



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

**ESTUDIO DE INTERACCIONES MOLECULARES ENTRE NANOTUBOS
DE CARBONO FUNCIONALIZADOS Y MATRICES POLIMÉRICAS
(QUITOSÁN Y NYLON 6,6) MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR**

POR:

DALYNDHA AZTATZI PLUMA

**TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:**

DOCTOR EN CIENCIAS

CELAYA, GTO.

MAYO 2017

ESTUDIO DE INTERACCIONES MOLECULARES ENTRE NANOTUBOS DE CARBONO FUNCIONALIZADOS Y MATRICES POLIMÉRICAS (QUITOSÁN Y NYLON 6,6) MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR

POR: DALYNDHA AZTATZI PLUMA

RESUMEN

Se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular (DM) para determinar las interacciones moleculares entre dos clases de nanocompuestos, uno formado por quitosán (CS) y nanotubos de carbono pristine y funcionalizados químicamente con grupos de amino y carboxilo; el segundo de ellos compuesto por nylon 6,6 (PA66) nanotubos de carbono pristine y funcionalizados químicamente con grupos de flúor, amino y carboxilo.

Para la matriz de quitosán se analizó el efecto del grado de desacetilación (DD) y la distribución de las unidades de acetilglucosamina y glucosamina a lo largo de las cadenas poliméricas. Para el DD donde las unidades de glucosamina y acetilglucosamina están distribuidas uniformemente, la molécula constituye una gran área superficial de contacto que permite la interacción con el NTC funcionalizado. También se encontró que la interacción atractiva entre el quitosán al 50% DD y el NTC funcionalizada con $-NH_2$ (NTC- NH_2) es la más fuerte para los diferentes casos de estudio de DD. Por otro lado, para el caso DD de 50%, se mostró un efecto de “envoltura” de la cadena CS alrededor de la estructura de los NTC- NH_2 que se atribuyó a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos amino en la superficie de los NTCs y los grupos $-OH$ y $-NH_2$ del CS. Los resultados de la simulación concuerdan con datos experimentales del módulo de Young, en donde se observa que los nanocompuestos MWCNT- NH_2 y quitosán con un DD del 50% presentaron un mayor el módulo de Young que otros tipos de funcionalización de NTC y DD del quitosán, lo anterior fue atribuido a una probable mejor dispersión de los NTC funcionalizados en la matriz polimérica.

Para los nanocompuestos formados por nylon 6,6 y NTCs se realizaron simulaciones con uno y dos nanotubos de carbono de la misma especie, es decir dos NTCs pristine, dos NTCs funcionalizados con -F, -NH₂ y -COOH. Se observó que al funcionalizar los NTCs con grupos carboxilo se tiene una mejor interacción con la molécula de PA66. Además, se vio que la orientación de los grupos =O y H-N influye en la formación de puentes de hidrógeno. Los grupos amino y carboxilo de los NTCs favorecen la interacción en la interfaz del NTC con la cadena. Al considerar dos NTCs, la interacción Van der Waals entre los NTCs es limitada fuertemente por los grupos -NH₂ y -COOH del NTC, ya que la interacción PA66 / NTC funcionalizado aumenta aproximadamente dos veces. Además, los datos de simulación obtenidos para éste nanocompuesto concuerdan con información experimental. Se ha observado experimentalmente que la transferencia de carga entre los NTC-COOH y el PA66 se debe a los puentes de hidrógeno. Esto ocasiona tener nanocompuestos con mayores módulos de almacenamiento que el PA66 puro y el nanocompuesto PA66/NTC.¹ Este comportamiento es congruente con lo observado en las simulaciones que incluyen PA66 con un arreglo del tipo iPA66 de este trabajo.

DIRIGIDA POR:

DR. ARMANDO ALMENDAREZ CAMARILLO

DR. EDGAR OMAR CASTREJÓN GONZÁLEZ

AGRADECIMIENTOS

Primero quiero agradecer a aquel ser Supremo, que a pesar de mi necesidad él siempre ha estado ahí para enseñarme su infinita bondad y amor.

A mis padres, María Trinidad Pluma Sandoval y Pedro Aztatzi Rojas quiero expresarles mi infinita gratitud. Ellos siempre han estado conmigo y han sido mi mejor y mayor ejemplo. Mamita, no hay palabras que me permitan expresar mi gratitud por todo lo que me has dado y por tu apoyo en cada una de mis decisiones, siempre impulsándome para llegar al final. Papi, sabes que te amo y que agradezco que seas mi mayor ejemplo de trabajo y perseverancia, tu apoyo ha permitido que hoy pueda culminar una etapa más de mi vida.

Durante este camino conocí a mi más grande amor, mi hijo Matías Kaleb. Hoy mi vida tiene un nuevo significado gracias a su presencia, él me impulsa a ser mejor cada día. Gracias a mi pequeñito por darme el último empujón para cerrar éste ciclo. Y por supuesto también agradezco a mi otro amor, Gerardo. Cariño, gracias por seguir siendo mi ejemplo a seguir, por tu apoyo e insistencia a ir más allá pero sobre todo gracias por tu amor y comprensión.

Otras personas que son muy importantes en esta historia y en mi vida, son mis hermanos, Pedro Ángel, Tania y Claudia. Gracias hermanos por apoyarme en este proceso, por entender mi ausencia en sus cumpleaños o en los días difíciles, saben que esto también es por y para ustedes. Los amo con todo mi ser. También, forma parte importante otra personita hermosa, mi sobrina Victoria. Ella es otra luz que ilumina mi camino, mi otro más grande amor.

Quiero agradecer a una mujer que siempre ha creído en mí, Eve, mi querida amiga. Pequeña, gracias por enseñarme que hay personas que son capaces de sacar lo mejor de los demás. Tu siempre echándome porras para terminar, te quiero amiga. Viri, no me olvido que tú también crees en mí y que me fomentas ser una mejor persona, gracias amiguita. Ari, Vero y Llaned, gracias amigas porque a pesar de la distancia siempre las sentí cerca, apoyándome y dándome aliento para que siguiera. A mi

llegada a Celaya conocí a tres grandes amigas, Clau, Lau y Rosy. Gracias a ellas mi estancia ahí fue mucho mejor. Clau gracias por siempre estar conmigo apoyándome incluso en los malos ratos. También quiero agradecer a una familia que me acogió como una hija, mil gracias señora Ketty, mi mamá postiza, y señor Alfonso. Los llevaré siempre en mi corazón.

Gaby, amiga y paisana gracias por todo lo compartido, tu conocimiento, tu compañía, tu amistad, sabes que se te quiere. Javier, otro paisano y amigo, gracias por tu apoyo en esos momentos flacos. Yareli, Viri, Zury, Jon, Nalle, Carmen y Silverio compañeros y amigos del posgrado gracias por las historias que escribimos.

Ahora quiero agradecer a mis guías en este camino. Dr. Armando Almendárez gracias por su apoyo en mis decisiones y por su conocimiento compartido. Dr. Omar Castrejón no tengo palabras para expresarle mi gratitud y mi admiración. Gracias por guiarme en éste camino, por su apoyo, su tiempo y conocimiento compartido. También quiero agradecer a los doctores Sofía Vega, Jorge Castillo y Javier Alvarado por sus comentarios y observaciones a mi trabajo, ya que no sólo enriquecieron este documento sino que también ayudaron a mi formación.

Finalmente, quiero agradecer al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el soporte económico brindado durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

CONTENIDO GENERAL

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 NANOTUBOS DE CARBONO	2
1.1.1 Funcionalización de nanotubos de carbono.....	5
1.2 MATRICES POLIMÉRICAS	6
1.2.1 Quitosán.....	6
1.2.2 Nylon 6,6	7
1.3 PUENTES DE HIDRÓGENO	8
1.4 ANTECEDENTES.....	11
1.5 JUSTIFICACIÓN	16
1.6 OBJETIVOS	17
1.6.1 Objetivo general	17
1.6.2 Objetivo específicos	17
CAPÍTULO 2. SIMULACIÓN MOLECULAR.....	18
2.1 DINÁMICA MOLECULAR	19
2.1.1 Modelo Molecular	20
2.1.2 Campos de fuerza	22
2.1.3 Ecuaciones de movimiento.....	25
2.1.3.1 Ecuaciones de movimiento para un ensamble NVT	26
2.1.4 Condiciones de frontera periódica y mínima imagen.....	27
2.1.5 Simulación: Generación de trayectorias.....	28
2.2 MEDIA CUADRADA DEL RADIO DE GIRO, $\langle Rg^2 \rangle$	29
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA.....	32

3.1	MODELOS MOLECULARES	32
3.1.1	Quitosán.....	32
3.1.2	Nylon 6,6	33
3.1.3	Nanotubo de carbono.....	33
3.2	MÉTODO COMPUTACIONAL	35
CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS.....		37
4.1	NANOCOMPUESTO CS/NTC FUNCIONALIZADO	37
4.2	NANOCOMPUESTO PA66/NTC FUNCIONALIZADO	47
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES.....		55
5.1	NANOCOMPUESTO CS/NTC FUNCIONALIZADO	55
5.2	NANOCOMPUESTO PA66/NTC FUNCIONALIZADO	56
5.3	TRABAJOS FUTUROS	56
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS		58
Apéndice A:.....		63
Breve tutorial de Medea® 2.15.9		63

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1. Representación gráfica de un NTC sin enrollar que muestra los vectores de celda unitaria y las configuraciones del vector quiral correspondiente a un NTC del tipo armchair, quiral y zigzag.	4
Figura 1.2. Representación esquemática de la unidad polimérica del quitosán.	7
Figura 1.3. Representación esquemática de la unidad monomérica de PA66.	8
Figura 1.4. Representación del ángulo que forman los átomos donadores y el átomo aceptor en un puente de hidrógeno.	9
Figura 1.5. Configuración final de simulaciones por DM de polímeros interactuando con nanotubos de carbono de pared simple a un tiempo de simulación de 3.2 ns. a) Polipropileno, b) Poliacrilonitrilo, c) Poliestireno, d) Polimetilmetacrilato, e) Polióxido de etileno. f) Polilactida, g) Policaprolactona y h) Nylon 6 de Tallury y col. (2010). ⁷⁴	13
Figura 1.6. Imagen de PA66 enroscado sobre la superficie del NTC de Eslami y Behrouz (2014). ⁵⁸	16
Figura 2.1. Diagrama de las principales etapas en las simulaciones de DM.	20
Figura 2.2. Condiciones de frontera periódica y convención de mínima imagen para una región de simulación.	27
Figura 2.3. Variación de la energía total del sistema en kcal/mol.	29
Figura 2.4. Representación esquemática del concepto de radio de giro de una cadena de N segmentos.	31
Figura 3.1. Representación esquemática de la secuencia de las unidades de N-acetilglucosamina (GlcNA) y glucosamina (GlcN) del quitosán que se	

consideró en las simulaciones: a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 40%, e) 50%,
f) 75%, g) 85% y h) 100% DD. 32

Figura 3.2. Representación esquemática de la secuencia de las unidades de PA66
denotadas como a) aPA66, b) iPA66 y c) sPA66. 33

Figura 3.3. Representación de la estructura molecular del nanotubo de carbono a)
sin funcionalizar, b) funcionalizado con grupos carboxilo (-COOH), c)
funcionalizado con grupos amino (-NH₂). Las esferas grises representan
a los átomos de carbono, las blancas a los átomos de hidrógeno, las azules
a los átomos de nitrógeno y las rojos a los átomos de oxígeno. 34

Figura 3.4. Representación de la estructura molecular del nanotubo de carbono
funcionalizado con átomos de flúor (esferas verdes). 35

Figura 4.1. Evolución de la energía potencial de Quitosán con grados de
desacetilación de 0, 10, 20, 40, 50, 75, 85 y 100 % con nanotubos de
carbono a) sin funcionalizar, b) funcionalizado con grupos -NH₂ y c)
funcionalizado con -COOH. 38

Figura 4.2. Energía de interacción entre el quitosán a diferentes DD y NTCs
funcionalizados con grupos -NH₂, -COOH y sin funcionalizar; cada
punto incluye barras de error. Menores valores de energía indican una
mejor interacción. 39

Figura 4.3. Configuraciones moleculares de CS con DD 75% con (a) distribución
aleatoria de sus unidades GlcNA y GlcN y (b) [-GlcN-GlcNA-GlcN-
GlcN-]₅ con NTC-NH₂, en un tiempo de simulación de 450 ps. 41

Figura 4.4. Imágenes de las configuraciones del quitosán correspondientes a 50, 75
y 85% DD con NTCs puros (a-c), NTC-NH₂ (d-f) y NTC-COOH (g-i); a
un tiempo de 450 ps de simulación 43

Figura 4.5. Acercamiento que muestra las interacciones atómicas entre el quitosán y
el NTC funcionalizado con grupos amino. Se observa la formación de

puentes de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno de los grupos amino del NTC y los átomos de hidrógeno del grupo hidroxilo del quitosán. 45

Figura 4.6. Módulo de Young de las películas de quitosán sin reforzar, quitosán reforzado con MWCNT-COOH y MWCNT-NH₂ para tres DD del quitosán..... 47

Figura 4.7. Evolución de la energía potencial de PA66 con 3 arreglos de sus grupos pendientes con un nanotubo de carbono a) sin funcionalizar, b) funcionalizado con -F, c) funcionalizado con grupos -NH₂ y c) funcionalizado con -COOH. 48

Figura 4.8. Evolución de la energía potencial de PA66 con dos NTCs pristine, b) (■), funcionalizados con -F (●), funcionalizados con grupos -NH₂ (▲) y funcionalizados con -COOH (▼)...... 49

Figura 4.9. Acercamiento que muestra las interacciones atómicas entre el PA66 y el NTC funcionalizado con grupos carboxilo. Se observa la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de los grupos carboxilo del NTC y los átomos de hidrógeno del grupo amida del PA66. 51

Figura 4.10. Configuraciones finales de PA66 y NTC a) sin funcionalizar, b) NTC-F, c) NTC-NH₂ y d) NTC-COOH, a un tiempo de simulación de 3500 ps. 52

Figura 4.11. Configuraciones finales a un tiempo de simulación de 3500 ps de PA66 y dos NTC a) pristine, b) NTC-F, c) NTC-NH₂ y d) NTC-COOH. 54

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

Los nanocompuestos poliméricos han sido ampliamente estudiados debido a que sus propiedades mecánicas, químicas y eléctricas son mejoradas en comparación al polímero puro. Por lo que están siendo usados cada vez más en aplicaciones industriales, como la automotriz^{2,3}, aeroespacial,⁴ farmacéutica,⁵ artículos deportivos,⁶ entre otros.⁷ Se han empleado diferentes matrices poliméricas como polipropileno,⁸⁻¹⁰ epoxi,^{11,12} polietileno,¹³ quitosán,^{14,15} poli(metil) metacrilato,¹⁶ por mencionar algunos, para generar materiales nanocompuestos; cuyas propiedades mecánicas, como resistencia, elasticidad, dureza y durabilidad son sustancialmente mejoradas al adicionar nanotubos de carbono (NTCs).

Los nanotubos de carbono han causado gran interés desde su descubrimiento en 1991 por Iijima¹⁷, por sus propiedades mecánicas, magnéticas, ópticas, térmicas y electrónicas únicas¹⁸. Varios estudios^{11,19-23} han demostrado que los nanotubos de carbono pueden ser utilizados como agentes de refuerzo en materiales compuestos poliméricos de alto rendimiento. Sin embargo, el uso efectivo de los NTCs como agentes de refuerzo en nanocompuestos está estrechamente vinculada a su capacidad de dispersión homogénea en la matriz polimérica sin destruir su integridad.

La dispersión de los NTC en la matriz polimérica ha sido un tema crítico en la preparación de nanocompuestos de polímero/NTC. La formación de agregados de NTCs en la matriz polimérica evita una adecuada distribución de los esfuerzos, lo que ocasiona que las propiedades mecánicas del nanocompuestos disminuyan en comparación al polímero puro. Además, se requiere una buena unión interfacial para lograr una eficiente transferencia de carga en la interfaz NTC y polímero, una condición necesaria para que las propiedades

mecánicas mejoren. La aglomeración de los NTC se debe, principalmente, a las fuertes interacciones Van der Waals que se producen entre ellos.²⁴

La capacidad de dispersión de los NTC sobre la matriz polimérica depende de la compatibilidad de los NTC con el polímero. Normalmente, para incrementar la afinidad de los NTC con las matrices poliméricas y mejorar la dispersión de los NTC se han planteado diversos métodos. La funcionalización de los NTCs es una forma efectiva de prevenir su aglomeración, mejorando su dispersión y estabilidad en la matriz polimérica. Existen diversas formas de funcionalizar los NTC, entre ellas se encuentran la funcionalización por defecto, funcionalización covalente y no covalente. El tipo de funcionalización dependerá de la matriz polimérica, de tal forma que se incremente la interacción entre los NTCs y el polímero y se dé una transferencia de carga eficiente. La funcionalización covalente de los NTC mediante la inserción de diferentes grupos químicos es una estrategia que probablemente podría aumentar la interacción interfacial entre el NTC y el polímero. Sin embargo, las modificaciones químicas que sufren los NTCs en la funcionalización afecta a su estructura y propiedades y a las propiedades del nanocompuesto. Por lo que resulta importante entender cuál es el rol de la funcionalización covalente de los NTCs en la interfaz de NTC y polímero.

A fin de ampliar el conocimiento en las interacciones interfaciales NTC/polímero, en este estudio se emplea DM aplicada a sistemas formados por NTCs funcionalizados con diferentes grupos químicos interactuando con diversas matrices poliméricas. El primer sistema de estudio está formado por quitosán a diferentes grados de desacetilación (0, 10, 20, 40, 50, 75, 85 y 100%) y NTC funcionalizado con grupos carboxilo, amino y sin funcionalizar. El segundo sistema está compuesto por PA66 y NTC funcionalizado con grupos carboxilo, amino, flúor y pristine.

1.1 NANOTUBOS DE CARBONO

Los NTCs son una forma alotrópica del carbono con una estructura nanocilíndrica. El diámetro de los NTCs es del orden de nanómetros (aproximadamente 50,000 veces más pequeño que el espesor de un cabello humano), mientras que su longitud es cercana a unos

micrómetros. La estructura atómica de los NTCs consiste en el arreglo de seis átomos de carbono en anillos de carbono hexagonal (Figura 1.1). Los principales parámetros de escala de longitud que describen la estructura atómica del arreglo de los NTCs son la longitud de enlace sigma covalente ($l_{c-c} \sim 1.41 - 1.44 \text{ \AA}$), el tamaño de un anillo de carbono ($a = 2.46 \text{ \AA}$), el radio ($R_{NT} \sim 0.2 - 35 \text{ nm}$) del NTC y su longitud (l_{NT}) que varía entre unos nanómetros a cientos de micrómetros.^{25,26}

La estructura cilíndrica de los NTC puede ser vista como una hoja de grafeno enrollada en más de una forma produciendo diferentes tipos de NTCs. La orientación del enrollado de la hoja de grafeno está determinada por el vector quiral $\mathbf{C}_h = n\mathbf{a}_1 + m\mathbf{a}_2$, donde n y m son enteros, \mathbf{a}_1 y \mathbf{a}_2 son los vectores que definen la celda unitaria de la hoja de grafeno. El vector quiral corresponde a la circunferencia del cilindro y es usualmente representado por el número quiral (n,m) . En función al número quiral, existen tres tipos de nanotubos: quiral ($0 < m < n$), zigzag ($n > 0, m = 0$) y armchair ($m = n$). El diámetro del cilindro está determinado por $d_{NT} = \sqrt{n^2 + mn + m^2}/\pi$. En la Figura 1.1 se muestra un NTC sin enrollar con los vectores de celdas unitarias y un vector quiral, armchair y zigzag.^{17,27}

El tipo de NTC (quiral, zigzag o armchair), su longitud y radio influyen en sus propiedades mecánicas, térmicas, eléctricas y magnéticas. La simetría y estructura de los NTCs tiene grandes efectos en sus propiedades eléctricas. Dependiendo de la relación entre su dirección axial y los vectores unitarios que describen al arreglo hexagonal, el tubo puede ser metálico, semi-metálico o semi-conductor.²⁵

Además, existen NTCs de una pared o pared simple (SWCNT por sus siglas en inglés, *Simple Wall Carbon Nanotube*), podrían considerarse como una sola hoja de grafeno enrollada en cualquier tipo configuración del vector quiral. Los SWNTCs de longitud infinita con una configuración de tipo armchair, zigzag y quirales que cumplan la condición de que $(n - m)/3$ es un entero son conductores; de lo contrario los NTCs son semiconductores cuya banda prohibida o brecha energética es inversamente proporcional a su diámetro.²⁸ Así mismo hay NTCs de pared múltiple (MWCNT por sus siglas en inglés, *Multiple Wall Carbon Nanotube*), y estos están conformados por múltiples capas enrolladas en cilindros

concéntricos teniendo un vector quiral para cada pared del nanotubo y cada cilindro concéntrico está separado por 0.35 nm.

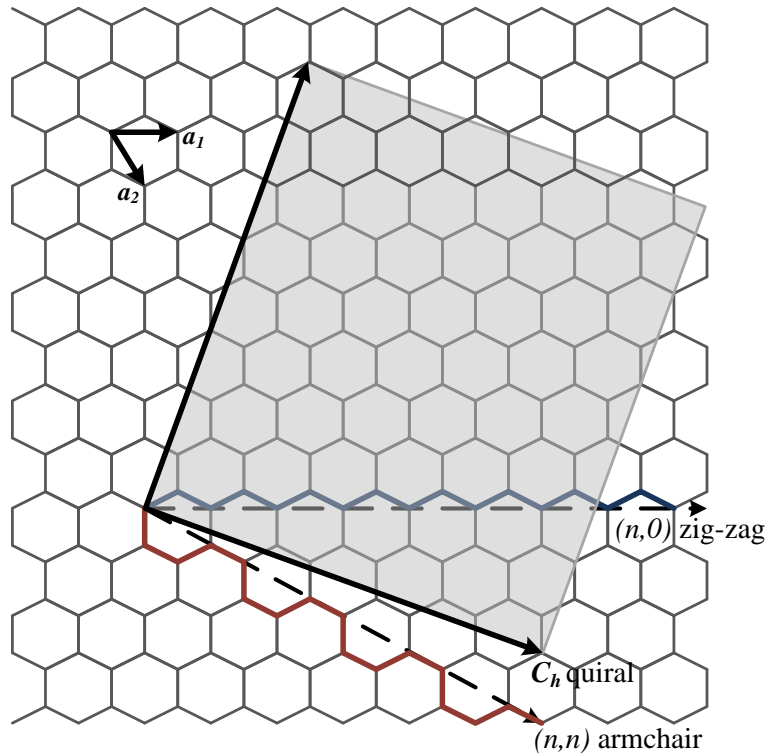


Figura 1.1. Representación gráfica de un NTC sin enrollar que muestra los vectores de celda unitaria y las configuraciones del vector quiral correspondiente a un NTC del tipo armchair, quiral y zigzag.

