18 Faller R. Automatic coarse graining of polymers. *Polymer*, 2004, 45: 3869–3876
- 19 Reith D, Pütz M, Müller-Plathe F. Deriving effective mesoscale potentials from atomistic simulations. *J Comput Chem*, 2003, 24: 1624–1636
- 20 Reith D, Meyer H, Müller-Plathe F. Mapping atomistic to coarse-grained polymer models using automatic simplex optimization to fit structural properties. *Macromolecules*, 2001, 34: 2335–2345
- 21 Ohkuma T, Kremer K. Comparison of two coarse-grained models of *cis*-polyisoprene with and without pressure correction. *Polymer*, 2017, 130: 80–101
- 22 Kim J M, Locker R, Rutledge G C. Plastic deformation of semicrystalline polyethylene under extension, compression, and shear using molecular dynamics simulation. *Macromolecules*, 2014, 47: 2515–2528
- 23 Lee S, Rutledge G C. Plastic deformation of semicrystalline polyethylene by molecular simulation. *Macromolecules*, 2011, 44: 3096–3108
- 24 Vu-Bac N, Lahmer T, Keitel H, et al. Stochastic predictions of bulk properties of amorphous polyethylene based on molecular dynamics simulations. *Mech Mater*, 2014, 68: 70–84
- 25 Hossain D, Tschopp M A, Ward D K, et al. Molecular dynamics simulations of deformation mechanisms of amorphous polyethylene. *Polymer*, 2010, 51: 6071–6083
- 26 Allen M P, Tildesley D J. *Computer Simulation of Liquids*. 2nd ed. New York: Oxford University Press, 2017. 66–68
- 27 Zhao L, Capt L, Kamal M R, et al. On the use of pressure-volume-temperature data of polyethylene liquids for the determination of their solubility and interaction parameters. *Polym Eng Sci*, 2004, 44: 853–860
- 28 Han S J, Lohse D J, Condo P D, et al. Pressure-volume-temperature properties of polyolefin liquids and their melt miscibility. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2015, 53: 2835–2844
- 29 Hall K W, Sirk T W, Klein M L. A coarse-grain model for entangled polyethylene melts and polyethylene crystallization. *J Chem Phys*, 2019, 150: 244901
- 30 Moyassari A, Gkourmpis T, Hedenqvist M S, et al. Molecular dynamics simulation of linear polyethylene blends: Effect of molar mass bimodality on topological characteristics and mechanical behavior. *Polymer*, 2019, 161: 139–150
- 31 Ramos J, Vega J F, Martínez-Salazar J. Molecular dynamics simulations for the description of experimental molecular conformation, melt dynamics, and phase transitions in polyethylene. *Macromolecules*, 2015, 48: 5016–5027
- 32 Foteinopoulou K, Karayiannis N C, Laso M, et al. Structure, dimensions, and entanglement statistics of long linear polyethylene chains. *J Phys Chem B*, 2009, 113: 442–455
- 33 Karayiannis N C, Mavrantzas V G, Theodorou D N. A novel Monte Carlo scheme for the rapid equilibration of atomistic model polymer systems of precisely defined molecular architecture. *Phys Rev Lett*, 2002, 88: 1–4
- 34 Karayiannis N C, Giannousaki A E, Mavrantzas V G, et al. Atomistic Monte Carlo simulation of strictly monodisperse long polyethylene melts through a generalized chain bridging algorithm. *J Chem Phys*, 2002, 117: 5465–5479
- 35 Ezekoye O A, Lowman C D, Fahey M T, et al. Polymer weld strength predictions using a thermal and polymer chain diffusion analysis. *Polym Eng Sci*, 2010, 50: 976–991
- 36 Krishnamoorti R, Graessley W W, Zirkel A, et al. Melt-state polymer chain dimensions as a function of temperature. *J Polym Sci B Polym Phys*, 2002, 40: 1768–1776
- 37 Harmandaris V A, Angelopoulou D, Mavrantzas V G, et al. Atomistic molecular dynamics simulation of diffusion in binary liquid *n*-alkane mixtures. *J Chem Phys*, 2002, 116: 7656–7665



