



INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CELAYA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

EFECTO DE LA ARQUITECTURA
MOLECULAR DE ISÓMEROS DEL $C_{100}H_{202}$
SOBRE EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO
USANDO DINÁMICA MOLECULAR

POR

DAVID ALDAIR LÓPEZ SILVA

TESIS PRESENTADA AL DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

COMO REQUISITO PARCIAL PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

CELAYA, GTO., DICIEMBRE 2015



"2015. Año del Generalísimo José María Morelos y Pavón"

Celaya, Gto., 2015-DICIEMBRE-02
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
Oficio No.375/2015

Asunto: Aprobación de Impresión
Tesis de Maestría

DR. ALEJANDRO ESTRADA BALTAZAR
JEFE DE DEPARTAMENTO DE ING. QUÍMICA
PRESENTE

De acuerdo con la convocatoria hecha por esa Jefatura a su cargo, con el fin de determinar la Aprobación de Impresión del Proyecto de **MAESTRIA**, titulado:

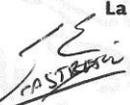
EFFECTO DE LA ARQUITECTURA MOLECULAR DE ISÓMEROS DEL C₁₀₀H₂₀₂ SOBRE EL COMPORTAMIENTO REOLÓGICO USANDO DINÁMICA MOLECULAR

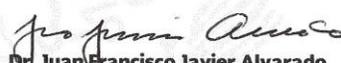
El (la) **C. DAVID ALDAIR LÓPEZ SILVA**, comunica a usted que esta Comisión Revisora de Tesis ha tenido a bien aprobar la impresión de este trabajo.

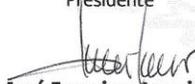
Lo anterior, para los efectos consiguientes.

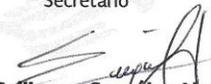
Atentamente

La Técnica por un México Mejor®


Dr. Edgar Omar Castrejón González
Presidente


Dr. Juan Francisco Javier Alvarado
Secretario


Dr. José Francisco Louvier Hernández
Vocal


Dr. Guillermo González Alatorre
Vocal suplente

ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS
DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA
TECNOLÓGICO DE CELAYA
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
DIRECCIÓN GENERAL DE
INSTITUTOS TECNOLÓGICOS
DEPTO. DE ING. QUÍMICA
TECNOLÓGICO DE CELAYA

c.c.p. expediente
/cr1*



Efecto de la Arquitectura Molecular de Isómeros del $C_{100}H_{202}$ sobre el Comportamiento Reológico usando Dinámica Molecular

Resumen

En este proyecto se realizaron simulaciones de Dinámica Molecular en equilibrio (DME) y fuera del equilibrio (DMFE), con el propósito de estudiar el efecto en el comportamiento reológico, conferido por diferentes arquitecturas moleculares de isómeros del $C_{100}H_{202}$. Estos isómeros abarcaron estructuras lineales, ramificadas, estrellas, cepillos, dendrímeros de diferentes generaciones y polímeros dendronizados; representadas por un modelo de todos los átomos.

Para las simulaciones DME se utilizó un ensamble NPT donde se calculó la densidad de los sistemas a la misma temperatura y presión. Mientras tanto, para las simulaciones DMFE se utilizaron las ecuaciones de movimiento SLLD para flujo de corte simple y condiciones de frontera de Lees-Edwards en un ensamble NVT para calcular, a diferentes tasas de corte, viscosidades, coeficientes normales de esfuerzo, radios de giro, anisotropía de las formas relativas y factores de estructura estáticos.

Se encontraron tres regiones para las curvas de viscosidad, en la mayoría de los sistemas, i) primera región Newtoniana, ii) región de adelgazamiento viscoso y iii) segunda región Newtoniana. Las diferencias reológicas entre las estructuras se atribuyeron a tres parámetros estructurales los cuales fueron el número de ramas, la longitud de la columna vertebral y la longitud del diámetro de la generación externa en dendrímeros. Por otra parte se observó que los dendrímeros mantienen una forma isotrópica a las diferentes tasas de corte, indicando que la caída de viscosidad se debe principalmente a la rotación molecular, y no al estiramiento y alineación de las moléculas con respecto al flujo.

Dirigida por:

Dr. Edgar Omar Castrejón González

Con todo mi amor para mis padres David y Alejandra, mis hermanas Yadira y
Casandra y mi abuela Itu

Agradecimientos

A Dios, por darme la vida y permitirme culminar una etapa más.

A mi Familia por todo su apoyo, amor y cariño que siempre me brindan. Porque tuve la dicha de formar parte del mejor equipo de vida.

Al Dr. Omar Castrejón por aceptarme en su grupo de trabajo, por guiarme en la realización de este proyecto y por todas las charlas y comentarios que me han ayudado a seguir creciendo personal y profesionalmente.

Al Dr. Alvarado y al Dr. Louvier por sus valiosos comentarios y sugerencias para el mejoramiento de este trabajo; y a todos mis profesores del Departamento de Ingeniería Química por siempre ser un ejemplo a seguir y ser parte de mi formación académica.

A mi grupo de simulación conformado por Connie, Edgar, Gaby, Daly, Zuly, Sergio, Erik, Alex Callejas y Alex Coronado, por su gran amistad y por todas las discusiones acaloradas que tuvimos en pro de la ciencia y uso equitativo del clúster.

A mis compañeros y amigos del programa de maestría, Ery, Geras, Zuly, Pau, Moni, Alex y el Gualo, por hacer más llevadero el primer año de desvelos. A todos mis amigos de las diferentes generaciones del posgrado por su valiosa amistad.

A mi grupo de inglés con la Teacher Denise Danglot, por permitirme exponer mi tesis un gran número de veces como examen oral. A todos mis compañeros del grupo y ahora amigos, por estar conmigo y apoyarme este último año.

A mis amigazos del alma, el Gualo, el Chris y Carlos por estar conmigo en las buenas y en las malas desde hace ya bastante tiempo. A todos mis amigos, por el simple hecho de regalarme una sonrisa y como dice la frase *“Los amigos son como las estrellas, no siempre se ven, pero sabes que siempre están ahí”*.

Por último, agradecer al CONACYT por el apoyo otorgado para la obtención del grado.

Índice General

Índice de Figuras	IV
Índice de Tablas.....	IX
Nomenclatura	X
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Polímeros.....	1
1.1.1 Características.....	2
1.1.2 Tacticidad	2
1.1.3 Clasificaciones	3
1.2 Polímeros dendríticos	5
1.2.1 Polímeros hiper-ramificados	6
1.2.2 Dendrímeros	7
1.2.3 Polímeros dendronizados	9
1.3 Simulación molecular	12
1.4 Antecedentes.....	13
1.4.1 Dendrímeros	13
1.4.1.1 Simulación	13
1.4.1.2 Experimentación	17
1.4.2 Reología de polímeros en simulación.....	18
1.5 Motivación de la investigación	22
1.6 Objetivos	23
2 ANÁLISIS DE FUNDAMENTOS	24
2.1 Dinámica molecular.....	24
2.1.1 Potencial de interacción	25

Índice General

2.1.2 Ensamblados.....	28
2.1.3 Ecuaciones de movimiento.....	28
2.1.3.1 Termostato de Nosé-Hoover.....	29
2.1.3.2 Barostato de Nosé-Hoover.....	29
2.1.4 Condiciones de frontera periódicas.....	30
2.1.5 Condiciones de frontera periódicas de Lees-Edwards.....	31
3 METODOLOGÍA.....	33
3.1 Detalles de la simulación.....	33
3.2 Arquitecturas moleculares.....	34
3.3 Reología.....	38
3.3.1 Funciones de material.....	39
3.3.2 Algoritmo SLLOD.....	41
3.3.3 Presión y temperatura.....	41
3.4 Medidas de la estructura.....	42
3.4.1 Radio de giro.....	42
3.4.2 Dispersión de luz.....	43
3.4.3 Factor de estructura estático.....	44
4 ANÁLISIS DE RESULTADOS.....	46
4.1 Dinámica molecular de equilibrio.....	46
4.2 Dinámica molecular fuera del equilibrio.....	51
4.2.1 Análisis del grupo de estructuras lineales y ramificadas.....	52
4.2.2 Análisis del grupo de dendrímeros de generación 3.....	61
4.2.3 Análisis del grupo de dendrímeros de generación 2.....	68
4.2.4 Análisis del grupo de polímeros hiper-ramificados.....	75

Índice General

4.2.5 Comparación de todos los sistemas	83
5 CONCLUSIONES.....	88
5.1 Densidad	88
5.2 Reología.....	89
6 RECOMENDACIONES.....	92
BIBLIOGRAFÍA.....	94
Parámetros del campo de fuerza COMPASS.....	102
Algoritmos de integración.....	105
LAMMPS.....	108

Índice de Figuras

Figura 1.1 Conformaciones de una cadena lineal.....	2
Figura 1.2 Tacticidad.....	3
Figura 1.3 Arquitecturas moleculares	4
Figura 1.4 Estructura de un polímero hiper-ramificado.....	6
Figura 1.5 Representación de la arquitectura de un dendrímero de generación 2.	8
Figura 1.6 Procesos de síntesis de un dendrímero. (A) Enfoque divergente y (B) Enfoque convergente [6]	8
Figura 1.7 Arquitecturas moleculares derivadas de la combinación de dendrímeros y polímeros lineales [9]	10
Figura 1.8 Rutas de síntesis de polímeros dendronizados. Ruta <i>Graft-To</i> (A), Ruta <i>Graft-From</i> (B) y Ruta de Macromonomero (C) [9]	11
Figura 1.9 Representación esquemática de la rigidificación de un polímero dendronizado al aumentar la generación [9]	11
Figura 2.1 Condiciones de frontera periódicas	31
Figura 2.2 Representación del flujo de corte simple	32
Figura 2.3 Perfiles de velocidad con (a) CFP y (b) CFP de Lees-Edwards	32
Figura 3.1 Grupo de estructuras lineales y ramificadas, donde # (-CH ₃) es el número de grupos metilo y α es la longitud de la columna vertebral, dada en cantidad de átomos de carbono.....	35

Índice de Figuras

Figura 3.2 Grupo de dendrímeros de generación 3, donde # (-CH ₃) es el número de grupos metilo, α y β son la longitud de la columna vertebral y el diámetro de la generación externa respectivamente en cantidad de átomos de carbono.....	36
Figura 3.3 Grupo de dendrímeros de generación 2, donde # (-CH ₃) es el número de grupos metilo, α y β son la longitud de la columna vertebral y el diámetro de la generación externa respectivamente en cantidad de átomos de carbono.....	37
Figura 3.4 Grupo de polímeros hiper-ramificados, donde # (-CH ₃) es el número de grupos metilo y α es la longitud de la columna vertebral, dada en cantidad de átomos de carbono.....	38
Figura 3.5 Comportamiento de diferentes fluidos.....	40
Figura 3.6 Esquema de una celda de dispersión de luz. Vista de perfil (Izquierda) y vista superior (derecha) [56].....	44
Figura 4.1 Densidad de la estructura lineal (LIN) a 450 K.....	47
Figura 4.2 Densidad en función del número de ramas	50
Figura 4.3 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para la estructura lineal.....	51
Figura 4.4 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para LIN, EST y PR	53
Figura 4.5 Diferencias normales de esfuerzo (a) N_1 , (b) N_2 , (c) esfuerzo de corte y (d) la relación de elasticidad, en función de la tasa de corte para los sistemas LIN, EST y PR	55
Figura 4.6 Radio de giro en función de la tasa de corte para LIN, EST y PR.....	56
Figura 4.7 Componentes del radio de giro de los sistemas (a) LIN, (b) EST y (c) PR y el factor de anisotropía (d) κ_2 , en función de la tasa de corte.....	57