Los NTCs poseen excelentes propiedades térmicas, tienen una conductividad térmica de $> 3000 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ a temperatura ambiente y son estables hasta una temperatura de 2800°C en vacío y 750°C en aire²⁹. Son uno de los materiales más fuertes y rígidos que se hayan conocido debido, en gran medida, a la fuerza de sus enlaces entre los átomos de carbono. Además, frente a esfuerzos de deformación muy intensos son capaces de deformarse notablemente y de mantenerse en un régimen elástico. El módulo de Young de los nanotubos podría llegar hasta valores de 1 TPa ³⁰. No todos los estudios han mostrado valores tan optimistas, sin embargo, en general es comúnmente aceptada la afirmación de que los nanotubos son 100 veces más resistentes que el acero, y 6 veces más ligeros.

1.1.1 Funcionalización de nanotubos de carbono

Como se mencionó anteriormente, los NTCs usualmente se aglomeran debido a las fuerzas Van der Waals, lo que hace extremadamente difícil su dispersión en una matriz polimérica. Para contrarrestar las fuerzas de Van der Waals de los NTCs se han propuesto diferentes métodos; uno de ellos, que ha causado interés, es la funcionalización covalente de los NTCs porque podría incrementar el área de interacción en la interfaz NTC/polímero y mejorar su dispersión en la matriz polimérica. En este tipo de funcionalización la hibridación sp^2 que poseen los NTCs favorece su reactividad, mejorando la unión de especies químicas. Cuando se realiza una funcionalización covalente de los NTCs la simetría de traslación de los NTCs se ve interrumpida por el cambio de hibridación de sp^2 a sp^3 ; esto ocasiona que sus propiedades eléctricas y de transporte se vean afectadas. Pero la funcionalización covalente podría mejorar la solubilidad de los NTCs, aumentando su dispersión en disolventes y en matrices poliméricas, incrementando la transferencia de carga de los NTCs a la matriz polimérica.

En este tipo de funcionalización se puede dar la inserción de grupos carboxilo (-COOH) u oxidrilo (-OH) sobre la superficie del NTC durante la oxidación por aire, ácido sulfúrico concentrado, ácido nítrico, peróxido de hidrógeno acuoso y/o mezcla de ácidos. La cantidad de grupos -COOH sobre la superficie del NTC depende de la temperatura y el tiempo del tratamiento ácido, aumentando el número de -COOH al incrementar la temperatura. La presencia de grupos -COOH u -OH depende del procedimiento de oxidación y del agente oxidante. Los grupos -COOH en la superficie del nanotubo son más convenientes que otros grupos debido a su variedad de reacciones químicas, favoreciendo la conexión con otro tipo de grupos químicos.²³ Es decir, los -COOH son comúnmente empleados porque a partir de estos se pueden hacer derivaciones posteriores dependiendo de dónde se empleen los NTCs.

Existen otras metodologías para insertar diversos grupos químicos o moléculas en los NTCs (como grupos -NH₂, -F, -CH₃, moléculas de polímero, entre otros).^{23,31-33} La elección del grupo funcional depende en gran medida con su compatibilidad química con la matriz polimérica, de tal forma que la interacción en la interfaz NTC/polímero se incremente para que las propiedades del nanocompuesto sean mejores que el polímero puro. La

compatibilidad de los NTCs funcionalizados covalentemente con la matriz polimérica puede producir nanocompuestos con mejores propiedades.

1.2 MATRICES POLIMÉRICAS

Los polímeros han sido ampliamente usados desde su descubrimiento, debido a que se pueden sintetizar polímeros con características específicas, como densidad, plasticidad, dureza, entre otros. Existen polímeros naturales y sintéticos lo que permite que haya una amplia gama de aplicaciones, que van desde la producción de recipientes desechables hasta aplicaciones médicas (como prótesis, piel artificial, órganos artificiales, etcétera), aeronáuticas, automotriz, entre otras.^{3,34,35} Los monómeros son las unidades básicas para la formación de materiales plásticos, y según la forma en que se unan pueden dar estructuras lineales o no lineales. El tipo y arreglo monomérico de las cadenas poliméricas determinan sus características físicas, químicas, térmicas, eléctricas, entre otras; por lo que es importante conocer su estructura química.

1.2.1 Quitosán

El quitosán (CS por sus siglas en inglés: *Chitosan*) es uno de los biopolímeros más importantes debido a sus propiedades químicas, biológicas, biocompatibles, biodegradables y nula toxicidad. Está formado por unidades de N-acetil glucosamina (GlcNA) y glucosamina (GlcN), ver Figura 1.2. La cantidad de unidades GlcN está definida por el grado de desacetilación (DD) e influye en las propiedades químicas y mecánicas del biopolímero. Las cadenas de quitosán con alto DD son más flexibles, mientras que si el DD es bajo el quitosán es más frágil.³⁶

El CS es derivado de la desacetilación del biopolímero llamado quitina, el cual se encuentra en la naturaleza en los exoesqueletos de artrópodos o en las paredes celulares de hongos o levaduras (quitina). El proceso de desacetilación (DD) consiste en remover el grupo acetilo de la cadena molecular de la quitina, obteniendo un compuesto con alto grado reactivo de grupo amino (-NH₂).

Se ha buscado reforzar a este polímero con NTCs para que sus propiedades mecánicas mejoren.^{15,37-43} Se ha observado experimentalmente que el grado de desacetilación del quitosán influye en la dispersión de los NTCs sobre esta matriz⁴⁴, provocando incluso que sus propiedades mecánicas se vean afectadas; por ello resulta importante comprender el comportamiento, a nivel molecular, de las interacciones entre NTCs y el quitosán. Sin embargo, determinar las interacciones molecular de un sistema de manera experimental es muy difícil por lo que el uso de otras herramientas, como la DM, son muy relevantes.

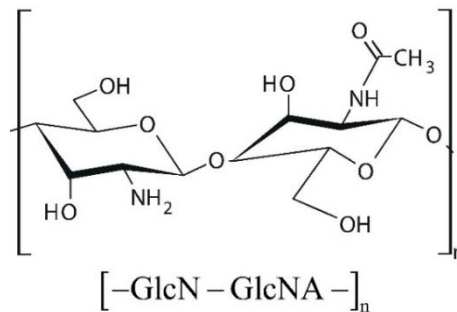


Figura 1.2. Representación esquemática de la unidad polimérica del quitosán.

1.2.2 Nylon 6,6

El nylon o poliamida 6,6 es uno de los polímeros sintéticos más importantes, cuya unidad monomérica se puede ver en la Figura 1.3. El PA66 es un termoplástico que tiene numerosas aplicaciones debido a sus excelentes propiedades como alta dureza, resistencia a la abrasión, baja densidad y bajo coeficiente a la fricción.⁴⁵ La estructura del PA66 y arreglo de sus grupos $-\text{NH}$ y $-\text{C}=\text{O}$ (característica que difiere a PA66 de otras poliamidas) favorece su ordenamiento y cristalinidad definiendo sus propiedades. Las interacciones moleculares y atómicas del PA66 han sido estudiadas desde hace varias décadas⁴⁵⁻⁴⁷ determinando que la cristalinidad del PA66 se debe, en gran medida, a la alineación de los puentes de hidrógeno (PH) que se forman entre los $-\text{NH}$ y $-\text{C}=\text{O}$. Sin embargo, este polímero está limitado por su baja rigidez y fuerza a la tensión; por lo que algunos estudios^{1,40,48,49} han buscado reforzar esta matriz polimérica con NTC's. La extensión de las propiedades de los NTC's en la matriz polimérica de PA66 depende de varios factores, como: dispersión y orientación de los NTC's en la matriz, la adhesión e interacción en la interfaz del polímero y los NTC's, entre otras.

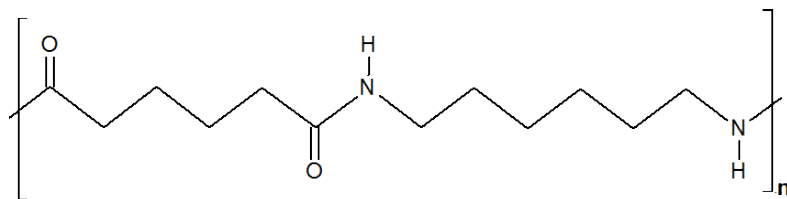


Figura 1.3. Representación esquemática de la unidad monomérica de PA66.

En este estudio se refuerza al PA66 con NTCs pristine y funcionalizados con grupos $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ y $-\text{F}$ empleando DM, con el objetivo de determinar las interacciones moleculares en la interfaz de los NTCs y la matriz polimérica, la formación de puentes de hidrógeno y relacionar su comportamiento atómico con sus propiedades mecánicas.

1.3 PUENTES DE HIDRÓGENO

La formación de puentes de hidrógeno juega un rol importante en las interacciones moleculares. La estructura y propiedades de diversas moléculas se ven influenciadas por los puentes de hidrógeno. Por ejemplo, el agua posee propiedades químicas inusuales debidas en gran medida a los puentes de hidrógeno que se forman. Las moléculas de agua forman arreglos tetraédricos mediante los puentes de hidrógeno entre los O-H, las cuales están fuertemente unidas. Otro ejemplo son los nanocompuestos poliméricos, los puentes de hidrógeno en estos sistemas determinan la adhesión interfacial entre la matriz polimérica y el nanomaterial.^{1,50}

Para comprender mejor la importancia de los puentes de hidrógeno es necesario profundizar en su definición. Los puentes de hidrógeno involucran interacciones con átomos de hidrógeno situados entre un par de otros átomos que tienen una alta afinidad por electrones. Uno de los átomos del par de átomos, denominando átomo donante, generalmente es un átomo electronegativo como el nitrógeno, oxígeno o flúor, está unido a un átomo de hidrógeno (esto es: N-H, O-H o F-H) cuyos electrones son compartidos desigualmente; su elevada afinidad electrónica hace que el hidrógeno asuma una carga positiva ligera. El otro átomo del par de átomos que forman parte del puente de hidrógeno, también es típicamente un nitrógeno, oxígeno o flúor, tiene un par de electrones no compartidos, lo que produce una carga

ligeramente negativa. Principalmente a través de la atracción electrostática, el átomo donante comparte eficazmente su hidrógeno con el átomo aceptor, formando un enlace. Estos tipos de enlace son más débiles que los enlaces iónicos o covalentes pero más fuertes que las interacciones Van der Waals. Se pueden formar puentes de hidrógeno entre moléculas o en partes de la misma molécula.⁵¹

Es importante mencionar que existen estudios⁵²⁻⁵⁴ en donde se ha determinado que los átomos donantes no son únicamente átomos N, O y F, sino que puede ser cualquier átomo (X) que sea más electronegativo que el hidrógeno (por ejemplo, F, N, O, C, P, S, Cl, Se, Br y I) y que el átomo aceptor también puede ser cualquiera de esos átomos y átomos que tienen electrones π (Y).

Los puentes de hidrógeno poseen características únicas. Algunos criterios para evidenciar la existencia de puentes de hidrógeno en un sistema son los siguientes:

- Los tres átomos que están involucrados en la formación de puentes de hidrógeno generalmente se encuentran linealmente, aunque el ángulo que forman X-H...Y puede desviarse de la linealidad hasta 30° (ver Figura 1.4).⁵⁵ Este criterio geométrico que describe su direccionalidad es la característica inequívoca de los puentes de hidrógeno.

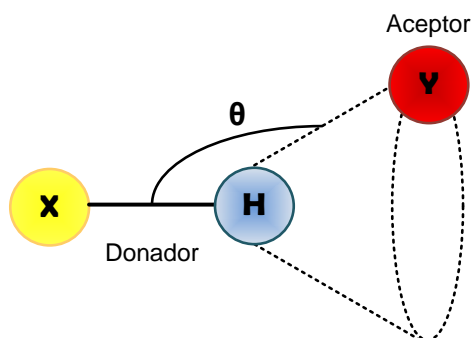


Figura 1.4. Representación del ángulo que forman los átomos donadores y el átomo aceptor en un puente de hidrógeno.

- Un segundo criterio relaciona la naturaleza de la fuerza física que involucra a los puentes de hidrógeno. Las fuerzas físicas que se atribuyen a los puentes de hidrógeno son diversas; sin embargo, considerando que los puentes de hidrógeno son altamente

direccionales, se descartan las fuerzas de dispersión. Las fuerzas electrostáticas desempeñan un papel importante en la direccionalidad del enlace de hidrógeno y esto está relacionado con la exigencia de que X sea más electronegativo que H.⁵⁴

La naturaleza de los puentes de hidrógeno es muy diversa, sin embargo se pueden mencionar algunas características típicas observadas en sistemas donde existen puentes de hidrógeno:

- Los puentes de hidrógeno pueden interactuar entre ellos produciendo que estos formen redes. Es decir, se produce un efecto de cooperatividad entre los puentes de hidrógeno para formar las redes.
- Se produce una transferencia de protones entre los átomos que están presentes en la formación de los puentes de hidrógeno de tal manera que se tiene, $X - H \cdots Y$ y $X \cdots H - Y$.
- La direccionalidad evidente que presentan los átomos de los puentes de hidrógeno influye fuertemente en cómo se empaquetan los cristales en la etapa de cristalización.
- Como regla general para determinar qué átomos pueden participar en la formación de puentes de hidrógeno se establece que debe haber una correlación entre la transferencia de carga de los átomos aceptores y la resistencia de los puentes de hidrógeno. Esto se debe a que algunos autores determinaron que incluso los gases raros muestran signos de puentes de hidrógeno.⁵⁶

Para determinar los puentes de hidrógeno se emplean diversas técnicas experimentales y de simulación. Espectroscopia infrarrojo y de resonancia magnética nuclear son los métodos estándar para analizar los puentes de hidrógeno en estado sólido. Métodos teóricos como la mecánica cuántica, cálculos *ab initio*, teoría funcional de la densidad (DFT por sus siglas en inglés), simulación molecular, entre otras, también han sido empleadas para determinar los parámetros que definen a los puentes de hidrógeno.⁵⁴

Los valores puntuales de los criterios para determinar puentes de hidrógeno son diversos, ya que dependen de la naturaleza del sistema, de los átomos que participan en la formación de puentes de hidrógeno y del medio que los rodea. Skovstrup y col. (2010)⁵⁷ determinaron los criterios geométricos para una molécula de quitosán empleando simulación molecular. Consideraron que un puente de hidrógeno fuerte está definido como un donador-aceptor,

donde la distancia entre el átomo aceptor y el hidrógeno donador es menor a 2.1 Å, el ángulo donador $D - H \cdots A$ es mayor a 120° y el ángulo aceptor $H \cdots A - C$ es mayor a 90° . Puentes de hidrógeno débiles están definidos como una relación donador-aceptor con una distancia entre el átomo aceptor y el hidrógeno donador entre 2.1 y 3.1 Å y con ángulo donador $>120^\circ$ como los definieron.

En algunos trabajos como los de Eslami y Behroz (2014)⁵⁸ y Eslami y Müller-Plathe (2009)⁵⁹ se han estudiado los criterios geométricos de los puentes de hidrógeno que se producen en el PA66. Los autores determinaron que la distancia entre $H \cdots O$ es menor a 2.97 Å y el ángulo formado por $O \cdots H - N$ es mayor a 130° .

1.4 ANTECEDENTES

El reforzamiento de polímeros naturales y sintéticos con nanotubos de carbono se ha estudiado empleando técnicas experimentales y computacionales.^{23,33,60-65} Chen y col.¹⁹ funcionalizaron MWCNT con grupos amino para mejorar su dispersión dentro de una matriz polimérica de Nylon 6. Sus resultados mostraron que el módulo de Young del nanocomposito mejoraba significativamente. Observaron por microscopia electrónica (SEM y TEM) una dispersión homogénea de los MWCNT funcionalizados en la matriz polimérica con una fuerte adhesión interfacial con la matriz polimérica.

Experimentalmente se ha logrado determinar que la funcionalización de NTCs mejora la compatibilidad con algunas matrices poliméricas.^{7,11,33,66,67} Sin embargo, es difícil determinar a nivel molecular cómo se dan las interacciones entre los grupos funcionales de los NTCs y la matriz polimérica que promueven la dispersión de los NTCs en el polímero, una herramienta muy útil para complementar los estudios experimentales es la simulación mediante Dinámica Molecular.

Algunos autores han empleado DM para determinar la interacción molecular entre NTC de pared simple con moléculas de polietileno/propileno/poliestireno/polianilina,⁶⁸ polifenilacetileno⁶⁹ y polietileno^{70,71}. Los resultados mostraron que la quiralidad del NTC influye en la interacción con la matriz polimérica; concluyendo en todos los casos que el que

debido al arreglo que tienen los átomos carbono del NTC tipo *armchair* es el que promueve una mejor interacción con las moléculas del polímero. Chen y col.(2008)⁶⁹ modificaron la superficie del NTC con grupos químicos como -F, -NH₂, -COOH observando que la energía de interacción entre los NTCs funcionalizados y polietileno (PE) se ve afectada por el grupo químico que se encuentre en la superficie de éste; determinando que el NTC funcionalizado con -COOH presentan una mayor interacción atractiva con el PE.

Se han estudiado mezclas de polímeros conjugados y NTCs mediante DM con un potencial reactivo que permite determinar la formación de enlaces, observando que el radio y quiralidad de los NTCs y la estructura específica de los monómeros del polímero influyen fuertemente en la energía de interacción; sin embargo, la variación de la temperatura del sistema muestra un débil efecto. También se observó que los polímeros se alinean al NTC adhiriéndose sobre la superficie del NTC, formando enlaces covalentes.⁷²

Un fenómeno observado en el reforzamiento de matrices poliméricas con NTCs es el enrollamiento (*wrapping*) de las cadenas poliméricas alrededor del NTC, el cual impacta en las propiedades del nanocomposito⁷³. Tallury y col. (2010)⁷⁴ usaron DM para estudiar el *wrapping* de cadenas poliméricas flexibles en NTC de pared simple. Sus resultados indicaron que, dependiendo de la composición y estructura química del polímero, existe mayor o menor preferencia de éste para envolverse (*wrap*) al NTC. Si las interacciones intracadena predominan, la cadena presenta una conformación aglomerada y no se enrosca (“wrap”) en el NTC. Las cadenas poliméricas que muestran un mayor *wrapping* son poli(caprolactona) y nylon-6, presentando una energía de interacción absoluta mayor. En la Figura 1.5 se muestran las imágenes a un tiempo de simulación de 3.2 ns de ocho nanocompuestos, se puede observar qué polímeros presentan un *wrapping* sobre la superficie del nanotubo de carbono.

Es importante conocer el comportamiento de los polímeros para determinar el tipo de funcionalización de los nanotubos de carbono. Skovstrup y col.⁵⁷ usaron DM para estudiar la flexibilidad del quitosán. Concluyeron que la distribución de las unidades de GlcN y GlcNA influye en su flexibilidad y determinaron que la conformación más flexible es cuando se considera una unidad monomérica del tipo GlcN-GlcNA, debido a que las interacciones entre los grupos -OH se ven favorecidas. Saha y col.⁷⁵ reportaron que la energía de interacción

entre polímeros del mismo peso molecular pero de diferente estructura con NTCs está gobernada por el número de unidades repetitivas en el polímero y no por su peso molecular.

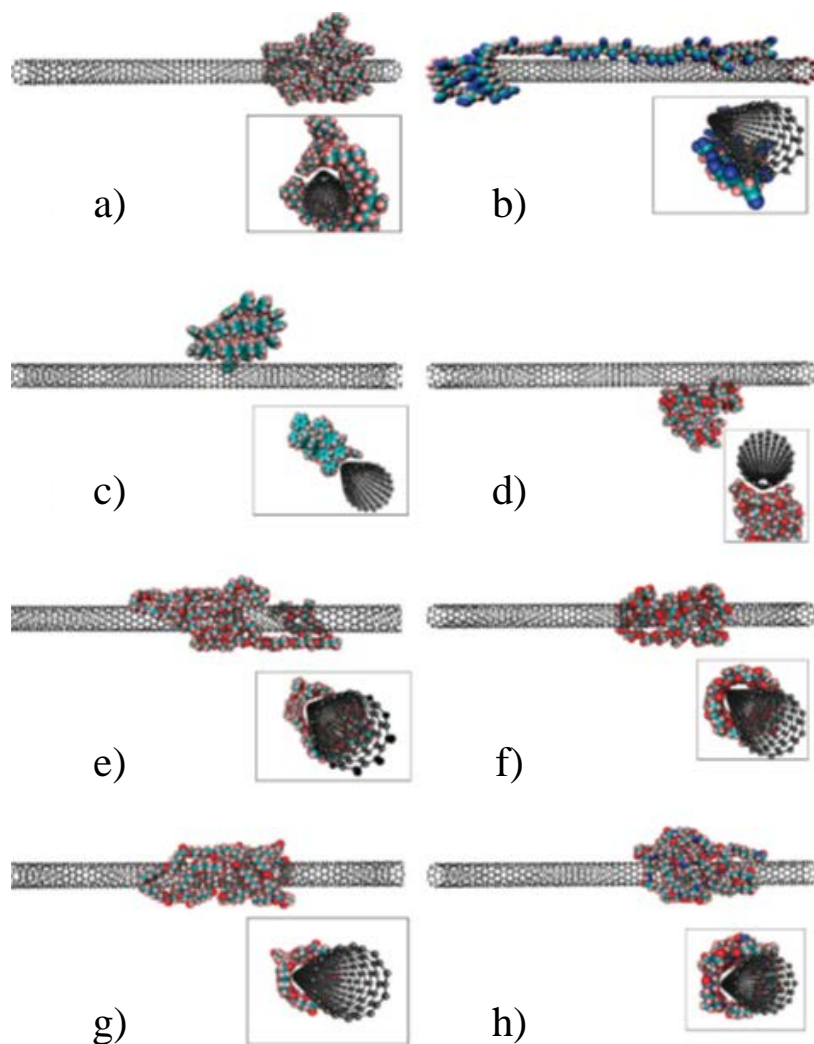


Figura 1.5. Configuración final de simulaciones por DM de polímeros interactuando con nanotubos de carbono de pared simple a un tiempo de simulación de 3.2 ns. a) Polipropileno, b) Poliacrilonitrilo, c) Poliestireno, d) Polimetilmetacrilato, e) Polióxido de etileno. f) Polilactida, g) Policaprolactona y h) Nylon 6 de Tallury y col. (2010).⁷⁴

Sandoval y col.⁷⁶ utilizaron quitosán con poli(vinil alcohol) (PVA) y quitosán con poli(2-hidroxiethyl metacrilato) (P2HEM) para determinar el efecto de los grupos funcionales ($-\text{NH}_2$ y $-\text{CH}_2\text{OH}$) del quitosán en la mezcla, empleando DM. Observaron que la concentración de la mezcla influye en la interacción de los grupos funcionales del quitosán; a bajas concentraciones los grupos hidroximetil del quitosán son los que preferentemente interactúan

con PVA y P2HEM, al aumentar la concentración, la interacción con los grupos amino del polímero incrementa. Sus resultados son consistentes con sus resultados experimentales de FTIR. Además, Jawalkar y col. (2007)⁷⁷ determinaron que la miscibilidad de CS/PVA está atribuida a los puentes de hidrógeno que forman los grupos -NH₂ y -CH₂OH del quitosán y el -OH del PVA.

