

· 研究论文 ·

缠结网络拓扑约束对聚合物应变诱导结晶过程的影响

温建龙¹ 张析宾² 聂仪晶^{1*}

(¹江苏大学材料科学与工程学院 镇江 212013)

(²陕西理工大学材料科学与工程学院 汉中 723001)

摘要 聚合物结晶行为对材料性能具有重要影响, 而分子链间的缠结网络作为非晶态结构的重要组成部分, 在结晶过程中发挥着关键作用. 为探究在拉伸条件下缠结网络对聚合物结晶行为的影响, 采用粗粒化分子动力学模拟方法, 基于 Kremer-Grest 珠簧模型构建了不同缠结程度的聚合物体系, 并在恒温条件下沿 Z 轴方向进行单轴拉伸, 系统分析了缠结密度对链段取向、结晶起始应变及结晶度的影响. 研究发现, 缠结密度较高的体系在拉伸过程中表现出更低的结晶起始应变, 并在中等应变范围内具有更高的结晶度. 缠结点本身会抑制局部链段的取向, 但在拉伸过程中, 外部应力通过缠结点传递至相邻链段, 诱导其产生更高度取向, 进而促进结晶. 此外, 缠结点在结晶过程中逐渐被“挤出”晶区, 进一步证实了缠结在拉伸诱导结晶过程中的双重作用: 一方面抑制局部取向, 另一方面通过应力传递机制促进整体结晶行为. 本工作为理解聚合物在加工过程中结构演化提供了新的微观机制视角.

关键词 聚合物; 缠结; 结晶; 分子模拟

引用: 温建龙, 张析宾, 聂仪晶. 缠结网络拓扑约束对聚合物应变诱导结晶过程的影响. 高分子学报, doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26082.

Citation: Wen, J. L.; Zhang, H. B.; Nie, Y. J. Effect of entangled network topology constraints on the strain-induced crystallization process of polymers. *Acta Polymerica Sinica* (in Chinese), doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26082.

聚合物的结晶行为是高分子材料科学领域的重要基础现象之一, 会直接影响材料的加工特性和机械性能. 聚合物在非晶态向晶态转变的过程中, 分子链间的缠结网络因其独特的物理交联方式, 被认为对成核过程、结晶生长过程等聚合物结晶行为有着关键调控作用^[1-3], 引起了大量科研工作者的关注.

缠结作为柔性高分子链的本征特性, 源于周围链段的相互穿透与拓扑约束^[4]. 这种链连接性带来的独特结构显著影响聚合物的结晶动力学、流变行为及力学性能^[5-8]. 早在 40 多年前, Flory 和 Yoon^[9]就认为聚合物的结晶速度远大于链构象

的调整速度, 这意味着在结晶过程中分子链进行有序排列之前不会发生解缠, 因此链缠结不会对结晶过程产生影响. 然而, 这一经典观点近年来受到了诸多研究的挑战.

在实验研究方面, Psarski 等^[10]研究了高压条件下 HDPE 的结晶动力学, 结果表明在等温结晶过程中, 相比于缠结熔体, 部分解缠熔体中生成球晶要快 40%. Pawlak 等^[11]研究了不同缠结密度下聚丙烯的结晶行为, 发现在非等温冷却过程中解缠熔体的结晶速率要比缠结熔体快. 最近, Bu 等^[12]通过直接固相聚合法成功制备了低缠结聚酰胺 66, 发现其结晶度可达 51.8%, 远高于传

高分子结晶专辑; 2026-03-19 收稿, 2026-04-27 录用, 网络出版.

基金项目: 国家自然科学基金(基金号 52573023, 52173020).

* 通信联系人, E-mail: nieyijing@ujs.edu.cn

本文附有电子支持信息, 与正文一并刊登在本刊网站(www.gfzxb.org).

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2026.26082; CSTR: 32057.14.GFZXB.2026.7613

统熔融聚合样品,同时力学性能和热变形温度也得到显著提升.这些实验证据表明,降低缠结密度确实有利于提高聚合物的结晶速率和结晶度.

在分子模拟方面,Zhai等^[13]对聚合物的等温结晶过程进行了分子动力学(MD)模拟研究,发现结晶过程伴随着解缠过程,且解缠程度与结晶度存在一定的定量相关性.Moyassari等^[14]在对短链支化聚乙烯的MD模拟中同样观察到了结晶过程中的解缠现象.Zou和Zhang^[5,6]通过原子级MD模拟系统研究了缠结对聚乙烯结晶的影响,发现在晶体生长过程中,缠结在生长前沿施加显著的动力学约束,随着结晶进行,越来越多的缠结被困在晶体表面附近,进而阻碍晶体进一步生长.Yan等^[15]采用动态Monte Carlo模拟研究了缠结对熔体结晶的阻滞机制,发现较高的缠结度会略微提高成核势垒,这是由于缠结产生较长的环和系带分子,对片晶的折叠端面施加拓扑熵约束.Sliozberg等^[16]对缠结聚乙烯熔体在单轴拉伸下的有序化和结晶行为进行了MD模拟研究,发现在拉伸变形过程中,缠结点处的链段相对于相邻链取向会发生急剧转向,这表现为局部有序参数的双峰分布.

