

Molecular Dynamics Study of Polymer Brushes with Ring Topology

Wubing Wan^{1,2}, Holger Merlitz¹, Chenxu Wu^{1,2*}

¹Institute of Softmatter and Biomimetics, Xiamen University, Xiamen Fujian

²Collaborative Innovation Center of Chemistry for Energy Materials, Xiamen University, Xiamen Fujian

Email: *cxwu@xmu.edu.cn

Received: May 5th, 2016; accepted: May 19th, 2016; published: May 27th, 2016

Copyright © 2016 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

Abstract

Static properties of polymer brushes with different topological ring structures are studied by using molecular dynamics simulation, and a compression of the brushes in isothermal process is carried out. It is found that the scaling behaviors between the radius of gyration and the chain length are very different in different directions. The scaling behavior between the gyration radii in the z-direction and the chain length shows little difference for different topological structures. While the transverse components reveal a quite different result. Furthermore, as the topological constraint becomes stronger, one obtains smaller scaling exponent. From the simulation of isothermal compression of the brush, we find that the profile of the monomer density is a step function rather than a parabolic one without compression. With force increasing, the topological effect will disappear in the brush system.

Keywords

Scaling Behavior, Topological Structure, Isothermal Compression

具有环形拓扑结构聚合物刷的分子动力学研究

万吴兵^{1,2}, Holger Merlitz¹, 吴晨旭^{1,2*}

¹厦门大学软物质与生物仿生研究院, 福建 厦门

²厦门能源材料化学协同创新中心, 福建 厦门

*通讯作者。

Email: *cxwu@xmu.edu.cn

收稿日期: 2016年5月5日; 录用日期: 2016年5月19日; 发布日期: 2016年5月27日

摘要

运用分子动力学模拟, 研究了不同拓扑结构的环形聚合物刷的静态结构, 并对聚合物刷进行了等温压缩模拟。发现不同拓扑结构的聚合链的回转半径与链长的标度行为在不同方向的分量是不同的。对于回转半径 z 分量与链长的关系, 不同拓扑结构的环形聚合物的标度值 ν 有些差别, 但区分度不是特别的大。然而, 对于回转半径的横向分量, 不同拓扑结构的聚合链, 所获得的标度值有明显的不同, 而且随着拓扑限制变量的增大, 所获得的标度值越来越小。聚合物刷的等温压缩模拟结果表明, 聚合物刷在无外界压力或是在较小的压力压缩情况下, 单体密度分布轮廓曲线是抛物线状, 但随着压力的增大, 单体密度分布是阶梯状。而且在压力很大的情况下, 聚合物刷的拓扑效应会消失。

关键词

标度行为, 拓扑结构, 等温压缩

1. 引言

聚合物刷是一层由聚合物长链将一端固定在基板面上形成的“刷子”状的聚合物体系。聚合物刷的研究在许多领域具有重要的应用, 如聚合物的粘附、胶体稳定、润滑和细菌中 DNA 的分离等。最近几年, 聚合物在数值模拟和实验科学中一直是个研究的热点。对于那些具有相对复杂拓扑结构的聚合物, 如星形, 环形, 树杈形聚合物, 聚合物的拓扑结构在聚合物的研究中是一个很重要的参数, 这种结构决定了它的物理性质和应用[1]-[3]。另外在聚合物刷中, 由于聚合物链结构独特的拓扑性质, 使其具有相对丰富的性质。最近研究表明已经可以实现对聚合物拓扑结构的精确控制, 从而成为聚合物科学中获取具有新特性聚合材料的一个重要手段[4]。比如最近开发出了很多新的合成方法和概念去获得不同拓扑结构和构型的聚合物, 像柱面和球形聚合物[5], 以及具有折叠形状的聚合物刷[6], 多分枝聚合物[7]等等。Tubianna 对受限于刚性球壳内部环形聚合物的多尺度纠缠进行了研究[8], 他利用数值模拟的方法对几何约束下半柔性打结的环形聚合物链之间的相互作用进行了深入的探讨, 找到了描述几何约束的球壳半径与纠缠的打结长度以及环长度之间的标度关系, 显示了局部和整体的多尺度纠缠的关系。局部和整体拓扑纠缠之间的关系是聚合物物理的重要内容。这种拓扑纠缠在生物学领域中与真核细胞, 细菌和病毒的基因组方面的关联是一个研究热点[9]-[13]。当具有相对复杂拓扑结构的聚合物链吸附在基板面上时, 就会形成多分枝聚合物刷, 由于存在大量的自由基, 因此可以利用这一属性来改善聚合物刷的表面性质。早期 Zhulina 等人就已经使用标度理论对星形和梳状的聚合物刷做了大量的研究。他预测到了星形聚合物刷高度和线性聚合物刷的标度规律具有一致性[14]。Merlitz 等人在基于 Alexander-de Gennes 模型的标度理论, 发现对于线性聚合物刷的标度理论仍然适用于星形聚合物刷[15], 由于拓扑结构的特异性, 并且证实了 Polotsky 通过自洽场所预测的结果[16], 由于拓扑结构的特异性, 多分枝聚合物中聚合链存在两种状态, 一种状态是聚合物链处于被强拉伸状态, 另一种状态是聚合物链收缩在刷子体系内, 这两种状态在特定的条件下可以互相转换, 这种转换使得在多分枝聚合物刷中存在能量壁垒。这种能量壁垒的存在, 使得我们可以利用多分枝聚合刷两种状态的转化设计高效转换开关, 这种开关在很多方面具有很高应用价值[17]。