Figura 4.8 Representación de las conformaciones moleculares sobre el plano XZ de LIN, EST y PR a tasas de corte altas..... 58

Figura 4.9 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema LIN a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.0005$, (b) $\gamma = 0.03$ y (c) $\gamma = 0.95$ 59

Figura 4.10 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema EST a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.0005$, (b) $\gamma = 0.03$ y (c) $\gamma = 0.95$ 60

Figura 4.11 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema PR a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.0005$, (b) $\gamma = 0.03$ y (c) $\gamma = 0.95$ 60

Figura 4.12 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para D2, D3 y D4 62

Figura 4.13 Diferencias normales de esfuerzo (a) $N1$, (b) $N2$, (c) esfuerzo de corte y (d) la relación de elasticidad, en función de la tasa de corte para los sistemas D2, D3 y D4..... 63

Figura 4.14 Radio de giro en función de la tasa de corte para D2, D3 y D4 64

Figura 4.15 Componentes del radio de giro de los sistemas (a) D2, (b) D3 y (c) D4 y el factor de anisotropía (d) κ_2 , en función de la tasa de corte 65

Figura 4.16 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D2 a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.0005$, (b) $\gamma = 0.03$ y (c) $\gamma = 0.9567$

Figura 4.17 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D3 a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.0005$, (b) $\gamma = 0.03$ y (c) $\gamma = 0.9567$

Figura 4.18 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D4 a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.0005$, (b) $\gamma = 0.03$ y (c) $\gamma = 0.9568$

Figura 4.19 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para D5, D6 y D7 69

Figura 4.20 Diferencias normales de esfuerzo (a) $N1$, (b) $N2$, (c) esfuerzo de corte y (d) la relación de elasticidad, en función de la tasa de corte para los sistemas D5, D6 y D7..... 70

Figura 4.21 Radio de giro en función de la tasa de corte para D5, D6 y D7 71

Figura 4.22 Componentes del radio de giro de los sistemas (a) D5, (b) D5 y (c) D7 y el factor de anisotropía (d) κ_2 , en función de la tasa de corte 72

Figura 4.23 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D5 a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.0005$, (b) $\gamma = 0.05$ y (c) $\gamma = 0.9574$

Figura 4.24 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D6 a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.0005$, (b) $\gamma = 0.05$ y (c) $\gamma = 0.9574$

Figura 4.25 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D7 a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.0005$, (b) $\gamma = 0.05$ y (c) $\gamma = 0.9575$

Figura 4.26 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para PH1, PH2 y PD 76

Figura 4.27 Representación molecular de PH1, PH2 y PD sobre el plano YZ a tasas de corte altas 77

Figura 4.28 Diferencias normales de esfuerzo (a) $N1$, (b) $N2$, (c) esfuerzo de corte y (d) la relación de elasticidad, en función de la tasa de corte para los sistemas PH1, PH2 y PD 78

Figura 4.29 Radio de giro en función de la tasa de corte para PH1, PH2 y PD.... 79

Figura 4.30 Componentes del radio de giro de los sistemas (a) PH1, (b) PH2 y (c) PD y el factor de anisotropía (d) κ_2 , en función de la tasa de corte..... 80

Figura 4.31 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema PH1 a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.00005$, (b) $\gamma = 0.05$ y (c) $\gamma = 0.95$ 82

Figura 4.32 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema PH2 a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.00005$, (b) $\gamma = 0.05$ y (c) $\gamma = 0.95$ 82

Figura 4.33 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema PD a las tasas de corte (a) $\gamma = 0.00005$, (b) $\gamma = 0.05$ y (c) $\gamma = 0.95$ 83

Figura 4.34 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para los sistemas (a) LIN, EST y PR, (b) D2, D3 y D4, (c) D5, D6 y D7 y (d) PH1, PH2 y PD..... 84

Figura 4.35 Trayectoria seguida por un átomo de la periferia de un dendrímero D2 a una tasa de corte de $\gamma = 0.95$, en los planos (a) XY, (b) XZ, (c) YZ y (d) en tercera dimensión. 87

Índice de Tablas

Tabla 3.1 Detalles de la simulación	34
Tabla 4.1 Densidades del polietileno lineal	48
Tabla 4.2 Densidades finales y parámetros estructurales	49
Tabla 4.3 Parámetros del modelo de C-Y y parámetros estructurales de LIN, EST y PR	53
Tabla 4.4 . Parámetros del modelo de C-Y y parámetros estructurales de D2, D3 y D4	61
Tabla 4.5 Parámetros del modelo de C-Y y parámetros estructurales de D5, D6 y D7	68
Tabla 4.6 Parámetros del modelo de C-Y y parámetros estructurales de PH1, PH2 y PD	75

Nomenclatura

N	Número de partículas del sistema
i, j	Contadores
x, y, z	Ejes coordenados
XY, XZ, YZ	Planos
∇	Operador nabra (Vector)
t	Tiempo
$F_i(t)$	Fuerza que actúa sobre la partícula i (vector)
m_i	Masa de la partícula i
$r_i(t)$	Posición de la partícula i (vector)
U	Función de energía potencial
$k_i^j, b_0, \theta_0, \varepsilon_i$	Parámetros de la función de potencial
b	Distancia entre dos átomos
θ	Ángulo entre dos átomos
φ	Diedro entre cuatro átomos
χ	Interacciones entre diedros (impropios)
r_{ij}	Distancia entre dos átomos
$\chi(t)$	Coefficiente de fricción del termostato
N_f	Número de grados de libertad del sistema
k_B	Constante de Boltzmann
Q	Masa efectiva del termostato
T_{ext}	Temperatura deseada
$T(t)$	Temperatura instantánea
τ_T	Constante de tiempo
$\eta(t)$	Coefficiente de fricción del barostato
r_{cm}	Posición del centro de masa del sistema (vector)
W	Masa efectiva del barostato
τ_P	Constante de tiempo
P_{ext}	Presión deseada

Nomenclatura

$P(t)$	Presión instantánea
$V(t)$	Volumen del sistema
$\dot{\gamma}$	Tasa de corte
σ	Tensor de esfuerzos
\mathbf{P}	Tensor de presiones
$\eta(\dot{\gamma})$	Viscosidad
$\psi_1(\dot{\gamma})$	Primer coeficiente normal de esfuerzos
N_1	Primera diferencia normal de esfuerzos
$\psi_2(\dot{\gamma})$	Segundo coeficiente normal de esfuerzos
N_2	Segunda diferencia normal de esfuerzos
η_0	Viscosidad a tasa de corte cero
$\nabla \mathbf{v}$	Tensor del gradiente de velocidad
V	Volumen del sistema en un ensamble NVT y NVE
\mathbf{Rg}^2	Tensor de giro
Rg^2	Radio de giro
λ_{ij}^2	Componente del tensor de giro
κ^2	Anisotropía de la forma relativa
\mathbf{k}	Vector de dispersión
\mathbf{k}_i	Vector del haz incidente
\mathbf{k}_s	Vector del haz disperso
$S(\mathbf{k})$	Factor de estructura estático
$\rho_{\mathbf{k}}, \rho_{-\mathbf{k}}$	Componentes de Fourier de la densidad microscópica
n_x, n_y	Números enteros
$\hat{\mathbf{x}}, \hat{\mathbf{y}}$	Vectores unitarios en dirección x y y
L	Longitud de la caja de simulación
η_0	Viscosidad a tasa de corte cero (C-Y)
η_∞	Viscosidad a tasa de corte infinita (C-Y)
λ	Constante de tiempo (C-Y)
n	Exponente de la ley de la potencia (C-Y)

Nomenclatura

a	Parámetro adimensional (C-Y)
DM	Dinámica Molecular
DME	Dinámica Molecular en Equilibrio
$DMFE$	Dinámica Molecular Fuera del Equilibrio
CFP	Condiciones de Frontera Periódicas
NVE	Ensamble Microcanónico
NVT	Ensamble Canónico
NPT	Ensamble Isotérmico-Isobárico
μVT	Ensamble Gran Canónico

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se abordan conceptos básicos acerca de polímeros y sus características estructurales, así mismo se resumen algunos trabajos teóricos y experimentales referentes a las propiedades conferidas por la estructura del polímero con la finalidad de puntualizar el problema tratado en este proyecto.

1.1 Polímeros

Los polímeros son macromoléculas construidas por la vinculación de un gran número de moléculas mucho más pequeñas llamadas monómeros, generalmente del mismo tipo, que se combinan entre sí mediante reacciones de polimerización. Si sólo hay un tipo de monómero, el polímero correspondiente es un homopolímero; si hay más de un tipo es un heteropolímero [1].

Además de la identidad química de los monómeros, existe otro factor muy importante para determinar las propiedades de los sistemas poliméricos, como la microestructura del polímero, que es la organización de los átomos a través de la cadena construida durante el proceso de polimerización; por ejemplo los homopolímeros, a pesar de estar contruidos por el mismo monómero, difieren en sus propiedades debido a la microestructura o arquitectura y el grado de polimerización, y los heteropolímeros dependen de la composición (fracción de cada tipo de monómero) y de la secuencia de los monómeros en la cadena de polímero.

1.1.1 Características

Las cadenas poliméricas tienen tres características básicas que están estrechamente relacionadas con las propiedades físicas y mecánicas del material final [2].

1. El peso molecular y la distribución del peso molecular.
2. La conformación de las cadenas en el espacio. El término conformación se refiere a las diferentes disposiciones de los átomos y sustituyentes de la cadena polimérica provocada por rotaciones alrededor de los enlaces simples. Algunas conformaciones de una cadena lineal pueden ser (Figura 1.1):

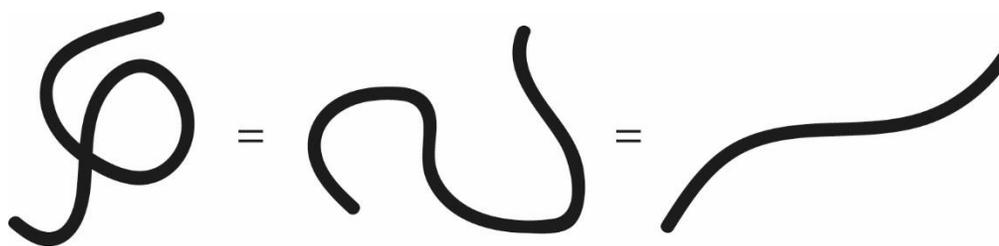


Figura 1.1 Conformaciones de una cadena lineal

3. La configuración de la cadena. El término “configuración” se refiere a la organización de los átomos en la cadena. Algunos autores prefieren usar el término “microestructura” o “arquitectura molecular” en lugar de configuración. Existe también la “isomería configuracional” que implica las diferentes disposiciones de los átomos y sustituyentes en una cadena, que se pueden inter-convertir sólo por la ruptura y reformación de enlaces químicos primarios [2].

