

• 研究论文 •

环状梳形聚合物在稀溶液中的链构象

林铭涛 彭尔康 丁明明*

(广东工业大学轻工化工学院, 广州 510006)

摘要: 梳形聚合物已成为一类具有广泛潜在应用的新材料, 但是, 开发这些应用的先决条件是准确表征梳形聚合物链结构与分子参数的关系。本文采用布朗动力模拟方法探究了环状梳形聚合物链尺寸与结构特征参数的依赖关系, 获得了溶液中链构象的一般描述。结合 Flory 理论, 我们发现环状梳形链与线状梳形链类似, 只有在高接枝密度时, 侧链-侧链间排除体积的影响才足够显著。此外, 拉伸因子可以很好地捕捉环状梳形聚合物构象变化的本质, 其中回转半径与拉伸因子满足标度指数关系。本文揭示了环状梳形链尺寸与分子参数的依赖关系, 明确了拉伸因子是描述链相对尺寸的可靠参量。

关键词: 环状梳形聚合物; 布朗动力学; 链构象

Chain Conformation of Ring Comb-like Polymers in Dilute Solution

LIN Ming-tao, PENG Er-kang, DING Ming-ming*

(School of Chemical Engineering and Light Industry, Guangdong University of Technology, Guangzhou 510006, China)

Abstract: Comb-like polymers have emerged as a new class of materials with a wide range of potential applications. However, a prerequisite for developing these applications is the accurate characterization of the chain structure concerning the molecular parameters. In this study, we use Brownian dynamics simulations to explore the dependence of the chain size on the structural characterization parameters of ring comb-like polymers and to obtain a general description of the chain conformation in solution. Combined with Flory theory, we find that the ring comb-like chains are similar to linear comb-like chains in that the effect of graft-graft excluded volume is significant enough only at high grafting densities. In addition, the stretch factor can capture the nature of conformational changes in ring comb-like polymers, where the radius of gyration and the stretch factor satisfy a scaling exponential relationship. In this paper, we reveal the dependence of the size of the ring comb-like chains on the molecular parameters and clarify that the stretch factor is a reliable covariate to describe the relative size of ring comb-like chains.

Keywords: Ring comb-like polymer; Brownian dynamics; Chain conformation

引用: 林铭涛, 彭尔康, 丁明明. 环状梳形聚合物在稀溶液中的链构象. 高分子通报, 2024, 37(6), 802–807

Citation: Lin, M. T.; Peng, E. K.; Ding, M. M. Chain conformation of ring comb-like polymers in dilute solution. *Polym. Bull.* (in Chinese), 2024, 37(6), 802–807

梳形聚合物是指侧链分子的一端以化学键的形式结合于主链上, 从而形成一种像梳子一样的接枝共聚物。接枝侧链之间的相互排斥作用, 导致梳形聚合物主链被迫伸展。因此, 相比于一般

线形聚合物, 梳形聚合物分子量较高, 可形成几十到上百纳米尺寸的结构。在溶液或熔体状态中, 梳形聚合物表现出独特的性质, 如具有减少分子重叠、更高的持续长度、纳米级尺寸和高局部浓

2023-10-07 收稿, 2023-11-01 录用, 2024-03-02 网络出版

* 通信联系人: 丁明明, E-mail: mmding@gdut.edu.cn

doi: 10.14028/j.cnki.1003-3726.2024.23.333

度的特点^[1],因此,其具有多种潜在的应用前景,如:光子晶体^[2],明确定义的纳米结构模板、药物载体^[3]、超软弹性体^[4]、表面活性剂、润滑剂和刺激响应材料^[5]等。

根据 Flory 理论,梳形聚合物的自由能可分为熵弹性和排除体积相互作用两部分,其可表示为:

$$\frac{\Delta F}{k_B T} = \frac{3R_g^2}{2N_b a^2} + \frac{v_1 a^3 N_b^2}{R_g^3} + \frac{v_2 V^3 \sigma_s N_b^2}{R_g^3} + \frac{v_3 R_m^3 \sigma_s^2 N_b^2}{R_g^3} \quad (1)$$