聚合物的拓扑结构往往与聚合物的合成过程有关[18], 环形聚合物在这一点与线性聚合物有很大不同, 一般来说, 聚合物的拓扑约束使得聚合物的拓扑结构能够保持相对稳定的状态, 这也使得环状聚合物和线性聚合物在某些特定的条件下具有不同的标度(scaling)行为和吸附(adsorption)行为。Suzuki 研究了在 θ 溶液中具有拓扑约束的环形聚合物刷, 发现了具有拓扑约束的环形聚合物的 Flory 指数 ν 大于线性聚合物的 $1/2$ [19]。Trefz 利用长时间尺度的分子动力学模拟研究了无扭结和具有扭结的环形聚合物熔融体的标度行为, 发现聚合物链长在短链段 N 时的标度值与特定的拓扑结构有关[20]。在良溶液中, 具有高接枝密度的环形聚合物刷, He 发现对于标度关系 $R_g \sim N^\nu$, 环形聚合物链获得的 Flory 指数要小于线性的。并且发现具有 $h \sim N\rho^{0.27}$ 而不是线性链的 $h \sim N\rho^{1/3}$ [21]。Bing 等人研究环形聚合刷中拓扑结构对在具有吸引作用基板上吸附行为[22]。他们的研究表明聚合物的吸附行为依赖于拓扑结构, 特别是当链很长的情况下。在拓扑结构复杂度增加的情况下, 聚合物的吸附临界点在减少[22], 并且具有复杂拓扑结构的聚合物链的聚合物的吸附层的厚度要比具有简单的聚合物要厚。

2. 模拟方法和模型

本文对所模拟的聚合物刷的分子链运用了粗粒化 bead-spring 模型, 每一个聚合物分子链是由一系列的由键力链接的分子单体组成。每条链包含了一组的环, 这些环是由相同数目相互链接的单体组成, 环中的单体数目表征这聚合物链的基本拓扑结构。聚合物链将一端固定在 $x-y$ 的具有周期性的平面上, 并以 10×10 的阵列分布形成聚合物刷, 整条链垂直基面向 z 方向延伸。我们运用开源分子动力学软件 LAMMPS 和 Lennard-Jones 单位系统来展现聚合物刷的动力学模拟。在该模型中相互链接的单体的总势能有三部分组成: LJ 势能、FENE 势能、9-3 型 LJ-wall 势能

$$U_{tot} = U_{LJ} + U_{FENE} + U_{WALL} \quad (2.1)$$

单体间相互作用势能是 LJ 势能

$$U_{LJ} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 - \left(\frac{d}{r_c} \right)^{12} + \left(\frac{d}{r_c} \right)^{16} \right] \quad (2.2)$$

为了模拟单体处于良溶液环境, 在势能的最小值处 $r_c = 2^{16}d$ 截断。并把式(2.2)的 LJ 势做了平移, 以使得势能在截断值 $U(r_c) = 0$ 处能连续。相邻的单体是通过有限伸张非线性弹性(FENE)势能

$$U_{FENE} = -0.5KR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right] + 4\varepsilon \left[\left(\frac{d}{r} \right)^{12} - \left(\frac{d}{r} \right)^6 \right] + \varepsilon \quad (2.3)$$

第一项是吸引项, 延伸到最大距离 $R_0 = 1.5d$ 即是最大键长值, 第二项是排斥项, 截断距离是 $2^{1/6}d$, K 是弹簧常量为 $30\varepsilon/d^2$, r 是键长。这些参数的设定的使得模型中的平均键长为 $l_v = 0.97d$ 。链的第一个单体是固定在基板上的, 基板的位于 $z = 0$ 处, 基板上附有 9-3 型 LJ-wall 的 U_{WALL} 势能

$$U_{WALL} = \varepsilon \left[\frac{2}{15} \left(\frac{d}{r} \right)^9 - \left(\frac{d}{r} \right)^3 \right] \quad (2.4)$$

在我们的模型中, 线性聚合物刷有两个重要参数: 链长(单体数目) N 和接枝密度为 σ , 相对地, 环形聚合物刷的具有链长 $2N$ 和接枝密度 $1/2\sigma$ 。这种设定使得在模型中线性聚合物刷和环形聚合物刷的总的单体数目保持严格的一致。在这里我们强调, 具有相同单体数目的环形聚合物链, 具有不同拓扑结构, 则每条链的环数是不同的。例如, 在链长为 $N = 62$ 的环形聚合物链, 它就可能有环数 $m = 1, 2, 3, 4, 5, 6, 10$ 。并且我粗略的把这些环数视为拓扑限制变量。另外我们在环形聚合物链的顶端链接一个单体作为

环形聚合物刷的末端单体。除了固定在基板上的单体，其他单体都是由 Langevin 方程来描述。

$$m \frac{d^2 r_i}{dt^2} + \zeta \frac{dr_i}{dt} = -\frac{\partial U_{tot}}{\partial r_i} + F_i \quad (2.5)$$

上式的 $m = 1$ 是单体的质量， r_i 是第 i 个单体的位置。 ζ 是摩擦系数。 F_i 是随机的高斯力，它满足关联方程

$$\langle F_i(t) \cdot F_j(t') \rangle = 2k_B T \zeta \sigma_{ij} \sigma_{\alpha\beta} \quad (2.6)$$

