

ΥΠΟΛΟΓΙΣΤΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗΣ ΠΟΛΥΑΙΘΥΛΕΝΙΟΥ ΥΠΟ ΕΚΤΑΣΗ: ΕΠΙΠΤΩΣΗ ΤΟΥ ΡΥΘΜΟΥ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΚΡΑΣΙΑΣ

Σ. Δ. Ανωγιαννάκης¹, Φ. Βενετσάνος¹, Δ. Ν. Θεοδώρου^{1,*}

¹Σχολή Χημικών Μηχανικών, ΕΜΠ, Αθήνα, Ελλάδα

(*doros@central.ntua.gr)

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Οι πλαστικές συσκευασίες αποτελούν αναπόσπαστο κομμάτι της σύγχρονης καθημερινότητας, αλλά και μία από τις μεγαλύτερες πηγές ρύπων. Η εναρμόνιση των πλαστικών με την κυκλική οικονομία μέσω του επανασχεδιασμού τους προς εύκολα ανακυκλώσιμα και ενεργειακά αποδοτικά προϊόντα, χωρίς την υποβάθμιση των μηχανικών τους ιδιοτήτων, είναι ύψιστης σημασίας για την εξασφάλιση ενός βιώσιμου μέλλοντος. Η χρήση μονοσυστατικών (monomaterial) συσκευασιών είναι ένας πολύ ισχυρός υποψήφιος για την κάλυψη των παραπάνω ζητούμενων, αντικαθιστώντας τις ευρέως χρησιμοποιούμενες, αλλά οικολογικά επιζήμιες πολυσυστατικές (multimaterial) συσκευασίες. Μια πολύ γνωστή τεχνική που χρησιμοποιείται για την παραγωγή ανακυκλώσιμων πολυμερικών φιλμ είναι η Machine Direction Orientation (MDO). Σε αυτή την τεχνική ένα πολυμερικό τήγμα εκτείνεται μονοαξονικά, παράγοντας ένα ημικρυσταλλικό φιλμ. Κατά το στάδιο έκτασης της MDO αναπτύσσεται μια ημικρυσταλλική μορφολογία, η οποία καθορίζει τις τελικές ιδιότητες του φιλμ. Η πρόβλεψη αυτής της μορφολογίας είναι πολύ δύσκολη καθώς επηρεάζεται από πολλούς παράγοντες όπως ο ρυθμός παραμόρφωσης, η θερμοκρασία, το μοριακό βάρος των πολυμερών και η κατανομή των μοριακών βαρών. Οι ατομιστικές προσομοιώσεις είναι πολύτιμες για τη μελέτη της ανάπτυξης ημικρυσταλλικής μορφολογίας, καθώς παρέχουν πληροφορίες για τους μηχανισμούς που διέπουν το φαινόμενο (πυρηνοποίηση και ανάπτυξη κρυστάλλων) και τις εξαρτήσεις τους από τα χαρακτηριστικά της διεργασίας. Στην παρούσα εργασία, ξεκινώντας από τήγματα γραμμικού, μονοδιάσπαρτου πολυαιθυλενίου υψηλού μοριακού βάρους, εκτελούνται προσομοιώσεις μοριακής δυναμικής. Εφαρμόζοντας ένα πρωτόκολλο που μιμείται το στάδιο έκτασης (drawing stage) μιας διεργασίας MDO, διερευνάται η εξάρτηση της αναπτυσσόμενης ημικρυσταλλικής μορφολογίας από το ρυθμό παραμόρφωσης και τη θερμοκρασία. Χρησιμοποιώντας έναν αυτοσχέδιο αλγόριθμο για την εκτίμηση της εξέλιξης του βαθμού κρυσταλλικότητας με την πάροδο του χρόνου και εφαρμόζοντας μια ανάλυση μέσου χρόνου πρώτης διέλευσης (mean first passage time), δείχνεται ότι η αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης επηρεάζει τους μηχανισμούς πυρηνοποίησης και ανάπτυξης, επιταχύνοντας την ανάπτυξη της ημικρυσταλλικής μορφολογίας. Από την άλλη πλευρά, η σχέση με τη θερμοκρασία είναι πιο περίπλοκη. Σε βαθύτερη υπόψυξη η κρυστάλλωση ελέγχεται από το στάδιο της πυρηνοποίησης, ενώ σε υψηλές θερμοκρασίες τόσο η πυρηνοποίηση όσο και η ανάπτυξη των κρυστάλλων είναι περιορισμένες. Ως αποτέλεσμα, προσδιορίστηκε μια βέλτιστη θερμοκρασία όπου ο συνολικός ρυθμός κρυστάλλωσης μεγιστοποιείται. Τα αποτελέσματά μας συγκρίνονται με θεωρητικά, πειραματικά και υπολογιστικά δεδομένα της βιβλιογραφίας, παρουσιάζοντας πολύ καλή ποιοτική συμφωνία.