近年来,分子模拟研究进一步揭示了缠结在聚合物结晶中的复杂作用.Wen等^[17]通过MD模拟研究了拉伸过程中氢键网络与缠结网络的相互作用,发现缠结较多的体系中氢键断裂更快,表明缠结对其他分子间相互作用具有显著影响.对于多分散体系,Wen等^[18]发现长链组分对短链组分具有“催化效应”,通过缠结网络促进短链的取向和变形,从而诱导其参与结晶.Yan等^[19]采用动态Monte Carlo模拟研究了链内三叶草结(trefoil knot)对结晶的影响,发现单链中结的约束促进成核,而熔体中结的收紧则抑制成核,这为理解拓扑约束的复杂性提供了新视角.在流动诱导结晶方面,Nie等^[20,21]的模拟工作揭示了剪切诱导shish-kebab晶体的形成机制,强调了缠结网络中长链的拉伸与偏析的协同作用.Sun等^[22,23]则关注应力松弛在拉伸诱导结晶中的作用,发现应力松弛加速成核但抑制结晶度,影响晶体尺寸分布和链折叠行为.此外,Nie等^[24]系统综述了流动诱导多步结构演化的模拟研究进展,指出缠结网络在局部链段取向和前驱体形成中扮演重要角色.关于成核模式,Nie等^[25]早期

的工作表明,应变诱导结晶中存在从链折叠成核向缨状胶束成核的转变,这一转变与缠结的拓扑约束密切相关.Zhou等^[26]在PE/CNT纳米复合材料的研究中发现,碳纳米管的存在会影响缠结分布,进而调控拉伸过程中的晶体熔融与重结晶行为.

尽管科研工作者们在缠结对结晶的影响方面进行了大量的实验及理论研究,也得到了不少很有意义的结论,但是对拉伸条件下聚合物缠结网络对结晶的影响缺乏足够的了解.特别地,在动态拉伸过程中,缠结点除了作为拓扑约束抑制链段取向之外,是否可能通过其他机制发挥作用目前尚不明确.Sliozberg等^[16]的研究虽然观察到缠结点附近链段的特殊取向行为,但未深入探讨这一现象与促进结晶之间的内在联系.因此,本工作采用MD模拟方法研究了拉伸条件下不同缠结程度对聚合物结晶行为的影响,重点关注缠结点在应力传递和取向带动中的作用机制.

1 模拟方法

1.1 模型构建

采用Kremer-Grest珠簧模型^[27,28]建立了含有缠结网络的聚合物体系,如图1所示.该体系共含有40000个珠子,每个珠子的质量为1(m 为质量参数),直径为1(σ 为长度参数),所有珠子均为同一种类型.首先建立一个 $44 \times 44 \times 44$ (XYZ)大小的盒子,为了获取不同缠结程度的初始体系,我们在正则(NVT)系综,温度 $T^* = 2.5\epsilon/k_B$ (在 T_g 以上, T_g 如电子支持信息图S1所示)(ϵ 为能量参数)的条件下弛豫 4×10^6 步(时间步长设置

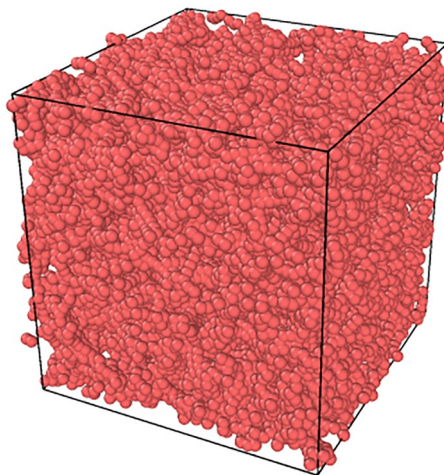


Fig. 1 Snapshot of the initial polymer system.

为 $\Delta t = 0.001\tau$ ($\tau = \sigma \sqrt{m/\varepsilon}$). 在这一过程中持续监测 $\langle Z \rangle$ 值的变化, 得到了如电子支持信息图 S2 所示的结果, $\langle Z \rangle$ 值可以理解为平均每条链上含有的缠结点的数量. 选取图中所示的 5 个点的位置作为不同缠结程度的初始体系, 并将其按照缠结程度从大到小分别标记为 C1, C2, C3, C4 和 C5. 此外, 我们经高温长时间处理得到了缠结程度接近于 0 的 C6 作为对照组.

1.2 模拟过程

在模拟过程中, 非键合珠粒之间的相互作用由 Lennard-Jones 势 (式 1) 决定, 其中 $U(r)$ 是 LJ 势, r 是两个非键合珠粒之间的距离, 即珠 i 和珠 j , ε_{ij} 和 σ 是能量和尺寸参数, r_{cutoff} 是截断半径. 本章中涉及的所有珠子之间的 ε_{ij} 值均设置为 1ε (ε 是能量参数).

两个相邻珠子之间的键拉伸相互作用由 Harmonic 势表示 (式 2).

$$U(r) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] - U(r_{\text{cutoff}}), & 0 < r < r_{\text{cutoff}} \\ 0, & r > r_{\text{cutoff}} \end{cases} \quad (1)$$

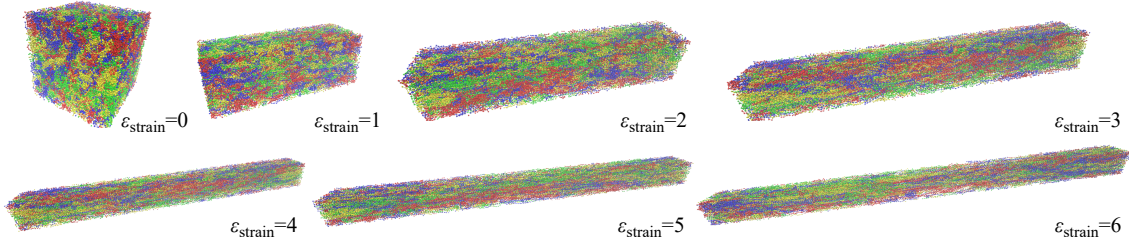


Fig. 2 Snapshots of C1 system under different strains.