其中, k_B 是玻尔兹曼常数, T 是绝对温度。因为侧链长度通常远小于主干链,式(1)中右侧的第一项仅包括主干链对弹性熵的贡献,其中 R_g 是回转半径, a 是 Kuhn 长度,第二项、第三项和第四项分别表示主干链自身的排除体积、主链与侧链之间的排除体积和侧链与侧链之间的排除体积的贡献。对自由能求导取极小值,可得:

$$\frac{R_g}{R_{g0}} = \left(1 + \frac{v_2 V^3}{v_1 a^3} \sigma_s + \frac{v_3 R_m^3}{v_1 a^3} \sigma_s^2 \right)^{1/5} \quad (2)$$

其中, R_{g0} 是主干链自身的回转半径, σ_s 是侧链的接枝密度。通过进一步简化可得:

$$R_g/R_{g0} = (1 + \alpha \sigma_s + \beta \sigma_s^2)^{1/5} \quad (3)$$

其中, α 和 β 是两个前置因子,分别反映主干链-侧链和侧链-侧链排除体积相互作用的相对强度。

由于模拟便于研究更宽范围的接枝密度和侧链长度, Yethiraj^[6], Hsu 和 Binder^[7,8], Sing^[9,10], Schroeder^[11,12] 和 Deshmukh^[13] 等已经对梳形链的结构和动力学性质进行了广泛研究。最近,实验上,通过接枝较短的聚乙二醇(PEG)到甲基纤维素(MC)的主干链上, Lodge 等认为对于较小的接枝密度 $0.07 < \sigma_s < 0.33$, 可以忽略侧链与侧链的排除体积相互作用对整个链构象的影响,即式(3)中的 $\beta=0$ ^[14,15]。然而, Li 等通过接枝一组聚丙炔基丙烯酸酯(PPA)到聚苯乙烯(PS)的梳形样品中发现,在所有的接枝密度下,侧链-侧链的排除体积相互作用对链构象的影响不可忽略^[13,16,17]。利用布朗动力学模拟,我们发现梳形聚合物的回转半径可以用一个过渡区来评估,即在 $\sigma_s N_g \approx 3.5$ 附近存在一个过渡区(N_g 为侧链长度, $\sigma_s N_g$ 定义为拉伸因子),只有当 $\sigma_s N_g \leq 3.5$ 时,才能忽略侧链-侧链的排除体积相互作用对梳形聚合物尺寸的影响^[18],并进一步证实主链刚性可以调控侧链对梳形链构象的影响^[19]。

除了线形主干链,环状主干链的梳形聚合物

在设计药物和基因载体等方面具有先天优势。例如, Szoka 等^[20]通过在聚氯联苯骨架上接枝不同长度的 PEG 侧链,合成了线形和环状刷状聚合物,并比较了它们在体内的药代动力学和生物分布。在基因转染方面, Pun 等^[21]报道了环聚[(2-二甲氨基)甲基丙烯酸乙酯](PDMAEMAs)可与质粒 DNA 形成比线形类似物更紧密的复合物。在表面功能化的应用上, Benetti 等^[22]在氧化钛表面接枝了线形和环状聚(2-乙基-二恶唑啉)(PEOXAs)链,发现环状 PEOXAs 比它们的线形类似物更快地吸附并形成更致密的刷子胶体。然而,目前关于环状梳形聚合物的链构象与其分子参数的依赖关系仍不明确。

因此,本文在前期工作基础上^[18,19],利用布朗动力学(BD)模拟研究了环状梳形聚合物在稀溶液中的链构象,重点阐明梳形链三个分子参数,主干链的长度 N_b 、侧链的长度 N_g 和接枝密度 σ_s 对梳形链构象的影响。