La dispersión de NTCs en la matriz polimérica afecta las propiedades mecánicas del nanocomposito; una buena dispersión de los NTCs genera interacciones fuertes con el polímero, favoreciendo la distribución de esfuerzos⁷⁸. Rungrotmongkol y col.⁷⁹ emplearon DM y determinaron que la dispersión y solubilidad de los NTCs incrementa cuando la concentración del quitosán aumenta. También observaron que los grupos acetil de la unidad del N-Acetilglucosamina tienen una interacción mayor con los anillos aromáticos de los NTC que los grupos amino de las unidades de glucosamina que constituyen al quitosán.

Experimentalmente, Wang y col.⁴¹ obtuvieron nanocompositos de quitosán reforzado con MWCNTs funcionalizados con grupos hidroxilo y carboxilo. La funcionalización de los MWCNT con grupos ácidos formó fuertes interacciones con el quitosán ocasionando que su dispersión fuera homogénea. Las propiedades mecánicas del nanocomposito mejoraron dramáticamente en comparación al quitosán puro. Los MWCNT también han sido empleados para aumentar propiedades eléctricas del quitosán dependiendo de sus cargas electrónicas⁶⁴.

Otra matriz polimérica que se ha reforzado con NTCs es PA66 por sus numerosas aplicaciones. Karimi-Varzaneh y col.⁸⁰ determinaron que los puentes de hidrógeno forman redes entre las moléculas de PA66 afectando la movilidad de la cadena. Además, observaron que la relajación de los PHs está influenciada por la temperatura del sistema.

Nanocompuestos de PA66 con MWCNTs injertados de PA66 (PA66/MWCNT-PA66) fueron estudiados por Roh y col.¹. Determinaron el módulo de tensión de tres compuestos: PA66/MWCNT sin funcionalizar, PA66/MWCNT-COOH y PA66/MWCNT-PA66 encontrando que el módulo de tensión de los nanocompuestos era PA66/MWCNT < PA66/MWCNT-COOH < PA66/MWCNT-PA66. Observaron que el aumento en el módulo de tensión se debe a que la dispersión de los NTCs funcionalizados con grupos -COOH y con injertos de PA66 mejoran dentro de la matriz. Concluyeron que el aumento de la

dispersión de los MWNTC-COOH se debe a los puentes de hidrógeno que se forman entre los grupos -COOH y los grupos amida del PA66. En el caso de los MWCNT-PA66 se debe a que los injertos del PA66 generan una mayor adhesión interfacial con el polímero.

Baji y col.⁴⁰ estudiaron la conducta mecánica de fibras de PA66 reforzadas con NTCs. Observaron que la incorporación de NTCs en la matriz decrece la movilidad de las cadenas polimérica, confinando a las cadenas para que interactúen entre ellas. Este efecto causa que la temperatura de transición vítrea se incremente alrededor de 7 °C con respecto al PA66 puro. El incremento de la temperatura vítrea sugiere que los NTCs exhiben una buena dispersión sobre la matriz polimérica. La adición de los NTCs en el PA66 mejoran significativamente su rigidez y tensión.

Eslami y Behrouz (2014)⁵⁸ usaron DM para determinar el comportamiento atómico de 80 moléculas de PA66 en la interfaz con un nanotubo de carbono de pared simple, variando su diámetro. Observaron que el polímero forma estructuras organizadas en capas en la interfaz del NTC. El PA66 presenta una gran tendencia a formar puentes de hidrógeno, sin embargo, cuando el polímero está en la cercanía de la superficie del NTC los puentes de hidrógeno que se producen son menores que cuando el PA66 está en bulto. Atribuyeron este efecto a que la orientación energéticamente favorable es cuando los grupos metilamida se sitúan paralelamente a la superficie del NTC impidiendo que los grupos -NH y -C=O del PA66 formen puentes de hidrógeno. En la región donde se forman las capas del PA66 los puentes de hidrógeno fueron más fuertes y con mayor densidad que el PA66 en bulto. En el análisis de la orientación de la cadena vieron que en la interfaz de NTC los monómeros (unidad repetitiva) de la cadena de PA66 que están muy cerca del NTC se enroscan sobre el tubo como se muestra en la Figura 1.6. En la región donde hay una mayor densidad que la del PA66 en bulto los monómeros de la cadena de PA66 se orientan paralelamente a lo largo del NTC. Determinaron que el costo energético del *wrapping* del PA66 sobre el NTC aumenta al disminuir el diámetro del NTC, ya que la superficie presenta una mayor curvatura.

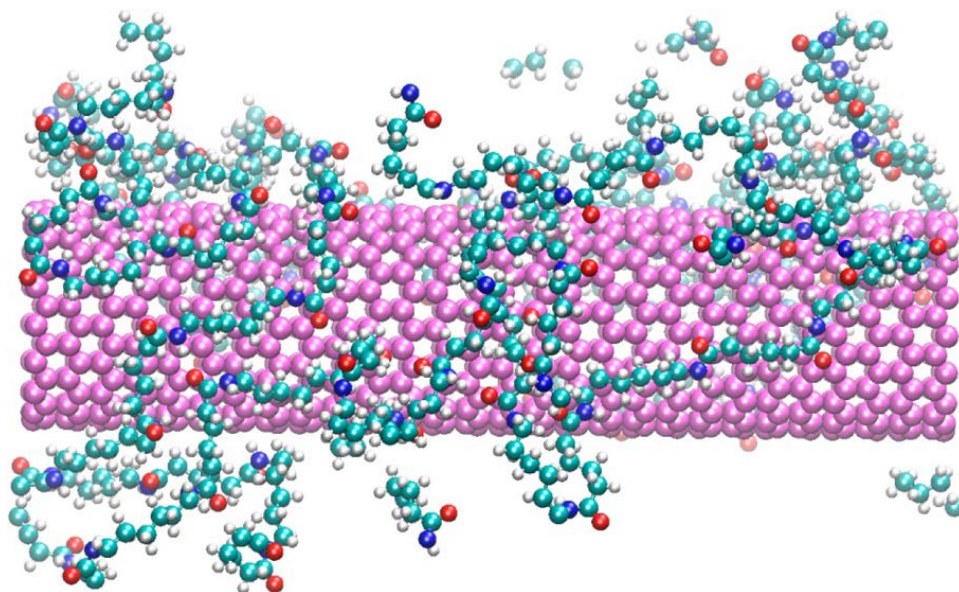


Figura 1.6. Imagen de PA66 enroscado sobre la superficie del NTC de Eslami y Behrouz (2014).⁵⁸

Observaron que las propiedades locales del polímero son perturbadas por la presencia del NTC a una distancia de ~ 2 nm de la superficie. Las propiedades globales de la cadena también son perturbadas, por ejemplo el radio de giro del sistema es mayor, aunque algunas veces el radio de giro de las cadenas no sufre cambio.

1.5 JUSTIFICACIÓN

Los estudios computacionales han permitido comprender mejor el comportamiento macroscópico de nanocompuestos.⁷⁹ Existen varios trabajos en donde se han discutido algunas de sus características, por ejemplo: el impacto y el rol de los grupos químicos insertados en la superficie de NTCs,^{69,70} el efecto del *wrapping* de cadenas poliméricas alrededor de los NTCs⁷⁴, el tipo y morfología de la matriz polimérica⁸¹, generación de puentes de hidrógeno intermoleculares e intramoleculares,^{1,58,80} efecto que tiene DD del quitosán en sus propiedades mecánicas⁶⁰. Sin embargo, no se han reportado estudios que relacionen todas las características antes mencionadas para comprender cómo las interacciones moleculares están relacionadas con las propiedades mecánicas de nanocompuestos, como el módulo de Young y/o módulo de almacenamiento. Por tal motivo,

el entendimiento de las interacciones interfaciales entre NTC y matriz polimérica es crucial para explicar los mecanismos de cómo módulo de Young o módulo de almacenamiento son mejorados.^{68,69,71,82}

1.6 OBJETIVOS

1.6.1 Objetivo general

El objetivo principal de este análisis es identificar cómo las interacciones atómicas entre matrices poliméricas y NTCs funcionalizados con grupos amino, carboxilo y flúor afectan las propiedades macroscópicas de nanocompuestos, como propiedades mecánicas como el módulo de Young y morfológicos como el radio de giro, empleando DM.

1.6.2 Objetivo específicos

Analizar las interacciones atómicas que se generan en la interfaz de dos sistemas: a) NTCs funcionalizados con grupos amino y grupos carboxilo con quitosán con distintos DD y b) NTCs funcionalizados con grupos flúor, amino, grupos carboxilo con PA66. Lo anterior, con la finalidad de relacionar los resultados de las interacciones atómicas obtenidos en DM con información experimental como el módulo de Young⁸³ de los nanocompuestos.

CAPÍTULO 2. SIMULACIÓN MOLECULAR

La simulación molecular es una herramienta que permite profundizar en la comprensión del comportamiento microscópico de diversos sistemas. Se emplean modelos teóricos que predicen su comportamiento macroscópico; sin embargo, los resultados obtenidos difícilmente pueden ser directamente relacionados con los experimentos reales. Esto se debe a que los experimentos están influenciados por un gran número de variables que afectan su conducta. Considerar todas las variables en los modelos teóricos es una tarea muy complicada, debido a que se emplean aproximaciones teóricas para describir su comportamiento. Aunque debe existir congruencia entre los resultados calculados con simulación y los datos experimentales; de lo contrario, se considera que los modelos teóricos son erróneos y/o la estimación de las interacciones intermoleculares son incorrectas.

Dentro de la simulación molecular existen principalmente dos técnicas para calcular numéricamente las trayectorias de las partículas de los sistemas en estudio. La diferencia entre estas técnicas radica en la forma en que se realiza el cálculo de las posiciones moleculares. Una de ellas es DM, en la cual las posiciones moleculares se obtienen resolviendo ecuaciones de movimiento; de esta manera se predicen propiedades dinámicas como la viscosidad, perfiles de densidad, fusión, entre otras que están relacionadas con el tiempo. En la segunda técnica, llamada Monte Carlo (MC), las posiciones se obtienen estocásticamente produciendo que los desplazamientos sean aleatorios y sucesivos; las técnicas MC permiten determinar propiedades estáticas.

2.1 DINÁMICA MOLECULAR

La Dinámica Molecular es una técnica empleada para calcular propiedades en equilibrio y de transporte de un *sistema clásico* (sistema que obedece las leyes de la mecánica clásica).⁸⁴ En DM se determina el movimiento de moléculas individuales dentro de un grupo de moléculas usando modelos que describan sistemas sólidos, líquidos y/o gases. El movimiento de las moléculas está descrito por los cambios de sus posiciones, velocidades y orientación en el tiempo. Para obtener la evolución en el tiempo se resuelven las ecuaciones de movimiento propuestas por Newton para un modelo molecular. Es decir, con DM se puede seguir la trayectoria de las moléculas, si presentan efectos de vibración, rotación, torsión, colisión con otras moléculas o con su contenedor.⁸⁵

Las simulaciones de DM siguen un enfoque como los experimentos reales. Primero se prepara la muestra: se selecciona un sistema que consiste de N partículas y se resuelven las ecuaciones de movimiento para el sistema hasta que las propiedades del sistema no cambien con el tiempo. Después de esto, se miden las propiedades. Los errores más comunes que se cometen en experimentos computacionales son muy similares a los errores de experimentos reales; por ejemplo: que no se preparó correctamente la muestra, las mediciones son muy cortas, los sistemas sufren un cambio irreversible durante el experimento o no se está midiendo lo que se cree.⁸⁴

Para profundizar cómo se realizan simulaciones con DM en la Figura 2.1 se muestran sus etapas. Primero se desarrolla un modelo, el cual debe ser representativo para el material de interés. En esta etapa el modelo considera las interacciones entre las moléculas y las interacciones del sistema con sus alrededores. Después de tener el modelo se derivan las ecuaciones de movimiento de Newton para las condiciones (ensamble) de la simulación. La siguiente etapa de la DM es la simulación. En esta etapa se generan las trayectorias moleculares, ésta se divide en tres partes: inicialización, equilibración y producción; finalmente se analizan las trayectorias para la estimación de propiedades.

El objetivo de la DM es determinar la evolución de las posiciones y velocidades en el tiempo, $\mathbf{r}^N(t)$ y $\mathbf{v}^N(t)$, respectivamente, de las partículas de un sistema clásico.

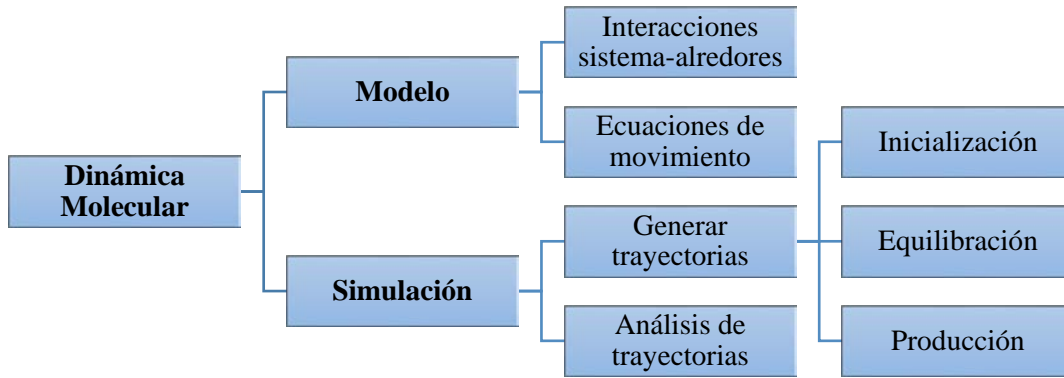


Figura 2.1. Diagrama de las principales etapas en las simulaciones de DM.

A continuación, se describe el modelo molecular empleado para las cadenas de quitosán y PA66. Además, se presentan las ecuaciones de movimiento y el ensamble utilizado.

2.1.1 Modelo Molecular

Un modelo molecular está constituido por las interacciones que se dan entre las partículas del sistema y por las interacciones del sistema con sus alrededores. La forma de los modelos moleculares dependen del sistema que se desee simular, ya sea líquido, sólido, gaseoso, cristalino, moléculas detalladas o simples, etcétera. Estos modelos sirven para calcular la energía potencial del sistema, la cual está dada por:

$$U(\mathbf{r}^N) = \sum_{i<j} U_{ij} + \sum_{i<j<k} \Delta U_{ijk} + \sum_{i<j<k<l} \Delta U_{ijkl} + \dots + \Delta U_{123\dots N} \quad (2.1)$$

donde $\sum_{i<j} U_{ij}$ es la energía potencial entre par de partículas ubicadas en los vectores de posición \mathbf{r}_i y \mathbf{r}_j , $\sum_{i<j<k} \Delta U_{ijk}$ es la energía potencial entre ternas de partículas ubicadas en los vectores de posición \mathbf{r}_i , \mathbf{r}_j y \mathbf{r}_k y así sucesivamente hasta $\Delta U_{123\dots N}$ que es la energía potencial. Sin embargo, en la mayoría de las simulaciones sólo se considera la energía potencial entre pares de partículas, ya que cada término de la sumatoria es de menor magnitud que el anterior.

La forma funcional general de la energía potencial está descrita por:

$$U_{total} = U_{valence} + U_{cross-term} + U_{non-bond} \quad (2.2)$$

$$U_{valence} = U_{bond} + U_{angle} + U_{torsion} + u_{oop} \quad (2.3)$$

$$U_{cross-term} = U_{bond-bond} + U_{angle-angle} + U_{bond-angle} + U_{end-bond-torsion} \\ + U_{middle-bond-torsion} + U_{angle-torsion} + U_{angle-angle-torsion} \quad (2.4)$$

$$U_{non-bond} = U_{vdw} + U_{Coulomb} \quad (2.5)$$

La energía de valencia ($U_{valence}$) generalmente incluye términos de estiramiento de enlace (U_{bond}), términos de ángulo de dos enlaces (U_{angle}), términos de torsión de enlace diedral ($U_{torsion}$), un término de inversión (o interacciones fuera del plano) (U_{oop}). La energía de interacción de términos cruzados ($U_{cross-term}$), generalmente incluye: interacciones estiramiento-estiramiento entre dos enlaces adyacentes ($U_{bond-bond}$), interacciones de flexión-flexión entre dos ángulos de valencia asociados con un átomo de vértice en común ($U_{angle-angle}$), interacciones de flexión-estiramiento entre un ángulo de dos enlaces y uno de sus enlaces ($U_{bond-angle}$), interacciones de estiramiento-torsión entre un ángulo diedro y uno de sus últimos enlaces ($U_{end-bond-torsion}$), interacciones de estiramiento-torsión entre un ángulo diedro y su enlace del centro ($U_{middle-bond-torsion}$), interacciones de flexión-torsión entre un ángulo diedro y uno de sus ángulos de valencia ($U_{angle-torsion}$) e interacciones de torsión-flexión-flexión entre un ángulo diedro y sus dos ángulos de valencia ($U_{angle-angle-torsion}$). El término de interacción de no enlace ($U_{non-bond}$) considera las interacciones entre átomos no enlazados e incluye la energía de Van Der Waals (U_{vdw}).

Los modelos matemáticos que describen a las interacciones moleculares y los parámetros que se les asocian se denominan *campos de fuerza* y son diseñados para reproducir la geometría de las moléculas y sus propiedades estructurales.

2.1.2 Campos de fuerza

Modelos matemáticos que puedan llegar a reproducir propiedades de sistemas reales han tenido un continuo progreso. Su desarrollo ha dependido en gran medida a los avances tecnológicos de software y hardware para que los modelos puedan ser resueltos. La implementación de modelos en simulaciones de DM que puedan describir comportamientos lo más cercano a la realidad, hoy en día es posible.^{76,86} Dichos modelos son denominados como campos de fuerza.

Un campo de fuerza es una expresión matemática que describe la dependencia de la energía de un sistema sobre las coordenadas de sus partículas. Consiste en la forma funcional de la energía potencial intermolecular $U(\mathbf{r}^N)$ y el conjunto de parámetros que están inmersos en su forma. Los parámetros son típicamente obtenidos de cálculos *ab initio* o por cálculos semi-empíricos de mecánica cuántica, entre otros. Las moléculas son definidas como un conjunto de átomos que están unidos por fuerzas de enlace de estiramiento. Los campos de fuerza tienen la característica de que su diseño es lo suficientemente simple para ser evaluado rápidamente pero lo suficientemente detallado para reproducir las propiedades de interés del sistema en estudio. Existen diferentes campos de fuerza, los cuales presentan diversos grados de complejidad y son orientados a tratar distintos tipos de sistemas.⁸⁷

Existen campos de fuerza que son empleados para lograr una alta precisión en la predicción de diversas propiedades moleculares, como estructuras moleculares, propiedades conformacionales, frecuencias de vibración y calores de formación. Para alcanzar este objetivo se usan formas funcionales complicadas que incluyen términos de acoplamiento cruzado fuera de diagonal y constantes de fuerza de orden alto (cúbico y cuártico). El cálculo de los parámetros de estos campos de fuerza se realiza mediante información experimental de alta calidad o datos *ab initio* de mecánica cuántica.⁸⁸ Un campo de fuerza que fue obtenido a partir de este método es el CFF93 el cual fue empleado para desarrollar el PCFF (*Polymer consistent force field*), es uno de los campos de fuerza que se usa en este trabajo. El PCFF es obtenido a partir de ajustes de mínimos cuadrados de los datos obtenidos del CFF93 y es usado para reproducir propiedades de moléculas orgánicas y polímeros.

Se han desarrollado campos de fuerza basados en métodos de mecánica molecular, estos campos de fuerza emplean un conjunto de fórmulas empíricas para imitar las interacciones atómicas promedio de los sistemas de estudio. Este tipo de método permite parametrizar los campos de fuerza para moléculas de gran tamaño y moléculas en fase condensada. Permite determinar los parámetros de los campos de fuerza más rápido que con los cálculos *ab initio*, debido a que los electrones no son tratados explícitamente sino junto con los núcleos como átomos efectivos. En este tipo de método la parametrización se realiza a nivel atómico.