此外, 计算了拉伸过程中链段取向度和链延伸度的变化. 这里, 键的取向序参数 (P) 的值和 $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle} / \sqrt{\langle R_{g0}^2 \rangle}$ 用于定量反映链段取向和链延伸的程度 ($\sqrt{\langle R_g^2 \rangle}$ 和 $\sqrt{\langle R_{g0}^2 \rangle}$ 分别是在拉伸和未变形状态下这些体系中链的根均方回转半径), 分别显示在图 3(a) 和图 3(b) 中. 键的取向序参数根据以下公式计算:

$$P = \left\langle \frac{3\cos^2(\varphi_i) - 1}{2} \right\rangle = \frac{3}{2} \left\langle (\vec{e}_i \cdot \vec{e}_s)^2 \right\rangle - \frac{1}{2} \quad (3)$$

其中 $\vec{e}_i$ 是位于第 i 个珠粒处的聚合物键的单位矢量 (从珠粒 $i-1$ 到珠粒 $i+1$ 的矢量), $\vec{e}_s$ 是沿着拉伸方向的单位矢量, φ_i 是由 $\vec{e}_i$ 和 $\vec{e}_s$ 围成的角度, $\langle \rangle$ 表示键的计算值的统计平均值^[30,31]. 图 3(a) 显示所有体系的 P 值均随着应变的增加而增加, 说

$$E_{\text{bond}} = \frac{1}{2} k (r_b - r_0)^2 \quad (2)$$

其中 E_{bond} 是 2 个相邻珠子之间的键拉伸相互作用, k 是键势强度, r_b 是键长, r_0 是平衡键长. 在模拟中, 所有键的 k 和 r_0 的值分别设置为 $100 \varepsilon/\sigma^2$ 和 1.0σ .

这些体系先后在 NVT 系综和 NPT 系综弛豫 1000000 步, 弛豫温度均为 $T^* = 1.0 \varepsilon/k_B$. 然后在 NPT 系综, $T^* = 1.0 \varepsilon/k_B$ 的温度下, 以 $0.01/\tau$ 的速率进行沿 Z 轴方向的拉伸. 在模拟过程中, 在 X 轴、 Y 轴和 Z 轴方向采用周期性边界条件. 本章中的模拟工作是基于 Sandia 国家实验室开发的大规模原子/分子集成并行模拟器 (LAMMPS) 进行的^[29].

2 结果与讨论

如图 2 所示, 用 4 种颜色表示不同的链, 绘制了 C1 体系在不同应变下的快照. 可以看出, 在小应变时, 聚合物链呈现明显的卷曲、聚集状态, 随着不断地拉伸, 聚合物链逐渐伸展, 说明拉伸导致了体系中链段发生较高度取向与伸展.

明链段在拉伸过程中沿拉伸方向取向. 图 3(b) 也显示 $\sqrt{\langle R_g^2 \rangle} / \sqrt{\langle R_{g0}^2 \rangle}$ 值随着应变增加而增加, 表明分子链在拉伸过程中沿拉伸方向逐渐延展.

此外, 需要了解拉伸过程中, 缠结以及结晶度的变化. 图 4 展示了 C1~C5 体系中 $\langle Z \rangle$ 随应变的变化, 在小应变区域 ($\varepsilon_{\text{strain}}=0\sim 2$), $\langle Z \rangle$ 值并没有发生太大的变化, 说明基本没有解缠的发生 (对于缠结的计算, 使用 Martin Kröger 等开发的 Z1+数据包^[32]). 在拉伸过程中, 链段会沿着拉伸方向取向, 说明缠结也沿着链段发生了滑移. 此外, 图中 C5 到 C1 系统出现下降趋势时对应的应变是越来越小的, 说明缠结越多, 发生解缠越早. 而在大应变时, 可以看到 5 个体系的落点逐渐趋于一致, 综合曲线的斜率来看, 从解缠开

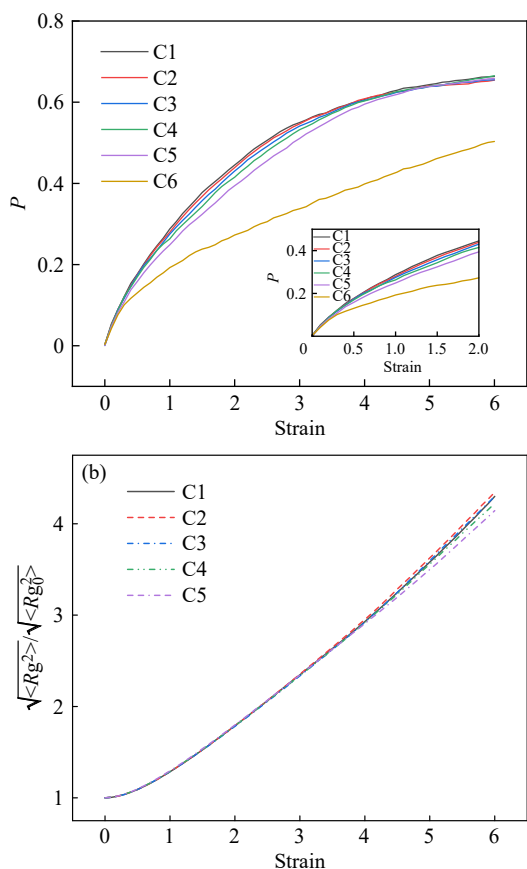


Fig. 3 (a) Variation of average orientation degree with strain in the C1 to C6 systems; (b) Changes in the degree of chain deformation in the C1 to C5 systems.

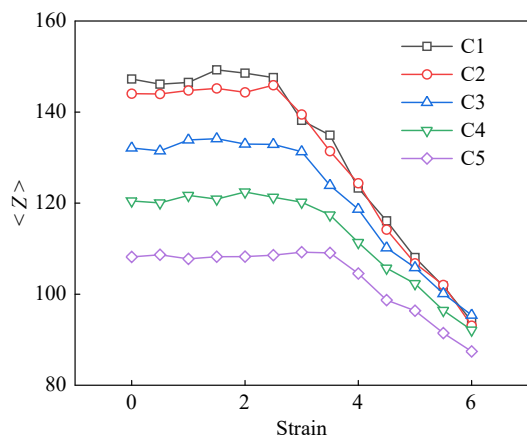


Fig. 4 Variation of $\langle Z \rangle$ with strain in the C1 to C5 systems.

始, 缠结越多的体系, 其解缠速率越快.