1 模型和模拟方法

本文采用了珠簧链的粗粒化模型^[6,7,9,13,23,24]。图1(a)所示为模型示意图,我们构建了一条环状梳形链,且该链由 N_b 个主干链珠子和许多条由 N_g 个珠子的侧链构成。为简便起见,假设侧链均匀地接枝到主干链,且接枝密度在 $0 \sim 1$ ($0 \leq \sigma_s \leq 1$) 之间变化,即:从主干链上没有接枝到每个主干链珠子上都有一条接枝侧链。通常接枝密度接近 1 的梳形链,也称为瓶刷链,如图1(b)所示。

两个珠子之间的非键相互作用采用 Lennard-Jones (LJ) 势来描述^[25],

$$U_{WCA}(r) = \begin{cases} 4\epsilon[(\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6] + \epsilon & r \leq 2^{1/6}\sigma \\ 0 & r > 2^{1/6}\sigma \end{cases} \quad (4)$$

式中 r 表示珠子间的距离, ϵ 和 σ 表示能量和长度参量。主干链和侧链的相邻珠子通过非线性弹性势能(FENE)来描述^[26],

$$U_{FENE}(r) = -0.5kR_0^2 \ln[1 - (r/R_0)^2] \quad (5)$$

其中, k 是弹性强度, R_0 是 r 的最大分离距离。此外,侧链和主干链之间的键连相互作用也通过相同的(FENE)势计算。

在我们的模型中,珠子 i 的布朗动力学运动方程(BD 方程)表示为^[27],

$$\mathbf{r}_i(t) = -\frac{1}{\xi} \nabla U_i + \frac{1}{\xi} \mathbf{f}_i(t) \quad (6)$$

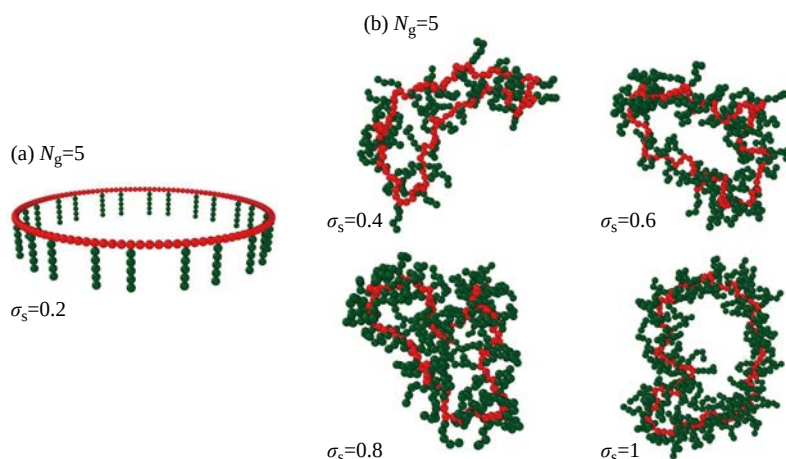


图1 环状梳形链的示意图,主链长度($N_b=120$,红色)接枝多条侧链长度($N_g=5$,绿色),接枝密度 $\sigma_s=0.2$; (b)主链长度 $N_b=120$,侧链长度 $N_g=5$ 环状梳形链构象的模拟示意图,其中 σ_s 分别为0.4,0.6,0.8和1

Figure 1 Schematic illustration of a ring comb-like chain, where a backbone with the length of $N_b=120$ (red) is grafted by multiple side chains with the length of $N_g=5$ (green), and the grafting density is fixed as $\sigma_s=0.2$; (b) Simulation snapshots of ring comb-like chains with $N_b=120$ and $N_g=5$, where σ_s are 0.4, 0.6, 0.8, and 1, respectively

其中, U_i 是上面所有LJ势和FENE势的总和, ξ 是粒径为 a 的珠子在黏度为 η 的溶剂中的摩擦系数。根据Stokes-Einstein关系,摩擦系数可写成 $\xi=6\pi\eta a$, $f_i(t)$ 是一个与 ξ 相关的随机力,通过涨落耗散理论可知:

$$f_i(t)f_j(t')=2\xi k_B T \delta_{ij} \delta(t-t')I \quad (7)$$

其中, I 是单位张量,BD方程采用欧拉积分形式,速度是力除以摩擦系数,如方程(6)所示。这一方法忽略了惯性效应,使我们可以用较少的计算成本去计算更长的时间步长。