El constante desarrollo enfocado en mejorar la calidad de los campos de fuerza ha producido una hibridación de la mecánica cuántica y la mecánica molecular. Un campo de fuerza que combina el estado del arte de métodos *ab initio* y técnicas de parametrización empíricas es COMPASS (*Condensed phase optimization molecular potential for atomistic simulation studies*). COMPASS es un campo de fuerza para todos los átomos que se emplea en simulaciones atomísticas de moléculas orgánicas, pequeñas moléculas inorgánicas y polímeros. Este tipo de campo de fuerza también fue empleado en este estudio.

Las expresiones que se sustituyen en la forma funcional de la energía potencial de los campos de fuerza COMPASS y PCFF son las mismas, como se mencionó anteriormente la diferencia radica en el método para parametrizarlos. Las ecuaciones se muestran a continuación:

$$\begin{aligned}
 U_{valence} = & \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4] \\
 & + \sum_{\theta} [H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4] \\
 & + \sum_{\phi} [V_1[1 - \cos(\phi - \phi_1^0)] + V_2[1 - \cos(2\phi - \phi_2^0)] \\
 & + V_3[1 - \cos(3\phi - \phi_3^0)]] + \sum_x K_x \chi^2
 \end{aligned} \tag{2.6}$$

$$\begin{aligned}
U_{cross-term} = & \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
& + \sum_b \sum_{\theta'} F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) \\
& + \sum_b \sum_{\theta'} F_{b\theta}(b - b_0) \times [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
& + \sum_{b'} \sum_{\theta'} F_{b'\theta}(b' - b'_0)(\theta - \theta_0) \\
& \times [F_1 \cos \phi + F_2 \cos 2\phi + F_3 \cos 3\phi] \\
& + \sum_\theta \sum_\phi F_{\theta\phi}(\theta - \theta_0) \times [V_1 \cos \phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
& + \sum_\phi \sum_\theta \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos \phi (\theta - \theta_0) \times (\theta' - \theta'_0) \tag{2.7}
\end{aligned}$$

$$U_{non-bond} = \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right] + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} \tag{2.8}$$

Donde θ , ϕ y χ denotan el ángulo de valencia, ángulo diedro y desplazamiento fuera del plano, respectivamente, b y b' son la longitud de dos enlaces adyacentes y el subíndice cero es usado para denotar los valores de referencia imperturbables, los parámetros del campo de fuerza están denotados por K_i , H_i ($i = 2 - 4$), ϕ_i^0 ($i = 1 - 3$), V_i ($i = 1 - 3$), $F_{bb'}$, b'_0 , $F_{\theta\theta'}$, θ'_0 , $F_{b\theta}$, $F_{\theta\phi}$, $F_{b'\theta}$, F_i ($i = 1 - 3$) y $K_{\phi\theta\theta'}$ son propios de los cálculos de mecánica cuántica de la ecuación (2.7) y son implementados dentro del módulo de campo de fuerza de Medea © 2.15.9.⁸⁹ En la ecuación (2.8) r_{ij} denota la distancia inter-atómica, q_i y q_j definen a las cargas de los átomos, A_{ij} y B_{ij} describe a los parámetros Lennard-Jones, ϵ es la constante dieléctrica.

La energía potencial permitirá determinar la fuerza que actúa sobre una partícula i . Se considera que la fuerza es conservativa ya que la energía potencial únicamente depende de la posición de las partículas y se relacionan mediante el gradiente de potencial:

$$\mathbf{F}_i = -\nabla U(\mathbf{r}^N) = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.9)$$

2.1.3 Ecuaciones de movimiento

En un *sistema clásico* la evolución temporal de un sistema de N partículas en el espacio está definida por las ecuaciones de movimiento de Newton:

$$\mathbf{F}_i = m_i \ddot{\mathbf{r}}_i(t) \quad (2.10)$$

donde \mathbf{F}_i es la fuerza en la partícula i producida por las $N-1$ partículas, m_i es la masa de i y $\ddot{\mathbf{r}}_i = \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2}$ es la aceleración. Sin embargo, aunque las fuerzas y posiciones cambian con el tiempo, la forma funcional de la según ley de Newton es invariante con el tiempo. Para darle solución a este efecto, se considera una función de las posiciones y velocidades cuyo valor sea constante en el tiempo, esta función es conocida como Hamiltoniano. Para un sistema aislado donde la energía total (E) se conserva, se considera que es el Hamiltoniano. La energía total es la suma de la energía cinética y potencial de todas las partículas, esto es:

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + U(\mathbf{r}^N) = E \quad (2.11)$$

\mathbf{p}_i es el momento de la partícula i , $\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$. Después de aplicar la definición de la derivada total con respecto al tiempo a la definición del Hamiltoniano y a la ecuación (2.11), considerar que \mathcal{H} no depende del tiempo y realizando arreglos matemáticos obtenemos:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i} = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} = \mathbf{v}_i \quad (2.12)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.13)$$

Las ecuaciones (2.12) y (2.13) son la primera y segunda ecuación de movimiento para un sistema en equilibrio donde el número de partículas (N), volumen (V) y energía (E) se

mantienen constantes. Estas variables definen el estado termodinámico del sistema y se le conoce como ensamble microcanónico (NVE). Sin embargo, en experimentos suele medirse la temperatura (T) del sistema, es decir, $T = \text{constante}$. Para realizar simulaciones a temperatura en simulación molecular se emplea un ensamble canónico (NVT) mediante el uso de un termostato.

2.1.3.1 Ecuaciones de movimiento para un ensamble NVT

En un sistema no aislado en donde se mantiene la temperatura constante es necesario que exista un flujo de calor. Para controlar la temperatura se usa un termostato Nosé-Hoover⁹⁰, produciendo que las ecuaciones de movimiento (2.12) y (2.13) se extiendan y se agreguen grados de libertad para representar el acoplamiento del sistema a una nueva fuente de calor. Las ecuaciones de movimiento para un ensamble NVT en equilibrio son:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \quad (2.14)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i} = -\frac{\partial U(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i \quad (2.15)$$

$$\frac{d\mathbf{S}}{dt} = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_S} = \frac{\mathbf{p}_S}{Q} \quad (2.16)$$

$$\frac{d\mathbf{p}_S}{dt} = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{S}} = -\left\{ -\sum \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i \mathbf{S}^2 \mathbf{S}} + \frac{L}{\beta \mathbf{S}} \right\} = \frac{1}{\mathbf{S}} \left\{ \sum \frac{\mathbf{p}_i}{m_i \mathbf{S}^2} - \frac{L}{\beta} \right\} \quad (2.17)$$

donde \mathbf{S} es la coordenada de posición del termostato con una masa asociada Q , $\mathbf{p}_S = Q\dot{\mathbf{S}}$, $\dot{\mathbf{S}}$ es la velocidad del termostato, L son los grados de libertad (uno por cada componente de la velocidad), y β es el recíproco de la temperatura reducida $\beta = \frac{1}{T}$.

Es difícil obtener una solución analítica, por lo tanto se debe utilizar un *integrador* para obtener una solución aproximada o numérica. La Mecánica Estadística establece que esta solución numérica es estadísticamente equivalente a la solución analítica más un error.

2.1.4 Condiciones de frontera periódica y mínima imagen

Para obtener las propiedades de interés del sistema en estudio, constituido por N partículas en una región de simulación dada, el valor de N debe ser lo suficientemente grande para evitar efectos de superficie. Sin embargo, bajo estas condiciones el tiempo de simulación se incrementa demasiado para poder obtener resultados confiables. Una forma de superar este problema es implementando condiciones de frontera periódica. La región de simulación es replicada en todo el espacio para formar un arreglo infinito. Durante la simulación, los movimientos que realiza una molécula que se encuentra dentro de la caja original, su imagen periódica se mueve exactamente de la misma manera en cada una de las cajas vecinas. Ver Figura 2.2.

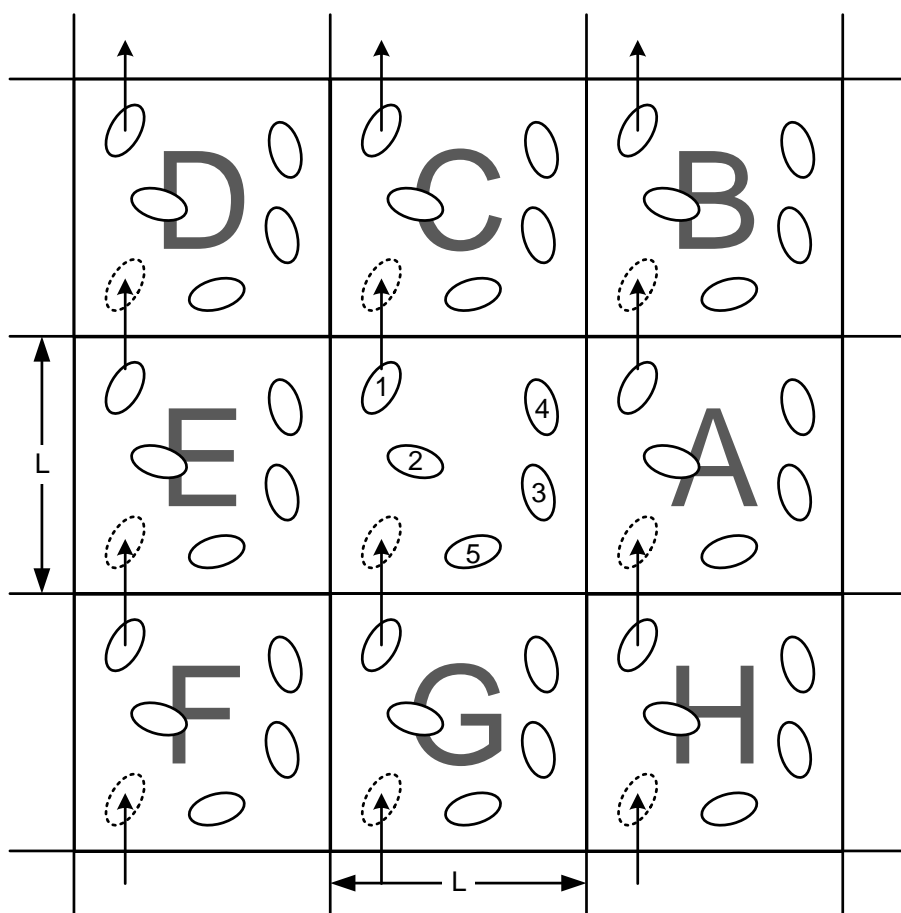


Figura 2.2. Condiciones de frontera periódica y convención de mínima imagen para una región de simulación.

Debido a las fuerzas intermoleculares y a su evolución con el tiempo, cuando una molécula sale de la región de simulación su imagen periódica entra por el lado opuesto. Sin embargo, a pesar de que se emplean condiciones de frontera periódica, el sistema no puede ser muy pequeño. Para N se debe cumplir la siguiente relación $r_c \leq L$; donde r_c es el radio de corte y L es la longitud de la caja de simulación.

Cuando una partícula está cerca de la frontera de la región de simulación, ésta interactúa con aquellas que están en las imágenes que rodean la región. Por ello, se establece que una partícula interactúa únicamente con la imagen más cercana. El vector resultante, entre una partícula y su imagen más cercana de cualquier otra partícula, se conoce como *vector de mínima imagen*.

2.1.5 Simulación: Generación de trayectorias

Como se mostró en la Figura 2.1 la generación de trayectorias en DM consta de tres pasos:

- **Inicialización.** En esta etapa se definen los ajustes iniciales de la simulación como el sistema de unidades, los modelos moleculares (campos de fuerza) y sus parámetros, el tipo de integrador (en este trabajo se utiliza el algoritmo de Verlet^{91,92}), parámetros de simulación (para el sistema en estudio se considera que el número de partículas, volumen del sistema y temperatura son constantes; por lo que se establece: tamaño del sistema, temperatura, región de simulación y tiempo de simulación). Además se indican las posiciones y velocidades iniciales.
- **Equilibración.** La solución de las ecuaciones de movimiento producirá que el sistema se relaje desde sus condiciones iniciales hasta un estado en equilibrio. Una vez que las propiedades promedio del sistema se mantengan constantes, se puede considerar que el sistema ha alcanzado el equilibrio. Esta etapa es importante porque permitirá que las propiedades promedio del sistema no se vean influenciadas por sus condiciones iniciales. Algunos criterios para determinar que el sistema ha alcanzado el estado de equilibrio son: 1) La energía total debe oscilar alrededor de un valor constante, 2) Las propiedades termodinámicas deben fluctuar alrededor de un valor

promedio y 3) Los promedios de las propiedades deben ser estables a pequeñas perturbaciones.

- **Producción.** Después de que el sistema se ha equilibrado, la solución de las ecuaciones de movimiento continúa para que se realice la recolección de los datos y así calcular las propiedades promedio.

En la Figura 2.3 se ilustra la variación de la energía total de un sistema con el tiempo. Se señalan las etapas de equilibración y producción de una simulación con Dinámica Molecular.

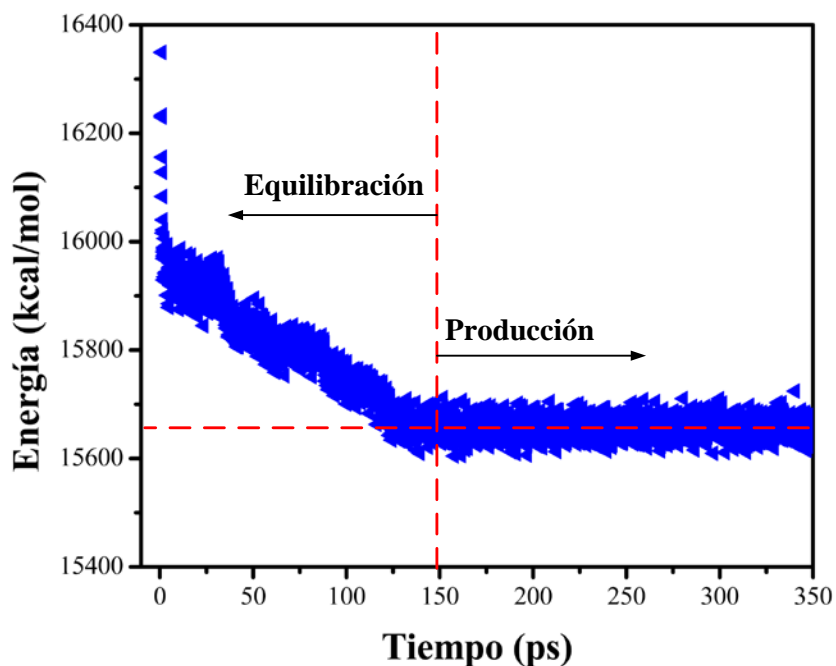


Figura 2.3. Variación de la energía total del sistema en kcal/mol.

2.2 MEDIA CUADRADA DEL RADIO DE GIRO, $\langle R_g^2 \rangle$

Para determinar la conformación de una cadena polimérica cuando interactúa con NTCs se emplea el cálculo del radio de giro. Por definición $\langle R_g^2 \rangle$ es la distancia cuadrática media entre el centro de masa que ocupa una cadena polimérica y el elipsoide en la cual la misma cadena se circunscribe. Los paréntesis angulares, $\langle \ \rangle$, se refieren al promedio en el tiempo

de una propiedad que varía en el tiempo, en este caso del radio de giro. Sirve para dimensionar una cadena polimérica; sobre todo cuando se sabe que la cadena adopta en promedio la forma de una esfera.

El radio de giro medio cuadrado $\langle Rg^2 \rangle$ de una cadena se determina con la siguiente ecuación:

$$\langle Rg^2 \rangle = \frac{1}{M} \sum_i m_c (r_i - r_{cm})^2 \quad (2.18)$$

donde M es la masa total de la molécula, r_{cm} es la posición del centro de masas de la molécula, r_i es la posición del átomo i , la sumatoria es sobre todos los átomos de la molécula.

Cuando la cadena polimérica no adopta en promedio la forma de una esfera ésta se caracteriza por la conformación promedio de los eigenvalores de la matriz del tensor de inercia, dada por sus componentes principales. Los eigenvalores del tensor inercia están ordenados de forma descendente, denotados como $\langle \lambda_x \rangle$, $\langle \lambda_y \rangle$ y $\langle \lambda_z \rangle$ y están relacionados con el radio de giro $\langle Rg^2 \rangle$ de acuerdo a la ecuación definida por (Vliet, 1992):

$$\langle Rg^2 \rangle = \langle \lambda_x^2 \rangle + \langle \lambda_y^2 \rangle + \langle \lambda_z^2 \rangle \quad (2.19)$$

Los eigenvalores determinan la distribución de masa y la esfericidad de la cadena obteniendo así su forma. En la Figura 2.4 se muestra la relación de los eigenvalores y el radio de giro.

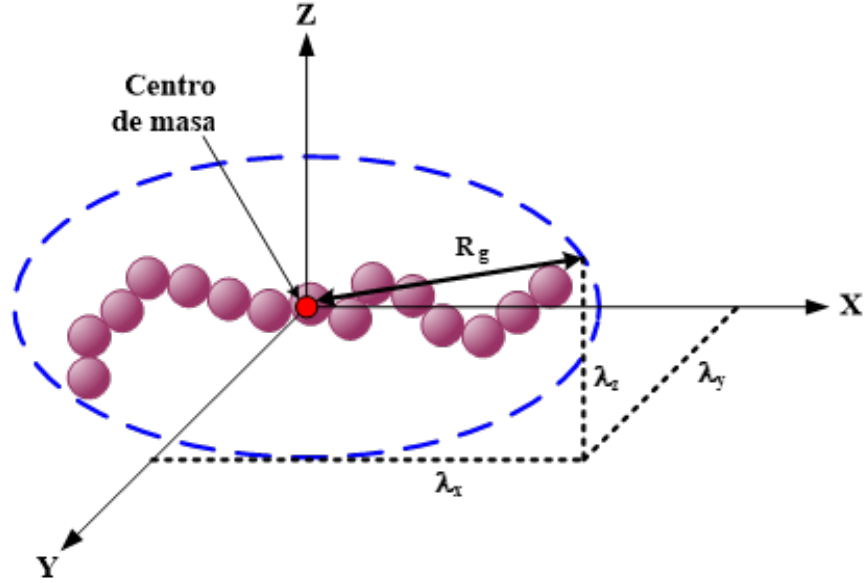


Figura 2.4. Representación esquemática del concepto de radio de giro de una cadena de N segmentos.

Para evaluar los eigenvalores $\langle \lambda_i \rangle$, es necesario resolver la ecuación definida por Rapaport⁹³:

$$\det|\mathbf{Rg} - \lambda\mathbf{I}| = 0 \quad (2.20)$$

en donde \mathbf{I} es la matriz identidad y \mathbf{Rg} es la matriz de los elementos del tensor que describen la distribución de masa y tiene la siguiente forma:

$$\mathbf{Rg} = \begin{bmatrix} G_{xx} & G_{xy} & G_{xz} \\ G_{yx} & G_{yy} & G_{yz} \\ G_{zx} & G_{zy} & G_{zz} \end{bmatrix} \quad (2.21)$$

de la cual, por ejemplo:

$$Rg_{xy} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_{ix}r_{iy} - \frac{1}{N^2} \left[\sum_{i=1}^N r_{ix} \right] \left[\sum_{i=1}^N r_{iy} \right] \quad (2.22)$$

donde N es el número total de segmentos por cadena y r_{ix} , r_{iy} son las posiciones del segmento i en x y en y , respectivamente.

Para determinar los eigenvalores al cuadrado se tiene que: $\lambda_x = (r_{ix} - r_{cmx})(r_{ix} - r_{cmx})$, $\lambda_y = (r_{iy} - r_{cmy})(r_{iy} - r_{cmy})$ y $\lambda_z = (r_{iz} - r_{cmz})(r_{iz} - r_{cmz})$.

CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA

3.1 MODELOS MOLECULARES

3.1.1 Quitosán

Se consideró una cadena de quitosán con 20 unidades (GlcN, GlcNA) con diferentes DD, aunque son cadenas cortas por simplicidad, son una representación genérica del quitosán^{79,94}. Los grados de desacetilación empleados fueron: 0% (quitina pura), 10%, 20%, 40%, 50%, 75%, 85% y 100% (quitosán puro). La distribución de las unidades de GlcN y GlcNA en las cadenas se muestra en la Figura 3.1. Todos los modelos fueron generados usando el software comercial Medea ® 2.15.9⁸⁹

- a) $[-\text{GlcNA}-]_{20}$
- b) $[\text{GlcNA}]_6 - \text{GlcN} - [\text{GlcNA}]_6 - \text{GlcN} - [\text{GlcNA}]_6$
- c) $[-[\text{GlcNA}]_2 - \text{GlcN} - [\text{GlcNA}]_2 -]_4$
- d) $[-\text{GlcNA} - \text{GlcN} - \text{GlcNA} - \text{GlcN} - \text{GlcNA} -]_4$
- e) $[-\text{GlcNA} - \text{GlcN} -]_{10}$
- f) $[-\text{GlcN} - \text{GlcNA} - \text{GlcN} - \text{GlcN} -]_5$
- g) $[\text{GlcN}]_4 - \text{GlcNA} - [\text{GlcN}]_4 - \text{GlcNA} - [\text{GlcN}]_5 - \text{GlcNA} - [\text{GlcN}]_4$
- h) $[-\text{GlcN}-]_{20}$

Figura 3.1. Representación esquemática de la secuencia de las unidades de N-acetil-glucosamina (GlcNA) y glucosamina (GlcN) del quitosán que se consideró en las simulaciones: a) 0%, b) 10%, c) 20%, d) 40%, e) 50%, f) 75%, g) 85% y h) 100% DD.

3.1.2 Nylon 6,6

De la misma manera, la cadena polimérica de PA66 fue creada usando Medea® 2.15.9.⁸⁹ El polímero generado estuvo constituido por 20 unidades monoméricas y se varió la orientación de los átomos pendientes de la cadena como se muestra en la Figura 3.2, usando el módulo de polímeros del software, que permite variar la orientación de los átomos pendientes (-H y =O).