图5显示了结晶度随应变的变化图, 在0~1, 5~6的应变区间内, C1~C5体系结晶度的值基本保持一致, 而在1~5的应变区间内, 各体系存在较为明显的差异. 结合图3(a)中链段取向度的变化, 说明在1~5的应变区间内, 初始缠结密度越大的体系, 拉伸至同一应变时, 其平均取向度越高,

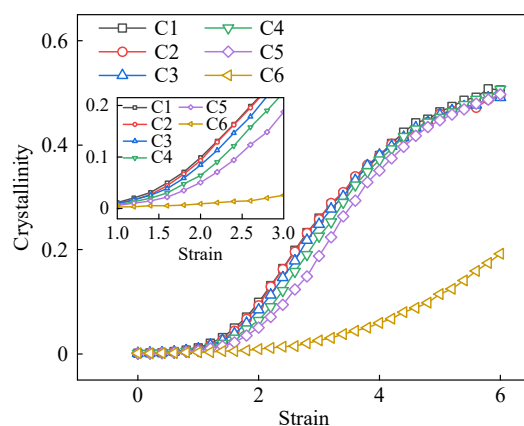


Fig. 5 Variation of crystallinity with strain in the C1 to C6 systems.

结晶度越大. 与静态条件下缠结较少的体系先结晶不同, 从图5中的放大图可以看出, 在拉伸条件下, 反而是初始缠结较多的C1体系先结晶.

对缠结以及结晶度的变化了解了以后, 对拉伸前和结晶后晶区与非晶区缠结点的分布进行了统计. 在拉伸之前, 将体系中的40条链每隔50个珠子划分为一个区间, 然后统计每个区间缠结点的总数, 得到了如图6的结果. 可以看到, 由于链端的活动自由度大, 各体系在靠近链端的部分缠结点的数量分布普遍较少, 而在远离链端的中间部分, 缠结点的分布是较为均匀的. 所以在结晶前, 各体系总体来看缠结点的分布还是比较均匀的. 在图7中, 统计了各体系在 $\epsilon_{\text{strain}}=3, 4, 5$ 和6时, 缠结点在晶区与非晶区的占比. 红色曲线和蓝色曲线分别代表缠结点在晶区和非晶区的比例, 二者差异明显, 非晶区缠结点的比例要远高于晶区, 说明在拉伸结晶的过程中, 晶区内发

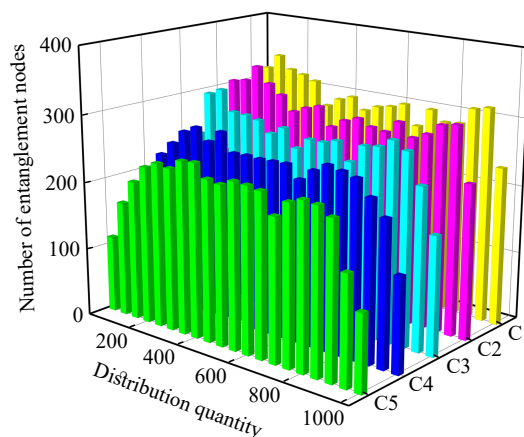


Fig. 6 The average distribution of the number of entanglement points in different positions of the chain segments in the C1 to C5 systems before stretching.

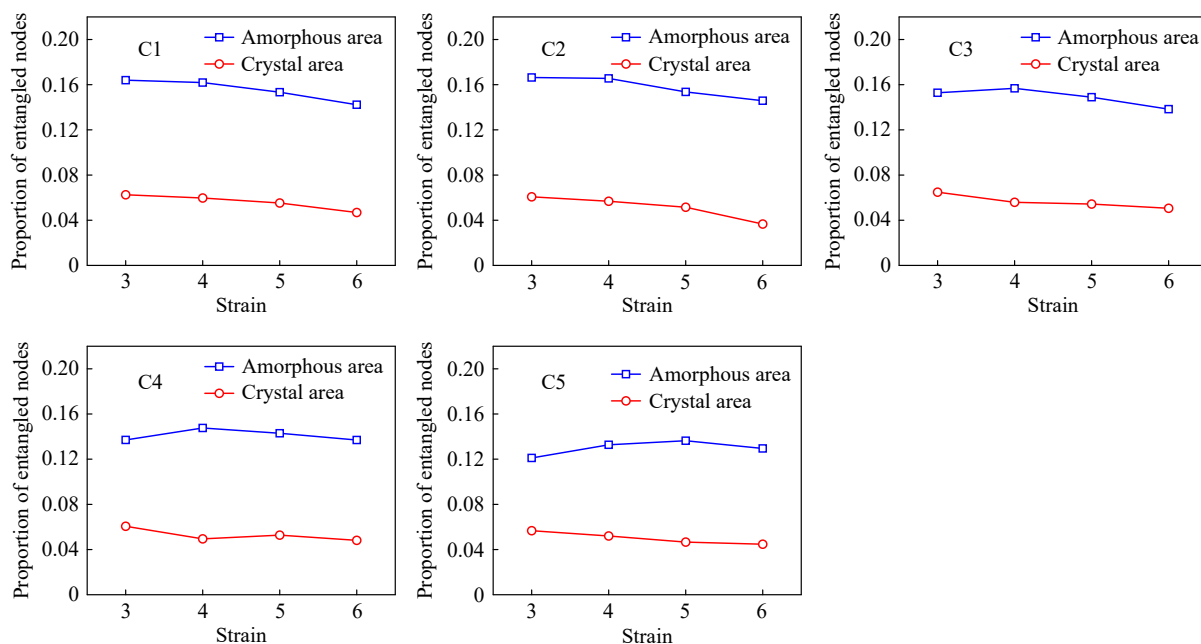


Fig. 7 The proportion of entanglement points in the crystalline region (red circle) and the proportion of entanglement points in the amorphous region (blue square) in the C1 to C5 systems vary with strain after crystallization.