模型中单体的直径是 $d = 1.0$ 。系统温度为 $k_B T = 1.2\epsilon$ ， k_B 是玻尔兹曼常数。模型中步长是 $\Delta t = 0.0015\tau_{LJ}$ ，其中 $\tau_{LJ} = (md^2/\epsilon)^{1/2}$ 是 LJ 单位时间。我们取经过 1×10^8 步数即是经过充分弛豫后的平衡态构象来分析。

3. 分子动力学模拟结果与讨论

3.1. 聚合物刷的平衡态结构

在我们的模拟中，我们计算并分析了环形聚合物刷的静态结构。为了表征聚合物链的尺寸，我们计算了聚合物链的回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ ，回转半径的定义为聚合物链中单体位置矢量 r_i 与聚物质心位置矢量的 r_{cm} 之间的距离的平方均值。

$$\langle R_g^2 \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle (r_i - r_{cm})^2 \rangle = \frac{1}{N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \langle (r_i - r_j)^2 \rangle \quad (3.1)$$

对于线性聚合物链的聚合物刷系统，如果聚合物链的吸附密度 σ_g 很大，链处于强拉伸状态，对于回转半径 z 分量 R_{gz} 和横向分量 R_{gxy} 有如下的标度关系[23] [24]，

$$R_{gz}^{(L)} \propto \sigma_g^{1/3} N_L, R_{gxy}^{(L)} \propto \sigma_g^{-1/12} N_L^{1/2}$$

其中 N_L 是线性聚合物链的单体数目。本文分析了具有不同拓扑限制变量的环形聚合物刷的标度行为，并将之与线性刷作比较。由于聚合物链处于强拉伸状态，从图 1 中可以看出，模拟结果中线性链的回转半径的 z 分量 R_{gz} ，关于标度关系 $\langle R_{gz}^2 \rangle \propto N^\nu$ ，线性聚合物刷有接近理论预测值 $\nu = 2$ ，即标度关系 $\langle R_{gz}^2 \rangle \propto N^2$ 。不同拓扑结构的环形聚合物刷的标度值 ν 有些差别，但区分度不是特别的大。然而从图 2 中，我们可以发现，对于回转半径的横向分量，不同拓扑结构的聚合物刷，所获得的标度值有明显的不同，而且随着拓扑限制变量的增大，所获取的标度值越来越小。这就是拓扑结构的对不同方向的回转半径的标度行为的影响，但这还不能说明回转半径 z 分量和横向分量是无关联的。

为了研究不同拓扑结构聚合物刷的接枝密度对键的取向的影响。我们用 $\langle \cos \theta_i \rangle$ 来表征键对 z 轴的偏向值。 $\langle \cos \theta_i \rangle$ 的定义如下：

$$\langle \cos \theta_i \rangle = (z_i - z_{i-1}) / |r_i - r_{i-1}| \quad (3.2)$$

其中 θ_i 是第 i 个键与 z 轴的夹角， r_i 是第 i 个单体的位置， $i = 0$ 代表的是聚合物刷中第一个单体接枝在基面板上的键。在环形聚合物中最后的键是末端单体链接链环的键。图 4 显示了具有不同拓扑结构链的聚合物刷在不同接枝密度下的 $\langle \cos \theta_i \rangle$ 的值。从图 4 中可以看出，由于拓扑结构的不同，聚合物链的不同处键的取向是不一样的。对于环形聚合物刷来说，键的取向在一个环内都是对称的分布的。当聚合物刷在低接枝密度下，环状链的键与 z 轴的偏角较大，说明了在低接枝密度下聚合物链“打的比较开”，而在高的接枝密度下，键的取向基本上是靠近 z 轴。环形聚合刷中，图 4 中在“下环”中 $\langle \cos \theta_i \rangle$ 的值基本是在一条直线上。环形聚合物链就等同于两条链并行被拉伸。这是因为在高接枝密度下，由于排除体积效应，聚合物刷中聚合链成强拉伸状态，导致键的取向基本上是垂直于基板面的。图 3 给出了不同拓扑结构聚合物链的单体的编号。再结合图 4，我们可以知道分布在聚合物刷上层的单体所对应的键的取向

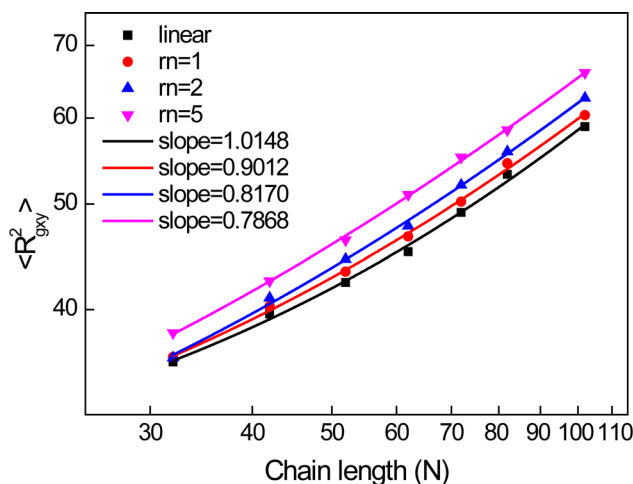


Figure 1. Squared radius of gyration in the z direction $\langle R_{gz}^2 \rangle$ on logarithmic scale against chain length N . Grafting density $\sigma_g = 0.1d^{-2}$

图 1. 回转半径 z 分量 $\langle R_{gz}^2 \rangle$ 的平方与链长 N 的对数关系, 接枝密度 $\sigma_g = 0.1d^{-2}$