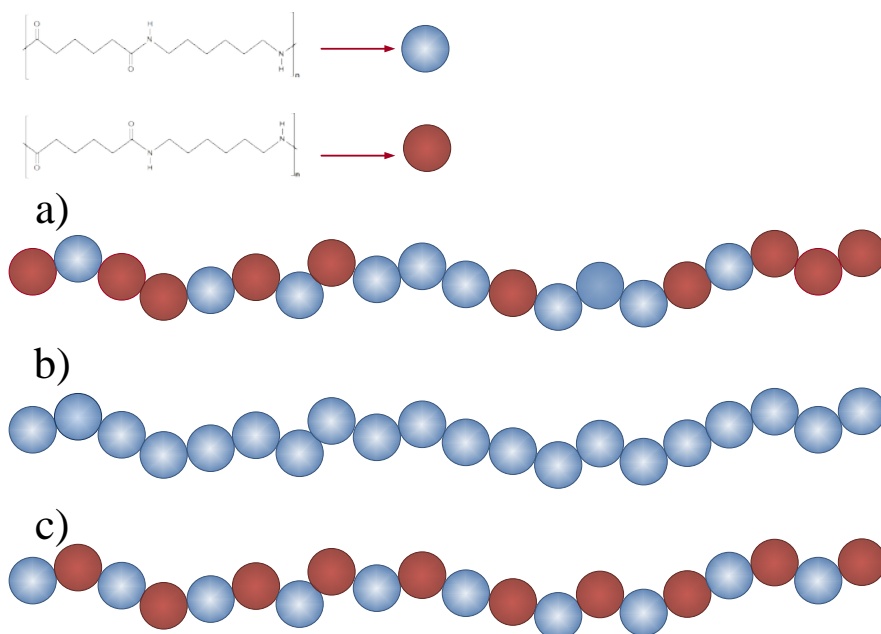


Figura 3.2. Representación esquemática de la secuencia de las unidades de PA66 denotadas como a) aPA66, b) iPA66 y c) sPA66.

3.1.3 Nanotubo de carbono

Se emplearon 4 tipos de modelos moleculares del nanotubo de carbono de pared simple con una estructura tipo armchair (10,10), debido a que es la configuración que mejor energía de interacción presenta según datos reportados en la literatura^{68,69,71}. En la Figura 3.3a se muestra el esquema del primer modelo que consta de 400 átomos de carbono con una hibridación sp^2 ; los efectos de frontera insaturada del NTC fueron evitados agregando 40 átomos de hidrógeno al final del NTC para todos los modelos estudiados. La longitud de

enlace entre cada átomo de carbono del NTC (C-C) es de 1.42 Å, mientras que la longitud de enlace entre cada átomo de carbono e hidrógeno (C-H) es de 1.14 Å.

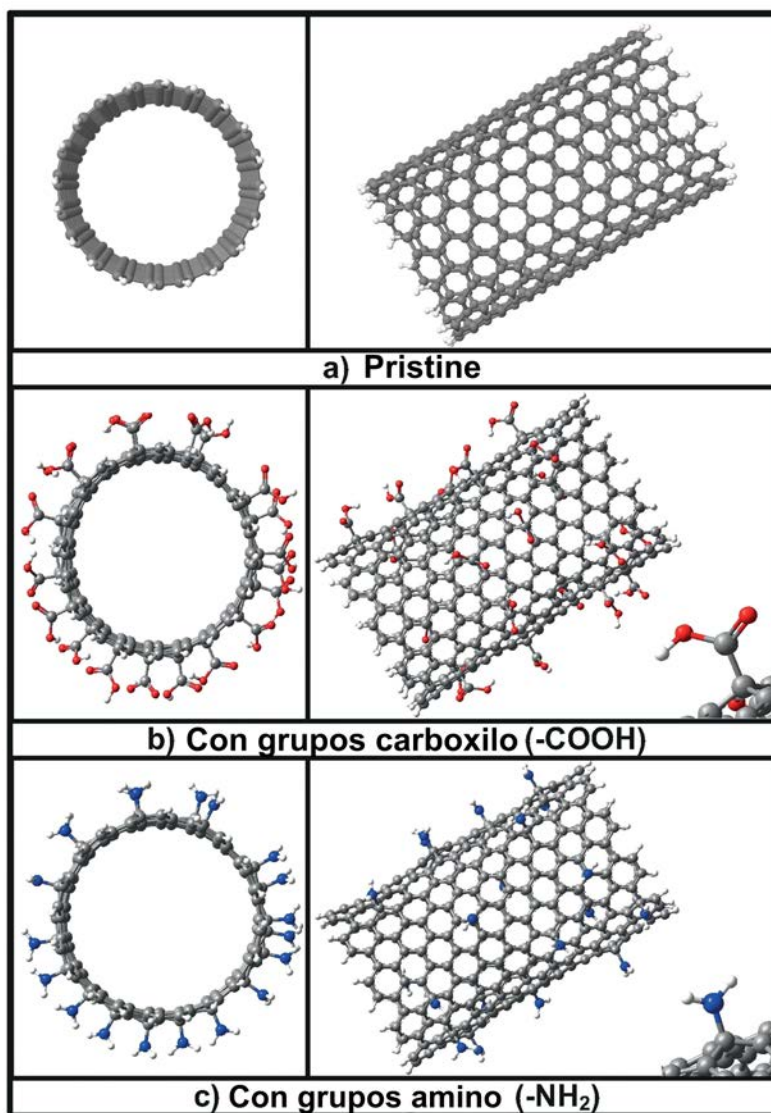


Figura 3.3. Representación de la estructura molecular del nanotubo de carbono a) pristine, b) funcionalizado con grupos carboxilo (-COOH), c) funcionalizado con grupos amino (-NH₂). Las esferas grises representan a los átomos de carbono, las blancas a los átomos de hidrógeno, las azules a los átomos de nitrógeno y las rojas a los átomos de oxígeno.

La representación del segundo modelo se puede ver en la Figura 3.3b, el cual consiste en un NTC (10,10) funcionalizado con grupos carboxilo (COOH); esto equivale, experimentalmente, a modificar la superficie del NTC atacándola covalentemente con grupos

funcionales COOH; lo que ocasiona que la hibridación del NTC cambiara de sp^2 a sp^3 para generar los defectos donde el grupo carboxilo se inserta. La cantidad de átomos correspondientes a los grupos COOH representan el 5% del total.

El tercer y cuarto modelo siguen las mismas consideraciones que el anterior, pero difieren en que la superficie del NTC (10,10) es modificada con grupos amino ($-NH_2$) y con flúor (-F), tal como se observa en la Figura 3.3c y Figura 3.4.

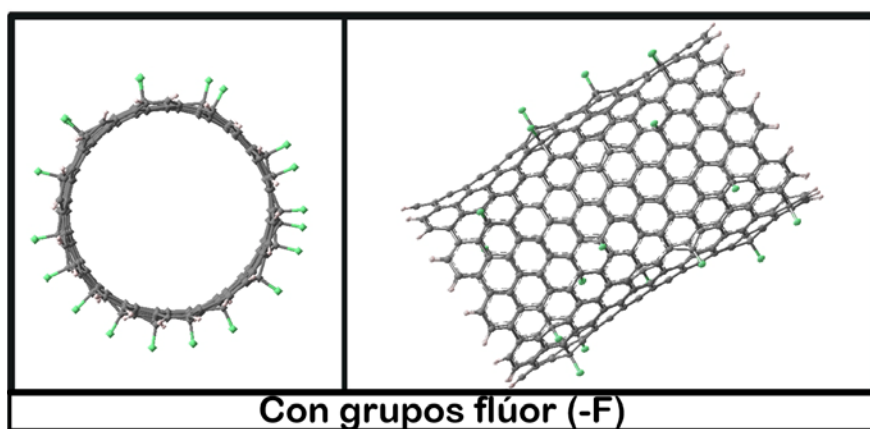


Figura 3.4. Representación de la estructura molecular del nanotubo de carbono funcionalizado con átomos de flúor (esferas verdes).

3.2 MÉTODO COMPUTACIONAL

Para cuantificar las interacciones entre NTC y las matrices poliméricas se empleó DM utilizando el código LAMMPS (*Large-Scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*, por sus siglas en inglés).⁹⁵ Para describir las interacciones moleculares se usó el campo de fuerza COMPASS⁸⁸ implementado en LAMMPS. Los parámetros para describir las interacciones moleculares de los sistemas que tienen quitosán son obtenidos del campo de fuerza COMPASS; este campo de fuerza ha sido ampliamente usado para describir los comportamientos de quitosán^{76,77} y NTCs^{69,71,81}. Para los sistemas que tienen PA66 se usaron los parámetros de PCFF⁹⁶, este campo de fuerza ha sido diseñado para diversas moléculas de gran tamaño como los polímeros. Para corroborar que los parámetros de PCFF reproducen el comportamiento de PA66 se hicieron simulaciones para determinar el radio de giro de una cadena de PA66 aislada y se cuantificaron los puentes de hidrógeno característicos del PA66.

La configuración inicial de los sistemas y los parámetros del campo de fuerza se obtuvieron de Medea® 2.15.9⁸⁹. Para la configuración inicial de todos los sistemas, tanto la cadena de quitosán como la de PA66 se fijan a una distancia de 24 Å del centro de masas del NTC, ha esta distancia se asegura que las cadenas poliméricas y NTCs interactúan disminuyendo los tiempos de simulación en el cálculo de las interacciones entre el polímero y NTC, como sugieren Chen y col. (2008).⁶⁹

Para estudiar la influencia de los nanotubos de carbono sobre la matriz polimérica se estudia el efecto que tiene el emplear dos NTCs del mismo tipo de funcionalización. La configuración inicial de los NTCs es equidistante entre la cadena del PA66 y los tubos (24 Å).

La simulación fue realizada en un ensamble NVT. Para el control de la temperatura del sistema se utilizó un termostato de Nosé-Hoover^{97,98}. Todas las simulaciones fueron realizadas a una temperatura de 300 K. La región de simulación es cúbica de volumen infinito; de tal forma que la longitud de las caras de las cajas de simulación es mayor que la longitud de la cadena y nanotubo de carbono.^{69,74,81} La función de corte fue fijada a 9.5 Å para las interacciones de no enlace, utilizando el método de Ewald. El tiempo de equilibración fue de 350 ps. Posteriormente, 100 ps de simulación fueron requeridos para la etapa de producción; el tamaño de paso de integración fue de 0.1 fs para todos los casos. La energía total de interacción entre los NTCs y el quitosán o el PA66, fueron colectadas cada 0.1 ps.

CAPÍTULO 4. ANÁLISIS DE RESULTADOS

El análisis de resultados se dividió en dos secciones, primero se discutirán los resultados del sistema formado por CS y NTCs funcionalizados con grupos amino y carboxilo. Posteriormente se presentan los resultados del nanocompuesto formado por PA66 con NTCs funcionalizados con $-NH_2$, $-COOH$ y $-F$.

4.1 NANOCOMPUESTO CS/NTC FUNCIONALIZADO

Experimentalmente y mediante simulación molecular se ha observado que el DD y conformación de las unidades GlcNA y GlcN del quitosán influyen en las interacciones intracadena e intermolecular.^{62,79,94} Como se ha mencionado, los NTCs pueden promover una mejoría en las propiedades mecánicas del quitosán; sin embargo, si no existe una correcta dispersión de los NTCs en la matriz polimérica, estas propiedades se pueden ver afectadas.⁹⁹⁻¹⁰¹ La dispersión de los NTCs está determinada, entre otros factores, por la afinidad de éstos con el quitosán; por ello, los NTCs son modificados con grupos de anclaje (grupos $-NH_2$ y $-COOH$) compatibles con la cadena de quitosán.

Se empleó DM para determinar la interacción entre NTCs funcionalizados con $-NH_2$ y $-COOH$ y quitosán a diferentes DD a nivel atómico. La información obtenida es relacionada con datos experimentales del Módulo de Young de películas de quitosán reforzadas con NTCs funcionalizados.

Para comprobar que la recolección de datos de los sistemas de CS/NTC se da después que han alcanzado el equilibrio en la Figura 4.1 se muestra la evolución de la energía potencial

de los 24 sistemas de CS/NTC. Se puede observar que algunos sistemas tardan más tiempo en equilibrarse aunque todos los sistemas han alcanzado el equilibrio después de los 200 ps por lo que se puede comenzar la etapa de producción.

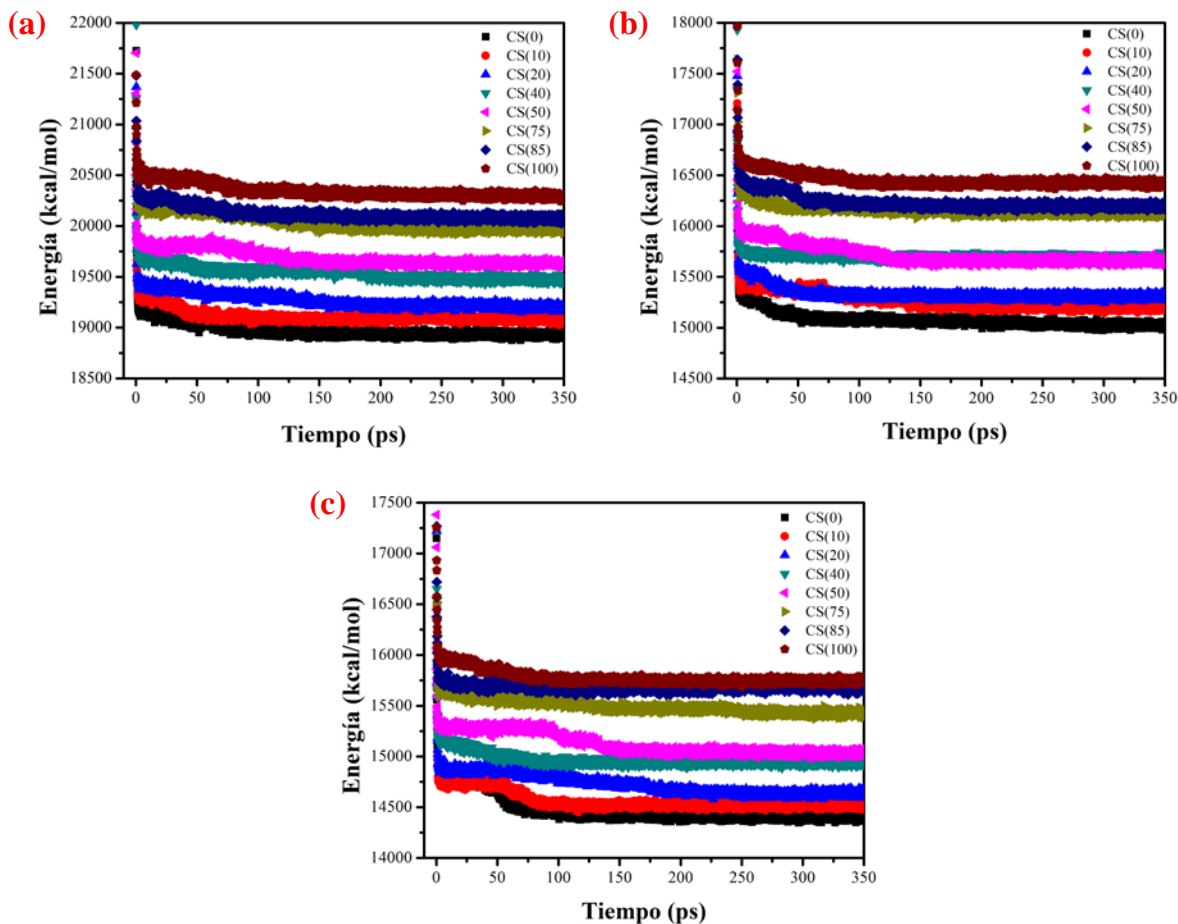


Figura 4.1. Evolución de la energía potencial de Quitosán con grados de desacetilación de 0, 10, 20, 40, 50, 75, 85 y 100 % con nanotubos de carbono a) sin funcionalizar, b) funcionalizado con grupos $-\text{NH}_2$ y c) funcionalizado con $-\text{COOH}$.

El comportamiento dinámico de las moléculas se determinó mediante el cálculo de la energía de interacción ΔE entre el NTC y el quitosán, para cada caso de estudio, fue calculada como sigue:

$$\Delta E = E_{total} - (E_{NTC} + E_{CS}) \quad (4.1)$$

donde E_{total} es la energía potencial total de cada sistema incluyendo al NTC y al quitosán, E_{NTC} es la energía potencial del NTC aislado y $E_{Quitosan}$ es la energía potencial del quitosán sin el NTC; es decir, la energía de interacción puede ser calculada como la diferencia entre la energía mínima y la energía a una separación infinita del NTC y la matriz polimérica^{68,69,72}.

En la Figura 4.2 se muestra la energía de interacción de todos los sistemas. Se asume que los valores negativos de la energía de interacción son fuerzas atractivas entre el polímero y el NTC,^{102,103} es decir que hay una mejor interacción. Se puede ver que el DD influye en la interacción entre el quitosán y el NTC. Si la energía de interacción disminuye la interacción atractiva entre el NTC y el quitosán incrementa, mientras que si ΔE aumenta la interacción atractiva disminuye. Cuando se tiene un NTC sin funcionalizar, las interacciones intermoleculares se ven menos influenciadas por el DD del quitosán, debido a que no existe ningún grupo funcional en el NTC que afecte drásticamente su interacción con los tres grupos activos que el quitosán posee en su estructura, tales como grupos hidroxilo, acetamidas y amina primaria.

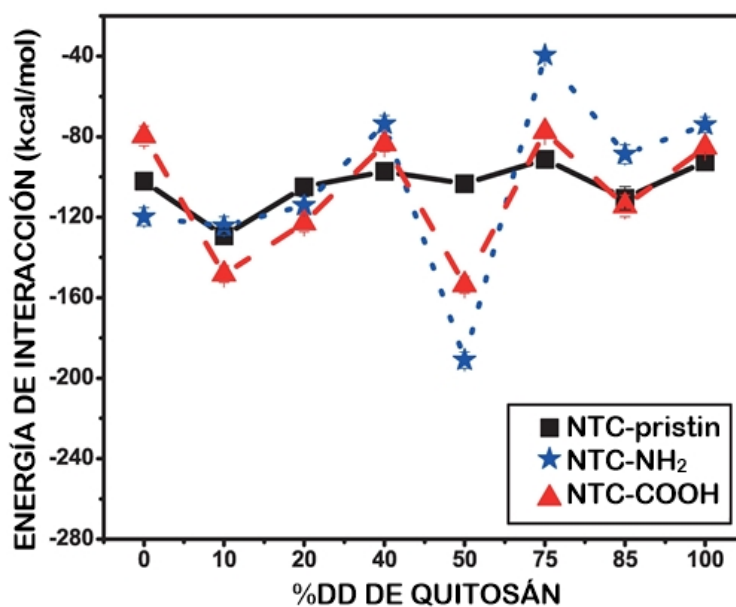


Figura 4.2. Energía de interacción entre el quitosán a diferentes DD y NTCs funcionalizados con grupos $-NH_2$, $-COOH$ y sin funcionalizar; cada punto incluye barras de error. Menores valores de energía indican una mejor interacción.

Cuando se consideran NTC funcionalizados con grupos $-\text{COOH}$ y $-\text{NH}_2$ la energía de interacción presenta una mayor fluctuación dependiendo del DD. Para los nanocompositos formados por quitosán con un DD de 50% y NTC- NH_2 y NTC- COOH muestran una mayor interacción atractiva entre el quitosán y el NTC funcionalizado (191 y 153 kcal/mol, en escala absoluta, respectivamente) que los demás sistemas. Esto podría deberse a la distribución uniforme de las unidades de GlcNA y GlcN en la cadena de quitosán que disminuye las interacciones intracadena, permitiendo que los grupos activos del quitosán interactúen mejor con los grupos funcionales del NTC. Además, se puede observar que hay una mayor interacción atractiva entre el quitosán y el NTC funcionalizado con grupos $-\text{NH}_2$, lo anterior puede sugerir que bajo estas circunstancias se favorece la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos $-\text{OH}$ y $-\text{NH}_2$ del quitosán y los $-\text{NH}_2$ de los NTCs; lo que podría dar indicio que los NTCs funcionalizados con grupos amino sean más afines a la matriz polimérica de quitosán resultando en una interacción mejor entre el nanorefuerzo y la matriz polimérica.

Para quitosán con $\text{DD} > 50\%$ la energía de interacción entre el CS y NTC funcionalizado disminuye. Esta conducta podría deberse a una baja compatibilidad entre los grupos amino del CS y los NTCs funcionalizados que los grupos aceto de CS. Además, se ha observado^{57,94,104,105} que la distribución y la configuración de las unidades GlcNA y GlcN del quitosán influyen considerablemente en las propiedades químicas y mecánicas y, por consecuencia, la energía de interacción se ve afectada por estos factores. Con el objetivo de entender cómo afecta la distribución de las unidades de GlcNA y GlcN a la energía de interacción, se realizaron más simulaciones de nanocompuestos formados por NTC- NH_2 y CS con DD de 50%. En la Tabla 4.1 se representa la energía potencial de seis distribuciones de GlcNA y GlcN. La energía potencial del NTC- NH_2 es constante e igual a 15 092 kcal/mol. De acuerdo a estos resultados la distribución $[-\text{GlcNA-GlcN-}]_{10}$ es la que genera la mayor energía potencial intracadena (751 kcal/mol), pero la energía potencial total es la menor (15 651 kcal/mol), produciendo la mejor interacción interfacial entre el CS y el NTC- NH_2 . Es decir, a mayor energía intracadena, la cadena tiende a mantenerse extendida, incrementando el área de interacción con la superficie del NTC- NH_2 .

En la Figura 4.3 se muestran dos imágenes de CS/NTC- NH_2 con un DD de 75%. En la Figura 4.3a se presenta una distribución $[-\text{GlcN-GlcNA-GlcN-GlcN-}]_5$ del CS, etiquetada como

CS1(75)/NTC-NH₂, la Figura 4.3b la distribución de la cadena de CS es aleatoria, este sistema se define como CS2/NTC-NH₂. La energía de interacción de CS1(75)/NH₂ es mayor que CS2(75)/NH₂, con valores de -39.5 y -117.8 kcal/mol, respectivamente. Esto se debe a que la cadena de CS se mantiene preferentemente extendida sobre la superficie del NTC-NH₂ como se puede ver en la Figura 4.3; sin embargo, la cadena no presenta un *wrapping* como CS(50)/NTC-NH₂ con distribución [-GlcNA-GlcN-]₁₀ debido a que la interacción intracadena se ve favorecida.