ΛΕΞΕΙΣ ΚΛΕΙΔΙΑ: Κρυστάλλωση Πολυαιθυλενίου, Ανακυκλώσιμα Υλικά, Ατομιστικές Προσομοιώσεις, Μοριακή Δυναμική, Machine Direction Orientation

ΕΙΣΑΓΩΓΗ

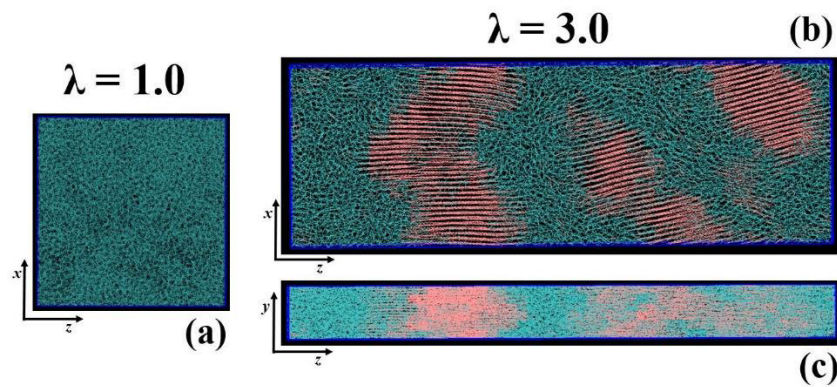
Για ένα βιώσιμο μέλλον, μία από τις μεγαλύτερες πηγές ρύπανσης στον πλανήτη, οι πλαστικές συσκευασίες, πρέπει να τηρούν τις βασικές αρχές της κυκλικής οικονομίας. Οι ήδη υπάρχουσες

πολυσυστατικές συσκευασίες παρουσιάζουν χαμηλή ανακυκλωσιμότητα, καθώς τα επί μέρους συστατικά τους διαχωρίζονται δύσκολα, εκπέμποντας άνθρακα και τοξικά απόβλητα. Η νέα τάση ανακυκλώσιμων πλαστικών συσκευασιών καταφεύγει στις λεγόμενες μονοσυστατικές συσκευασίες^[1,2]. Η Machine Direction Orientation (MDO) είναι μια τεχνική μέσω της οποίας μπορούν να παραχθούν βιομηχανικά φιλμ πολυαιθυλενίου με βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, ελαστικότητα και μειωμένη διαπερατότητα^[1-4]. Το πολυμερικό τήγμα υποβάλλεται σε ένα πεδίο ροής ή παραμόρφωσης σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του σημείου τήξης του, προκαλώντας τη μερική στερεοποίηση του τήγματος προς μια ημικρυσταλλική φάση. Τα φιλμ που παράγονται από MDO δεν παρουσιάζουν μόνο βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες, αλλά και πλεονεκτήματα στην παραγωγή, τη μεταφορά και την ανακύκλωση καθώς αποτελούνται από ένα μόνο συστατικό. Μια διαδικασία MDO αποτελείται από τέσσερα στάδια: (α) την προθέρμανση, (β) την έκταση, (γ) την ανόπτηση και (δ) το τελικό στάδιο ψύξης. Κατά τη διάρκεια των δύο ενδιάμεσων σταδίων, δηλαδή της παραμόρφωσης και της ανόπτησης, συμβαίνουν αλλαγές στη μορφολογία των φιλμ και εμφανίζεται μια ημικρυσταλλική μορφολογία. Είναι σημαντικό να κατανοηθεί το πώς η μοριακή σύσταση, ο ρυθμός παραμόρφωσης και η θερμοκρασία επηρεάζουν την ανάπτυξη μιας ημικρυσταλλικής μορφολογίας και την κινητική της. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο πολλές έρευνες, τόσο πειραματικές^[3,4] όσο και θεωρητικές και υπολογιστικές^[5-11], έχουν διεξαχθεί σε διάφορες κλίμακες μήκους και χρόνου για τη σύνδεση της χημικής δομής και των συνθηκών επεξεργασίας με τη μορφολογία, τις ιδιότητες και την απόδοση των ημικρυσταλλικών πολυμερών.