在粗粒化模型中, σ 、 m 、 ε 分别表示长度、质量和能量参量,时间单位由 $\tau=(m\sigma^2/\varepsilon)^{1/2}$ 表示。我们设定FENE的参数 $k=30$, $R_0=1.5$,这可以防止链交叉^[28]。设温度为 $k_B T=1.0$,时间步 $\Delta t=10^{-4}$,摩擦系数 $\xi=0.5$ 。在所有的模拟中,模拟的立方体盒子长宽高都是 $D=200$ 。我们设置五条不同长度的主干链 N_b 分别为40、80、120、160、200,对每条主干链分别改变接枝密度 σ_s 和侧链长度 N_g 。接枝密度 σ_s 有0.2、0.4、0.6、0.8、1,侧链长度 N_g 分别有1、3、5、7。对于每条链在溶液中自由态的样本数为100个,并且每个样本的平均模拟步长是 2×10^8 。

2 结果与讨论

2.1 回转半径与总聚合度的关系

根据前面的描述,环状梳形聚合物的链构象主要由三个分子参数控制:主干链的聚合度 N_b 、侧链的聚合度 N_g 和接枝密度 σ_s 。如图2所示,我

们计算了不同总聚合度 N ($N=N_b+N_b\sigma_s N_g$)时环状梳形链的回转半径。结果表明环状梳形链的回转半径与总聚合度无单一的依赖关系,也就是相同的总聚合度时,其链尺寸差异明显。因此也就无法采用总聚合度描述环状梳形链的尺寸。

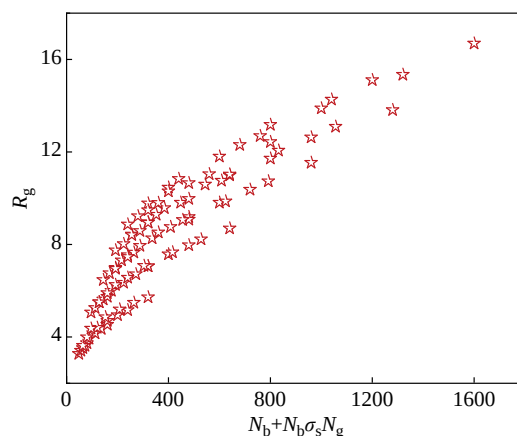


图2 环状梳形链的回转半径(R_g)与总聚合度 $N_b+N_b\sigma_s N_g$ 的关系

Figure 2 Radius of gyration (R_g) of ring comb-like chains as a function of the total degree of polymerization $N_b+N_b\sigma_s N_g$

2.2 回转半径与主链长度的函数关系

图3(a)给出了环状梳形链的回转半径与主干链长度的标度指数关系。结果表明,随着接枝密度的增大,标度指数(ν)也随之增大。因此,我们进一步计算了不同侧链长度时, ν 与接枝密度的函数关系,如图3(b)所示。