生解缠的概率要远大于非晶区。

一般来说，缠结点的存在会降低链段的取向度，对比结晶前后缠结点分布的变化，同样说明缠结确实是不利于结晶的。但图5却表明在一定应变区间内，缠结越多的体系越先结晶，而且结晶度越高，这似乎有些矛盾。为了探究其中的原因，选取了同一链段上相邻两缠结点之间超过20个珠子的片段，然后以一个缠结点为起始点，计算其后连续10个珠子的取向度(为了避免后一个缠结点对链段取向的干扰)，结果如图8和9所示。图8显示了 $\varepsilon_{\text{strain}}=0$ 时的情况，链段上珠子的取向较为混乱，没有明显的变化趋势。拉伸之后的情况如图9所示，可以看到，一方面第一个珠子也就是缠结点所在的位置的取向是最低的，说明缠结确实会降低链段的取向度；另一方面，从 $\varepsilon_{\text{strain}}=1\sim 5$ ，缠结点及其后珠子的取向度越来越大，甚至远大于体系取向的平均水平，而且对比同一应变下的5个体系，缠结密度越大，缠结点对主链珠子取向的“带动效应”就越明显，在 $\varepsilon_{\text{strain}}=5$ 之后，这个效应会趋于一致。说明拉伸过程中，在一定的应变范围内，部分缠结点的存在会带动链段的取向，从而促进结晶。

这种缠结“带动”邻近链段取向的现象，与Sliozberg等^[16]在拉伸缠结聚乙烯熔体中观察到的“缠结点处链段取向发生急剧转向”的现象是一

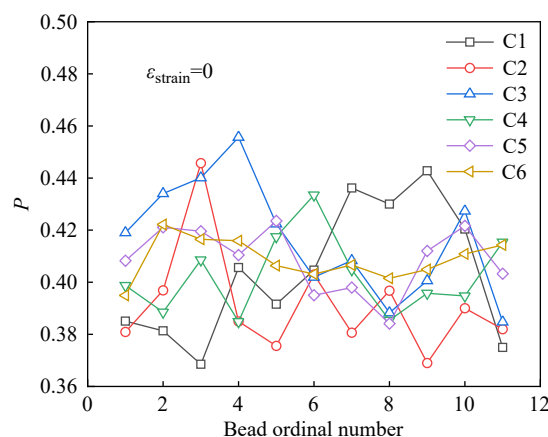


Fig. 8 Average orientation degree of the entanglement point and its adjacent 10 beads in the C1 to C6 systems varies with strain ($\varepsilon_{\text{strain}}=0$).

致的，他们在研究中发现缠结点处的链段相对于相邻链取向会发生急剧转向，这表现为局部有序参数的双峰分布。我们的工作进一步明确地将这种局部取向行为与整体的结晶促进效应联系起来，揭示了缠结在动态过程中从“约束”到“促进”的角色转换。

从更广泛的视角来看，本工作的发现与近年来关于缠结网络在聚合物结晶中作用的研究进展相呼应。在实验方面，Pawlak等^[11]在聚丙烯体系中系统地研究了缠结密度对结晶行为的影响，发现解缠熔体的结晶速率显著快于缠结熔体；Psarski

