

Local and global structure of semi-flexible polymer packings in two and three dimensions

Abstract:

Polymers have received growing interest over the last two centuries, and important advances have been made in the field of polymer science. Currently, polymer-based materials are present in a wide range of daily life and industrial applications due to their diverse and unique properties. The macroscopic behaviour of the material is strongly related to its microscopic structure. Thus, the understanding of the structure-property relationship is essential to predict and control the specific characteristics of new polymer-based materials with enhanced characteristics. Atomistic simulations can shed light on this, serving as a bridge to connect theoretical predictions with experimental findings.

In the past, the Laboratory of Simulation of Materials (LSM) has conducted, employing off-lattice Monte Carlo (MC) simulations, diverse studies on the structure and phase behaviour of linear, fully flexible polymer chains under a wide range of conditions. Motivated by these previous works, the present doctoral thesis aims to extend the analysis of structure, phase behaviour, and crystallisation to linear, semi-flexible athermal polymers. Hence, by employing extensive MC Simulations, the effect of chain stiffness on self-assembly is analysed at the level of monomers and chains for packings of hard-sphere polymers in two (2D) and three (3D) dimensions from dilute conditions up to the random close-packed (RCP) limit.

Semi-flexible polymers are modelled here as linear chains of tangent hard spheres. Chain stiffness is modulated by a harmonic bending potential that depends on a constant and an equilibrium bending angle. The studied bending angles range between obtuse (fully collapsed configurations) and acute angles, reaching the limit for fully extended configurations (rod-like polymers). Polymer systems in 3D are represented under bulk conditions following periodic boundary conditions (PBCs), while 2D systems are modelled as extremely-confined thin films corresponding to monolayers with a layer thickness equal to monomer diameter.

In the present work, a hierarchical modelling methodology is followed, which is practically implemented by the *Simu-D* simulator-descriptor software. This suite was developed by the LSM for the generation, equilibration, and characterisation of polymer-based systems under diverse conditions, including extreme ones. Extensive MC simulations are executed under constant volume and temperature. Simulations are carried out with different equilibrium bending angles and average chain lengths in a wide range of concentrations, reaching the jammed state in both 2D and 3D. Finally, simulation trajectories are processed to analyse the structure and phase behaviour of the corresponding polymer systems. Refined descriptors are applied to study the local and global structure. The Characteristic Crystallographic Element (CCE) norm descriptor gauges the local order, at the level of

monomers, and the Long-Range Order (LRO) identifies the orientational global order, at the level of chains.

As a first prominent result, the RCP limit of semi-flexible polymers is identified in 2D and 3D as a function of equilibrium bending angle. In addition, a collection of results on phase behaviour is provided in 2D and 3D. We gauge the emergence of unstable nematic phases in 2D as concentration increases, while the isotropic to nematic transition is clearly observed for rod-like polymers in 3D. Regarding local order, all semi-flexible polymers in 3D crystallise in close-packed morphologies once a critical volume fraction is reached as a function of the equilibrium bending angle. In 2D the degree of crystallization depends strongly on the equilibrium bending angle, especially near the RCP limit. In parallel, results have been extracted on the influence of chain stiffness on the chain conformations, structure, and chain size of random (as opposed to ordered) packings in 3D of semi-flexible polymers.

Resumen:

Polímeros han recibido un creciente interés durante los últimos dos siglos e importantes avances se han realizado en el campo de ciencia de polímeros. En la actualidad, materiales basados en polímeros están ampliamente presentes en la vida diaria y en aplicaciones industriales debido a sus diversas y únicas propiedades. El comportamiento macroscópico del material está fuertemente relacionado con su estructura microscópica. Así, la comprensión de la relación estructura-propiedad es esencial para predecir y controlar las características de nuevos materiales poliméricos con propiedades mejoradas. Simulaciones atómicas pueden dilucidar esto, sirviendo como puente para conectar predicciones teóricas con descubrimientos experimentales.

En el pasado, el Laboratorio de Simulación de Materiales (LSM) ha realizado, empleando simulaciones de Monte Carlo (MC), diversos estudios en la estructura y comportamiento de fase de cadenas poliméricas flexibles bajo un amplio rango de condiciones. Motivado por estos estudios, esta tesis doctoral busca extender el análisis de la estructura, comportamiento de fase y cristalización a polímeros semi-flexibles aternales. Por tanto, empleando simulaciones MC, el efecto de la rigidez de cadena en la autoorganización es analizado al nivel de monómeros y cadenas para sistemas de polímeros de esferas duras en dos (2D) y tres (3D) dimensiones desde condiciones diluidas al límite de *Random Close-Packed* (RCP).

Los polímeros semi-flexibles son modelados como cadenas lineales de esferas duras tangentes. La flexibilidad está modulada por un potencial armónico de flexión que depende de una constante y un ángulo de enlace de equilibrio. Los ángulos de enlace estudiados varían entre ángulos obtusos (configuraciones colapsadas) y agudos, alcanzando el límite para configuraciones totalmente extendidas. Sistemas poliméricos en 3D son representados siguiendo condiciones periódicas de contorno, mientras sistemas 2D son prácticamente modelados como películas finas de una monocapa de espesor igual al diámetro de monómero.

En el trabajo presentado, se sigue una metodología jerarquizada de modelización, que es implementada por el software simulador-descriptor *Simu-D*. Este fue desarrollado por el LSM para la generación, equilibrio y caracterización de sistemas poliméricos bajo diversas condiciones, incluyendo extremas. Largas simulaciones MC son ejecutadas a volumen y temperatura constante con diferentes ángulos de enlace de equilibrio y longitudes medias de cadena en un amplio rango de concentraciones. Finalmente, las trayectorias de simulación son procesadas para analizar la estructura y comportamiento de fase de los correspondientes sistemas poliméricos. Descriptores precisos son empleados para estudiar la estructura local y global. El *Characteristic Crystallographic Element norm* es un descriptor que mide el orden local, al nivel de monómeros, y el *Long-Range Order* identifica el orden orientacional global, al nivel de cadenas.

Como un primer prominente resultado, el límite RCP de polímeros semi-flexibles es identificado en 2D y 3D en función del ángulo de enlace de equilibrio. Además, un conjunto de resultados sobre el comportamiento de fase es presentado para 2D y 3D. La aparición de fases nemáticas inestables en 2D fue medido con el incremento de la concentración, mientras la transición de isotrópico a nemático es claramente observada para polímeros extendidos en 3D. Respecto al orden local, todos los polímeros

semi-flexibles en 3D cristalizan en morfologías compactas cuando una densidad crítica es alcanzada en función del ángulo de enlace de equilibrio. El grado de cristalización en 2D depende fuertemente en el ángulo de enlace de equilibrio, especialmente cerca del límite RCP. En paralelo, resultados han sido extraídos sobre la influencia de la flexibilidad en las conformaciones, estructura y tamaño de cadenas de empaquetamientos aleatorios (en oposición a ordenados) de polímeros semi-flexibles en 3D.