计算结果表明,随着接枝密度的增加,标度指

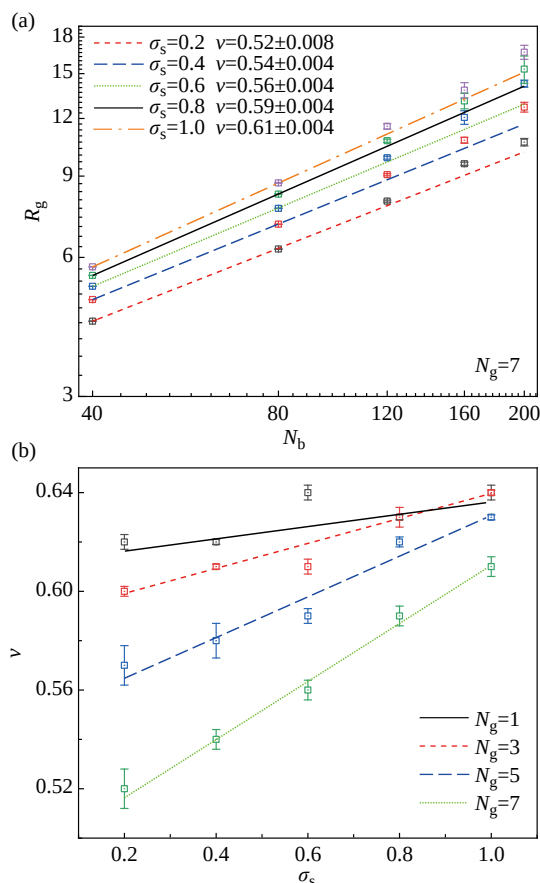


图3 (a)环状梳形链的回转半径(R_g)与主链长度(N_b)的函数关系,数据通过 $R_g \sim N_b^\nu$ 拟合(ν 是标度系数);(b)不同侧链长度 N_g 下,标度系数(ν)与接枝密度(σ_s)的函数关系

Figure 3 (a) Radius of gyration (R_g) of ring comb-like chains as a function of the backbone length (N_b) with different grafting densities, where the data fitted by $R_g \sim N_b^\nu$ (ν is the scaling exponent); (b) Scaling exponent (ν) as a function of the grafting density (σ_s) with different side chain lengths

数都呈现增大的趋势,只是侧链越长,这一变化越显著。以上结果表明,侧链长度或者接枝密度的增加,都会增大标度指数的数值,尤其是长侧链,这种影响更加显著,这表明侧链间排除体积的影响越来越显著,从而导致主干链被迫伸展。

2.3 回转半径与接枝密度的函数关系

计算了环状梳形链的回转半径与主干链自身回转半径的比值 R_g/R_{g0} 与接枝密度 σ_s 的关系,如图4所示,这种表达方式更能凸显侧链的影响。发现,对于不同长度的侧链,随着接枝密度 σ_s 的增大, R_g/R_{g0} 逐渐增大。首先,假设方程(3)中的 $\beta=0$,即忽略侧链-侧链间排除体积相互作用。结果如图4(a)所示,除了 $N_g=1$,即Kuhn长度外,其他不同长度侧链的数据在接枝密度 σ_s 接近1时开

始偏离拟合曲线,并且这种现象对较长的侧链更为明显。拟合结果表明, α 随着侧链长度的增加而逐渐增加(从1.78增加到18.47),这表明侧链长度的增加显著增强了主干链-侧链排除体积对链构象的影响。

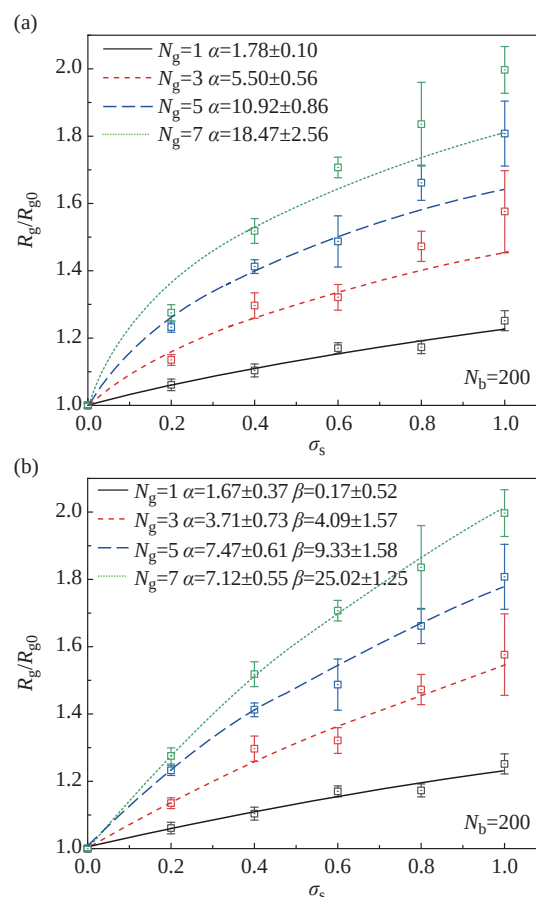


图4 不同侧链长度 N_g 下,环状梳形链的回转半径和主链本身回转半径的比值(R_g/R_{g0})与接枝密度(σ_s)的关系,其中(a)和(b)图分别通过公式(3)在 $\beta=0$ 和 $\beta \neq 0$ 的情况下拟合