1.1.2 Tacticidad

La tacticidad se utiliza para describir la configuración de un polímero y sus grupos sustituyentes a lo largo de la cadena principal (Figura 1.2). La configuración resultante, cuando todos los grupos sustituyentes quedan por encima (o por deba-

jo) del plano de la cadena principal, se denomina estructura isotáctica. Si los grupos sustituyentes se distribuyen alternadamente por encima y por debajo del plano se llama estructura sindiotáctica. Cuando los grupos sustituyentes están distribuidos de manera aleatoria a lo largo del plano de la cadena principal, indica una estructura atáctica.

Las estructuras isotácticas y sindiotácticas son ambas cristalizables por su regularidad a lo largo de la cadena. Sin embargo, sus celdas unitarias y temperaturas de fusión no son las mismas. Los polímeros atácticos, por otra parte, son generalmente amorfos a menos que el grupo lateral sea tan pequeño o tan polar como para permitir algo de cristalinidad [2].

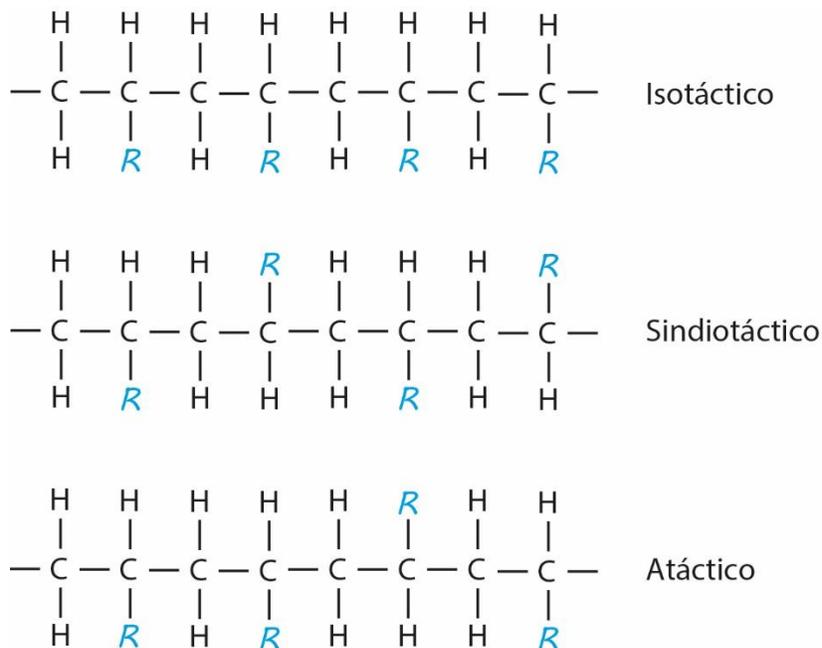


Figura 1.2 Tacticidad

1.1.3 Clasificaciones

Dos clasificaciones muy útiles son las siguientes [1, 3]:

1. *Clasificación basada en la estructura o arquitectura molecular:* lineales, anillos, estrellas, formas de H, polímeros ramificados, peines, cepillos, escaleras, dendrímeros, polímeros hiper-ramificados y polímeros de red (Figura 1.3).

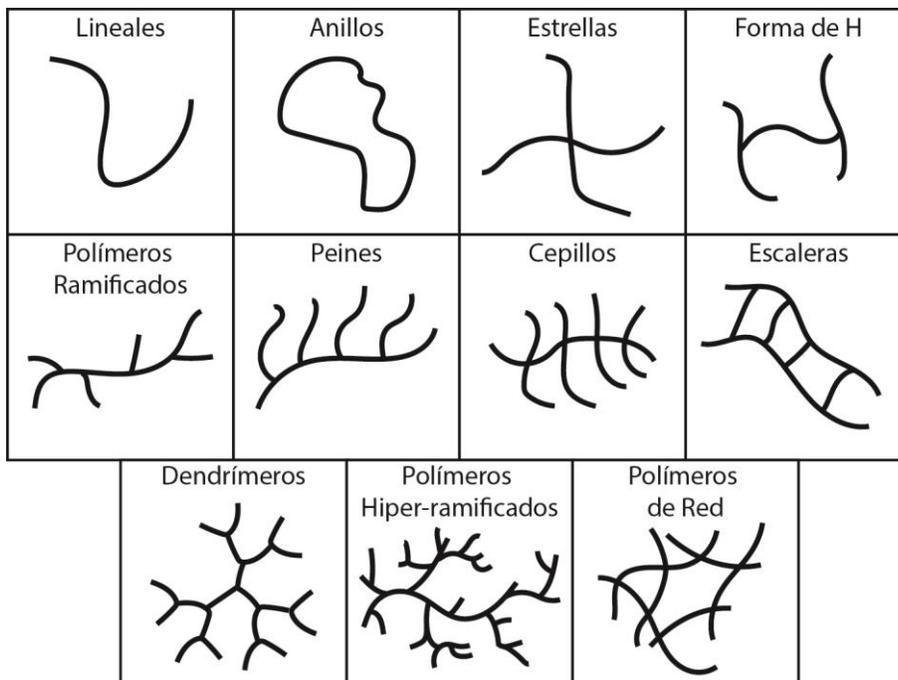


Figura 1.3 Arquitecturas moleculares

2. *Clasificación basada en sus propiedades:* termoplásticos, cauchos o elastómeros y termoestables. Estos dos conjuntos de clasificaciones están estrechamente relacionados, ya que la estructura y la forma de las moléculas dictamina su comportamiento. Los termoplásticos forman la mayor parte de los polímeros en uso. Se componen de moléculas lineales o ramificadas y se ablandan o se funden cuando se calientan, de modo que puedan ser moldeados y remodelados por calentamiento. En el estado de fusión, el polímero consiste en una masa enmarañada de moléculas. Los cauchos o elastómeros, son polímeros de red los cuales ante una deformación vuelven a su forma original cuando cesa la fuerza que la provoca.

Los polímeros termoestables son polímeros de red que están fuertemente reticulados para dar una red tridimensional densa, normalmente son rígidos, no pueden fundirse y se descomponen sólo si la temperatura es suficientemente alta.

Los polímeros también se pueden clasificar según sus usos y aplicaciones en: plásticos, cauchos, fibras, recubrimientos, aditivos, adhesivos, polímeros especiales, etc. Muchas de las propiedades de los polímeros son importantes en la determinación del uso de algún polímero en una aplicación específica. Sin embargo, la consideración principal en la determinación de la utilidad general de un polímero es su comportamiento mecánico, es decir, su deformación y características de flujo bajo estrés [1].

1.2 Polímeros dendríticos

Hay un esfuerzo en curso para sintetizar diferentes arquitecturas de polímeros bien definidas. Un impulso considerable en esta dirección ha sido la síntesis de polímeros dendríticos, que son polímeros altamente ramificados que difieren considerablemente de los polímeros lineales, ya que poseen formas globulares, mientras que los polímeros lineales tienen formas alargadas. El término “forma globular” indica que las dimensiones de la molécula polimérica son casi las mismas en todas direcciones, mientras que para polímeros lineales la forma alargada indica que una dimensión es mucho más grande en una dirección en comparación con las otras [1].

Los polímeros dendríticos tienen un uso potencial como aditivos para polímeros y aceites, con la finalidad de modificar la viscosidad, el comportamiento reológico del fundido y las propiedades de lubricación; además pueden ayudar a compatibilizar mezclas de diferentes materiales.

Otra diferencia entre polímeros lineales y dendríticos es que los polímeros dendríticos tienen un número mayor de grupos terminales. Una situación interesante surge cuando los polímeros dendríticos son sintetizados por métodos que resultan en grupos funcionales tales como NH_2 , OH , COOH en los extremos de

cadena. Estos polímeros tiene una gran cantidad de funciones prometedoras como moléculas para el transporte de fármacos, terapia génica, catálisis y sensores [1].

A continuación se describen tres tipos de polímeros dendríticos: polímeros hiperramificados, dendrímeros y polímeros dendronizados.

1.2.1 Polímeros hiper-ramificados

Los polímeros hiper-ramificados son polímeros dendríticos con ramificaciones imperfectas y estructuras irregulares. Se sintetizan por un proceso llamado *one-pot polymerization*, que se lleva a cabo en un solo paso donde la ramificación se da de forma aleatoria [1]. Para un monómero del tipo AB_2 que se une aleatoriamente se tendría una estructura como la siguiente (Figura 1.4):

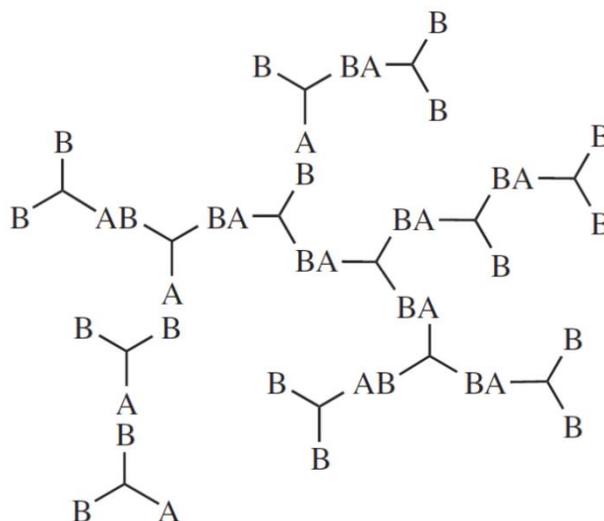


Figura 1.4 Estructura de un polímero hiper-ramificado

Los polímeros hiper-ramificados son similares a los polímeros lineales ya que presentan gran polidispersidad de pesos moleculares. También hay polidispersidad debido a la isomería constitucional como resultado de los diferentes acomodos de las unidades monoméricas. La síntesis de polímeros hiper-ramificados tiene dificultades inherentes que limitan el peso molecular y la forma, por ejemplo el

impedimento estérico que se produce dentro de la periferia de las moléculas con el aumento de la conversión y el tamaño molecular [1].

1.2.2 Dendrimeros

Los dendrimeros son polímeros dendríticos con mucho más control sobre la estructura que los polímeros hiper-ramificados. Un dendrímtero presenta diferentes regiones clave (Figura 1.5) como son: el núcleo, el interior que se divide en diferentes generaciones de acuerdo con los puntos de ramificación y la periferia (o grupos terminales); por otra parte, del núcleo central emanan estructuras idénticas llamadas dendrones [4].

Un dendrímtero específico se caracteriza por diferentes factores como son el número de generación (g), la funcionalidad del núcleo central (f), el número de monómeros en las unidades de cadena llamados espaciadores (b) y el orden del dendrón (m) que define el número de ramas en las que se divide el segmento lineal en el punto de ramificación [5]. En la Figura 1.5 se observa un dendrímtero con parámetros: $g=2$, $f=3$, $b=2$ y $m=2$.

Los dendrimeros se sintetizan por procesos más complicados que los polímeros hiper-ramificados los cuales implican reacciones secuenciales [1]. Hay dos enfoques de síntesis de dendrimeros, el divergente y el convergente (Figura 1.6). En el enfoque divergente, la síntesis comienza con el núcleo central y se trabaja hacia el exterior agregando capas o generaciones sucesivas. En el enfoque convergente, las partes del dendrímtero se sintetizan por separado, y más tarde se ensamblan mediante la reacción con el núcleo [2].

Idealmente los dendrimeros presentan monodispersidad, a diferencia de los polímeros lineales. Sin embargo, debido a que la síntesis de materiales de mayor generación requiere numerosos pasos, los productos finales a menudo contienen

defectos. Cabe señalar que la estructura de estos materiales tiene un gran impacto sobre sus propiedades físicas y químicas [6].