Tabla 4.1. Energía potencial (kcal/mol) para diferentes distribuciones de GlcNA y GlcN que conforman nanocompuestos constituidos por NTC-NH₂ y CS con DD de 50%.

Distribución CS	E _{total}	E _{CS}	ΔE	desv. est.
[-GlcNA-GlcN-] ₁₀	15652	751	-191	7.44
Aleatorio	15663	738	-167	7.09
[-(-GlcNA-) ₂ -(-GlcN-) ₂] ₅	15698	734	-145	6.76
[-(-GlcNA-) ₅ -(-GlcN-) ₅] ₂	15700	732	-143	6.48
Aleatoria inversa	15731	725	-112	6.05
[-(-GlcNA-) ₁₀ -(-GlcN-) ₁₀ -]	15757	718	-86	7.50

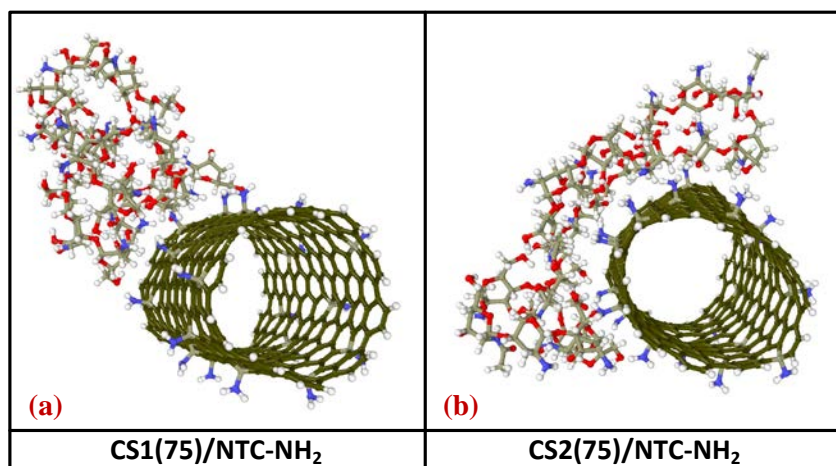


Figura 4.3. Configuraciones moleculares de CS con DD 75% con (a) distribución aleatoria de sus unidades GlcNA y GlcN y (b) [-GlcN-GlcNA-GlcN-GlcN-]₅ con NTC-NH₂, en un tiempo de simulación de 450 ps.

En la Figura 4.4 se muestran las configuraciones de nueve nanocompositos a un tiempo de simulación de 450 ps. En esta figura se observa que, dependiendo del DD del quitosán y del tipo de NTC funcionalizado, la cadena se puede enroscar sobre la superficie del NTC. El quitosán puede presentar un *wrapping* en el NTC, sin embargo la energía de interacción, ΔE , es alta (-103.33 kcal/mol); esto podría indicar que no existe una buena compatibilidad entre el quitosán y el NTC, y que la interacción intermolecular es débil. Se calculó la distancia entre los átomos del NTC y el quitosán y se observa que la interacción atractiva entre el NTC pristine y el quitosán se debe a interacciones π - π entre los anillos del NTC y del quitosán, producido porque los anillos del quitosán se alinean sobre la superficie del NTC.

Cuando la energía de interacción es baja y la cadena se enrosca en el NTC funcionalizado, la interacción atractiva entre el NTC funcionalizado y el quitosán aumenta, debido a que existe una mejor compatibilidad de los grupos activos del quitosán y los grupos ácidos del NTC. En la Figura 4.4 se observa que en el sistema NTC-COOH y quitosán desacetilado, la cadena no se enrosca completamente en el NTC-COOH, porque las interacciones intracadena son mayores que las interacciones con los grupos carboxilo del NTC. Sin embargo, el NTC-NH₂ y el quitosán con 50 % DD, la cadena se enrosca en el NTC-NH₂ y además la energía de interacción es baja (-191 kcal/mol), lo que da indicio de que el quitosán a un DD del 50% es el que presenta mayor afinidad al NTC-NH₂ y podría obtenerse una adecuada dispersión de los NTC. El cálculo de la distancia entre los átomos del NTC-NH₂ y el quitosán con 50% DD indican que las interacciones pares que se dan son preferentemente entre los grupos hidroxilo y amino de la cadena y de los grupos amino del NTC, debido a puentes de hidrógeno formados por los -NH₂ del NTC y los -NH₂ o -OH del quitosán, tal como se observa en la Figura 4.5.

Con la finalidad de profundizar en la descripción de los puentes de hidrógeno en la interfaz del CS y NTCs funcionalizados, se monitoreó la formación de PH en la configuración final de las simulaciones. En la Tabla 4.2 se muestran los puentes de hidrógeno que se forman en la interfaz NTC funcionalizado con grupos -COOH y -NH₂ y quitosán con DD 50 y 75%. Las características geométricas para definir los puentes de hidrógeno fueron descritos en la sección 1.3 y determinados por Skovstrup y col. (2010).⁵⁷ Para los sistemas analizados, se

puede observar que los puentes de hidrógeno fuertes y débiles que se forman son interacciones del tipo donador-aceptor.

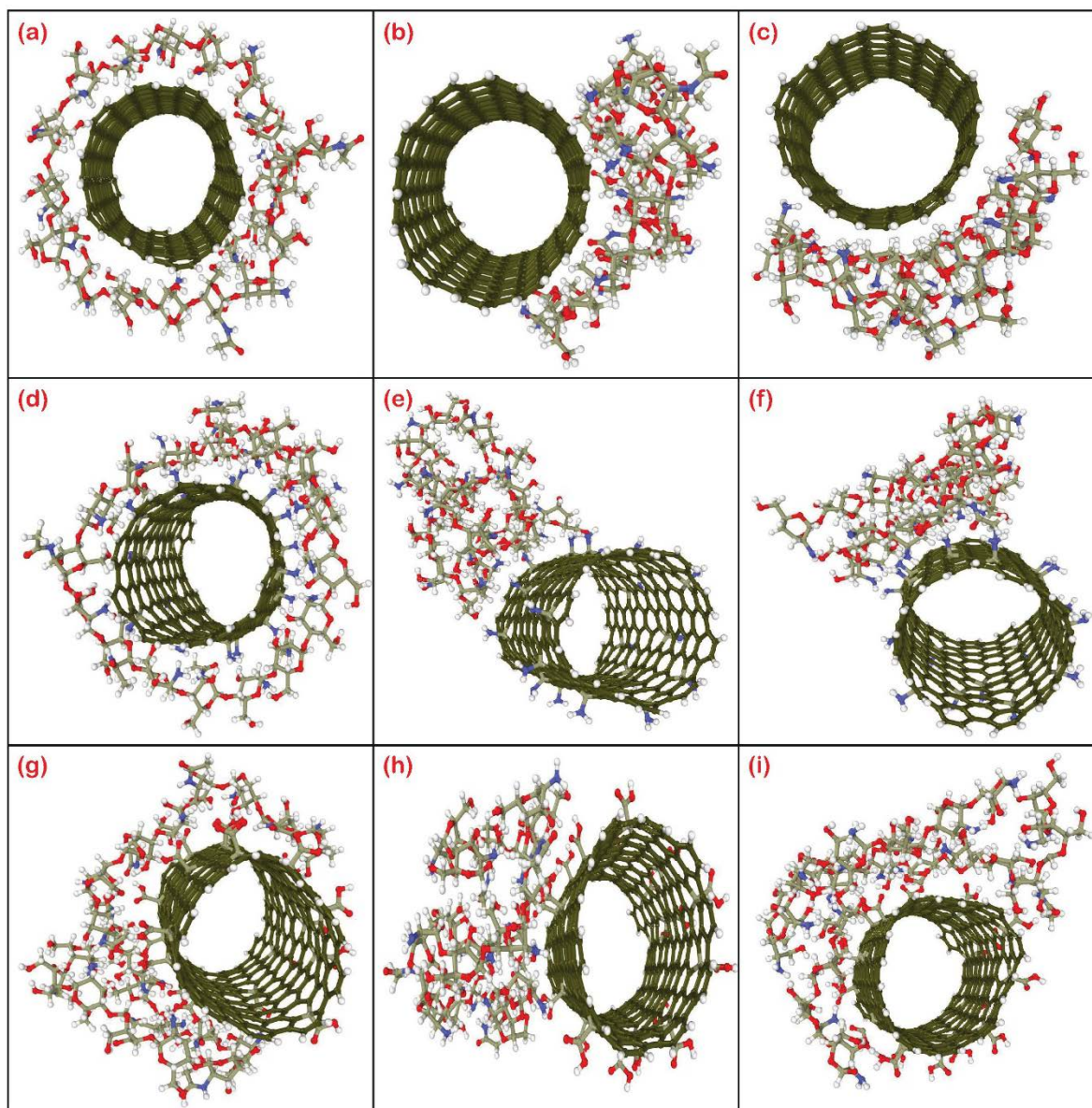


Figura 4.4. Imágenes de las configuraciones del quitosán correspondientes a 50, 75 y 85% DD con NTCs puros (a-c), NTC-NH₂ (d-f) y NTC-COOH (g-i); a un tiempo de 450 ps de simulación

Se puede ver en la Tabla 4.2 que el sistema que presenta mayor número de puentes hidrógeno totales es CS1(50)/NTC-NH₂ y el de menor número de puentes es CS1(75)/NTC-COOH; sin embargo no son los que presentan menor y mayor energía de interacción, ya que es bien

sabido que los puentes de hidrógeno están determinados por la electronegatividad de los átomos con que el hidrógeno genera el enlace (puente) ⁵⁵. Por lo que el número de puentes hidrógeno no es directamente proporcional a la energía de interacción; si el puente de hidrógeno se da con un átomo más electronegativo hay una mayor interacción atractiva.

Tabla 4.2. Puentes de hidrógeno en la interfaz NTCs funcionalizados y quitosán con DD de 50% con distribución [-GlcNA-GlcN-]₁₀ (CS1(50)) y aleatoria (CS2(50)) y con DD de 75% con una distribución [-GlcN-GlcNA-GlcN-GlcN-]₅ (CS1(75)) y aleatoria (CS2(75)).

TIPO	PUENTE DE HIDRÓGENO (CNT/CS)	PUENTE DE HIDRÓGENO FUERTE (DISTANCIA < 2.1 Å, ÁNGULO > 90°)				PUENTE DE HIDRÓGENO DÉBIL (2.1-3.1 Å, ÁNGULO > 120°)			
		CS1(50)	CS2(50)	CS1(75)	CS2(75)	CS1(50)	CS2(50)	CS1(75)	CS2(75)
CNT – NH ₂	N – C ... H(N)	-	-	-	-	3		2	
	N – C ... H(O)	-	-	-	-	4	1	1	1
	(N)H ... C – O	-	-	-	-	2		1	4
	(N)H ... N ¹ – H	-	-	-	-	1	1		
	(N)H ... N ² – H	-	-	-	2	-			
	(N)H ... N ² – C	-	-	-	1	-			
	(N)H ... O – H	-	-	-	-	7	3	1	1
	H – N ... H ¹ (N)	1	-	-	-	1			1
	H – N ... H(O)	2	1	-	-				1
	TOTAL		3	1	0	3	18	5	5
CNT – COOH	(O)H ... C – O	-	-	-	-	5	-	1	-
	(O)H ... O – C	-	-	-	-	3	-	-	-
	(O)H ... N ¹ – H	1	-	-	-	-	-	-	-
	(O)H ... O – H	-	-	-	-	3	-	-	-
	H – O ... H ¹ (N)	-	-	-	-	1	-	-	-
	H – O ... H(O)	2	-	-	-	3	-	2	-
	(H)O ... H – O	-	-	-	-	1	-	-	-
TOTAL		3	0	0	0	16	0	3	0

En los sistemas CS(50)/NTC-NH₂ el tipo de puente de hidrógeno más frecuente es el H-O...H, debido a que los -NH₂ del NTC favorecen la formación de puentes de hidrógeno con los -OH del CS, lo que produce una mayor interacción en la interfaz del NTC y el CS, como se puede ver en la Figura 4. En los nanocompuestos de CS/NTC-COOH también se presentan puentes de hidrógeno del tipo H-O...H pero en menor cantidad que el CS1(50)/NTC-NH₂, lo que produce una menor interacción interfacial. Los H-O...H son los puentes de hidrógeno más fuertes que existen en los nanocompuestos debido a que el oxígeno es el átomo más

electronegativo aportando mayor fuerza de interacción. Sin embargo, un caso que no cumple esta condición es el sistema CS2(50)/CNT-NH₂ que posee un menor número de puentes H-O···H y mejor interacción que el sistema CS1(75)/CNT-COOH que tiene más puentes H-O···H y menor interacción; esto podría deberse a la energía que aportan los puentes de hidrógeno que se forman en la cadena de CS ⁵⁷. Por lo tanto, se puede concluir que los NTCs funcionalizados con grupos -NH₂ favorecen la formación de puentes de hidrógeno en la interfaz CS/NTC mejorando su interacción interfacial.

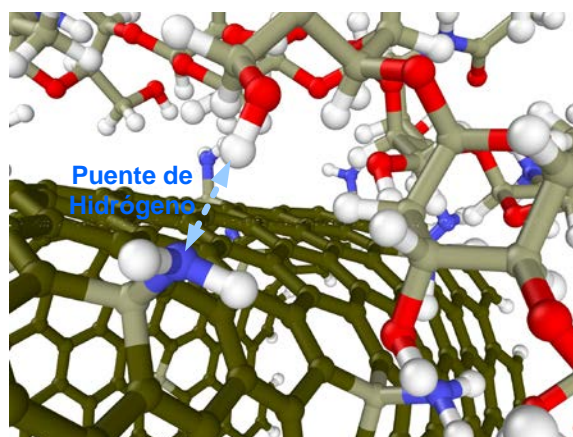


Figura 4.5. Acercamiento que muestra las interacciones atómicas entre el quitosán y el NTC funcionalizado con grupos amino. Se observa la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos de nitrógeno de los grupos amino del NTC y los átomos de hidrógeno del grupo hidroxilo del quitosán.

En la Figura 4.6 se muestra el Módulo de Young de películas de quitosán reforzadas con nanotubos de carbono funcionalizados (datos obtenidos de Durán-Morales(2013)⁸³); se puede observar que las películas CS-MWCNT-NH₂ presentan una mayor rigidez que los nanocompositos con MWCNT-COOH o que el quitosán puro. Esto podría deberse a que, como se observó en los estudios realizados con DM, si se tiene una distribución uniforme de las unidades de glucosamina y acetil-glucosamina del quitosán, los grupos activos -OH y -NH₂ de la cadena son más afines a los grupos amino que se encuentran en la superficie del MWCNT y, por lo tanto, podría tenerse una mayor dispersión de éstos sobre la matriz, produciendo una mejor distribución de los esfuerzos. Este fenómeno ha sido ampliamente estudiado ^{20,41,78,106}, demostrando que la dispersión de los nanotubos en la matriz polimérica juega un rol importante en las propiedades finales de los nanocompositos. Sin embargo, no se había observado, a nivel molecular, que la interacción atractiva entre el quitosán y el NTC

funcionalizado, se debe a la formación de puentes de hidrógeno entre los grupos ácidos del NTC y los grupos $-OH$ y $-NH_2$ del quitosán como lo muestran los resultados con DM. Además, estas interacciones influyen para obtener Módulos de Young altos.

El DD del quitosán también influye en las propiedades mecánicas de los nanocompositos. Se puede ver en la Figura 4.6 que el porcentaje de desacetilación influye en la rigidez del material. La rigidez de los nanocompositos aumenta al disminuir el DD, ya que al poseer mayor cantidad de grupos acetilo el material pierde flexibilidad brindada por los grupos amino, dificultando la formación de puentes de hidrógeno intracadena.^{36,94} Este comportamiento es muy relevante porque con DM se observó que efectivamente el DD influye en las interacciones moleculares; la congruencia de los datos experimentales con los resultados de la DM nos permite concluir que para DD cercanos al 50% se puede tener una mejor distribución de las unidades de glucosamina a lo largo de la cadena, propiciando que las interacciones intracadena sean menores y, por lo tanto, los grupos activos del quitosán y del NTC interactúen entre ellos y formando puentes de hidrógeno y favoreciendo así la dispersión de los NTC en la matriz polimérica. De esta manera, en la Figura 4.6 se observa que el módulo de Young del nanocomposito formado por quitosán a 54% DD es el que presenta una mayor rigidez, que corresponde a una mayor interacción atractiva de acuerdo a lo visto mediante DM. Además, el nanocomposito con MWCNT- NH_2 es el que presenta Módulos de Young más altos.

En las curvas de DD de 54% y 64% del quitosán de la Figura 4.6 se puede ver que existe poca variación en el Módulo de Young entre el nanocomposito con MWCNT-COOH y MWCNT- NH_2 , esto se debe a que ambos grupos son afines al quitosán; sin embargo los grupos $-NH_2$ que están sobre la superficie del NTC se dispersan mejor sobre la matriz polimérica aumentando la rigidez del nanocomposito. En los resultados de DM se observa que los grupos amino del NTC promueven un enroscamiento del quitosán sobre el NTC- NH_2 , debido a que los $-NH_2$ favorecen la formación de puentes de hidrógeno con los grupos $-OH$ y $-NH_2$ del quitosán. Es decir, los grupos $-NH_2$ de los NTCs incrementan la interacción atractiva con el quitosán debido a que estos grupos son más afines a la matriz polimérica.

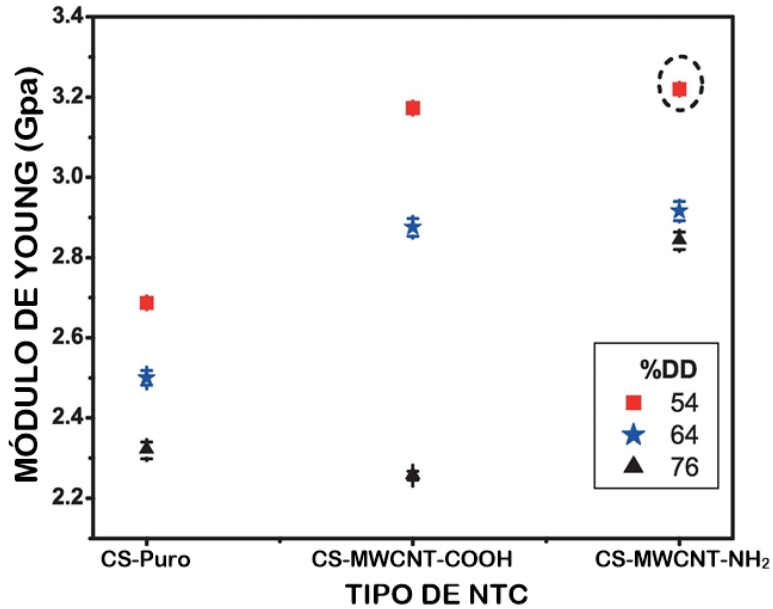


Figura 4.6. Módulo de Young de las películas de quitosán sin reforzar, quitosán reforzado con MWCNT-COOH y MWCNT-NH₂ para tres DD del quitosán.

4.2 NANOCOMPUESTO PA66/NTC FUNCIONALIZADO

El PA66 es uno de los polímeros más estudiados por sus numerosas aplicaciones. Se ha identificado que la formación de puentes de hidrógeno dentro de la cadena de PA66 son determinantes en las propiedades que posee el polímero.⁴⁸ Cuando el PA66 es reforzado con NTCs los puentes de hidrógeno se ven afectados, pero existe escasa información de cómo se comportan los PH a nivel atómico en estos nanocompuestos. En este estudio se empleó DM para identificar cómo interactúa el PA66 en la interfaz del NTC funcionalizado.

En la Figura 4.7 y Figura 4.9 se muestra la evolución de la energía del sistema con respecto al tiempo, con la finalidad de determinar si el sistema ha alcanzado el equilibrio.

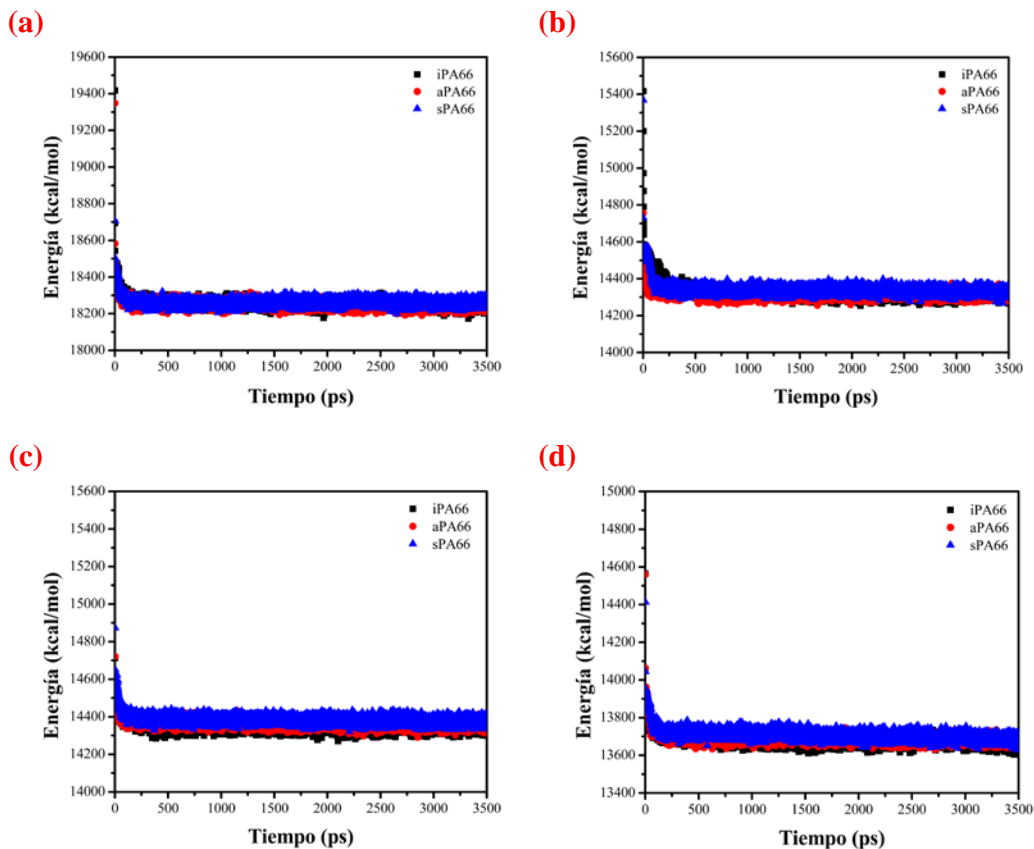


Figura 4.7. Evolución de la energía potencial de PA66 con 3 arreglos de sus grupos pendientes con un nanotubo de carbono a) sin funcionalizar, b) funcionalizado con $-F$, c) funcionalizado con grupos $-NH_2$ y c) funcionalizado con $-COOH$.