Σε αυτή την εργασία επιδιώκουμε να αποκτήσουμε νέα γνώση, μέσω προσομοιώσεων Μοριακής Δυναμικής μεγάλης κλίμακας κρυστάλλωσης υπό έκταση, απευθείας για τους μηχανισμούς που διέπουν την κρυστάλλωση του γραμμικού μονοδιάσπαρτου PE υψηλού μοριακού βάρους, παρόμοιου με αυτά που χρησιμοποιούνται στη βιομηχανία. Σε αντίθεση με άλλες υπολογιστικές εργασίες κρυστάλλωσης υπό έκταση, εφαρμόσαμε συνοριακές συνθήκες αντιπροσωπευτικές της διαδικασίας MDO. Για πρώτη φορά εστιάζουμε πρωτίστως σε μια συστηματική μελέτη της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης κρυσταλλινών ως συναρτήσεις τόσο του ρυθμού παραμόρφωσης όσο και της θερμοκρασίας, υπό απόλυτα ελεγχόμενες συνθήκες, καθώς και της μορφολογίας των κρυσταλλικών δομών που προκύπτουν από τις προσομοιώσεις μας, οι οποίες μιμούνται το στάδιο έκτασης μιας διεργασίας MDO. Επιπλέον, με βάση τα αποτελέσματα των προσομοιώσεών μας εισάγουμε ένα θεωρητικό μοντέλο για την πυρηνοποίηση του πολυαιθυλενίου.

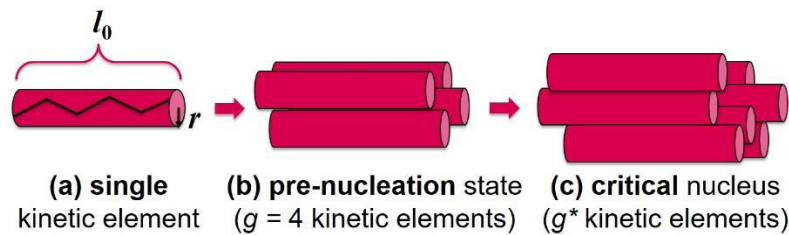
ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑ

Πραγματοποιήθηκαν προσομοιώσεις Μοριακής Δυναμικής υπό έκταση σε διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης και θερμοκρασίες, για μονοδιάσπαρτα συστήματα γραμμικού πολυαιθυλενίου 10 αλυσίδων μήκους 10,000 ενοποιημένων ατόμων (UAs) η κάθε μία. Χρησιμοποιήθηκε το πεδίο δυνάμεων TraPPE-UA^[12]. Μιμούμενοι το στάδιο παραμόρφωσης μιας διεργασίας MDO, ξεκινάμε από μια πλήρως άμορφη απεικόνιση τήγματος πολυαιθυλενίου (Σχήμα 1a) στη θερμοκρασία T και εκτείνουμε το δείγμα στην κατεύθυνση z εφαρμόζοντας σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης. Παράλληλα, διατηρούμε σταθερή την κατεύθυνση x (Σχήμα 1b), λαμβάνοντας υπόψη ότι, κατά το στάδιο έκτασης μιας πραγματικής διαδικασίας MDO, δεν συμβαίνει καμία σημαντική αλλαγή στις διαστάσεις ενός φιλμ στην εγκάρσια κατεύθυνση. Επιπλέον, εφαρμόζουμε σταθερή πίεση περιβάλλοντος 1 atm στην κατεύθυνση πάχους y . Κατά συνέπεια, το πάχος του φιλμ μειώνεται καθώς προχωρεί η παραμόρφωση (Σχήμα 1c). Οι περιοδικές οριακές συνθήκες εφαρμόζονται και στις τρεις κατευθύνσεις ανά πάσα στιγμή.



Σχήμα 1. (a) Αρχική απαραμόρφωτη απεικόνιση καθαρά άμορφου PE, (b) και (c) παραμορφωμένη απεικόνιση του ίδιου δείγματος υπό μορφή (ημικρυσταλλικού) φιλμ σε λόγο έκτασης $\lambda = 3.0$ από δύο διαφορετικές οπτικές γωνίες που εστιάζουν στη σταθερή εγκάρσια κατεύθυνση x και στην κατεύθυνση πάχους y . Οι άμορφες και κρυσταλλικές περιοχές σημειώνονται με κυανό και ροζ, αντίστοιχα.

Για να ερμηνευτούν ποσοτικά οι εκτιμήσεις μας, αναπτύξαμε ένα θεωρητικό μοντέλο για την κρυστάλλωση, έχοντας ως αφετηρία τη θεωρία του Ziabicki^[13], σύμφωνα με την οποία οι δομικές μονάδες που συνέρχονται για τη δημιουργία ενός κρυσταλλικού πυρήνα ορίζονται ως «κινητικά στοιχεία», όπως αναπαρίσταται στο Σχήμα 2. Ως κινητικά στοιχεία ορίσαμε τμήματα κυλινδρικής συμμετρίας, χαρακτηριστικού μήκους l_0 που αντιστοιχεί σε περίπου 6 UAs.



Σχήμα 2. Σχηματική αναπαράσταση (a) ενός μεμονωμένου κινητικού στοιχείου, (b) ενός πυρήνα που αποτελείται από $g=4$ κινητικά στοιχεία πριν φτάσει στο κρίσιμο μέγεθος και (c) ενός κρίσιμου πυρήνα που αποτελείται από g^* κινητικά στοιχεία.

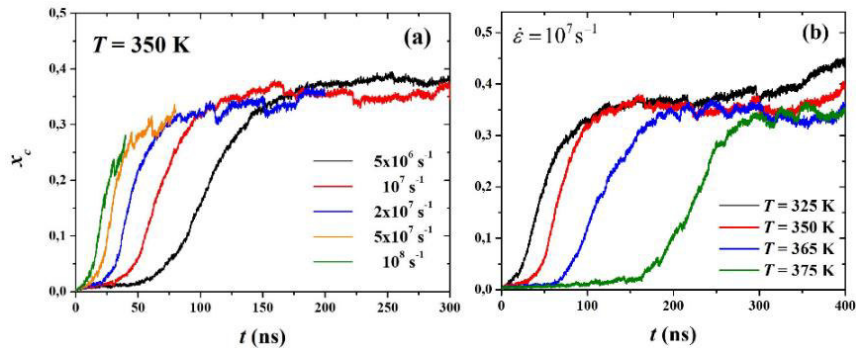
Καταλήξαμε σε χρήσιμες σχέσεις υπολογισμού του μεγέθους του κρίσιμου πυρήνα, n^* , και του ρυθμού πυρηνοποίησης, I , οι οποίες συνδέονται με τον ροϊκό όρο της ελεύθερης ενέργειας Gibbs. Ο τελευταίος υπολογίζεται, θεωρώντας καθαρά ελαστική απόκριση στο στάδιο της πυρηνοποίησης, από τη συσσώρευση των τάσεων στα δείγματά μας μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$\Delta G_{\text{flow}} \approx \int_1^\lambda [\sigma_{zz}(\lambda') + P_{\text{atm}}] \frac{d\lambda'}{\lambda'} \quad (1)$$

ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΚΑΙ ΣΥΖΗΤΗΣΗ

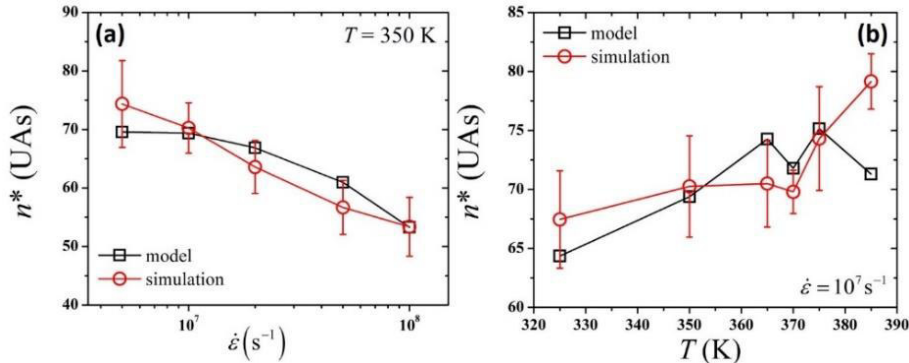
Μία από τις σημαντικότερες παραμέτρους των προσομοιώσεων κρυστάλλωσης υπό έκταση είναι ο βαθμός κρυσταλλικότητας, x_c και η εξέλιξή του κατά την παραμόρφωση. Σε αυτή την εργασία επιλέξαμε να εκτιμήσουμε το x_c από τον προσανατολισμό των εκτεταμένων αλυσίδων ακολουθώντας τη μεθοδολογία που προτείνει ο T. Yamamoto^[9]. Στο Σχήμα 3 (a) και (b) δείχνουμε την εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας ως προς το χρόνο, για διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης και θερμοκρασίες, αντίστοιχα. Σημειώνουμε ότι οι παραπάνω συνθήκες επηρεάζουν δραστικά την εξέλιξη του βαθμού κρυσταλλικότητας και την ανάπτυξη της ημικρυσταλλικής μορφολογίας. Συγκεκριμένα, καθώς αυξάνεται ο ρυθμός παραμόρφωσης, ή καθώς απομακρυνόμαστε από το σημείο τήξεως, η κρυστάλλωση γίνεται ταχύτερη. Μπορεί

κανείς να εντοπίσει τρεις περιοχές. Σε χαμηλές παραμορφώσεις ο βαθμός κρυσταλλικότητας είναι κοντά στο μηδέν. Στην περιοχή αυτή το σύστημα είναι άμορφο. Στο χαρακτηριστικό χρόνο τ^* ο βαθμός κρυσταλλικότητας αρχίζει να αυξάνεται, υποδεικνύοντας ότι έχει ξεκινήσει η κρυσταλλική ανάπτυξη. Στο τελικό στάδιο έχουν αναπτυχθεί αρκετές κρυσταλλικές περιοχές στα φιλμ μας, σχηματίζοντας ένα δίκτυο κρυσταλλιτών.