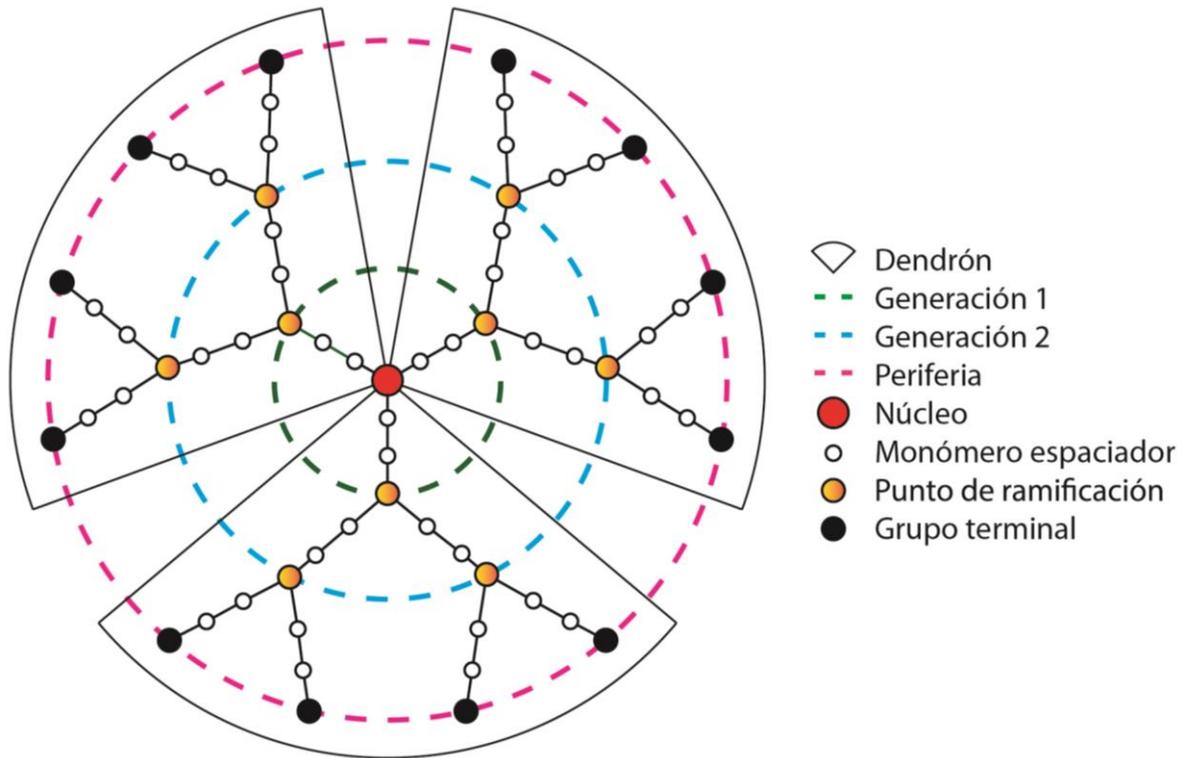


Figura 1.5 Representación de la arquitectura de un dendrímero de generación 2

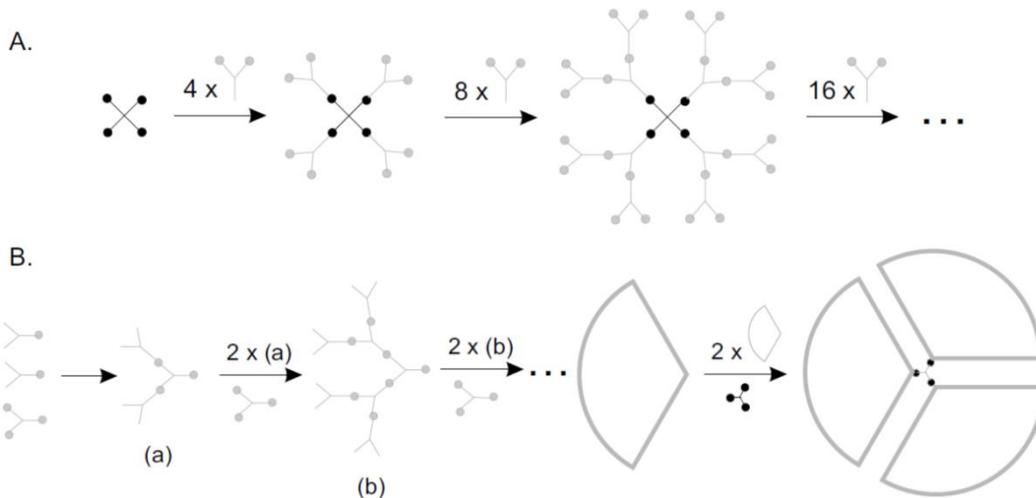


Figura 1.6 Procesos de síntesis de un dendrímero. (A) Enfoque divergente y (B) Enfoque convergente [6]

Debido a la estructura de los dendrímeros y a la gran cantidad de monómeros que presentan en la periferia, se han encontrado aplicaciones biomédicas e industriales prometedoras tales como: vehículos para el transporte y suministro de fármacos, encapsulación molecular, reparación de tejidos, terapia genética, antitumorales, catálisis, sensores químicos, aditivos, modificadores de viscosidad, etc. [4-11].

La disminución del enredo en la masa fundida de dendrímeros, debido a su estructura globular, provoca diferencias en las propiedades de flujo en comparación con los polímeros lineales [12], por ejemplo cuando se visualiza en una gráfica la viscosidad intrínseca contra la masa molecular de polímeros dendríticos en solución, se observa un máximo, contrario a lo que se observa en polímeros lineales, donde se muestra un aumento constante en la viscosidad intrínseca en función del peso molecular [6, 12, 13]. El entendimiento de las propiedades estructurales de dendrímeros fundidos, o en solución, permitirá la plena aplicación de estos materiales como modificadores de la reología [6, 12-14], auxiliares tecnológicos o lubricantes a nanoescala.

1.2.3 Polímeros dendronizados

El concepto de dendrímero se ha extendido dando lugar a nuevas estructuras al combinarlo con los polímeros convencionales. Por ejemplo se han generado estructuras tales como: copolímeros de bloque, copolímeros estrella, polímeros dendronizados y polímeros en forma de collar (Figura 1.7).

Los polímeros dendronizados son aquellos en los que se tiene una cadena de polímero lineal o columna vertebral y como sustituyentes se tienen dendrones. Otros términos, menos utilizados comúnmente incluyen: polímeros con cadenas laterales dendríticas, dendrímeros con un núcleo de polímero, dendrímeros en forma de barra o dendrímeros cilíndricos [9].

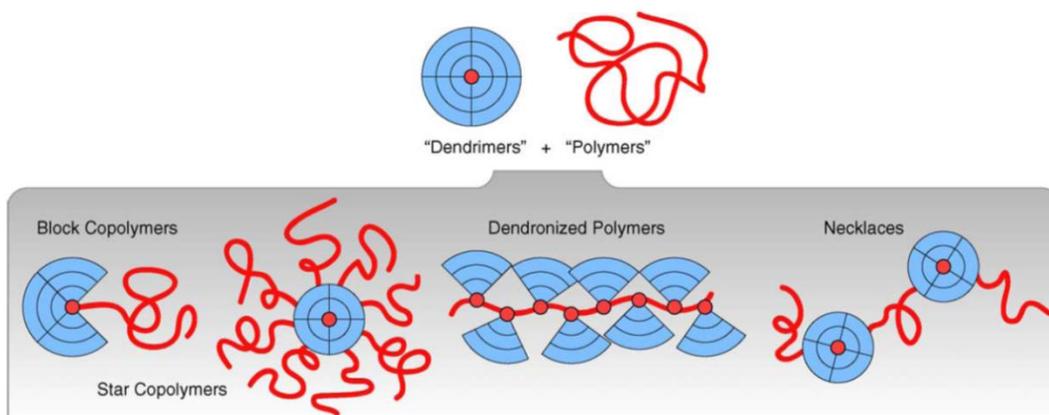


Figura 1.7 Arquitecturas moleculares derivadas de la combinación de dendrímeros y polímeros lineales [9]

Se distinguen claramente tres estrategias o rutas de síntesis de polímeros dendronizados (Figura 1.8):

Estrategia *Graft-To*: Los dendrones de la generación deseada se acoplan a un polímero. Esta estrategia también se conoce como: “ruta convergente”.

Estrategia *Graft-From*: Los dendrones de generación 1 están unidos al polímero preformado, y las generaciones subsecuentes se van añadiendo una por una. Este enfoque también se denomina como: “ruta divergente”.

Estrategia de Macromonomero: Los dendrones de la generación deseada están equipados con un grupo polimerizable en su punto focal y polimerizan.

La demanda estérica de un dendrón de alta generación puede, por un lado, ser precisamente lo que se necesita en una determinada aplicación; por ejemplo, un blindaje perfecto del núcleo de polímero dendronizado contra el medio ambiente. Por otra parte, puede ejercer una influencia crucial sobre el resultado de la reacción de polimerización y, por lo tanto, ser el obstáculo fundamental para la preparación real del material.

Cuando las cadenas laterales dendríticas son de generación suficientemente alta, el polímero adopta una forma molecular cilíndrica, rígida, de dimensiones nanoscópicas. (Figura 1.9)

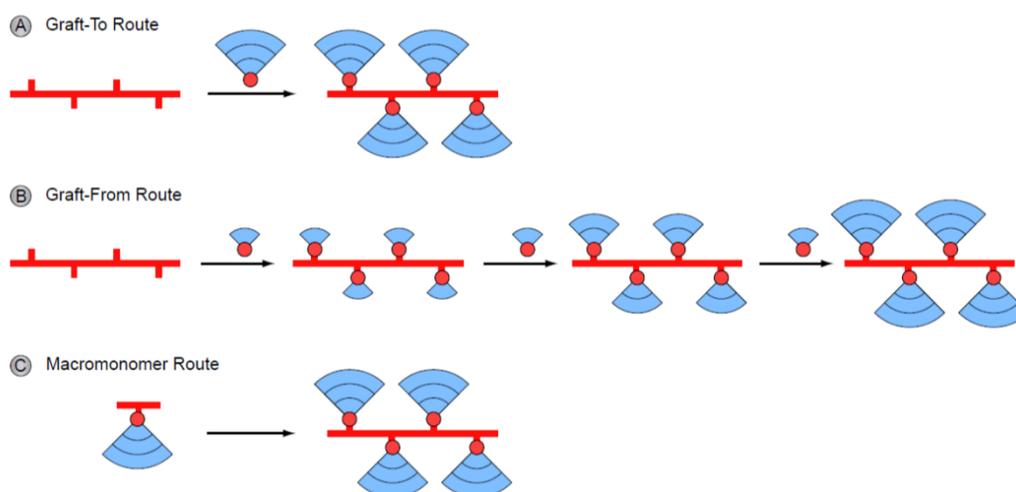


Figura 1.8 Rutas de síntesis de polímeros dendronizados. Ruta *Graft-To* (A), Ruta *Graft-From* (B) y Ruta de Macromonomero (C) [9]

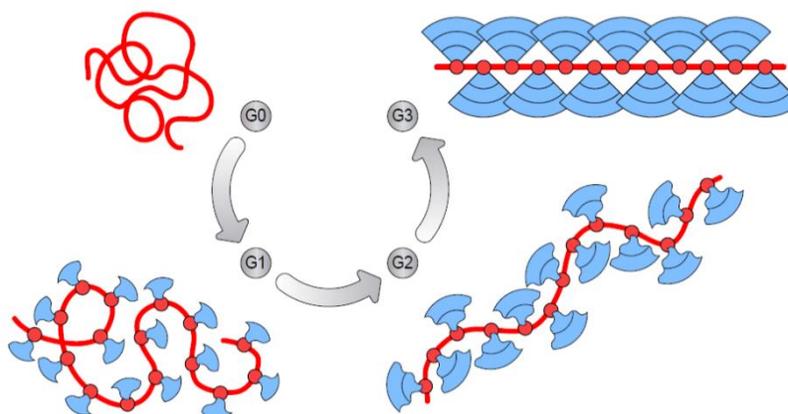


Figura 1.9 Representación esquemática de la rigidificación de un polímero dendronizado al aumentar la generación [9]

Los polímeros dendronizados son híbridos estructurales de dendrímeros y polímeros que combinan las características estructurales y las propiedades de ambos, lo que los hace un objetivo interesante para nuevas aplicaciones. Por ejemplo, su tamaño y la naturaleza polimérica de su núcleo rinde la posibilidad de crear objetos de tamaño nanométrico no alcanzables con dendrímeros clásicos. Se

han estudiado usos y aplicaciones de los polímeros dendronizados como bloques de construcción nanoscópicos, materiales funcionalizados y aplicaciones en optoelectrónica y bio-ciencias [9].