- 
- 38 Mondello M, Grest G S, Webb III E B, et al. Dynamics of *n*-alkanes: Comparison to Rouse model. *J Chem Phys*, 2008, 109: 798–805
- 39 Luo D, Huang C, Huang Z. Decreased thermal conductivity of polyethylene chain influenced by short chain branching. *J Heat Trans*, 2017, 140: 031302
- 40 Ni B, Taku W, Simon R. Thermal transport in polyethylene and at polyethylene-diamond interfaces investigated using molecular dynamics simulation. *J Phys Condens Matter*, 2009, 21: 084219
- 

## 补充材料

图S1 结晶聚乙烯的粗粒化模型

图S2 导热方法示意图

表S1 粗粒化聚乙烯体系的势能形式和参数

表S2 实验和模拟中的聚乙烯热膨胀系数

本文以上补充材料见网络版csb.scichina.com. 补充材料为作者提供的原始数据, 作者对其学术质量和内容负责.



Summary for “粗粒化模拟研究结晶聚乙烯的导热性能”

# Coarse-grained simulation to study the thermal conductivity of crystalline polyethylene

Ran Liu, Peng Chen<sup>\*</sup> & Jia-sheng Qian<sup>\*</sup>

Anhui Province Key Laboratory of Environment-friendly Polymer Materials, School of Chemistry & Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230601, China

<sup>\*</sup> Corresponding authors, E-mail: [chenpeng@ahu.edu.cn](mailto:chenpeng@ahu.edu.cn); [qianjsh@ahu.edu.cn](mailto:qianjsh@ahu.edu.cn)

As one of the most used polymer material, polyethylene (PE) has excellent mechanical and processing properties. However, the low thermal conductivity limits the application of polyethylene in field of electronic devices, which needs good thermal conductivity for heat management. However, recent studies report excellent thermal conductivity for PE fibres. It should be very interesting to check if it is possible to convert PE from low thermal conductivity materials to high ones. In this study, in order to make a deep understand on thermal conductivity of PE material, a coarse-grained model of crystalline PE was constructed, and molecular dynamics simulation methods were used to explore the effect of crystallization on the intrinsic thermal conductivity of PE.

First, Boltzmann inversion method was applied to build the coarse-grained model of PE, which is suitable to mimic physical behaviours of PE material with varied crystalline degrees. The simulation data such as the bond distribution function, angular distribution function, and radial distribution function of the coarse-grained model are found consistent with those from all-atom model. Furthermore, various physical data calculated from coarse-grained model are compared with those from reported experimental studies, such as glass transition temperature, thermal expansion coefficient, mean square radius of gyration, diffusion coefficient and thermal conductivity. All above physical data of coarse-grained model fit well with those from literatures. It means our coarse-grained model is readily to mimic PE materials, especially in field of thermal properties. For example, the curve of thermal conductivities of a single PE chain varied along with chain length calculated from our coarse-grained model lies between results from previous theoretic predictions.

Second, the coarse-grained PE model with various crystalline degree and same crystalline degree of varied crystalline particles sizes are systematically investigated. We paid much attention on effect of stretching on thermal conductivity of PE models, because stretching is an efficient way to alter alignment state of PE chains. The results show that thermal conductivity of the PE model increases along with the increasing of crystalline degree. During stretching, the PE models with higher crystalline degree are easily reconfigured to align chains along the stretching direction, which is the thermal transporting direction, that in turn causes an obviously increasing for thermal conductivity. At the same crystalline degree, PE model with larger crystalline particle size is easier to form a high thermal conductivity system under stretching comparing with those with small crystalline particle sizes. Order parameters represent alignment of PE chains are calculated to analyze this observation.

To conclude, the coarse-grained PE model established in this paper can be used to study the thermal conductivity of complex crystalline systems. The physical properties calculated from coarse-grained PE model are found to fit well with experimental and theoretic data of PE materials. Our simulation explores the dependence of thermal conductivity on crystalline state of PE material, and provides a theoretical basis for designing and manufacturing the intrinsic high thermal conductivity polymer materials. The coarse-grained model is thought to be able to explore mechanical properties of crystalline PE materials in the future.

**polyethylene, molecular dynamics, coarse-graining, stretch orientation, intrinsic thermal conductivity**

doi: [10.1360/TB-2022-0485](https://doi.org/10.1360/TB-2022-0485)