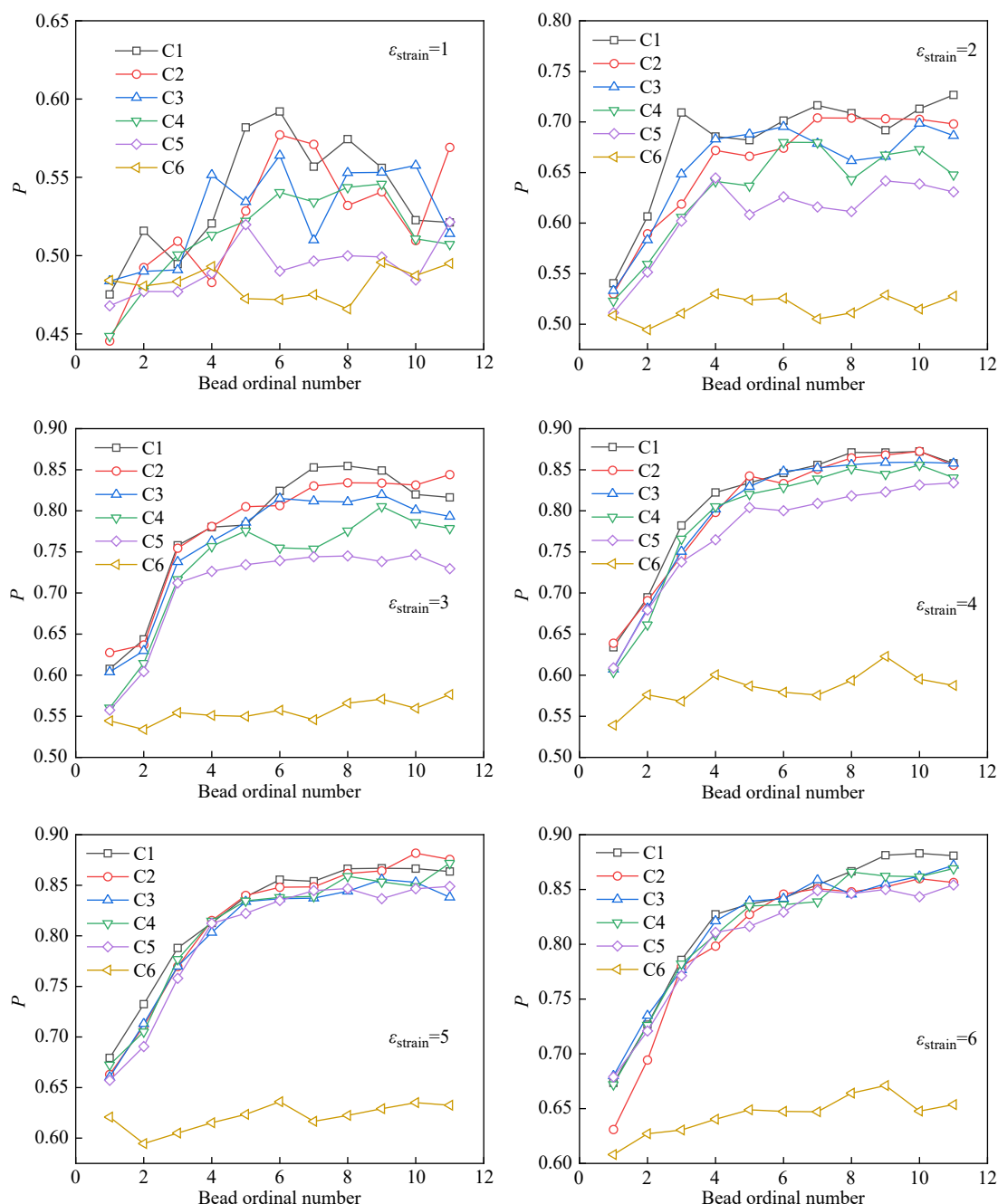


Fig. 9 Average orientation degree of the entanglement point and its adjacent 10 beads in the C1 to C6 systems varies with strain ($\epsilon_{\text{strain}}=1, 2, 3, 4, 5$ and 6).

等^[10]在密度聚乙烯中也观察到了类似现象. 这些实验工作从宏观结晶动力学的角度证实了缠结对结晶的抑制作用. 然而, 本工作的模拟结果揭示, 在拉伸这一动态条件下, 缠结网络的作用远比静态条件下复杂——它既会抑制局部链段取向, 又可能通过应力传递机制促进结晶. 这一发现对理解聚合物加工过程中的结构演化具有重要意义, 因为它表明缠结并不总是结晶的阻碍因素, 在适当的加工条件下(如本工作中的拉伸条件),

致密的缠结网络反而可能被利用来促进结晶.

在模拟研究方面, Zou 和 Zhang^[5,6]通过原子级 MD 模拟系统研究了缠结对聚乙烯结晶的影响, 发现在晶体生长过程中缠结在生长前沿施加显著的动力学约束. Bhardwaj 等^[11]的最新工作则从交联与缠结的对比角度发现, 单轴变形可以显著加速成核并提高结晶温度, 且交联密度越高的体系结晶温度提升越明显, 这与本工作中初始缠结密度越高的体系在中等应变范围内结晶度越高

的趋势一致,表明无论是化学交联还是物理缠结,网络拓扑约束在流动诱导结晶中可能发挥相似的促进作用. Moyassari 等^[14]在短链支化双峰聚乙烯的MD模拟中也观察到了结晶过程中的解缠现象,并指出缠结的拓扑特征与力学行为密切相关. Xu 等^[12]在综述中系统总结了链连接性诱导的聚合物独特行为,强调了缠结约束在分子模拟研究中的重要地位. Nie 等^[24]的综述工作则详细阐述了流动诱导结晶中的多步结构演化机制,明确指出缠结网络在局部链段取向和前体形成中扮演重要角色,而本研究通过揭示缠结的“带动效应”,为这一观点提供了更加具体的微观机制支撑.

为了对上述结果有一个更为直观的认知,展示了应变为2时, C1 体系中各晶区位置(红色珠子)的快照(如图10所示),并且着重标出了间隔超过20个珠子的相邻的缠结点(黑色珠子). 从图中可以看出,大部分黑色珠子与红色珠子分布的区域紧紧相邻,黑色珠子单独存在或者在红色区域内部的情况很少. 说明这些缠结点确实带动了链段的取向与结晶,同时这些缠结点也会被“挤出”晶区.

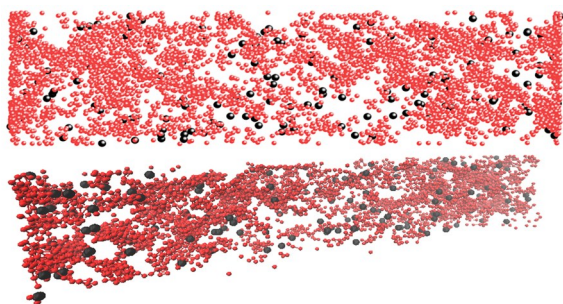


Fig.10 The plan view (top) and perspective view (bottom) of the C1 system at strain=2, with black beads representing entanglement points with driving effects and red beads representing crystal regions.

那么,现在就有了一个新的问题,缠结点本身的存在会抑制取向,但是在拉伸过程中为什么会带动紧邻的珠子产生更高的取向呢?从图9可以看出,从缠结点开始到高取向珠子是需要一定的间隔的,而这些珠子的平均取向度远高于相同体系中同一应变下的平均取向度. 所以我们认为,缠结点的“带动效应”本质上源于其作为应力传递拓扑连接点的固有功能,在拉伸过程中,每个缠结点都像一个“枢纽”,将外部应力从一

条链传递到相邻链段,促使这些链段产生更高的取向度;即使缠结点尚未发生滑移或解缠,这种应力传递效应已经存在. 缠结密度越高的体系,单位体积内应力传递节点的数量越多,网络越致密,应力传递效率越高,因此在相同应变下能够带动更多链段产生高取向,进而促进结晶,从而使整个体系在一定应变范围内能够产生更大的结晶度.

为了验证上述推测,测定了图9中高取向珠子的平均应力以及各体系所有珠子的平均应力-应变曲线,结果如图11所示. 图中较为平滑的曲线为5个体系的应力应变曲线,带箭头的折线为对应体系中不同应变下高取向珠子的平均应力. 不难看出,在拉伸过程中,同一应变下被带动取向的珠子受到的应力要大于体系的平均应力,说明这种应力传递机制是确实存在的.