Figure 4 Ratio of the radius of gyration of ring comb-like chains and the backbone itself (R_g/R_{g0}) as a function of the graft density (σ_s) with different N_g , where (a) and (b) represent the data fitted by Eq. (3) with $\beta=0$ and $\beta \neq 0$, respectively

接着考察了当 $\beta \neq 0$ 的情况,如图4(b)所示,模拟结果表明, R_g/R_{g0} 的值几乎全部落在了拟合曲线上。我们发现,随着侧链长度的增加, α 和 β 同时增加,这表明主干链-侧链和侧链-侧链之间的排除体积相互作用变得越来越重要。我们还注意到 β 的增长速度远大于 α 的增长速度(α 的变化范围为1.67~7.12,而 β 的变化范围为0.17~25.02),这表明随着接枝密度的增加,侧链-侧链的排除体积相

互作用是不可或缺的。通过图4(a)和4(b)的分析,可以得出结论,除了侧链长度接近Kuhn长度的情况外,在高接枝密度的条件下,其他侧链长度的环状梳形链的尺寸明显受到侧链-侧链排除体积相互作用的影响。

2.4 回转半径与拉伸因子的函数关系

从本质上说,改变接枝密度或侧链长度都会影响环状梳形链内部的排除体积相互作用。因而,我们也采用了拉伸因子来进一步明确回转半径的表征方式。从图5可知,几乎所有数据点都落在了拟合曲线上。通过拟合得到 $R_g/R_{g0}-1 \sim (\sigma_s N_g)^{0.67 \pm 0.03}$ 的定量关系,与线形主干链的拟合结果一致^[18]。我们的研究表明,对于环状梳形聚合物,拉伸因子是一个可以很好地捕捉梳状聚合物构象行为本质的分子参数。

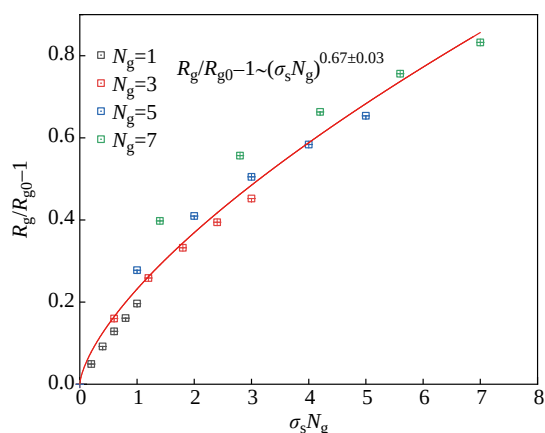


图5 环状梳形链的回转半径和主链本身回转半径的比值($R_g/R_{g0}-1$)与拉伸因子($\sigma_s N_g$)的函数关系

Figure 5 Ratio of the radius of gyration of ring comb-like chains and the backbone itself ($R_g/R_{g0}-1$) as a function of stretching factor ($\sigma_s N_g$)

3 结论

本文通过布朗动力学模拟方法研究了不同接枝密度以及不同侧链下环状梳形聚合物在稀溶液中的链构象。结果发现,环状梳形聚合物的总聚合度无法准确描述链尺寸,且随着接枝密度的增大,主干链被迫伸展。结合Flory理论,我们重点考察了侧链-侧链排除体积对链构象的影响,发现环状梳形链与线状梳形链类似,只有在高接枝密度时,侧链-侧链间排除体积的影响才足够显著。最后,研究了环状梳形链回转半径与拉伸因子的函数关系,通过拟合得到 $R_g/R_{g0}-1 \sim (\sigma_s N_g)^{0.67 \pm 0.03}$ 的定