En la Tabla 4.3 se muestran la energía de interacción, desviación estándar, puentes de hidrógeno de 12 nanocompuestos, además los componentes de la diagonal del tensor del Rg y Rg de los nanocompuestos y de la cadena de PA66 aislada. Se presentan los resultados de nanocompuestos de 3 cadenas de PA66 (denotadas como aPA66, iPA66 y sPA66) donde se modifica la colocación de los átomos de $-H$ y $=O$ a lo largo de la cadena. Cada cadena interactúa con NTCs sin funcionalizar y funcionalizados con $-F$, NH_2 y $-COOH$. Se observa que la energía de interacción no se ve afectada por la colocación de los grupos de $-H$ y $=O$ en la cadena de PA66 ya que el orden de magnitud de ΔE está dentro del error obtenido para cada sistema. Además, se puede ver que la energía de interacción de los sistemas PA66/NTC y PA66/NTC-F se encuentran en el mismo orden de magnitud y son los sistemas que presentan menor interacción molecular. El sistema que presenta mayor interacción molecular

es el sistema formado por PA66/NTC-COOH. Esto indica que el PA66 interactúa mejor con los NTCs funcionalizados con grupos amino y carboxilo.

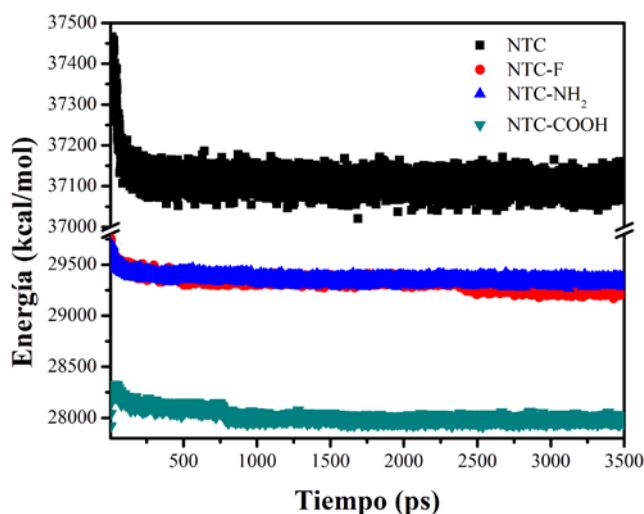


Figura 4.8. Evolución de la energía potencial de PA66 con dos NTCs prístino, b) (■), funcionalizados con -F (●), funcionalizados con grupos -NH₂ (▲) y funcionalizados con -COOH (▼).

Tabla 4.3. Resultados energéticos y estructurales de los diferentes nanocompuestos de PA66 estudiados. Se presenta la energía potencial, número de puentes de hidrógeno intracadena (PA66) e intermoleculares (PA66/NTC), radios de giro y sus componentes (Å).

SISTEMA	ΔE (kcal/mol)	DESV. . EST.	Puentes de Hidrógeno		PA66-NTC				Nylon 66 (cadena aislada)			
			PA66	PA66/ NTC	Rg_x	Rg_y	Rg_z	Rg	Rg_x	Rg_y	Rg_z	Rg
aPA66-NTC	-76	9	13	0	6.28	6.84	5.62	10.9	4.049	4.358	4.367	7.380
aPA66-NTC-F	-71	8	12	0	5.02	7.21	6.71	11.1				
aPA66-NTC-NH ₂	-93	9	17	9	6.57	4.79	4.64	9.4				
aPA66-NTC-COOH	-110	8	15	4	5.48	6.74	4.54	9.8				
iPA66-NTC	-73	6	14	0	6.61	7.84	4.79	11.3	4.297	4.286	4.339	7.461
iPA66-NTC-F	-76	7	13	1	5.90	4.08	5.35	8.9				
iPA66-NTC-NH ₂	-112	7	11	8	5.09	7.10	5.40	10.3				
iPA66-NTC-COOH	-133	7	14	9	5.03	8.21	5.32	11.0				
sPA66-NTC	-84	6	13	0	6.33	4.94	6.48	10.3	3.976	4.489	4.449	7.467
sPA66-NTC-F	-68	6	15	0	8.17	4.98	4.40	10.5				
sPA66-NTC-NH ₂	-95	7	17	9	6.06	4.41	4.60	8.8				
sPA66-NTC-COOH	-118	6	16	6	5.96	4.24	5.45	9.1				

Para profundizar en las interacciones atómicas que se producen en los nanocompositos se monitorearon los puentes de hidrógeno en la última configuración de las simulaciones. Los puentes de hidrógeno que se forman en el PA66 son N-H...O, además, estos átomos pueden formar PHs con los grupos funcionales de los NTCs. Los criterios geométricos, distancia y ángulo de los puentes de hidrógeno para el PA66 están descritos en la sección 1.2. En la Tabla 4.3 se presenta la cantidad de PHs intracadena e intermoleculares que se generaron en los compuestos. Los PHs se ven afectados por el orden de los átomos de la cadena. Los sistemas que presentan un mayor número de PHs son los sistemas (a y s)PA66/NTC-NH₂, sin embargo no son los sistemas que tienen menor energía de interacción.

Se ha observado que la energía de interacción está relacionada con la cantidad de PHs presentes en el sistema, a mayor número de PHs menor energía de interacción. Los sistemas que presentan congruencia con la energía de interacción y la cantidad de puentes de hidrógeno es el que considera a la cadena iPA66. Los PHs intracadena no son afectados considerablemente al funcionalizar el NTC, sin embargo, los PHs intermoleculares que se producen en la interfaz NTC/polímero sí son afectados. Los sistemas que presentan una mayor energía de interacción (PA66/NTC y PA66/NTC-F) son los que tienen un menor número de puentes de hidrógeno en su interfaz. Mientras que los sistemas que tienen menor ΔE tienen mayor número de PHs.

El nanocompuesto iPA66/NTC-COOH es el sistema que tiene mayor número de PHs y mejor interacción molecular. La coherencia entre ΔE y la cantidad de PHs es importante ya que nos puede indicar que existe una mayor transferencia de carga entre la matriz polimérica y el NTC.^{1,86} Además, estudios realizados experimentalmente^{1,49} determinan que la funcionalización de NTCs con grupos -COOH mejora las propiedades mecánicas de un nanocompuesto de PA66 que cuando se consideran NTCs pristine. También observaron que la dispersión de los NTC-COOH en el PA66 mejora debido a que los grupos amida del PA66 son afines al -COOH formando PHs entre estos grupos como se observa en este trabajo (ver Figura 4.9).

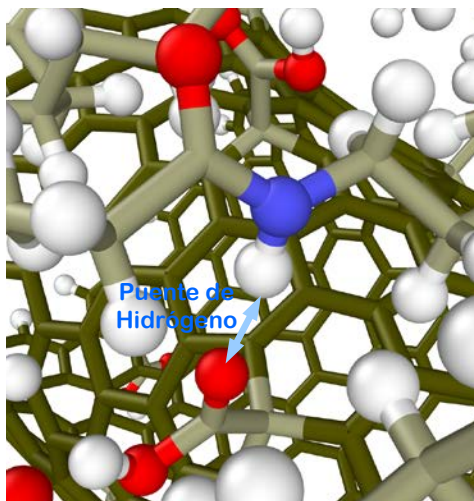


Figura 4.9. Acercamiento que muestra las interacciones atómicas entre el PA66 y el NTC funcionalizado con grupos carboxilo. Se observa la formación de puentes de hidrógeno entre los átomos de oxígeno de los grupos carboxilo del NTC y los átomos de hidrógeno del grupo amida del PA66.

El radio de giro de una cadena de PA66 aislada obtenido en éste estudio es de aproximadamente 7.436 Å, sin ser afectado por la posición de los grupos $-H$ y $=O$ del PA66. El radio de giro cambia al incluir el NTC en el sistema, lo que indica que el NTC cambia la conformación de la cadena como lo muestran Eslami y Behrouz (2014).⁵⁸ La cadena de PA66 se extiende sobre la superficie del NTC ocasionando un incremento en el radio de giro del PA66 con respecto al polímero puro. Se puede observar que el radio de giro de la cadena presenta pequeños cambios al tipo de funcionalización del NTC. Considerando los sistemas que presentan mayor interacción intermolecular, iPA66/NTC-COOH es el que presenta mayor radio de giro de la molécula de iPA66, además de ser el que tienen mejor interacción entre la cadena PA66 y NTC-COOH. Esto podría indicar que la cadena iPA66 tiene mayor área de contacto con la superficie del NTC-COOH, produciendo una mejor interacción como también lo observaron Eslami y Behrouz(2014).⁵⁸

Además, se puede ver que aunque la diferencia de radio de giro entre los sistemas es mínima se puede relacionar con la energía de interacción; es decir, si hay una baja energía de interacción en el nanocompuesto el radio de giro de la cadena aumenta (la cadena se extiende) para que exista una mayor interacción en la interfaz del NTC. Notese que los componentes

del tensor del radio de giro no muestran alguna tendencia, esto podría ser porque la funcionalización del NTC se hizo aleatoriamente.

En la Figura 4.10 se observan las configuraciones finales de los nanocompuestos con la cadena iPA66 y los 4 tipos de NTCs descritos anteriormente. Se observa en la Figura 4.10d que la cadena de PA66 es la que se encuentra más extendida sobre la superficie del NTC-COOH corroborando que el sistema iPA66/NTC-COOH es el que tiene una mejor interacción interfacial.

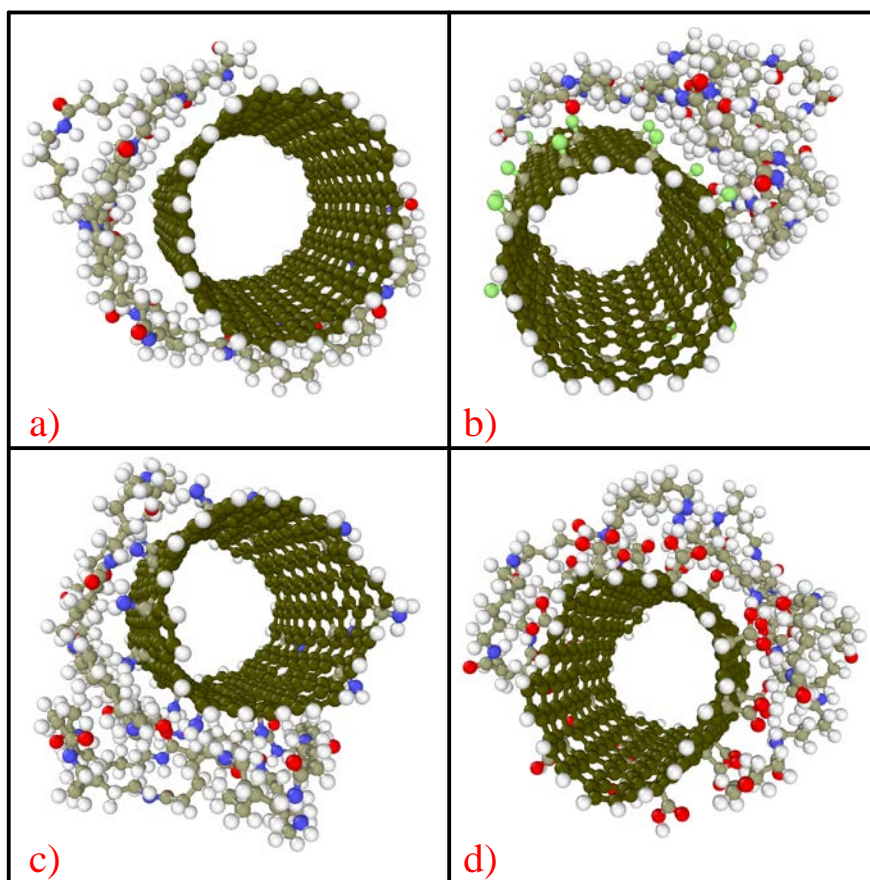


Figura 4.10. Configuraciones finales de PA66 y NTC a) sin funcionalizar, b) NTC-F, c) NTC-NH₂ y d) NTC-COOH, a un tiempo de simulación de 3500 ps.

Posteriormente se consideraron dos NTCs para comprender los efectos que tienen en las interacciones atómicas con la matriz polimérica. En la Tabla 4.4 se muestran los resultados obtenidos. Comparando la energía de interacción de los sistemas que tienen sólo un NTC con los que tienen dos, se observa que para los sistemas iPA66/NTC y iPA66/NTC-F no aumenta

significativamente su valor; sin embargo, para los otros dos sistemas su valor prácticamente se duplica cuando se tienen dos NTCs. Esto podría sugerir que los grupos amino y carboxilo de los NTCs permiten que la cadena de PA66 interactúe con ellos, mientras que cuando se tiene dos NTC pristine o dos NTC-F las fuerzas de Van der Waals de los NTCs son superiores, lo que impide la interacción con la cadena. El sistema que presenta la menor energía de interacción es el conformado por dos NTC funcionalizados con –COOH.

Tabla 4.4. Energía potencial (kcal/mol), desviación estándar y número de puentes de hidrógeno de 4 nanocompuestos. Radios de giro y sus componentes (Å) de los nanocompuestos con dos NTCs y de la cadena aislada.

Sistema	ΔE	Desv. Est.	Puentes de hidrógeno		PA66-NTC				Nylon 66			
			PA66	PA66/NTC	Rg_x	Rg_y	Rg_z	Rg	Rg_x	Rg_y	Rg_z	Rg
iPA66-NTC	-81	8	19	0	7.12±2.04	8.96±1.9	8.08±0.6	14.0±0.23	4.05	4.36	4.37	7.38
iPA66-NTC-F	-88	9	14	3	4.99±0.4	7.12±0.19	8.15±0.2	11.9±0.09				
iPA66-NTC-NH ₂	-207	9	14	10	5.33±0.74	4.88±0.24	6.03±0.66	9.41±0.09				
iPA66-NTC-COOH	-264	8	16	6	5.62±0.75	5.65±0.72	5.60±0.76	9.74±0.13				

Los sistemas con dos NTC muestran un incremento en el número de PHs intracadena. Esto podría deberse a que la interacción Van Der Waals entre los NTCs es tal que repele a la cadena propiciando mayor interacción intracadena. Hubo un incremento en el número de PHs de los sistemas iPA66/NTC-F y iPA66/NTC-NH₂ en comparación a los sistemas que tiene un NTC, probablemente porque aumento la cantidad de grupos –F y -NH₂, respectivamente, aumentando así la posibilidad de formar PHs. Sin embargo, su radio de giro disminuyó por lo que este incremento de PHs podría deberse a la formación de PHs transitorios y no permanentes.⁵² Esto también resulta congruente con que el sistema que tiene menor ΔE tiene menor número de PHs que el iPA66/NTC-NH₂.

En la Figura 4.11 se presentan las configuraciones finales a un tiempo de simulación de 3500 ps de sistemas que contienen dos NTCs. Se puede ver que los NTCs sin funcionalizar prefieren mantenerse aglomerados, repeliendo a la cadena de PA66. Cuando los NTCs están funcionalizados, los grupos funcionales permiten que la cadena tenga una mayor interacción entre estos, porque disminuyen las interacciones Van der Waals propias de los NTCs.

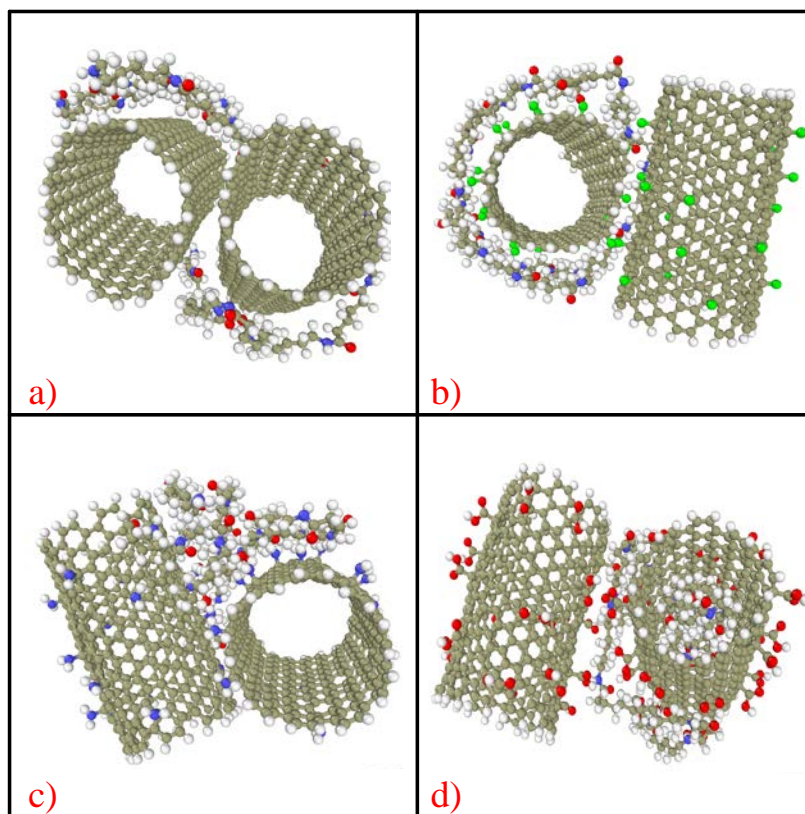


Figura 4.11. Configuraciones finales a un tiempo de simulación de 3500 ps de PA66 y dos NTC a) pristine, b) NTC-F, c) NTC-NH₂ y d) NTC-COOH.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES

5.1 NANOCOMPUESTO CS/NTC FUNCIONALIZADO

En este trabajo se utilizó DM en equilibrio para determinar las energías de interacción entre los NTCs funcionalizados y cadenas de quitosán de diferentes DD. Los resultados obtenidos con DM dan un indicio claro del comportamiento esperado a nivel macroscópico de un polímero como el quitosán. Así mismo se determinó que la distribución de las unidades de glucosamina y acetil-glucosamina, los grupos químicos con que se funcionaliza el NTC y el grado de desacetilación del quitosán influyen en las interacciones intermoleculares y intramoleculares, lo que incide en las propiedades químicas y mecánicas de los nanocompositos.

Con DM se determinó que la distribución de las unidades de glucosamina, a lo largo de la cadena de quitosán y su DD, pueden favorecer las interacciones intracadena impidiendo que ésta se enrosque en el NTC y que el valor absoluto de la energía de interacción sea baja. Además, se observó que los NTC funcionalizados con grupos amino promueven una mayor compatibilidad con la cadena de quitosán; pues se favorece la formación de puentes de hidrógeno fuertes y débiles.

De acuerdo con los datos experimentales⁸³ y con simulación molecular se determinó que a un porcentaje de aproximadamente 50% DD del quitosán y con nanotubos de carbono funcionalizados con $-NH_2$ se obtiene una mayor interacción intermolecular y el Módulo de Young es mayor; dejando como evidencia de que existe una mayor dispersión de los NTC sobre la matriz polimérica y por lo tanto se tiene un nanocomposito con mejores propiedades mecánicas.

5.2 NANOCOMPUESTO PA66/NTC FUNCIONALIZADO

Los grupos carboxilo y amino con que se funcionaliza el NTC son afines a la cadena, ya que favorecen la interacción de la cadena de PA66 con el nanotubo de carbono como lo muestra la energía de interacción. La funcionalización de los NTCs con grupos carboxilo presenta mejor interacción con la cadena de PA66 del tipo iPA66 debido a que los grupos carboxilo del NTC forman puentes de hidrógeno con los grupos amida del PA66. El radio de giro muestra que la cadena que está más extendida es iPA66 con NTC-COOH, es decir es la cadena iPA66 tiene mayor área de contacto con el NTC-COOH facilitando la formación de puentes de hidrógeno y aumentando la interacción interfacial.

Cuando se agrega un NTC al nanocompuesto se aumenta la concentración de NTCs produciendo un aumento en las interacciones Van der Waals de estos. La interacción entre los NTCs es limitada fuertemente por los grupos $-NH_2$ y $-COOH$ anclados al NTC aumentando aproximadamente dos veces la interacción entre los dos NTCs y la cadena de PA66. La funcionalización de los NTCs con grupos amino y carboxilo disminuye las interacciones Van der Waals de los NTCs y produce una mayor afinidad con la cadena de PA66.

Experimentalmente se ha observado que la transferencia de carga entre los NTC-COOH y el PA66 se debe a los puentes de hidrógeno. Esto ocasiona tener nanocompuestos con mejores propiedades mecánicas que el PA66 puro y el nanocompuesto PA66/NTC.¹ Este comportamiento es congruente con lo observado en las simulaciones que incluyen iPA66 de este trabajo.

5.3 TRABAJOS FUTUROS

La metodología descrita en este trabajo puede ser implementada para realizar estudios de diversos nanocompuestos poliméricos a fin de determinar sus interacciones moleculares. A continuación se describen algunos trabajos futuros que se desprenden de esta investigación.