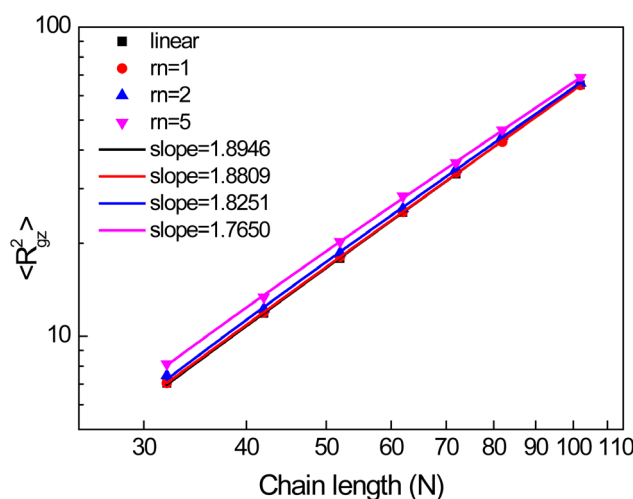


Figure 2. Squared radius of gyration parallel to the grafting plane on logarithmic scale $\langle R_{gy}^2 \rangle$ against chain length N . Grafting density $\sigma_g = 0.1d^{-2}$

图 2. 回转半径横向分量(平行接枝面) $\langle R_{gy}^2 \rangle$ 与链长 N 的对数关系, 接枝密度 $\sigma_g = 0.1d^{-2}$

是比较偏离 z 轴的。环形聚合刷中最上层的键基本是平行于基板面的, 这是由于环形聚合物刷的拓扑结构与线性聚合物链结构的不同所造成。从图 4 中我们还可以发现, 在环形聚合物中“顶”部的环的键的取向行为比较相似, 取值基本是上连续的。而不像“下环”中键的取向是相同的数值。对于不同拓扑结构聚合物链的链接末端单体的键的取向也是随着聚合物刷的接枝密度而发生改变的。随着接枝密度的增大, 链接末端单体的键是逐渐趋向垂直接枝面的。

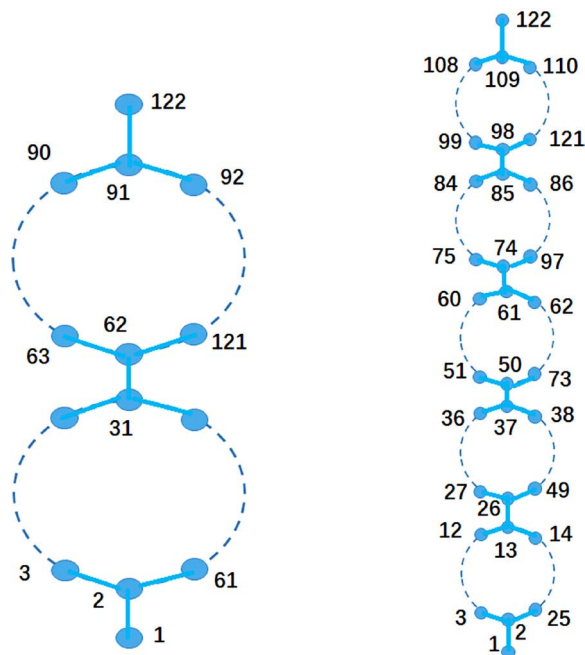


Figure 3. Monomer sequence of the different topological structure ring polymer chain
图 3. 不同拓扑结构环形聚合物链的单体编号

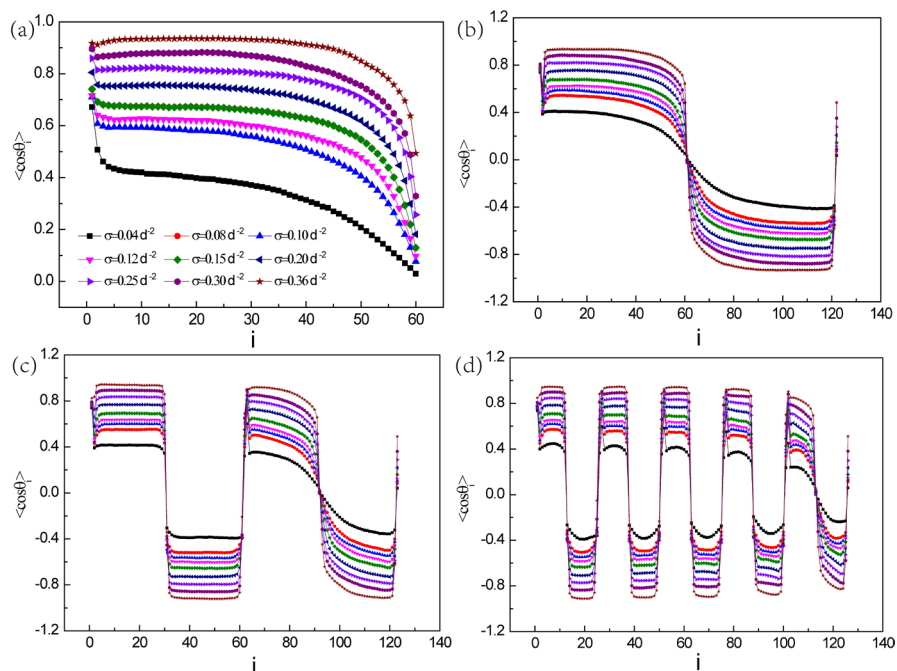


Figure 4. $\langle \cos \theta_i \rangle$ for i -th monomer along the chain at different grafting densities for chain length $N = 122$. (a) Linear polymer brush; (b) Ring polymer brushes with topological constraint value $m = 1$; (c) Ring polymer brushes with topological constraint value $m = 2$; (d) Ring polymer brushes with topological constraint value $m = 5$