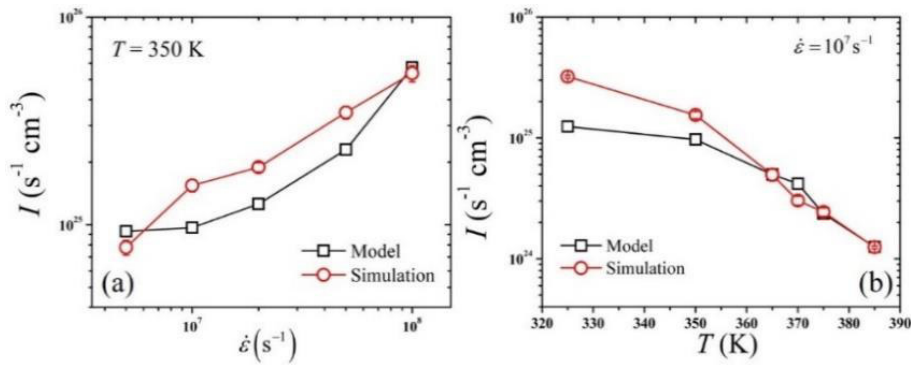
Σχήμα 3. Βαθμός κρυσταλλικότητας συναρτήσει του χρόνου (α) για διάφορους ρυθμούς παραμόρφωσης και (β) για διάφορες θερμοκρασίες.

Μέσω ανάλυσης MFPT^[7,14], μπορούμε να υπολογίσουμε χαρακτηριστικά κινητικά μεγέθη της κρυστάλλωσης. Στο Σχήμα 4 αναπαρίστανται το μέγεθος του κρίσιμου πυρήνα, μετρούμενου σε μονάδες μεθυλενίου, και συγκρίνεται με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις του θεωρητικού μοντέλου που αναπτύξαμε. Παρατηρούμε πως το μέγεθος του κρίσιμου πυρήνα αυξάνεται με τη μείωση του ρυθμού παραμόρφωσης και με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ παρατηρείται αρκετά καλή συμφωνία με τις προβλέψεις του μοντέλου μας, με τις αποκλίσεις να οφείλονται στην αδυναμία ακριβούς εκτίμησης του χρόνου $\tau(n^*)$ από την ανάλυση MFPT.



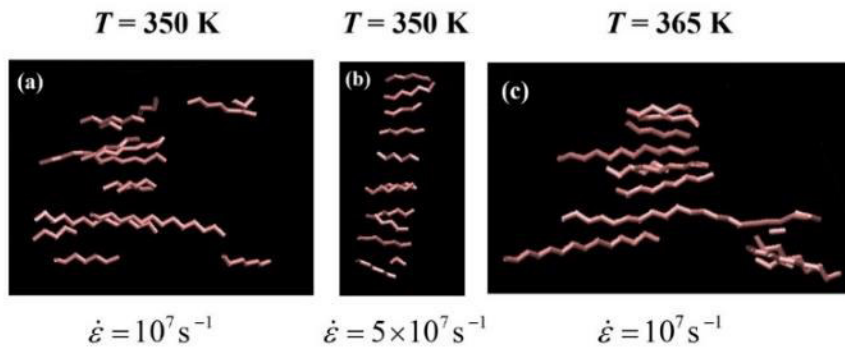
Σχήμα 4. Το κρίσιμο μέγεθος πυρήνα (α) του ρυθμού παραμόρφωσης και (β) της θερμοκρασίας που εξάγεται από τις προσομοιώσεις μας (κόκκινη καμπύλη) και προβλέπεται από το θεωρητικό μας μοντέλο (μαύρη καμπύλη).

Στο Σχήμα 5 αναπαρίστανται ο ρυθμός πυρηνοποίησης και συγκρίνεται με τις αντίστοιχες εκτιμήσεις του θεωρητικού μοντέλου που αναπτύξαμε. Η επιτάχυνση της πυρηνοποίησης υποδηλώνει ότι το κρίσιμο μέγεθος του πυρήνα, το οποίο μπορεί να συσχετιστεί με ένα ενεργειακό φράγμα που θα πρέπει να ξεπεραστεί για να έχουμε ένα επιτυχημένο συμβάν πυρηνοποίησης (ακολουθούμενο από ανάπτυξη κρυστάλλων), πρέπει να είναι μικρότερο. Επομένως, οι υψηλότεροι ρυθμοί παραμόρφωσης και οι χαμηλότερες θερμοκρασίες ωφελούν το σχηματισμό κρυσταλλιτών, αυξάνοντας τόσο τον ρυθμό πυρηνοποίησης, όσο και το κρίσιμο μέγεθος του πυρήνα.