- Variar los grupos funcionales de los NTCs para determinar si existe algún grupo que se más afín a los polímeros de quitosán y PA66. Además de probar con NTCs multipared para su interacción con las matrices poliméricas.
- Probar otras matrices poliméricas para conocer su comportamiento molecular en la interfaz del NTC. Por ejemplo, usar polímeros con interacciones π - π en su estructura, como el polietilentereftalato para conocer su comportamiento con las interacciones π - π de los anillos del NTC.
- Es importante también, aumentar la cantidad de polímero y/o de NTCs para conocer la influencia que esto tiene en las interacciones moleculares. Esto podría ayudar a entender que fuerzas influyen en los puntos críticos de los nanocompuestos poliméricos, en donde sus propiedades mecánicas no mejoran en comparación al polímero puro, sino que disminuyen.
- Experimentalmente, una variable que es determinante en la dispersión de NTCs sobre la matriz polimérica es el solvente que se emplea, por lo que implementar solvente en los sistemas aportará una mejor comprensión de la conducta de los sistemas.
- También se recomienda que exista un vínculo estrecho con experimentos reales para que allá una mayor comprensión de los fenómenos que se producen en los sistemas.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) Roh, S. C.; Kim, J.; Kim, C. K. *Carbon N. Y.* **2013**, *60*, 317–325.
- (2) Kolaric, I.; and Nemeč, D.; and Weis, D. G. *ATZ Worldw.* *110*, 52–57.
- (3) Presting, H.; König, U. *Mater. Sci. Eng. C* **2003**, *23*, 737–741.
- (4) Jeffrey A., H. *Graphite Nanoreinforcements for Aerospace Nanocomposites*; 2006.
- (5) Roa, W.; Zhang, X.; Guo, L.; Shaw, A.; Hu, X.; Xiong, Y.; Gulavita, S.; Patel, S.; Sun, X.; Chen, J.; Moore, R.; Xing, J. *Z. Nanotechnology* **2009**, *20*, 375101.
- (6) Kamiyama, M.; Soeda, T.; Nagajima, S.; Tanaka, K. *Polym. J.* **2012**, *44*, 987–994.
- (7) Bal, S.; Samal, S. S. *Bull. Mater. Sci.* **2007**, *30*, 379–386.
- (8) Logakis, E.; Pollatos, E.; Pandis, C.; Peoglos, V.; Zuburtikudis, I.; Delides, C. G.; Vatalis, A.; Gjoka, M.; Syskakis, E.; Viras, K.; Pissis, P. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70*, 328–335.
- (9) Liao, S.-H.; Weng, C.-C.; Yen, C.-Y.; Hsiao, M.-C.; Ma, C.-C. M.; Tsai, M.-C.; Su, A.; Yen, M.-Y.; Lin, Y.-F.; Liu, P.-L. *J. Power Sources* **2010**, *195*, 263–270.
- (10) Ganß, M.; Satapathy, B. K.; Thunga, M.; Weidisch, R.; Pötschke, P.; Jehnichen, D. *Acta Mater.* **2008**, *56*, 2247–2261.
- (11) Shen, J.; Huang, W.; Wu, L.; Hu, Y.; Ye, M. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67*, 3041–3050.
- (12) Sun, L.; Warren, G. L.; O'Reilly, J. Y.; Everett, W. N.; Lee, S. M.; Davis, D.; Lagoudas, D.; Sue, H.-J. *Carbon N. Y.* **2008**, *46*, 320–328.
- (13) Vega, J. F.; Martínez-Salazar, J.; Trujillo, M.; Arnal, M. L.; Müller, a. J.; Bredeau, S.; Dubois, P. *Macromolecules* **2009**, *42*, 4719–4727.
- (14) Marroquin, J. B.; Rhee, K. Y.; Park, S. J. *Carbohydr. Polym.* **2013**, *92*, 1783–1791.
- (15) Fan, J.; Shi, Z.; Ge, Y.; Wang, Y.; Wang, J.; Yin, J. *Polymer (Guildf)*. **2012**, *53*, 657–664.
- (16) Zhang, K.; Lim, J. Y.; Choi, H. J. *Diam. Relat. Mater.* **2009**, *18*, 316–318.
- (17) Iijima, S. *Lett. to Nat.* **1991**, *354*, 56–58.
- (18) Mital, V. In *Surface Modification of Nanotube Fillers*; Mittal, V., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2011; pp. 1–24.
- (19) Chen, G.-X.; Kim, H.-S.; Park, B. H.; Yoon, J.-S. *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 4760–4767.
- (20) Lin, Y.; Zhou, B.; Fernando, K. A. S.; Liu, P.; Allard, L. F.; Sun, Y. P. *Macromolecules* **2003**, *36*, 7199–7204.
- (21) Coleman, J. N.; Cadek, M.; Ryan, K. P.; Fonseca, A.; Nagy, J. B.; Blau, W. J.; Ferreira,

- M. S. *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 8556–8561.
- (22) Morcom, M.; Atkinson, K.; Simon, G. P. *Polymer (Guildf)*. **2010**, *51*, 3540–3550.
- (23) Sahoo, N. G.; Rana, S.; Cho, J. W.; Li, L.; Chan, S. H. *Prog. Polym. Sci.* **2010**, *35*, 837–867.
- (24) Andrews, R.; Weisenberger, M. . *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.* **2004**, *8*, 31–37.
- (25) Harik, V. *Trends in nanoscale mechanics Mechanics of carbon nanotubes, graphene, nanocomposites and molecular dynamics*; 2014.
- (26) Iijima, S. *Phys. B Condens. Matter* **2002**, *323*, 1–5.
- (27) Duan, W. H.; Wang, Q.; Liew, K. M.; He, X. Q. *Carbon N. Y.* **2007**, *45*, 1769–1776.
- (28) Lu, X.; Chen, Z. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 3643–3696.
- (29) Thostenson, E. T.; Li, C.; Chou, T. W. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 491–516.
- (30) Ajayan, P. M. *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1787–1800.
- (31) Kharisov, B. I.; Kharissova, O. V; Gutierrez, H. L.; Ortiz, U.; Me, U. O. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 572–590.
- (32) Gabriel, G.; Sauthier, G.; Fraxedas, J.; Moreno-Mañas, M.; Martínez, M. T.; Miravittles, C.; Casabó, J. *Carbon N. Y.* **2006**, *44*, 1891–1897.
- (33) Ma, P. C.; Siddiqui, N. a.; Marom, G.; Kim, J. K. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2010**, *41*, 1345–1367.
- (34) Lee, J.-I.; Yang, S.-B.; Jung, H.-T. *Macromolecules* **2009**, *42*, 8328–8334.
- (35) Azeredo, H. M. C. De. *Food Res. Int.* **2009**, *42*, 1240–1253.
- (36) Rinaudo, M. *Prog. Polym. Sci.* **2006**, *31*, 603–632.
- (37) Dutta, P. K.; Joydeep, D.; Tripathi, V. S. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. **2004**, *63*, 20–31.
- (38) Samad, M. A.; Sinha, S. K. *Tribol. Int.* **2011**, *44*, 1932–1941.
- (39) Manchado, M. a. L.; Valentini, L.; Biagiotti, J.; Kenny, J. M. *Carbon N. Y.* **2005**, *43*, 1499–1505.
- (40) Baji, A.; Mai, Y. W.; Wong, S. C.; Abtahi, M.; Du, X. *Compos. Sci. Technol.* **2010**, *70*, 1401–1409.
- (41) Wang, S.-F.; Shen, L.; Zhang, W.-D.; Tong, Y.-J. *Biomacromolecules* **2005**, *6*, 3067–3072.
- (42) Jose, M. V.; Steinert, B. W.; Thomas, V.; Dean, D. R.; Abdalla, M. A.; Price, G.; Janowski, G. M. *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 1096–1104.
- (43) Chen, X.; Wang, J.; Lin, M.; Zhong, W.; Feng, T.; Chen, X.; Chen, J.; Xue, F. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *492*, 236–242.

- (44) Iamsamai, C.; Hannongbua, S.; Ruktanonchai, U.; Soottitantawat, A.; Dubas, S. T. *Carbon N. Y.* **2010**, *48*, 25–30.
- (45) Dasgupta, S.; Hammond, W. B.; Goddard, W. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12291–12301.
- (46) Garcia, D.; Starkweather, H. W. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **1985**, *23*, 537–555.
- (47) Eslami, H.; Heydari, N. *J. Nanoparticle Res.* **2014**, *16*.
- (48) Li, L.; Li, C. Y.; Ni, C.; Rong, L.; Hsiao, B. *Polymer (Guildf)*. **2007**, *48*, 3452–3460.
- (49) Haggemueller, R.; Du, F.; Fischer, J. E.; Winey, K. I. *Polymer (Guildf)*. **2006**, *47*, 2381–2388.
- (50) Dong, H.; Wang, D.; Sun, G.; Hinestroza, J. P. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 6627–6632.
- (51) hydrogen bonding -- Britannica Online Encyclopedia.pdf. *Britannica Online Encyclopedia*, 2016.
- (52) Steiner, T.; Desiraju, G. R. **1998**, *0*, 891–892.
- (53) Steiner, T. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 49–76.
- (54) Arunan, E.; Desiraju, G. R.; Klein, R. A.; Sadlej, J.; Alkorta, I.; Clary, D. C.; Crabtree, R. H.; Hobza, P.; Kjaergaard, H. G.; Legon, A. C. **2006**, 1–18.
- (55) Chang, R. *Química*; 2010; Vol. XXXIII.
- (56) Aquilanti, V.; Cornicchi, E.; Teixidor, M. M.; Saendig, N.; Pirani, F.; Cappelletti, D. *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2005**, *44*, 2356–2360.
- (57) Skovstrup, S.; Hansen, S. G.; Skrydstrup, T.; Schiøtt, B. *Biomacromolecules* **2010**, *11*, 3196–3207.
- (58) Eslami, H.; Behrouz, M. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 9841–9851.
- (59) Eslami, H.; Müller-Plathe, F. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 5568–5581.
- (60) Wang, Y.; Cheng, R.; Liang, L. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65*, 793–797.
- (61) Lebrón-Colón, M.; Meador, M. A.; Gaier, J. R.; Solá, F.; Scheiman, D. A.; McCorkle, L. S. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 669–676.
- (62) Ebrahimi, S.; Ghafoori-Tabrizi, K.; Rafii-Tabar, H. *Comput. Mater. Sci.* **2012**, *53*, 347–353.
- (63) Adhikari, A. R.; Chipara, M.; Lozano, K. *Mater. Sci. Eng. A* **2009**, *526*, 123–127.
- (64) Baek, S.-H.; Kim, B.; Suh, K.-D. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2008**, *316*, 292–296.
- (65) Araby, S.; Saber, N.; Ma, X.; Kawashima, N.; Kang, H.; Shen, H. *Mater. Des.* **2015**, *65*, 690–699.
- (66) Shen, J.; Huang, W.; Wu, L.; Hu, Y.; Ye, M. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, *464*, 151–156.

- (67) Sun, Y.-P.; Fu, K.; Lin, Y.; Huang, W. *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 1096–1104.
- (68) Zheng, Q.; Xue, Q.; Yan, K.; Hao, L.; Li, Q.; Gao, X. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 4628–4635.
- (69) Chen, H.; Xue, Q.; Zheng, Q.; Xie, J.; Yan, K. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16514–16520.
- (70) Zheng, Q.; Xia, D.; Xue, Q.; Yan, K.; Gao, X.; Li, Q. *Appl. Surf. Sci.* **2009**, *255*, 3534–3543.
- (71) Li, Q.; He, G.; Zhao, R.; Li, Y. *Appl. Surf. Sci.* **2011**, *257*, 10022–10030.
- (72) Zaminpayma, E.; Mirabbaszadeh, K. *Comput. Mater. Sci.* **2012**, *58*, 7–11.
- (73) Tasis, D.; Tagmatarchis, N.; Bianco, A.; Prato, M. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 1105–1136.
- (74) Tallury, S. S.; Pasquinelli, M. a. *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 4122–4129.
- (75) Saha, Leton C.; Mian Shabeer A.; Jang, J. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2012**, *33*, 893–896.
- (76) Sandoval, C.; Castro, C.; Gargallo, L.; Radic, D.; Freire, J. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46*, 10437–10442.
- (77) Jawalkar, S. S.; Raju, K. V. S. N.; Halligudi, S. B.; Sairam, M.; Aminabhavi, T. M. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 2431–2439.
- (78) Fan, J.; Shi, Z.; Ge, Y.; Wang, Y.; Wang, J.; Yin, J. *Polymer (Guildf)*. **2012**, *53*, 657–664.
- (79) Rungrotmongkol, T.; Arsawang, U.; Iamsamai, C.; Vongachariya, A.; Dubas, S. T.; Ruktanonchai, U.; Soottitantawat, A.; Hannongbua, S. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *507*, 134–137.
- (80) Karimi-Varzaneh, H. A.; Carbone, P.; Müller-Plathe, F. *Macromolecules* **2008**, *41*, 7211–7218.
- (81) Liu, W.; Yang, C. L.; Zhu, Y. T.; Wang, M. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 1803–1811.
- (82) Liu, Y.-L.; Chen, W.-H.; Chang, Y.-H. *Carbohydr. Polym.* **2009**, *76*, 232–238.
- (83) Durán-Morales, Y. Qitosán reforzado con Nanotubos de Carbono: Influencia del grupo amino y grado de acetilación, Instituto Tecnológico de Celaya, 2013.
- (84) Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation*, 1996.
- (85) Haile, J. M. *Molecular Dynamics Simulation*; 1992.
- (86) Aztatzi-Pluma, D.; Castrejón-González, E. O.; Almendarez-Camarillo, A.; Alvarado, J. F. J.; Duran-Morales, Y. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *acs.jpcc.5b08136*.
- (87) González, M. A. Force fields and molecular dynamics simulations. *Collection SFN*, 2011, *12*, 169–200.

- (88) Sun, H. *J. Phys. Chem.* **1998**, *5647*, 7338–7364.
- (89) *Medea 2.15.9: Materials Exploration and Design Analysis*; 2014.
- (90) Nosé, S. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble.
- (91) Verlet, L. *Phys. Rev.* **1967**, *159*.
- (92) Verlet, L. *Phys. Rev.* **1968**, *165*, 201–214.
- (93) Rapaport, D. C. In *The art of molecular dynamics simulation*; 2004; pp. 252–254.
- (94) Cunha, R. A.; Soares, T. A.; Rusu, V. H.; Pontes, F. J. S.; Franca, E. F.; Lins, R. D. In *The complex world of polysaccharides*; INTECH, 2012; pp. 229–256.
- (95) Plimpton, S. **2011**.
- (96) Sun, H.; Mumby, S. J.; Maple, J. R.; Hagler, A. T. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2978–2987.
- (97) Nosé, S. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 511.
- (98) Hoover, W. *Phys. Rev. A* **1985**, *31*, 1695–1697.
- (99) Sandler, J.; Shaffer, M. S. .; Prasse, T.; Bauhofer, W.; Schulte, K.; Windle, a. . *Polymer (Guildf)*. **1999**, *40*, 5967–5971.
- (100) Grossiord, N.; Loos, J.; Regev, O.; Koning, C. E. *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 1089–1099.
- (101) Park, C.; Ounaies, Z.; Watson, K. a.; Crooks, R. E.; Smith, J.; Lowther, S. E.; Connell, J. W.; Siochi, E. J.; Harrison, J. S.; St Clair, T. L. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *364*, 303–308.
- (102) Gou, J.; Minaie, B.; Wang, B.; Liang, Z.; Zhang, C. *Comput. Mater. Sci.* **2004**, *31*, 225–236.
- (103) Gou, J.; Lau, K. *Modeling and Simulation of Carbon Nanotube/Polymer Composites*; 2005.
- (104) Franca, E. F.; Lins, R. D.; Freitas, L. C. G.; Straatsma, T. P. *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4*, 2141–2149.
- (105) Pradip Kumar Dutta, J. D.; Tripathi, V. S. *J. Sci. Ind. Res. (India)*. **2004**, *63*, 20–31.
- (106) Spinks, G. M.; Shin, S. R.; Wallace, G. G.; Whitten, P. G.; Kim, S. I.; Kim, S. J. *Sensors Actuators B Chem.* **2006**, *115*, 678–684.

Apéndice A:

Breve tutorial de Medea® 2.15.9

Medea® es un software diseñado para tener acceso rápido a datos de propiedades de materiales obtenidos tanto de información experimental como por cálculos computacionales. Medea® incluye una interfaz gráfica en la que se pueden construir estructuras químicas. En este apéndice se describirá la metodología para funcionalizar NTCs y la generación de moléculas de polímeros empleando Medea® 2.15.9. Medea®.

Funcionalización de NTCs

Medea® cuenta con un módulo para crear nanotubos de carbono en donde se pueden definir las características básicas de los NTCs. Los pasos para generar un NTC pristine son:

- Seleccionar en la barra principal de Medea® la pestaña *Bulders*→*Nanotubes*, se abrirá una ventana *Nanotube Builder*.
- En Nanotube Builder:
- Quitar la marca de Build periodic system.
- Seleccionar el tipo de nanotubo (*armchair*, *zigzag*, *chiral*)
- Definir el escalar del vector quiral, **n**.
- Elegir el elemento químico que conforma al nanotubo, en este caso como son NTC se selecciona carbono (C).
- Definir la longitud de enlace entre los carbonos.
- Click en OK.
- Se generará un nanotubo con las características especificadas. El nanotubo tiene sitios activos que deberán ser enlazados con hidrógenos.
- Si el nanotubo tiene un átomo de carbono en alguno de sus extremos se eliminará únicamente el átomo de carbono dejando activo el sitio.
- En la pantalla donde está el nanotubo seleccionar el icono de *molecular builder*, se mostrará un panel del lado derecho de la pantalla.

- En el panel de *molecular builder* dar click en el botón de *Hidrogenate*. Rellenará los sitios activos que tiene el nanotubo en sus extremos con átomos de hidrógeno.

Para agregar los grupos funcionales de forma aleatoria sobre la superficie del nanotubo se realiza lo siguiente:

- Se debe crear una copia periódica del nanotubo. En el panel de *molecular builder* dar click en la pestaña de *cell*.
- Se deben dar valores a *a*, *b* y *c* que son las dimensiones de la región de simulación, si la región de simulación es cúbica $a=b=c$. Sus valores deben ser de mayor tamaño que el nanotubo. También se definen los ángulos de los vértices de la región de simulación $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.
- Dar click en el botón *Create a periodic copy*.
- En esta ventana, en la barra principal seleccionar *Edit*→*Random substitutions elements and isotopes*.
- En la venta que se despliega se indica el número de átomos de carbono que serán reemplazados.
- En la tabla periódica que se encuentra en la venta se selecciona el átomo por el que se reemplazarán los átomos de carbono del nanotubo. Es átomo después será sustituido por el grupo funcional que se desee.
- Dar click en botón *OK*.
- Posteriormente, click en *Edit*→*Edit in molecular builder*.
- Con el botón *rotate* girar al nanotubo para ubicar los átomos que fueron reemplazados.
- En uno de los dos enlaces de los átomos reemplazados, posicionar el apuntador del mouse y dar click al botón derecho del mouse, se desplegará un menú. Seleccionar *Bond order*→*Single*.
- Dar click en el botón *Molecular builder*. Dar click en símbolo de carbono (C) de la tabla periódica.
- Posicionar el puntero del mouse sobre el átomo que se reemplazó, dar click con el botón derecho del mouse y en el menú despegable click en *Atom*→*Change atom*.

- Mantener el puntero del mouse en el átomo y dar click al botón derecho del mouse y seleccionar *Atom*→*Add active bond*.
- En el panel *Molecular builder* seleccionar el botón de *Fragments*→*functional_group*, se desplegará un menú en donde se selecciona el grupo funcional que se desee insertar al nanotubo.
- Llevar el puntero del mouse de tal manera que se seleccione el enlace activo que se generó en el paso anterior (cambia de color si se ha seleccionado) y dar click para agregar el grupo funcional.
- Si el grupo que se desee agregar no se encuentra en la sección de fragmentos se puede generar el grupo funcional y guardar como fragmento.

Generación de moléculas tipo polímero

Hay distintas maneras de generar moléculas de polímero, aquí mencionaremos una.

- Click en *File*→*New molecule*.
- Click en *Molecular builder* y generar la unidad monomérica del polímero con los átomos que se encuentran en la tabla periódica de *Molecular builder*. La unidad monomérica tendrá dos sitios activos, uno en cada extremo.
- Seleccionar los extremos la unidad monomérica y dar click con el botón derecho del mouse, click en *Selection*→*Define repeat unit*.
- Click *Builder*→*polymers*.
- En la ventana click en *Add*→*window in Medea*→*OK*.
- Definir el tipo de polímero y grado de polimerización. Click en *OK*.
- Seleccionar un átomo de la cadena de polímero y *Atom*→*Delete atom only*. Preferentemente eliminar un átomo que sea de fácil localización como el hidrógeno.
- Click al botón derecho del mouse y seleccionar *Save as Fragment* y darle un nombre al fragmento.

Posiciones iniciales del Nanotubo-polímero

Para obtener las posiciones iniciales de los nanocompositos se deben seguir los siguientes pasos:

- Ir a la hoja donde está el nanotubo funcionalizado.
- Dar click *User fragments* y seleccionar el nombre del fragmento del polímero.
- Localizar el sitio activo del polímero y volver a poner el átomo.
- Seleccionar la molécula de polímero y posicionarla a una distancia Δx del nanotubo al centro del nanotubo. Para medir la distancia se selecciona un átomo del carbono y un átomo del polímero y observar la pantalla del lado derecho en la parte inferior para ver el valor.
- En el panel de *molecular builder* dar click en la pestaña de *cell*.
- Dar valores de a, b y c mayores a la longitud de la cadena de polímero y $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$.
- Dar click en el botón *Create a periodic copy*.
- Seleccionar en la barra principal *Forcefield* y seleccionar el campo de fuerza que se empleará en las simulaciones.
- Click con el botón derecho del mouse y seleccionar *Find FF atom types*.
- Click con el botón derecho del mouse y seleccionar *Find FF charges*. Este paso puede tardar un poco.
- Posteriormente, click en *LAMMPS* \rightarrow *run*.
- Click en Start después en LAMMPS:Molecular Dynamics and Statics.
- Dar doble click en el cuadro de LAMMPS del diagrama de flujo.
- *Start* \rightarrow *Initialize LAMMPS* \rightarrow *Minimize* \rightarrow *NVE ensemble* y rellenar todos los parámetros que se requieran.
- Finalmente OK \rightarrow *run*. Esto generará los archivos iniciales donde se encuentran los parámetros del campo de fuerza seleccionado. Los archivos se encuentran en la carpeta Jobs de Medea®.