图 4. 聚合物链上第 i 个单体的 $\langle \cos \theta_i \rangle$ 与聚合物刷的接枝密度的关系 ($N = 122$)。 (a) 线形聚合物刷; (b) 是普通环状聚合物刷, 拓扑限制变量为 $m = 1$; (c) 是环状聚合物刷, 拓扑限制变量为 $m = 2$; (d) 是环状聚合物刷, 拓扑限制变量为 $m = 5$

为了进一步研究相对于接枝面的键的方向，我们研究了在聚合物刷系统中键的分布序参数 $P_2(\theta) = \left(3\langle \cos^2 \theta \rangle - 1\right)/2$ (即勒让德多项式第二项)。当 $P_2(\theta) = 0$ 时，表示键的取向没有从优取向，键的取向是随机的。当 $0 < P_2(\theta) \leq 1$ 时，键的取向倾向于垂直于接枝面方向。从图 5 中我们可以发现对于不同拓扑结构聚合物刷，在低接枝密度情况下， $P_2(\theta)$ 接近于零，键的方向倾向于随机分布。低接枝密度时，聚合刷中不同聚合物链的单体接触机会比较小，整个聚合物链的处于坍塌状态，键的取向在空间中可以是任意的。在高接枝密度情况下， $P_2(\theta)$ 趋向于 1，键的取向趋于有序，倾向垂直于接枝面。在环形聚合物刷中，对于链接两环的键(像拓扑限制变量 $m = 2$ 的环形聚合物链的链接 31 号和 62 号单体，如图 3 所示)键的 $P_2(\theta)$ 接近于零，键的取向是随机分布的。图 5 也从另外一方面证明了不同拓扑结构的环状聚合物刷中的“顶部”环的键的取向具有相同的行为。

3.2. 聚合物刷的等温压缩

为了研究不同拓扑结构的聚合物刷在有外界压力压缩情况的不同表现行为。在我们的模拟中，在聚合物刷的顶端设置了一个可以活动的压力板。这个压力板是由无热性质的单体组成，这些单体和刷子体系的单体只有短距离的 LJ 势能的排斥作用。我们在压力板上加上恒力来压缩聚合物刷。并且这个压缩过程十分缓慢，使得聚合物刷的构型始终处于平衡态。图 6 显示的是聚合物刷等温压缩模型。在压缩刷子前我们让聚合物刷弛豫到平衡态，之后再让压力板压缩刷子。

我们研究了聚合物刷在外界压力下单体分布情况，Alexandre-de Gennes 的刷子模型[25]以及 Milner 等

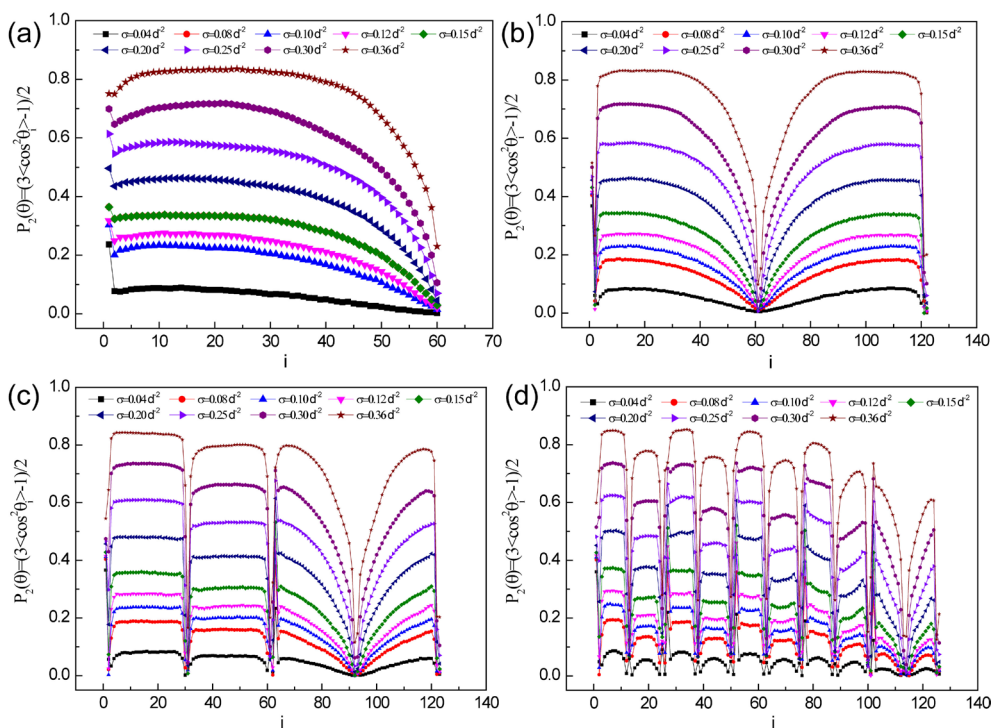


Figure 5. Average bond orientations $P_2(\theta)$ versus the bond sequential number i for chain length $N = 122$ at different grafting densities. (a) Linear polymer brush; (b) Ring polymer brushes with topological constraint value $m = 1$; (c) Ring polymer brushes with topological constraint value $m = 2$; (d) Ring polymer brushes with topological constraint value $m = 5$