1.3 Simulación molecular

El entendimiento de la dinámica de flujo de polímeros es importante en conexión con la manufactura de plásticos, lubricación, pinturas, procesamiento de alimentos, etc. [15]. Los avances en la tecnología han hecho que las simulaciones computacionales sean herramientas poderosas para el estudio de las propiedades de los polímeros, dado que son capaces de hacer predicciones significativas que podrían ser usadas como guía para el diseño inteligente de nuevos materiales [16, 17], debido a eso la simulación ocupan una posición importante entre la teoría y los experimentos.

El objetivo de realizar simulaciones se centra en obtener una comprensión, a nivel molecular, de la reología de polímeros utilizando modelos moleculares que preserven, lo más posible, los detalles y la arquitectura molecular [18].

Hay dos enfoques principales que se utilizan para simular materiales poliméricos: Dinámica Molecular y métodos Monte Carlo. La dinámica molecular es un método determinístico que está basado en la integración numérica de las ecuaciones de movimiento de Newton para sistemas de partículas; estas partículas siguen trayectorias determinísticas en un espacio debido a un conjunto bien definido de potenciales de interacción. La simulación Monte Carlo es un método probabilístico donde se realiza un muestreo del espacio fase. Ambos pueden considerarse como métodos para generar configuraciones diferentes de un sistema de partículas, es decir puntos en el espacio fase compatibles con las condiciones externas y de ahí por medio de la mecánica estadística calcular propiedades [2].

1.4 Antecedentes

En comparación con otros materiales, los polímeros tienen amplios rangos de aplicaciones debido a las propiedades conferidas por las topologías moleculares [19]. La síntesis de nuevos polímeros para usos específicos, requiere de la comprensión de los efectos estructurales para relacionar la microestructura con las propiedades macroscópicas [17, 20]. Para caracterizar las propiedades de los polímeros se utilizan parámetros como la constitución química, longitudes de cadena, arquitecturas moleculares, fuerza y tipo de campo de flujo. Particularmente, en las propiedades reológicas los parámetros que gobiernan la viscoelasticidad son la longitud de la cadena, la arquitectura y el campo de flujo [21].

Hay diferentes estudios experimentales para caracterizar las propiedades de los polímeros, pero actualmente se han utilizado métodos de simulación computacional para investigar las características macroscópicas a partir de las interacciones atómicas. La simulación es capaz de hacer predicciones significativas que podrían ser usadas como guía para el diseño inteligente de nuevos materiales [16]. La simulación molecular tiene ciertas ventajas sobre métodos experimentales como son: el control del peso y la topología molecular. A pesar de que se simulan moléculas pequeñas, se puede capturar el comportamiento presentado por los polímeros reales [17].

1.4.1 Dendrímeros

1.4.1.1 Simulación

Timoshenko y col. [7, 22] efectuaron simulaciones Monte Carlo para estudiar las conformaciones de dendrímeros de varias generaciones y diferentes espaciadores en solventes buenos y malos. Confirmaron que mientras los dendrímeros pequeños tienen un núcleo denso, los más grandes desarrollan dominios huecos en su interior. Señalan que el grado de no-esfericidad de los dendrímeros disminuye con

el aumento de la generación, dependiendo muy ligeramente de la longitud del espaciador y esto lo confirman con el factor de estructura que se desarrolla como una forma globular para generaciones grandes. También estudiaron las conformaciones de diferentes generaciones de dendrímeros anfólicos aislados en solución mediante simulaciones Monte Carlo y encontraron que los dendrímeros presentan sensibilidad a los cambios de pH y temperatura, generando un efecto tal como replegado de sus ramas, también llamado *backfolding*, al hacer transiciones entre solventes.

Klos y Sommer [23] llevaron a cabo simulaciones Monte Carlo para estudiar las propiedades de dendrímeros en solución, modificando el número de generación y las longitudes de cadenas espaciadoras dentro del dendrímero. Analizaron propiedades tales como perfiles de densidad, tamaño y forma del dendrímero y encontraron que, a medida que aumenta la generación, la molécula es más esférica además de aumentar el *backfolding* de sus grupos terminales; por otra parte mencionan que los dendrímeros con cadenas espaciadoras flexibles dependen esencialmente de la generación ya que para una generación fija, las propiedades se ven ligeramente afectadas por la longitud del espaciador.

Los mismos autores, Klos y Sommer [24] también estudiaron las propiedades de polielectrolitos dendríticos débiles de generación 5, imitando moléculas de poli-amidoamina (PAMAM), en un disolvente atérmico utilizando simulaciones Monte Carlo. Investigaron los efectos del pH en un amplio rango de temperaturas, sobre los perfiles de densidad y de carga del dendrímero, y encontraron un incremento en el *swelling* o hinchazón de los dendrímeros a pH bajos, con un máximo hacia temperaturas más elevadas debido a la protonación de las aminas en los puntos de ramificación.

Bosko y Prakash [5], mediante Dinámica Browniana, estudiaron el efecto de la topología molecular sobre propiedades estructurales y dinámicas de dendrímeros con diferentes números de generación y pesos moleculares, en solventes donde

se varía la calidad de éstos. Encontraron que el *swelling* de los dendrímeros causa un decremento en la difusión de traslación; además de ser independiente de la topología del dendrímero. Por otra parte observaron que el radio de giro de los dendrímeros exhibe una compleja dependencia en la funcionalidad, longitud del espaciador y el número de generación, e incrementa con la calidad del solvente.

Lyulin y col. [25] realizaron simulaciones de dinámica browniana para estudiar las propiedades conformacionales de dendrímeros de diferentes generaciones, neutros y con carga en soluciones diluidas, con diferentes calidades de solventes. Calcularon funciones de distribución radial, funciones de distribución de masa, radios de giro y factores de estructura. Encontraron que para dendrímeros de generaciones altas, el factor de estructura muestra similitud con un objeto esférico ideal, también encontraron que la esfericidad de los dendrímeros se incrementa con el aumento en la carga efectiva de los grupos terminales.

Suek y Lamm [26] realizaron simulaciones de dinámica molecular para estudiar el efecto de la modificación de los grupos terminales de dendrímeros de diferentes generaciones, en solución. Usaron dendrímeros con todos los monómeros interiores solvofóbicos y con monómeros terminales que variaban desde todos solvofílicos a todos solvofóbicos; encontraron que en la mayoría de los casos, con monómeros solvofílicos, éstos se congregan en la superficie para que el dendrímero adopte la forma de una micela uni-molecular, la cual al disminuir la temperatura, incrementaba su esfericidad ya que las interacciones solvofílico-solvente reducían las tendencias de *backfolding*. Además encontraron que para las generaciones pequeñas los arreglos de monómeros no afectan sus propiedades estáticas y dinámicas.

Freire y Rubio [27] emplearon simulaciones Monte Carlo para varias moléculas de dendrímeros con diferentes topologías y composiciones químicas en solución, con las que obtuvieron propiedades estructurales como perfiles de densidad, no-esfericidad y factores de forma. Observaron un decremento en la no-

esfericidad, lo que indica una mayor forma globular con el aumento en la generación, este efecto se relaciona al incremento de la compactación debido a la congestión de los grupos. Así mismo observaron un incremento en la densidad debido al aumento del número de generación, que atribuyen a los espacios dentro de las moléculas, en otras palabras cuando las moléculas tienen espaciadores más largos se presentan densidades menores.

Karatasos y col. [14] realizaron simulaciones de dinámica molecular de una serie de dendrímeros en un solvente explícito, para calcular propiedades estáticas y dinámicas. Observaron que un aumento en la generación, propicia un aumento en el *backfolding* de grupos terminales, y a su vez el factor de forma calculado se aproxima al factor de estructura de una esfera. Por otro lado, mencionan que el movimiento de la molécula depende del tamaño de la misma, siendo más lento para moléculas más grandes.

La Ferla [28] estudió la conformación y la dinámica como función de la ramificación y crecimiento generacional en dendrímeros, mediante simulaciones Monte Carlo. Observó que las moléculas se compactan al aumentar la ramificación o la generación, esto debido a la aparición de un pico más nítido en el factor de estructura estático. Menciona también que para dendrímeros de generaciones grandes, se espera que las moléculas sean bastante rígidas, con forma de esferoides y que estén densamente empacadas independientemente de la simetría de las ramas y la funcionalidad del núcleo.

Canetta y Maino [29] llevaron a cabo simulaciones de dinámica molecular para estimar las propiedades de dendrímeros de PAMAM, donde los datos obtenidos confirmaron la estructura propuesta experimentalmente mediante dispersión de rayos X de ángulo pequeño (SAXS). Encontraron que, a generaciones mayores a g5, existe una transición de una distribución abierta a una homogénea y esférica más compacta, además de presentar un núcleo denso y un replegado de los grupos terminales o *backfolding*.

Caballero y col. [30] estudiaron la interacción de dendrímeros de PAMAM de generación tres con el ácido nicotínico (NA) también llamado vitamina B3 en soluciones acuosas de pH 3 y pH 6, usando simulaciones de dinámica molecular. Encontraron que el PAMAM-g3 provee un ambiente más apropiado para la inclusión del NA cuando los grupos aminos terciarios están menos protonados a pH 6. Mencionan también que las interacciones pueden ser gobernadas no sólo por las interacciones químicas específicas, sino también por el tamaño de la molécula huésped y el tamaño de las cavidades presentadas por el dendrímero que dependen a su vez de su arreglo molecular.

1.4.1.2 Experimentación

Uppuluri y col. [31] estudiaron experimentalmente el flujo de corte simple estable sobre una familia de dendrímeros de siete generaciones en soluciones concentradas. En el rango de tasas de corte estudiadas, encontraron un comportamiento Newtoniano para todas las generaciones y todas las soluciones. Por otra parte no encontraron el cambio abrupto en la pendiente, al graficar viscosidad intrínseca contra el peso molecular, como se observa en polímeros lineales, lo que indica que no hay enredamiento entre las cadenas. Mencionan también que existe una fuerte dependencia de la viscosidad de la solución con la concentración y la temperatura.