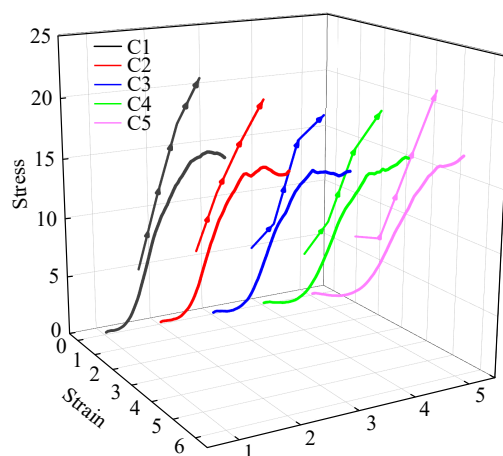


Fig. 11 Stress-strain curves of each system and average stress of highly oriented beads.

3 结论

通过MD模拟研究了拉伸过程中聚合物缠结网络对结晶行为的影响. 结果表明,缠结越多的体系,在拉伸过程中起始结晶应变越低,在中应变区域结晶度越大. 缠结点本身的存在会降低链段取向度,而在拉伸过程中,链段先滑移然后解缠,部分缠结点会带动链段取向,从而促进结晶. 进一步研究表明,拉伸时,外部应力会通过缠结点传递到相邻链段上,使相邻链段产生更高的取向. 这部分缠结点也会被逐渐“挤出”晶区. 相应的体系中缠结越多,拉伸时发生解缠越多,能够起到“带动效应”的缠结点的数量也越

多,从而使体系的结晶度在一定应变范围内更高.值得注意的是,本研究中缠结密度最高的C1体系并未出现结晶能力下降的趋势,这说明其尚未达到“过度缠结”的阈值.我们推测,当缠结密度超过某一临界值后,链段运动将完全被冻结,应力传递机制失效,缠结的抑制作用将占据主导,导致结晶能力下降.寻找这一临界值并阐明其微观机理,将是未来理论模拟的重要挑战.

本工作主要关注了均匀缠结网络的影响.然而,实际聚合物加工中缠结分布往往是不均匀的.我们推测,非均匀缠结网络可能产生更复杂的应力传递路径,局部高缠结区域可能优先成为应力集中点和结晶诱导点.如何通过分子模拟设计具有特定缠结分布的非均相体系,并探究其对结晶行为的影响,将是本课题下一步的重要研究方向.

REFERENCES

- 1 Xu, T. Y.; Peng, F.; Cao, R. K.; Sun, H.; Liu, Z. W.; Zhang, Y. H.; Li, L. B. Molecular simulations in elucidating the unique behaviors of polymers induced by chain connectivity: a personal review. *Polymer*, **2025**, 332, 128480.
- 2 Kong, D. C.; Yang, M. H.; Zhang, X. S.; Du, Z. C.; Fu, Q.; Gao, X. Q.; Gong, J. W. Control of polymer properties by entanglement: a review. *Macromol. Mater. Eng.*, **2021**, 306(12), 2100536.
- 3 Hu, W. B. *Polymer Physics: A Molecular Approach*. Vienna: Springer Vienna, 2013.
- 4 Ju, Y. L.; Qiao, Z. S.; Xiu, H.; Liu, X. B.; Fu, Q.; Bai, H. W. Combined effects of matrix molecular weight and crystallinity on the impact toughness of PP/EPR blends: the role of chain entanglement. *Polymer*, **2023**, 272, 125863.
- 5 Zou, L. Y.; Zhang, W. L. Molecular dynamics simulations of the effects of entanglement on polymer crystal nucleation. *Macromolecules*, **2022**, 55(12), 4899–4906.
- 6 Zou, L. Y.; Zhang, W. L. Effects of entanglement on polymer crystal growth and intercrystalline phase formation. *Macromolecules*, **2024**, 57(9), 4410–4420.
- 7 Hoffman, J. D. Role of reptation in the rate of crystallization of polyethylene fractions from the melt. *Polymer*, **1982**, 23(5), 656–670.
- 8 Kröger, M. Shortest multiple disconnected path for the analysis of entanglements in two- and three-dimensional polymeric systems. *Comput. Phys. Commun.*, **2005**, 168(3), 209–232.
- 9 Yoon, D. Y.; Flory, P. J. Molecular morphology in semicrystalline polymers. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **1979**, 68, 288–296.
- 10 Psarski, M.; Piorkowska, E.; Galeski, A. Crystallization of polyethylene from melt with lowered chain entanglements. *Macromolecules*, **2000**, 33(3), 916–932.
- 11 Pawlak, A.; Krajenta, J.; Galeski, A. The crystallization of polypropylene with reduced density of entanglements. *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, **2017**, 55(9), 748–756.
- 12 Bu, X. H.; Zhao, W.; Li, X.; Zhang, W. J.; Zhang, Y. C.; Shi, G.; He, Y. J.; Cui, Z.; Fu, P.; Pang, X. C.; Wu, H.; Zhang, X. M.; Liu, M. Y. Large-scale fabrication of less entangled polyamide by direct solid-state polymerization and the impact of entanglement on crystal structure and performance. *Polymer*, **2025**, 320, 128072.
- 13 Zhai, Z. Q.; Fusco, C.; Morthomas, J.; Perez, M.; Lame, O. Disentangling and lamellar thickening of linear polymers during crystallization: simulation of bimodal and unimodal molecular weight distribution systems. *ACS Nano*, **2019**, 13(10), 11310–11319.
- 14 Moyassari, A.; Gkourmpis, T.; Hedenqvist, M. S.; Gedde, U. W. Molecular dynamics simulations of short-chain branched bimodal polyethylene: topological characteristics and mechanical behavior. *Macromolecules*, **2019**, 52(3), 807–818.
- 15 Yan, J. X.; Sun, R. S.; Wang, J. P.; Hu, W. B. How polymer entanglements retard melt crystallization. *Polymer*, **2025**, 333, 128578.
- 16 Sliozberg, Y.; Yeh, I. C.; Kröger, M.; Masser, K. A.; Lenhart, J. L.; Andzelm, J. W. Ordering and crystallization of entangled polyethylene melts under uniaxial tension: a molecular dynamics study. *Macromolecules*, **2018**, 51(23), 9635–9648.
- 17 Wen, J. L.; Ming, Y. Q.; Zhang, A. F.; Li, J. L.; Du, X. Y.; Shuai, L.; Nie, Y. J. Interplay between hydrogen bond network and entangled network in polymers during stretching based on molecular simulations. *Chinese J. Polym. Sci.*, **2024**, 42(12), 2069–2080.
- 18 Wen, J. L.; Yang, J.; Kröger, M.; Ma, M. Y.; Hao, T. F.; Zhou, Z. P.; Nie, Y. J. Molecular details of the “catalytic effect” of long chains on short chains in stretch-induced polymer crystallization. *Macromolecules*, **2024**, 57(4), 1612–1624.