图 5. 不同拓扑结构聚合物刷在不同接枝密度下的平均键取向值 $P_2(\theta)$ 与键序 i 的关系 ($N = 122$)。 (a) 线性聚合物刷; (b) 是普通环状聚合物刷, 拓扑限制变量为 $m = 1$; (c) 是环状聚合物刷, 拓扑限制变量为 $m = 2$; (d) 是环状聚合物刷, 拓扑限制变量为 $m = 5$

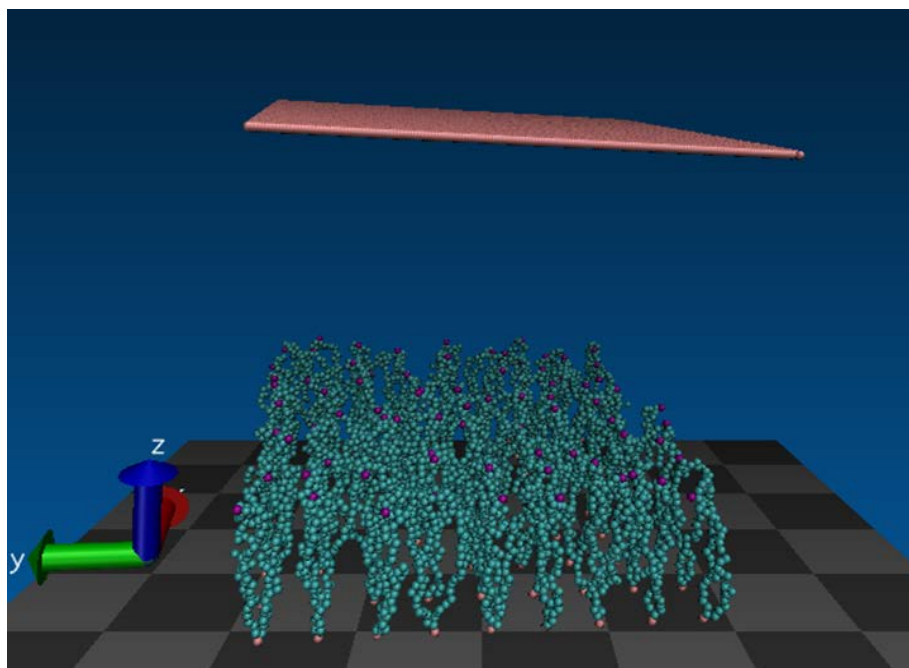


Figure 6. The model picture of isothermal compression of the brush
图 6. 等温压缩聚合物刷的模拟模型图

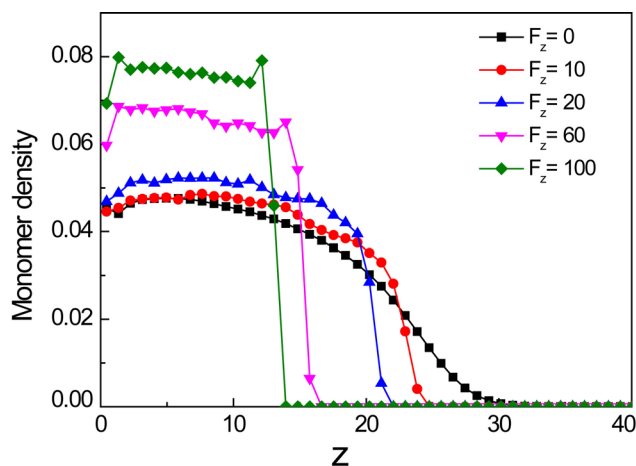


Figure 7. Monomer density distribution in z-direction for linear polymer brush under different compression
图 7. 在不同压力下线形聚合物刷单体密度沿 z 的分布情况

人的(自洽场理论)SCF 理论[26]都表明在无外界压力压缩的情况下, 单体分布的体积轮廓曲线呈现为“抛物线”形状。单体从基板面到刷子顶部分布曲线光滑。从图 7 我们可以发现, 当聚合刷受到较小的外界压力时, 聚合物刷的单体分布轮廓曲线与无压力情况下相似, 也是抛物线状。但随着聚合物刷所受外界的压力变大, 聚合物分布的体积轮廓曲线则呈现阶梯状。这是因为在较大的压力压缩的条件下, 聚合物在 z 轴方向分布的空间有限, 聚合物刷的单体分布密度变得很大, 单体的分布趋向均一。图 8 给出了相同外界压力压缩条件下, 不同拓扑结构的聚合物刷的单体分布的体积轮廓曲线, 我们从图中可以看出不同拓扑结构在较大的外界压力下, 单体分布基本是相同的, 都成阶梯分布。图 9 显示了普通环形聚合物 ($m = 1$)刷在不同压力压缩到达平衡态下的键角偏离 z 轴的 $\langle \cos \theta_i \rangle$ 的值。在没有压缩力或压缩力比较小的