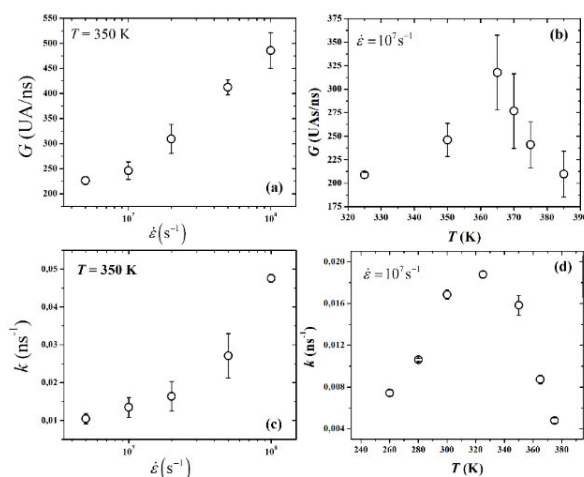
Σχήμα 5. Ο ρυθμός πυρηνοποίησης ως συνάρτηση (a) του ρυθμού παραμόρφωσης και (b) της θερμοκρασίας, όπως εξάχθηκε από τις ατομιστικές προσομοιώσεις (κόκκινη καμπύλη με κυκλικά σύμβολα) και όπως προβλέφθηκε από το θεωρητικό μας μοντέλο (μαύρη καμπύλη με τετράγωνα σύμβολα).

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι ο κρίσιμος πυρήνας παρουσιάζει διαφορετική μορφολογία καθώς μεταβάλλεται ο ρυθμός παραμόρφωσης, ή η θερμοκρασία. Όταν οι συνθήκες οδηγούν σε βραδύτερη πυρηνοποίηση, είναι πιθανό ως κινητικά στοιχεία να εμφανίζονται διαδοχικά μέρη μιας συμμετέχουσας αλυσίδας (Σχήμα 6a και 6c). Αντιθέτως, για ταχύτερη πυρηνοποίηση τα κινητικά στοιχεία που αποτελούν τον πυρήνα εμφανίζονται πιο στοιβαγμένα (Σχήμα 6b).



Σχήμα 6. Στιγμιότυπα δύο κρίσιμων πυρήνων σε (a) $\dot{\epsilon} = 10^7 \text{ s}^{-1}$, (b) $\dot{\epsilon} = 5 \times 10^7 \text{ s}^{-1}$ σε σταθερή θερμοκρασία $T = 350 \text{ K}$ και (c) ενός τρίτου σε $\dot{\epsilon} = 10^7 \text{ s}^{-1}$ και $T = 365 \text{ K}$.

Το στάδιο της ανάπτυξης περιγράφεται από το ρυθμό ανάπτυξης, G , ο οποίος επίσης εκτιμάται μέσω ανάλυσης MFPT και παρουσιάζεται στο Σχήμα 7, μαζί με μία πολύ διαφωτιστική παράμετρο, το συνολικό ρυθμό κρυστάλλωσης, k , ο οποίος εμπεριέχει τόσο το στάδιο της πυρηνοποίησης, όσο και αυτό της ανάπτυξης. Καθώς οι ρυθμοί πυρηνοποίησης και ανάπτυξης παρουσιάζουν μονότονη αύξουσα συμπεριφορά, αυτό αποτυπώνεται και στο συνολικό ρυθμό. Μεγαλύτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η επίπτωση της θερμοκρασίας. Παρατηρείται ένα κωδωνοειδές σχήμα, με ένα σαφές μέγιστο σε $T = 325 \text{ K}$. Οι πληροφορίες που μεταφέρονται μέσω του συνολικού ρυθμού κρυστάλλωσης είναι ότι, στην περιοχή των χαμηλών θερμοκρασιών όπου λαμβάνει χώρα ταχεία πυρηνοποίηση, η ανάπτυξη υπολείπεται σημαντικά. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες, όπου τόσο η ανάπτυξη όσο και η πυρηνοποίηση είναι αργές, η συνολική απόδοση κρυστάλλωσης παρεμποδίζεται. Πειραματικά δεδομένα^[15] επιβεβαιώνουν την ύπαρξη του μεγίστου.