量关系,表明拉伸因子 $\sigma_s N_g$ 可以很好地捕捉环状梳状聚合物构象变化的本质。本文揭示了环状梳状链尺寸与分子参数的依赖关系,明确了拉伸因子是描述链相对尺寸的可靠参量。

然而,本文结果只限于单链体系,也就是稀溶液体系,对于其他浓度体系甚至是熔体,侧链-侧链间排除体积相互作用是否会被屏蔽,有待进一步验证。此外,环状梳形聚合物的单体密度更高,且结构也呈现空间异质性,因此如何准确定义重叠浓度也值得进一步思考。此外,本文只讨论了环状梳形聚合物的链构象,对于动力学部分,如扩散系数等,需要在体系中加入流体力学相互作用,以进一步明确结构与动力学的关系。

参考文献

- Xie, G. J.; Martinez, M. R.; Olszewski, M.; Sheiko, S. S.; Matyjaszewski, K. Molecular bottlebrushes as novel materials. *Biomacromolecules*, **2018**, 20(1), 27–54.
- MacFarlane, R. J.; Kim, B.; Lee, B.; Weitekamp, R. A.; Bates, C. M.; Lee, S. F.; Chang, A. B.; Delaney, K. T.; Fredrickson, G. H.; Atwater, H. A.; Grubbs, R. H. Improving brush polymer infrared one-dimensional photonic crystals via linear polymer additives. *J. Am. Chem. Soc.*, **2014**, 136(50), 17374–17377.
- Johnson, J. A.; Lu, Y. Y.; Burts, A. O.; Lim, Y. H.; Finn, M. G.; Koberstein, J. T.; Turro, N. J.; Tirrell, D. A.; Grubbs, R. H. Core-clickable PEG-branch-azide bivalent-bottle-brush polymers by ROMP: grafting-through and clicking-to. *J. Am. Chem. Soc.*, **2011**, 133(3), 559–566.
- Abbasi, M.; Faust, L.; Wilhelm, M. Comb and bottlebrush polymers with superior rheological and mechanical properties. *Adv. Mater.*, **2019**, 31(26), e1806484.
- Watanabe, M.; Mizukami, K. Well-ordered wrinkling patterns on chemically oxidized poly(dimethylsiloxane) surfaces. *Macromolecules*, **2012**, 45(17), 7128–7134.
- Yethiraj, A. A Monte Carlo simulation study of branched polymers. *J. Chem. Phys.*, **2006**, 125(20), 204901.
- Hsu, H. P.; Paul, W.; Rathgeber, S.; Binder, K. Characteristic length scales and radial monomer density profiles of molecular bottle-brushes: simulation and experiment. *Macromolecules*, **2010**, 43(3), 1592–1601.
- Theodorakis, P. E.; Hsu, H. P.; Paul, W.; Binder, K. Computer simulation of bottle-brush polymers with flexible backbone: good solvent versus theta solvent conditions. *J. Chem. Phys.*, **2011**, 135(16), 164903.
- Dutta, S.; Wade, M. A.; Walsh, D. J.; Guirounet, D.;