Uppuluri y col. [32] estudiaron experimentalmente el comportamiento reológico de las primeras ocho generaciones de dendrímeros de PAMAM en bulto, utilizando cizalladura simple y oscilatoria dentro de un rango específico de temperaturas. Observaron que los dendrímeros exhiben viscosidad constante a pequeñas tasas de deformación, independientemente del tipo de deformación aplicada y una respuesta no-Newtoniana (adelgazamiento viscoso) a altas tasas de corte. Por otro lado, encontraron que la pendiente de la curva de viscosidad decrece al incrementar la temperatura, así como lo hace la viscosidad para una tasa de corte constan-

te. A su vez las pendientes de las curvas disminuyen conforme lo hace el peso molecular para cualquier temperatura.

Sendijarevic y McHugh [33] realizaron, experimentalmente, comparaciones del comportamiento reológico de varios dendrímeros de polipropilena y poliésteres hiper-ramificados en solución, sometidos a cizalladura simple y oscilatoria. Examinaron variables como el peso molecular, el grado de ramificación, naturaleza de grupos periféricos y arquitectura molecular. Observaron que la viscosidad a tasa de corte cero aumenta conforme lo hace el peso molecular, la viscosidad disminuye al aumentar la temperatura para todos los sistemas y que para los pesos moleculares más altos las respuestas viscoelásticas son más marcadas. Por otra parte la disminución en el grado de ramificación aumenta la cantidad de entrecruzamientos en el sistema aumentando a su vez, la viscosidad.

1.4.2 Reología de polímeros en simulación

Moore y col. [18, 34] realizaron simulaciones de dinámica molecular fuera del equilibrio, y un modelo de átomo unido, para calcular las propiedades reológicas del polietileno monodisperso $C_{100}H_{202}$ fundido a 448 K y una densidad de 0.75 g/cm³. Obtuvieron resultados consistentes con los experimentales; para las curvas de viscosidad y esfuerzos normales, se observó adelgazamiento de corte, además a altas tasas de corte las cadenas se encontraban totalmente alineadas en dirección al flujo. Mencionan también que el movimiento de las cadenas es mediante “reptación”, en el cual un extremo de la cadena se mueve entre las regiones de espacio libre cercanas y el resto de la cadena se ve obligado a seguirlo en forma de serpiente.

Kim y col. [35] compararon las propiedades reológicas y estructurales de una serie de cadenas lineales de polietileno líquido bajo flujo de corte y flujo elongacional, utilizando un modelo de átomo unido y simulaciones de dinámica molecu-

lar fuera del equilibrio. Observaron adelgazamiento viscoso en ambos flujos para todos los tamaños de cadena, el cual es más pronunciado para las cadenas más largas y es consecuencia del estiramiento y alineación de las moléculas con respecto al flujo.

Baig y col. [21] presentan resultados de simulaciones de dinámica molecular, de la estructura, conformación y propiedades reológicas de un polietileno fundido $C_{400}H_{802}$ sobre un amplio rango de tasas de corte a 450 K y una densidad de 0.764 g/cm^3 y usando un modelo de átomo unido. Sus resultados indican que a medida que aumenta la tasa de corte, las moléculas se desenredan, alienan y mantienen una conformación estirada incrementado con esto la anisotropía del sistema. Además a tasas de corte altas presentan en sus gráficas un plateau o zona de viscosidad constante, que corresponde al radio de giro de la molécula completamente estirada.

Lyulin y col. [36] realizaron simulaciones de dinámica browniana de dendrímeros perfectos de hasta generación 6, sometidos a flujo de corte simple; observaron el adelgazamiento de corte *shear-thinning* a bajas tasas de corte para los dendrímeros más grandes. Además de encontrar que, conforme aumenta la generación, la viscosidad intrínseca alcanza un máximo y después comienza a caer. Así mismo observaron que el flujo de corte conduce a un aumento en el radio de giro de los dendrímeros.

Bosko y col. [12, 37, 38] estudiaron la estructura molecular y las propiedades reológicas de dendrímeros fundidos de diferentes generaciones, sometidos a flujo de corte simple, usando dinámica molecular fuera del equilibrio. Observaron la variación de la viscosidad como función de la tasa de deformación que muestra la transición de una región Newtoniana a una no Newtoniana y que ocurre simultáneamente con cambios significativos en la forma molecular. Compararon estas viscosidades con polímeros de cadena lineal, a la misma densidad, temperatura y peso molecular, donde para la primera región, los dendrímeros mostraron viscosi-

dades menores a sus isómeros lineales, tendencia que se invirtió en la región no Newtoniana debido a que las ramificaciones de los dendrímeros reducen la alineación de la molécula con respecto al flujo. Por otra parte analizaron el radio de giro que muestra estiramiento de los dendrímeros, inducido por la cizalla, el cual es más pronunciado para dendrímeros grandes. Además mencionan que la deformación de la molécula es la principal responsable del adelgazamiento viscoso.

Le y col. [13, 39, 40] estudiaron la reología y las propiedades estructurales de cuatro polímeros hiper-ramificados fundidos con diferentes pesos moleculares bajo flujo de corte simple, usando simulaciones de dinámica molecular fuera del equilibrio, manejaron un amplio rango de tasas de corte y capturaron el cruce de la viscosidad, de una región Newtoniana a una no Newtoniana. Obtuvieron que la viscosidad se incrementa conforme lo hace el peso molecular; otro rasgo importante presentado es que el adelgazamiento viscoso ocurre a tasas de corte más bajas para polímeros hiper-ramificados grandes en comparación con los pequeños, esto debido a los tiempos de relajación, deformación, estiramiento y tendencias de alineamiento de las moléculas con el flujo de corte. Además, al comparar las propiedades de los polímeros hiper-ramificados se encontraron entre las de los dendrímeros y polímeros lineales.

Cabe señalar que Le y col.[19] realizaron también simulaciones de dinámica molecular fuera del equilibrio de una familia de polímeros hiper-ramificados del mismo peso molecular pero con diferentes longitudes de cadena entre puntos de ramificación. Estudiaron la reología del polímero fundido y propiedades estructurales como el radio de giro y distribuciones de grupos con respecto al centro de masa y centro de la molécula. Encontraron que las viscosidades se incrementan conforme lo hacen las unidades de espacio, esto es porque entre más espacios, existen más enredos entre sus ramas. Además observaron una dependencia lineal entre la viscosidad a tasa de corte cero y las longitudes de los espaciadores.

Por otro lado Hajizadeh y col. [20] estudiaron la reología extensional y las propiedades estructurales de dendrímeros, polímeros hiper-ramificados y polímeros de cadena lineal usando dinámica molecular de no equilibrio, donde los dendrímeros y los polímeros hiper-ramificados a bajas tasas de deformación presentaron conformaciones elipsoidales y cambiaron a formas alargadas y más aplanadas a altas velocidades, teniendo los dendrímeros una menor deformación. Por otro lado las curvas de viscosidad de los dendrímeros y los polímeros hiperramificados estuvieron por debajo de la de sus isómeros lineales.

Xu y col. [41] reportaron resultados para polímeros fundidos obtenidos mediante simulación molecular fuera del equilibrio para flujo de corte simple. Analizaron polímeros lineales con diferentes longitudes de cadena y ramificados con una columna vertebral constante y tres grupos laterales igualmente espaciados donde variaron sus longitudes; fueron simulados a las mismas condiciones. Observaron dos regiones, una de viscosidad constante a tasas de corte bajas y un adelgazamiento de corte para altas tasas, el cual ocurre antes para moléculas más grandes. Por otro lado, presentan que cuanto mayor sea la longitud de las ramas laterales, la viscosidad aumentará más significativamente a tasas de corte bajas, mientras que a tasas de corte altas las curvas convergen en una sola debido al papel dominante que desempeña la columna vertebral.

Jabbarzadeh y col. [17] estudiaron el efecto de la forma y la estructura molecular en las propiedades reológicas de polímeros fundidos sometidos a flujo de corte simple, mediante simulaciones de dinámica molecular de isómeros del $C_{100}H_{202}$ con formas de H, estrellas, peines y lineales. Encontraron que la forma de la molécula tiene efectos importantes en las propiedades finales del polímero fundido y que existen parámetros como el grado de ramificación y la longitud efectiva de molécula que pueden dictaminar la magnitud de estos efectos.

Hajizadeh y col. [42] estudiaron propiedades reológicas y estructurales de polímeros fundidos y mezclas poliméricas sometidas a flujo de corte simple, usando

simulaciones de dinámica molecular fuera del equilibrio. Las mezclas consistieron en polímeros lineales idénticos y polímeros dendriméricos de diferentes generaciones, donde variaron la concentración del dendrímero. Las propiedades reológicas cayeron en el rango entre polímeros lineales y dendrímeros puros. Observaron interpenetración de las cadenas lineales en los dendrímeros, la cual aumentó a medida que se incrementaba la tasa de corte, debido a que el estiramiento de los dendrímeros deja más espacios abiertos. También notaron que, a velocidades bajas de cizallamiento, la rotación molecular es la que predomina y a velocidades altas domina el estiramiento y alineación de las moléculas.

1.5 Motivación de la investigación

La forma y la estructura de las moléculas dictaminan su comportamiento y sus propiedades reológicas. La comprensión de estos efectos estructurales es crucial para el desarrollo de nuevos polímeros con propiedades deseadas. Sin embargo, los métodos experimentales tienen ciertas limitaciones como la dispersión en las estructuras y pesos moleculares de polímeros, que no permiten aclarar a profundidad estos efectos.

Por otra parte, la simulación molecular y, en especial, la dinámica molecular se han posicionado como una herramienta útil, que permite estudiar las propiedades de sistemas tanto en equilibrio como fuera del equilibrio, analizando el comportamiento a nivel molecular.

Con el fin de complementar los estudios realizados acerca del comportamiento reológico y estructural de polímeros, se plantean simulaciones de dinámica molecular de isómeros fundidos del $C_{100}H_{202}$ sometidos a flujo de corte simple. Los isómeros abarcan estructuras lineales, ramificadas, estrellas, cepillos, dendrímeros de diferentes generaciones y polímeros dendronizados.

1.6 Objetivos

Realizar simulaciones de dinámica molecular para determinar el comportamiento reológico y estructural de isómeros de cadenas de $C_{100}H_{202}$ bajo flujo de corte simple.

- Generar las curvas reológicas (viscosidad y coeficientes normales de esfuerzo).
- Calcular propiedades estructurales como el radio de giro, factor de anisotropía y factores de estructura estáticos.
- Comparar y establecer relaciones entre las estructuras y sus comportamientos reológicos.

ANÁLISIS DE FUNDAMENTOS

En este capítulo se citan algunos conceptos tales como los potenciales de interacción de las partículas, ensambles, ecuaciones de movimiento y condiciones de frontera periódicas, ya que son partes fundamentales de una simulación de Dinámica Molecular.

2.1 Dinámica molecular

La Dinámica molecular (DM) es una técnica de simulación que permite calcular propiedades en equilibrio y propiedades dinámicas de diferentes sistemas, incluidos los sistemas poliméricos. En mecánica clásica, cuando se tiene un sistema aislado de N partículas que interactúan entre sí mediante una función de potencial, la posición (r^N) y la velocidad (v^N) de las partículas cambian con respecto al tiempo de acuerdo con la Segunda ley de Newton, generando trayectorias determinadas. El objetivo de la DM radica en conocer la evolución en el tiempo de las posiciones y velocidades de los átomos o partículas por medio de la integración numérica de las ecuaciones de movimiento que definen el sistema [43-45].