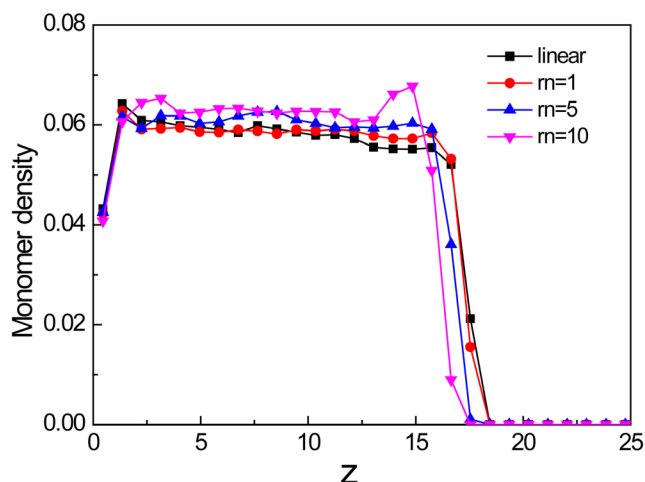


Figure 8. Monomer density distribution in z -direction for different topological structure polymer brush under same compression ($F_z = 100$)

图 8. 在相同压力下具有不同拓扑结构环形链聚合物刷单体密度沿 z 的分布情况 ($F_z = 100$)

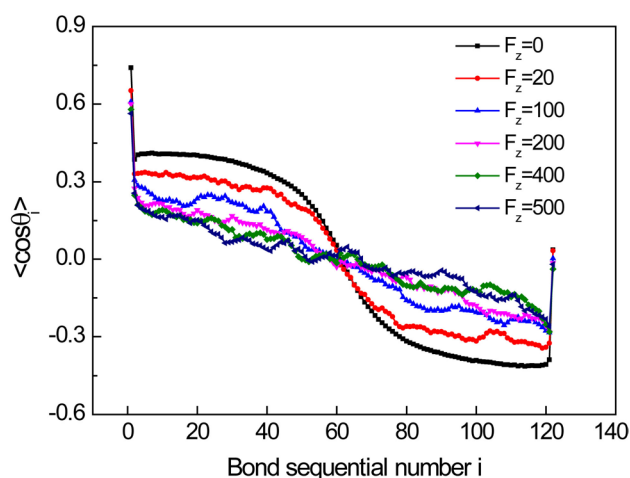


Figure 9. $\langle \cos \theta_i \rangle$ for i -th monomer along the chain under different compression

图 9. 在不同压力压缩条件下的聚合物链上第 i 个单体的 $\langle \cos \theta_i \rangle$

情况下键角偏离 z 轴较小，链环张开的程度比较小，链由于排除体积效应呈拉伸状态。但是随着压缩力的变大，键角开始偏离 z 轴，链环开始横向扩展。

4. 总结

本文通过运用分子动力学模拟，研究了不同拓扑结构的环形聚合物刷的标度行为，对于回转半径 $\langle R_g^2 \rangle$ 不同方向的分量与链长 N 间所表现出来的标度行为是不一样的。回转半径的 z 分量 R_{gz} ，对于标度关系 $\langle R_{gz}^2 \rangle \propto N^\nu$ ，不同拓扑结构的环形聚合物的标度值 ν 有些差别，但区分度不是特别的大。然而，对于回转半径的横向分量，不同拓扑结构的聚合刷，所获得的标度值有明显的不同，而且随着拓扑限制变量的增大，所获取的标度值越来越小。我们研究不同拓扑结构聚合物的接枝密度对键的取向的影响。由于

拓扑结构的不同和特殊性, 不同拓扑结构的环形聚合物刷的键的取向不同。聚合物刷在低接枝密度下, 环状链的键与 z 轴的偏角较大, 说明了在低密度下链“打的比较开”, 而在高的接枝密度下, 键的取向基本上是靠近 z 轴, 这很好说明了链在高接枝密度条件下, 链处于强拉伸状态。

本文还模拟不同拓扑结构的聚合物刷的等温压缩过程。无外界压力压缩的情况下, 单体分布的体积轮廓曲线呈现为“抛物线”形状。但随着聚合物刷所受外界的压力变大, 聚合物分布的体积轮廓曲线则呈现阶梯状。而且键角开始偏离 z 轴, 链环开始横向扩展。

基金项目

本课题获得如下基金项目支持: 国家自然科学基金面上项目(11374243 和 11574256)。

参考文献 (References)