- Rogers, S. A.; Sing, C. E. Dilute solution structure of bottlebrush polymers. *Soft Matter*, **2019**, 15(14), 2928–2941.
- 10 Pan, T. Y.; Dutta, S.; Sing, C. E. Interaction potential for coarse-grained models of bottlebrush polymers. *J. Chem. Phys.*, **2022**, 156(1), 014903.
- 11 Patel, S. F.; Young, C. D.; Sing, C. E.; Schroeder, C. M. Nonmonotonic dependence of comb polymer relaxation on branch density in semidilute solutions of linear polymers. *Phys. Rev. Fluids*, **2020**, 5(12), 121301.
- 12 Mai, D. J.; Saadat, A.; Khomami, B.; Schroeder, C. M. Stretching dynamics of single comb polymers in extensional flow. *Macromolecules*, **2018**, 51(4), 1507–1517.
- 13 Bejagam, K. K.; Singh, S. K.; Ahn, R.; Deshmukh, S. A. Unraveling the conformations of backbone and side chains in thermosensitive bottlebrush polymers. *Macromolecules*, **2019**, 52(23), 9398–9408.
- 14 Morozova, S.; Lodge, T. P. Conformation of methylcellulose as a function of poly(ethylene glycol) graft density. *ACS Macro Lett.*, **2017**, 6(11), 1274–1279.
- 15 Morozova, S.; Schmidt, P. W.; Bates, F. S.; Lodge, T. P. Effect of poly(ethylene glycol) grafting density on methylcellulose fibril formation. *Macromolecules*, **2018**, 51(23), 9413–9421.
- 16 Pan, X. J.; Ishaq, M. W.; Umair, A.; Ali, M. W.; Li, L. W. Evolution of single chain conformation for model comb-like chains with grafting density ranging from 0 to ~100% in dilute solution. *ACS Macro Lett.*, **2019**, 8(12), 1535–1540.
- 17 Pan, X. J.; Ding, M. M.; Li, L. W. Experimental validation on average conformation of a comblike polystyrene library in dilute solutions: universal scaling laws and abnormal SEC elution behavior. *Macromolecules*, **2021**, 54(23), 11019–11031.
- 18 Tang, Z. X.; Pan, X. J.; Zhou, H. W.; Li, L. W.; Ding, M. M. Conformation of a comb-like chain free in solution and confined in a nanochannel: from linear to bottlebrush structure. *Macromolecules*, **2022**, 55(19), 8668–8675.
- 19 Mai, X. H.; Hao, P.; Liu, D. F.; Ding, M. M. Conformation of a comb-like chain in solution: effect of backbone rigidity. *ACS Omega*, **2023**, 8(12), 11177–11183.
- 20 Nasongkla, N.; Chen, B.; Macaraeg, N.; Fox, M. E.; Fréchet, J. M. J.; Szoka, F. C. Dependence of pharmacokinetics and biodistribution on polymer architecture: effect of cyclic versus linear polymers. *J. Am. Chem. Soc.*, **2009**, 131(11), 3842–3843.
- 21 Wei, H.; Chu, D. S. H.; Zhao, J. L.; Pahang, J. A.; Pun, S. H. Synthesis and evaluation of cyclic cationic polymers for nucleic acid delivery. *ACS Macro Lett.*, **2013**, 2(12), 1047–1050.
- 22 Morgese, G.; Trachsel, L.; Romio, M.; Divandari, M.; Ramakrishna, S. N.; Benetti, E. M. Topological polymer chemistry enters surface science: linear versus cyclic polymer brushes. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2016**, 55(50), 15583–15588.
- 23 Lyubimov, I.; Wessels, M. G.; Jayaraman, A. Molecular dynamics simulation and PRISM theory study of assembly in solutions of amphiphilic bottlebrush block copolymers. *Macromolecules*, **2018**, 51(19), 7586–7599.
- 24 Wessels, M. G.; Jayaraman, A. Molecular dynamics simulation study of linear, bottlebrush, and star-like amphiphilic block polymer assembly in solution. *Soft Matter*, **2019**, 15(19), 3987–3998.
- 25 Weeks, J. D.; Chandler, D.; Andersen, H. C. Role of repulsive forces in determining the equilibrium structure of simple liquids. *J. Chem. Phys.*, **1971**, 54(12), 5237–5247.
- 26 Kremer, K.; Grest, G. S. Dynamics of entangled linear polymer melts: a molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, **1990**, 92(8), 5057–5086.
- 27 Ermak, D. L.; McCammon, J. A. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *J. Chem. Phys.*, **1978**, 69(4), 1352–1360.
- 28 Kumar, S.; Larson, R. G. Brownian dynamics simulations of flexible polymers with spring-spring repulsions. *J. Chem. Phys.*, **2001**, 114(15), 6937–6941.