- 19 Yan, J. X.; Zhang, X. H.; Wang, J. P.; Hu, W. B. Effects of trefoil knots on the initiation of polymer crystallization. *Macromolecules*, **2024**, 57(9), 3914–3920.
- 20 Nie, Y. J.; Zhao, Y. F.; Matsuba, G.; Hu, W. B. Shish-kebab crystallites initiated by shear fracture in bulk polymers: 2. crystallization on shearing. *Polymer*, **2023**, 274, 125909.
- 21 Nie, Y. J.; Zhao, Y. F.; Matsuba, G.; Hu, W. B. Shish-kebab crystallites initiated by shear fracture in bulk polymers. *Macromolecules*, **2018**, 51(2), 480–487.
- 22 Sun, R. S.; Guo, Y. Q.; Hu, W. B. Role of stress relaxation in biaxially stretching-induced crystallization of hard segments in thermoplastic elastomers. *Macromolecules*, **2026**, 59(5), 2681–2687.
- 23 Sun, R. S.; Mi, R. Q.; Luo, W.; Hu, W. B. Polymer stress relaxation in biaxially stretching-induced crystallization. *Polymer*, **2025**, 328, 128446.
- 24 Nie, Y. J.; Wen, J. L.; Ming, Y. Q.; Zhou, Y. H. Mechanisms of flow-induced multistep structure evolution in semicrystalline polymers revealed by molecular simulations. *Cryst. Growth Des.*, **2024**, 24(15), 6531–6547.
- 25 Nie, Y. J.; Gao, H. H.; Yu, M. H.; Hu, Z. M.; Reiter, G.; Hu, W. B. Competition of crystal nucleation to fabricate the oriented semi-crystalline polymers. *Polymer*, **2013**, 54(13), 3402–3407.
- 26 Zhou, Y. H.; Yang, J.; Zhou, Z. P.; Hao, T. F.; Nie, Y. J. Molecular dynamics simulations of stretch-induced crystal changes in crystallized polyethylene/carbon nanotubes nanocomposites. *Chinese. J. Polym. Sci.*, **2023**, 41(9), 1425–1438.
- 27 Grest, G. S.; Kremer, K. Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Phys. Rev. A*, **1986**, 33(5), 3628–3631.
- 28 Kremer, K.; Grest, G. S. Dynamics of entangled linear polymer melts: a molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92(8), 5057–5086.
- 29 Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *J. Comput. Phys.*, **1995**, 117(1), 1–19.
- 30 Nie, Y. J.; Yang, J.; Liu, Z. F.; Zhou, Z. P.; Ming, Y. Q.; Hao, T. F. Precursor formation and crystal nucleation in stretched polyethylene/carbon nanotube nanocomposites. *Polymer*, **2022**, 239, 124438.
- 31 Liu, Z. F.; Zhou, Z. P.; Ming, Y. Q.; Zhang, S. H.; Hao, T. F.; Nie, Y. J. Molecular dynamics simulations of nucleation details in stretched polyethylene. *Polymer*, **2020**, 195, 122442.
- 32 Kröger, M.; Dietz, J. D.; Hoy, R. S.; Luap, C. The Z1+ package: Shortest multiple disconnected path for the analysis of entanglements in macromolecular systems. *Comput. Phys. Commun.*, **2023**, 283, 108567.

Research Article

Effect of Entangled Network Topology Constraints on the Strain-induced Crystallization Process of Polymers

Jian-long Wen¹, Heng-bin Zhang², Yi-jing Nie^{1*}

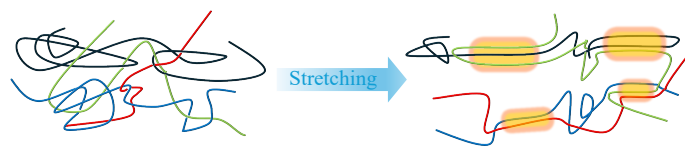
(¹School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013)

(²School of Materials Science and Engineering, Shaanxi University of Technology, Hanzhong 723001)

Abstract The influence of entanglement networks on polymer crystallization during uniaxial stretching was investigated using coarse-grained molecular dynamics simulations. Polymer systems with different entanglement densities were constructed based on the Kremer-Grest bead-spring model. After equilibration at a high temperature, the systems were stretched along the Z-axis under isothermal conditions to examine the evolution of the chain orientation, crystallinity, and entanglement distribution. The results showed that highly entangled systems exhibited a lower critical onset strain for crystallization and achieved higher crystallinity in the intermediate strain range. Although entanglements locally hinder chain alignment, they acted as stress transfer points during stretching, promoting the orientation of adjacent segments and facilitating the crystallization. Entanglements were gradually expelled from the crystalline regions as crystallization proceeds. Local stress analysis confirmed that the beads

* Corresponding author: Yi-jing Nie, E-mail: nieyijing@ujs.edu.cn

near the entanglements experienced higher stress and degree of segment orientation, supporting the proposed stress transfer mechanism. This study reveals the dual role of entanglements in strain-induced polymer crystallization and provides insights into the structural evolution during processing.



Keywords Polymer; Entanglement; Crystallization; Molecular simulation