La DM se puede clasificar en Dinámica Molecular de Equilibrio (DME) y Dinámica Molecular Fuera del Equilibrio (DMFE). La diferencia entre estas técnicas es que mediante DME se simulan sistemas en equilibrio, en cambio en DMFE los sistemas pueden ser acoplados a perturbaciones externas para generar flujo [46].

La DM se puede dividir en las siguientes etapas:

1. *Desarrollo del modelo*: se define el detalle con el que se trabajará, la forma funcional y los parámetros del potencial de interacción entre las partículas. Existen modelos sencillos como el de “grano grueso” y “átomo unido”, donde se omiten ciertas interacciones y modelos de todos los átomos (*all atoms*).

2. *Ecuaciones de movimiento*: se define el tipo de ensamble y el tipo de dinámica molecular (DME o DMFE) que conllevan una serie de ecuaciones de movimiento específicas, para las cuales se elige también un método de integración.

3. *Simulación*: consta de tres pasos, *inicialización* donde se asignan posiciones y velocidades iniciales a todas partículas del sistema, *equilibración* donde se integran las ecuaciones de movimiento hasta que las propiedades del sistema, como la energía total, no cambien con respecto al tiempo, y *producción* donde se siguen integrando las ecuaciones pero esta vez se almacenan las trayectorias para calcular las propiedades deseadas.

4. *Análisis de resultados*: donde a partir de los datos almacenados se calculan las propiedades del sistema como temperatura, presión, energía, funciones de distribución radial, etc.

2.1.1 Potencial de interacción

La exactitud de la simulación depende de la capacidad del potencial de interacción de reproducir el comportamiento del sistema bajo las condiciones dadas. Es por esto que los resultados de la simulación serán confiables si las fuerzas que interactúan entre las partículas durante la simulación son similares a las fuerzas del sistema real. Como se mencionó anteriormente, en DM el movimiento de las partículas se rige por la segunda ley de Newton, que para una partícula cualquiera sería la siguiente:

$$\mathbf{F}_i(t) = m_i \frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} \quad (2.1)$$

Donde $\mathbf{F}_i(t)$ es la fuerza, m_i es la masa y $\mathbf{v}_i(t)$ es la velocidad para una partícula específica. La fuerza que actúa sobre la partícula se obtiene del gradiente de la función de potencial como se muestra en la ecuación siguiente.

$$\mathbf{F}_i(t) = -\nabla U(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N) \quad (2.2)$$

En este proyecto la energía potencial de interacción entre las partículas para los isómeros del $\text{C}_{100}\text{H}_{202}$ para un modelo de todos los átomos, se representan en la ecuación (2.3) que a su vez es función de las posiciones de las partículas \mathbf{r}_i , y cuyos parámetros corresponden al campo de fuerza COMPASS [47]. Este campo de fuerza es utilizado en general para la simulación atomística de moléculas orgánicas y polímeros; se considera un campo de fuerza híbrido ya que los datos para su parametrización provienen de técnicas ab-initio y experimentales.

La función de potencial puede ser dividida en dos categorías, términos de valencias que incluyen términos de acoplamiento cruzado en la diagonal y fuera de la diagonal; y términos de interacción de no enlace.

Los términos de valencia representan coordenadas internas del enlace (b), ángulo (θ), ángulo de torsión (φ) y ángulo fuera del plano (χ), y los términos de acoplamiento cruzado que incluyen combinaciones de dos o tres coordenadas internas.

Los términos de acoplamiento cruzado son importantes para la predicción de frecuencias de vibración y variaciones estructurales asociadas con cambios conformacionales. Las interacciones de no enlace, las cuales incluyen un término de Lennard-Jones 9-6 para las interacciones de van der Waals y una función de Coulomb para una interacción electrostática, se utilizan para las interacciones entre pares de átomos que están separados por dos o más átomos intermedios o

aquellos que pertenecen a diferentes moléculas [47]. Los parámetros para la ecuación (2.3) se encuentran en el Apéndice A.

$$\begin{aligned}
 U_{Total} = & \sum_b [k_2^b (b - b_0)^2 + k_3^b (b - b_0)^3 + k_4^b (b - b_0)^4] \\
 & + \sum_\theta [k_2^\theta (\theta - \theta_0)^2 + k_3^\theta (\theta - \theta_0)^3 + k_4^\theta (\theta - \theta_0)^4] \\
 & + \sum_\varphi [k_1^\varphi (1 - \cos \varphi) + k_2^\varphi (1 - \cos 2\varphi) + k_3^\varphi (1 - \cos 3\varphi)] \\
 & + \sum_\chi k_2^\chi x^2 \\
 & + \sum_{b,b'} k^{b,b'} (b - b_0)(b' - b'_0) \\
 & + \sum_{b,\theta} k^{b,\theta} (b - b_0)(\theta - \theta_0) \tag{2.3} \\
 & + \sum_{b,\varphi} (b - b_0) [k_1^{b,\varphi} \cos \varphi + k_2^{b,\varphi} \cos 2\varphi + k_3^{b,\varphi} \cos 3\varphi] \\
 & + \sum_{\theta,\varphi} (\theta - \theta_0) [k_1^{\theta,\varphi} \cos \varphi + k_2^{\theta,\varphi} \cos 2\varphi + k_3^{\theta,\varphi} \cos 3\varphi] \\
 & + \sum_{\theta,\theta'} k^{\theta,\theta'} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_{\theta,\theta',\varphi} k^{\theta,\theta',\varphi} (\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \cos \varphi \\
 & + \sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \\
 & + \sum_{i,j} \epsilon_{ij} \left[2 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^9 - 3 \left(\frac{r_{ij}^0}{r_{ij}} \right)^6 \right]
 \end{aligned}$$

2.1.2 Ensamblés

En simulación molecular, dependiendo de las propiedades que se deseen calcular será el ensamble que se utilice. El término ensamble se refiere al conjunto de variables que se controlan en el sistema, por ejemplo un conjunto donde se tiene un determinado número de moléculas, una presión y una temperatura específicas [48].

Ensamble Microcanónico (NVE). El sistema se encuentra aislado, dado que el sistema el volumen permanece constante y no hay intercambio de materia y energía con los alrededores.

Ensamble Canónico (NVT). El volumen permanece constante, no hay un intercambio de materia con los alrededores y la temperatura se mantiene alrededor de un valor específico. La energía correspondiente a los procesos endotérmicos y exotérmicos es controlada mediante el uso de termostatos como el de Nosé-Hoover, Andersen, etc. [48].

Ensamble Isotérmico- Isobárico (NPT). No existe intercambio de materia con los alrededores y la presión y la temperatura se mantienen alrededor de un valor específico. En este caso, además de un termostato que regule la temperatura, se requiere de un baróstato que regule la presión. Los baróstatos pueden ser del tipo Nosé-Hoover, Andersen, Berendsen o Langevin [48].

Ensamble Gran Canónico (μVT). En este ensamble los sistemas intercambian materia y energía con los alrededores, pero se mantienen constantes el potencial químico, el volumen y la temperatura.

2.1.3 Ecuaciones de movimiento

En los ensambles donde se mantiene la temperatura constante y la presión constante, es necesario modificar las ecuaciones de movimiento de Newton para las

partículas. En otras palabras un termostato y un baróstato se entienden como las estructuras matemáticas que mantienen la temperatura y la presión de un sistema alrededor de valores dados [43, 48]. En este proyecto se trabaja con termostatos y barostatos de Nosé-Hoover, los cuales se describen a continuación.

2.1.3.1 Termostato de Nosé-Hoover

Para el algoritmo del termostato de Nosé-Hoover las ecuaciones de movimiento resultantes son las siguientes [43, 46, 48]:

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t) \quad (2.4)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - \chi(t)\mathbf{v}_i(t) \quad (2.5)$$

En la ecuación (2.5) el término $\chi(t)$ se conoce como el coeficiente de fricción del termostato y se describe mediante la siguiente ecuación diferencial:

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext}) \quad (2.6)$$

Donde $Q = N_f k_B T_{ext} \tau_T^2$ es la masa efectiva del termostato, N_f son los grados de libertad del sistema, k_B es la constante de Boltzmann, τ_T es una constante de tiempo específico relacionada con la temperatura y $T(t)$ y T_{ext} son la temperatura instantánea del sistema y la temperatura externa respectivamente.

2.1.3.2 Barostato de Nosé-Hoover

Cuando se utiliza un ensamble NPT, el volumen de la caja de simulación se ajusta dinámicamente mediante el uso de un barostato hasta alcanzar la presión desea-

da. Para las variaciones isotrópicas de tamaño, las ecuaciones de movimiento acopladas a un barostato de Nosé-Hoover son las siguientes [43, 46, 48]:

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t) + \eta(t)[\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_{cm}] \quad (2.7)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - [\chi(t) + \eta(t)]\mathbf{v}_i(t) \quad (2.8)$$

En estas ecuaciones los términos $\chi(t)$ y $\eta(t)$ son los coeficientes de fricción del termostato y del barostato respectivamente y que se definen mediante las ecuaciones (2.9) y (2.10), y en donde $Q = N_f k_B T_{ext} \tau_T^2$ es la masa efectiva del termostato y $W = N_f k_B T_{ext} \tau_P^2$, la del barostato. Los términos son equivalentes a los del termostato, a excepción de τ_P que es una constante de tiempo relacionada con la presión. Los términos $P(t)$ y P_{ext} son la presión instantánea del sistema y la presión externa respectivamente.

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext}) + \frac{1}{Q} (W\eta(t)^2 - k_B T_{ext}) \quad (2.9)$$

$$\frac{d\eta(t)}{dt} = \frac{3}{W} V(t) [P(t) - P_{ext}] - \chi(t)\eta(t) \quad (2.10)$$

En las ecuaciones anteriores se observa el término $V(t)$ correspondiente al volumen del sistema y que viene dado por la ecuación (2.11).

$$\frac{dV(t)}{dt} = 3\eta(t)V(t) \quad (2.11)$$

2.1.4 Condiciones de frontera periódicas

Las condiciones de frontera periódicas (CFP) son fundamentales en una simulación, porque se sabe que una pequeña cantidad de materia está constituida por un

gran número de átomos, esto lo convierte en un sistema prácticamente imposible de simular a nivel computacional ya que involucraría millones de átomos. Para eliminar este problema se utilizan las CFP como se muestra en la Figura 2.1.

En este tipo de condiciones de frontera, las partículas interactúan con otras que se encuentren dentro de un radio de corte (rc) específico; en este caso, las partículas de color no interactúan solamente con la celda central, sino que además lo hacen con las réplicas de la celda original y esto se conoce como el método de mínima imagen. Si una partícula abandona la celda original, inmediatamente vuelve a ingresar por la cara opuesta. Las CFP eliminan la influencia de interfaces y la necesidad de colocar paredes [49].