- [1] Edgecombe, B.D., Stein, J.A., Fréchet, J.M., Xu, Z. and Kramer, E.J. (1998) The Role of Polymer Architecture in Strengthening Polymer-Polymer Interfaces: A Comparison of Graft, Block, and Random Copolymers Containing Hydrogen-Bonding Moieties. *Macromolecules*, **31**, 1292-1304. <http://dx.doi.org/10.1021/ma970832q>
- [2] Hawker, C.J. and Frechet, J.M. (1996) Comparison of Linear, Hyperbranched, and Dendritic Macromolecules. *Step-Growth Polymers for High-Performance Materials*, **624**, 132-144. <http://dx.doi.org/10.1021/bk-1996-0624.ch007>
- [3] Guan, Z. (2002) Control of Polymer Topology by Chain—Walking Catalysts. *Chemistry—A European Journal*, **8**, 3086-3092. [http://dx.doi.org/10.1002/1521-3765\(20020715\)8:14<3086::AID-CHEM3086>3.0.CO;2-L](http://dx.doi.org/10.1002/1521-3765(20020715)8:14<3086::AID-CHEM3086>3.0.CO;2-L)
- [4] Hawker, C.J. (1999) Dendritic and Hyperbranched Macromolecules—Precisely Controlled Macromolecular Architectures. *Advances in Polymer Science*, **147**, 113-160. http://dx.doi.org/10.1007/3-540-49196-1_3
- [5] Hudson, S., et al. (1997) Direct Visualization of Individual Cylindrical and Spherical Supramolecular Dendrimers. *Science*, **278**, 449-452. <http://dx.doi.org/10.1126/science.278.5337.449>
- [6] Hill, D.J., Mio, M.J., Prince, R.B., Hughes, T.S. and Moore, J.S. (2001) A Field Guide to Foldamers. *Chemical Reviews*, **101**, 3893-4012. <http://dx.doi.org/10.1021/cr990120t>
- [7] Kim, Y.H. (1998) Hyperbranched Polymers 10 Years after. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, **36**, 1685-1698. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0518\(199808\)36:11<1685::AID-POLA1>3.0.CO;2-R](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0518(199808)36:11<1685::AID-POLA1>3.0.CO;2-R)
- [8] Tubiana, L., Orlandini, E. and Micheletti, C. (2011) Multiscale Entanglement in Ring Polymers under Spherical Confinement. *Physical Review Letters*, **107**, Article ID: 188302. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.188302>
- [9] Borovik, A.S., Grosberg, A.Y. and Frank-Kamenetskii, M.D. (1994) Fractality of DNA Texts. *Journal of Biomolecular Structure and Dynamics*, **12**, 655-669. <http://dx.doi.org/10.1080/07391102.1994.10508765>
- [10] Lieberman-Aiden, E., et al. (2009) Comprehensive Mapping of Long-Range Interactions Reveals Folding Principles of the Human Genome. *Science*, **326**, 289-293. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1181369>
- [11] Rosa, A. and Everaers, R. (2008) Structure and Dynamics of Interphase Chromosomes. *PLOS Computational Biology*, **4**, e1000153. <http://dx.doi.org/10.1371/journal.pcbi.1000153>
- [12] Arsuaga, J., Vazquez, M., McGuirk, P., Trigueros, S. and Roca, J. (2005) DNA Knots Reveal a Chiral Organization of DNA in Phage Capsids. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, **102**, 9165-9169. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0409323102>
- [13] Marenduzzo, D., Orlandini, E., Stasiak, A., Tubiana, L. and Micheletti, C. (2009) DNA-DNA Interactions in Bacteriophage Capsids Are Responsible for the Observed DNA Knotting. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, **106**, 22269-22274. <http://dx.doi.org/10.1073/pnas.0907524106>
- [14] Zhulina, E. and Vilgis, T.A. (1995) Scaling Theory of Planar Brushes Formed by Branched Polymers. *Macromolecules*, **28**, 1008-1015. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00108a031>
- [15] Merlitz, H., Wu, C.-X. and Sommer, J.-U. (2011) Starlike Polymer Brushes. *Macromolecules*, **44**, 7043-7049. <http://dx.doi.org/10.1021/ma201363u>
- [16] Polotsky, A.A., et al. (2010) Dendritic versus Linear Polymer Brushes: Self-Consistent Field Modeling, Scaling Theory, and Experiments. *Macromolecules*, **43**, 9555-9566. <http://dx.doi.org/10.1021/ma101897x>
- [17] Cui, W., Su, C.-F., Wu, C.-X., Merlitz, H. and Sommer, J.-U. (2013) Numerical Evidences for a Free Energy Barrier in Starlike Polymer Brushes. *The Journal of Chemical Physics*, **139**, Article ID: 134910. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4823766>

-
- [18] Flikkema, E. and ten Brinke, G. (2000) Osmotic Pressure of Ring Polymer Solutions: A Monte Carlo Study. *The Journal of Chemical Physics*, **113**, 11393-11395. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1326908>
- [19] Suzuki, J., Takano, A. and Matsushita, Y. (2013) Topological Constraint in Ring Polymers under Theta Conditions Studied by Monte Carlo Simulation. *The Journal of Chemical Physics*, **138**, Article ID: 024902. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4773822>
- [20] Trefz, B. and Virnau, P. (2015) Scaling Behavior of Topologically Constrained Polymer Rings in a Melt. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **27**, Article ID: 354110. <http://dx.doi.org/10.1088/0953-8984/27/35/354110>
- [21] He, S.-Z., Merlitz, H., Su, C.-F. and Wu, C.-X. (2013) Static and Dynamic Properties of Grafted Ring Polymer: Molecular Dynamics Simulation. *Chinese Physics B*, **22**, Article ID: 016101.
- [22] Li, B., Sun, Z.-Y. and An, L.-J. (2015) Effects of Topology on the Adsorption of Singly Tethered Ring Polymers to Attractive Surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, **143**, Article ID: 024908. <http://dx.doi.org/10.1063/1.4926775>
- [23] Halperin, A., Tirrell, M. and Lodge, T. (1992) Tethered Chains in Polymer Microstructures. *Advances in Polymer Science*, **100/1**, 31-71. <http://dx.doi.org/10.1007/bfb0051635>
- [24] Binder, K., Kreer, T. and Milchev, A. (2011) Polymer Brushes under Flow and in Other Out-Of-Equilibrium Conditions. *Soft Matter*, **7**, 7159-7172. <http://dx.doi.org/10.1039/c1sm05212h>
- [25] Alexander, S. (1977) Adsorption of Chain Molecules with a Polar Head a Scaling Description. *Journal De Physique*, **38**, 983-987. <http://dx.doi.org/10.1051/jphys:01977003808098300>
- [26] Milner, S., Witten, T. and Cates, M. (1988) Theory of the Grafted Polymer Brush. *Macromolecules*, **21**, 2610-2619. <http://dx.doi.org/10.1021/ma00186a051>