Σχήμα 7. Ρυθμός ανάπτυξης G ως συνάρτηση (α) του ρυθμού παραμόρφωσης και (β) της θερμοκρασίας και ολικός ρυθμός κρυστάλλωσης k ως συνάρτηση (γ) του ρυθμού παραμόρφωσης και (δ) της θερμοκρασίας.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα εργασία υλοποιήθηκε στο πλαίσιο του ερευνητικού έργου #831t20 του DPI. Η εργασία αυτή υποστηρίχθηκε από υπολογιστικό χρόνο που παραχωρήθηκε από την Εθνική Υποδομή Έρευνας και Τεχνολογίας Α.Ε. στο Εθνικό Υπερυπολογιστικό Σύστημα ARIS, υπό τα έργα pr013009_thin και pr015005_thin.



Η ερευνητική εργασία υποστηρίχθηκε από το Ελληνικό Ίδρυμα Έρευνας και Καινοτομίας (ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ.) στο πλαίσιο της «4ης Προκήρυξης ΕΛ.ΙΔ.Ε.Κ. για Υποψήφιους/ες Διδάκτορες» (Αριθμός Υποτροφίας: 10646)

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] Kaiser K, Schmid M, Schlummer M. (2018). *Recycling*, 3, 1-26.
- [2] Borstar®-Based Full PE Laminate Solution Improves Recyclability of Flexible Packaging Materials. Available online: <https://www.borealisgroup.com/news/borstar-based-full-pe-laminate-solution-improves-recyclability-of-flexible-packaging-materials> (posted 19 October 2016, accessed on 3 January 2023).
- [3] Chatterjee, T.; Patel, R.; Garnett IV, J.; Paradkar, R.; Ge, S.; Liu, L.; Forziati Jr., K. T.; Shah, N.; Machine direction orientation of high-density polyethylene (HDPE): Barrier and optical properties. *Polymer* 2014, 55, 16, 4102-4115.
- [4] Tabatabaei, S. H.; Parent, L.; Cigana, P.; Ajji, A.; Carreau P. J. Effect of Machine Direction Orientation Conditions on Properties of Hdpe Films. *Journal of Plastic Film & Sheeting* 2009, 25, 235-24.
- [5] Coppola S, Grizzuti N, Maffettone P L. (2001). *Macromolecules*, 34, 14, 5030–5036.
- [6] Breese D R, Beaucage G. (2004). *Opin. Solid State Mater. Sci.*, 8, 439-448.
- [7] Yi P, Locker R C, Rutledge G C. (2013). *Macromolecules*, 46, 4723–47.
- [8] Sliozberg Y R, Yeh I C, Kröger M, Masser K, Lenhart J L, Andzelm J W. (2018). *Macromolecules*, 51, 9635-9648.
- [9] Yamamoto T. (2019). *Macromolecules*, 52, 1695-1706.
- [10] Andreev M, Nicholson D A, Kotula A, Moore J D, den Doelder J, Rutledge G C. (2020). *Journal of Rheology*, 64, 1379-1389.
- [11] Andreev M, Rutledge G C. (2020). *Journal of Rheology*, 64, 213-222.
- [12] Martin M G, Siepmann J I. (1998) *J. Phys. Chem. B*, 102, 14, 2569–2577.
- [13] Ziabicki A. (1996). *Colloid Polym. Sci.*, 274, 209-217.
- [14] Wedekind J, Strey R, Reguera, D. (2007). *J. Chem. Phys.*, 126 (13), 134103-7.
- [15] Patki R P, Philips P J. (2008). *European Polymer Journal*, 44, 534-541.