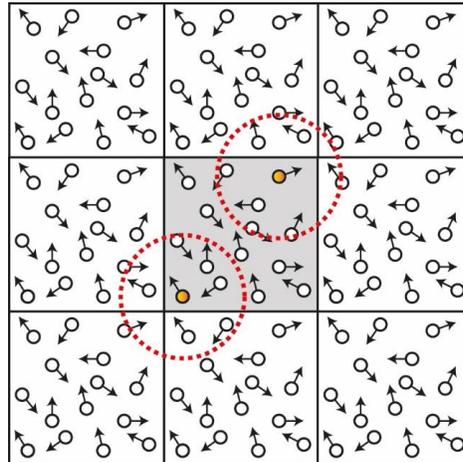


Figura 2.1 Condiciones de frontera periódicas

2.1.5 Condiciones de frontera periódicas de Lees-Edwards

Este tipo de condiciones de frontera se utilizan en DMFE cuando se simulan condiciones de flujo de corte simple también llamado flujo corte tipo Couette. En este flujo se consideran dos paredes o láminas paralelas entre las cuales se coloca el fluido y una de ellas es movida a velocidad constante generando un perfil de velocidades $v_x = \dot{\gamma}y$ dentro del fluido (Figura 2.2). La cantidad gamma se denomina “tasa de corte”, es constante y viene dada por la ecuación 2.12.

$$\frac{dv_x}{dy} = \dot{\gamma} \quad (2.12)$$

Como se observa en la Figura 2.3 las partículas que se encuentran en la parte superior son las más rápidas y las más lentas se encuentran en la parte inferior. Si se utilizan las condiciones de frontera periódicas, el perfil formado sería el que se muestra en la Figura 2.3-(a). Lees y Edwards [50] desarrollaron un algoritmo para reproducir este efecto, de manera que cuando una partícula sale de la celda de simulación se ajusta su posición y su velocidad al ingresar por el extremo opuesto. Con estas fronteras, las imágenes periódicas que rodean la celda de simulación se mueven con el flujo permitiendo que se desarrolle un perfil homogéneo de velocidad como se observa en la Figura 2.3-(b) [49]. En este proyecto estas condiciones de frontera vienen implementadas en el código de simulación molecular de LAMMPS (*Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator*) [64].

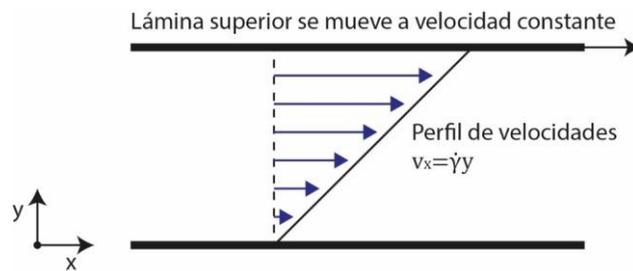


Figura 2.2 Representación del flujo de corte simple

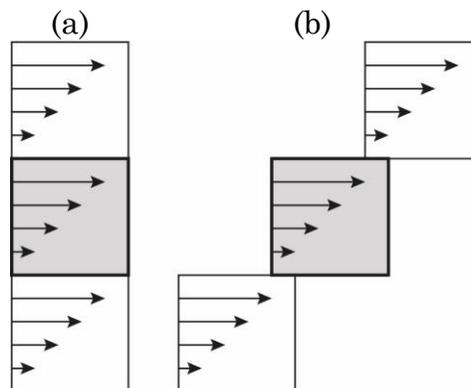


Figura 2.3 Perfiles de velocidad con (a) CFP y (b) CFP de Lees-Edwards

METODOLOGÍA

En este capítulo se presenta, paso a paso, la metodología seguida en este proyecto; incluyendo los detalles de las simulaciones en LAMMPS, la descripción de las doce arquitecturas moleculares planteadas, y de las variables utilizadas para su estudio y caracterización.

3.1 Detalles de la simulación

En este proyecto se analizaron las propiedades de doce arquitecturas moleculares del $C_{100}H_{202}$ mediante simulaciones DME y DMFE con un modelo de todos los átomos cuyas interacciones se describen mediante el campo de fuerza COMPASS [47]. Las ecuaciones de movimiento acopladas a termostatos y barostatos de Nosé-Hoover fueron resueltas mediante algoritmos de Verlet (ver Apéndice B). Para las simulaciones DME se utilizó un ensamble NPT donde se calculó la densidad de los sistemas. Mientras tanto, para las simulaciones DMFE se utilizaron las ecuaciones de movimiento SLLOD para flujo de corte simple y condiciones de frontera de Lees-Edwards en un ensamble NVT. Se calcularon, a diferentes tasas de corte, propiedades tales como: viscosidades, coeficientes normales de esfuerzo, radios de giro, anisotropía de las formas relativas y factores de estructura estáticos.

La simulación, como ya se mencionó anteriormente, consta de tres etapas: inicialización, equilibración y producción. Para la inicialización, donde se asignaron posiciones y velocidades iniciales a todos los átomos del sistema, se utilizó el software MedeA [65], en el cual también se crearon las distintas arquitecturas moleculares. Para la equilibración y la producción, donde se integran las ecuacio-

nes de movimiento y se calculan propiedades, se utilizó el código de simulación LAMMPS [64].

Se generaron las posiciones y velocidades iniciales para las partículas en cajas de simulación con 60 moléculas a 450 K y una densidad de 0.8 g/cm³ utilizando el software Medea para los doce sistemas propuestos. La temperatura utilizada en este proyecto es la referida en distintos artículos de simulación [21, 35, 51, 52], la cual es lo suficientemente alta para tener a las cadenas de polietileno lineal en fundido. Los detalles de las simulaciones realizadas en LAMMPS se presentan en la Tabla 3.1 y en el Apéndice C.

Tabla 3.1 Detalles de la simulación

Simulación	Ensamble	Tamaño de paso	Pasos	Tiempo total
DME	NPT	0.05 fs	6,000,000	0.30 ns
DME	NVT	0.1 fs	500,000	0.05 ns
			1,700,000	0.17 ns
DMFE	NVT	0.1 fs	15,100,000	1.51 ns*
			26,800,000	2.68 ns**

*Tiempo total de simulación para tasas de corte bajas

**Tiempo total de simulación para la estructura lineal a tasas de corte bajas

3.2 Arquitecturas moleculares

Se estudiaron cuatro grupos de isómeros del C₁₀₀H₂₀₂ proponiendo tres parámetros estructurales mencionados a continuación en las figuras correspondientes. El primer grupo de isómeros consta de una estructura lineal, una estrella de cuatro ramas y un polímero ramificado de nueve ramas de la misma longitud e igualmente espaciadas (Figura 3.1), el segundo grupo está integrado por tres dendrímeros de generación 3 (Figura 3.2), el tercer grupo por tres dendrímeros de generación 2 (Figura 3.3) y el cuarto grupo está constituido por un polímero dendronizado y dos polímeros hiper-ramificados con forma de cepillos (Figura 3.4).

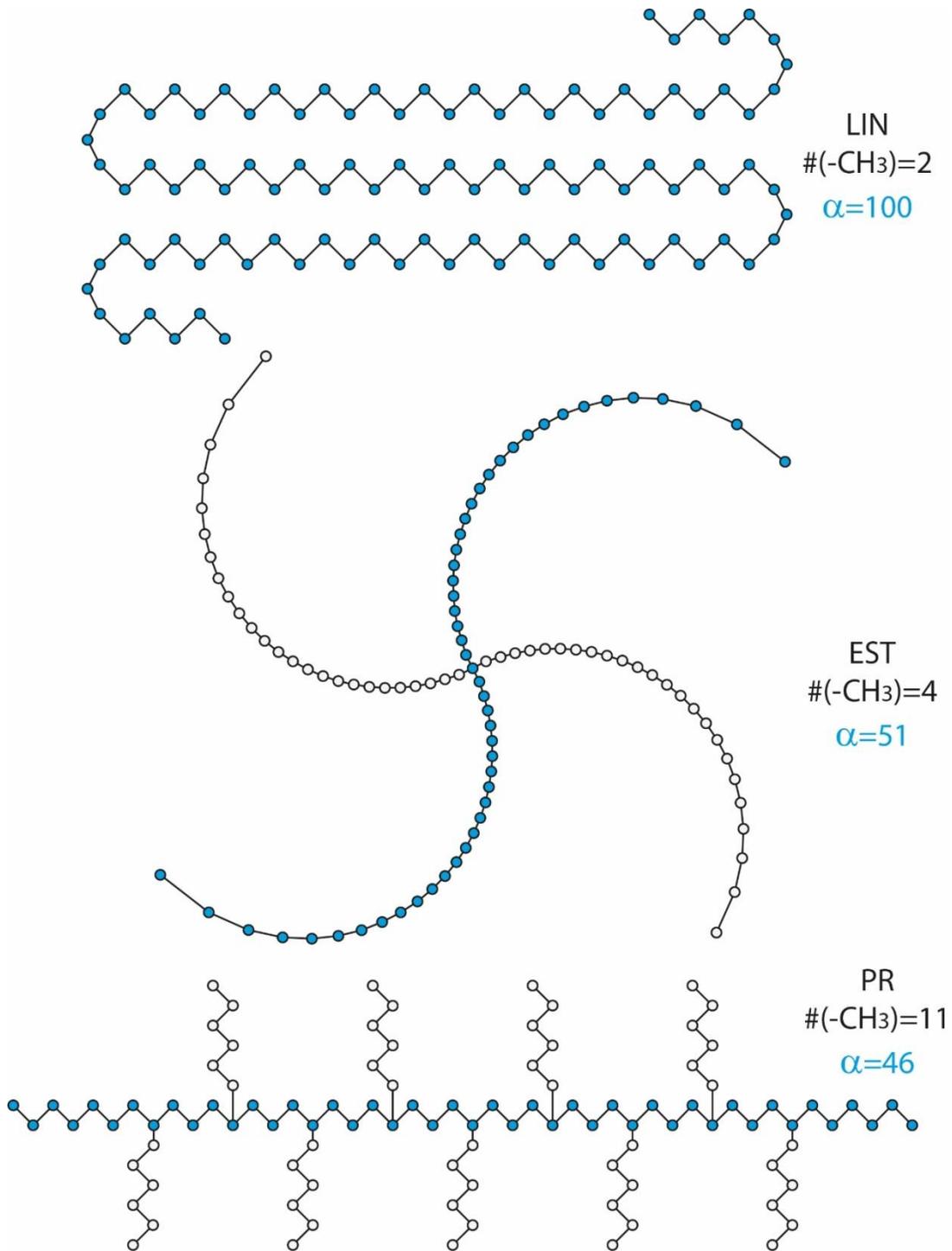


Figura 3.1 Grupo de estructuras lineales y ramificadas, donde # (-CH₃) es el número de grupos metilo y α es la longitud de la columna vertebral, dada en cantidad de átomos de carbono

Se sabe que un dendrímero específico se caracteriza por factores tales como el número de generación (g), la funcionalidad del núcleo (f), el número de monómeros espaciadores (b) y el orden del dendrón (m); pero al estudiar estos factores

por separado, se tiene la problemática de que los pesos moleculares difieren, lo que añade un efecto significativo en las propiedades de los sistemas. Para eliminar este efecto, en este proyecto se plantea el uso de isómeros y tres parámetros estructurales para la caracterización de propiedades; estos son el número de ramas o grupos metilo ($-CH_3$), la longitud de la cadena más larga dentro de la molécula o columna vertebral (α) y la longitud del diámetro de la generación más externa para dendrímeros (β), referidos ambos parámetros en cantidad de carbonos. Cabe señalar que las imágenes presentadas en esta sección son representaciones en dos dimensiones de las estructuras moleculares y a pesar de que se utiliza un modelo de todos los átomos, en las imágenes se omitieron los hidrógenos para poder observar con detalle cómo se encuentran enlazados los carbonos.

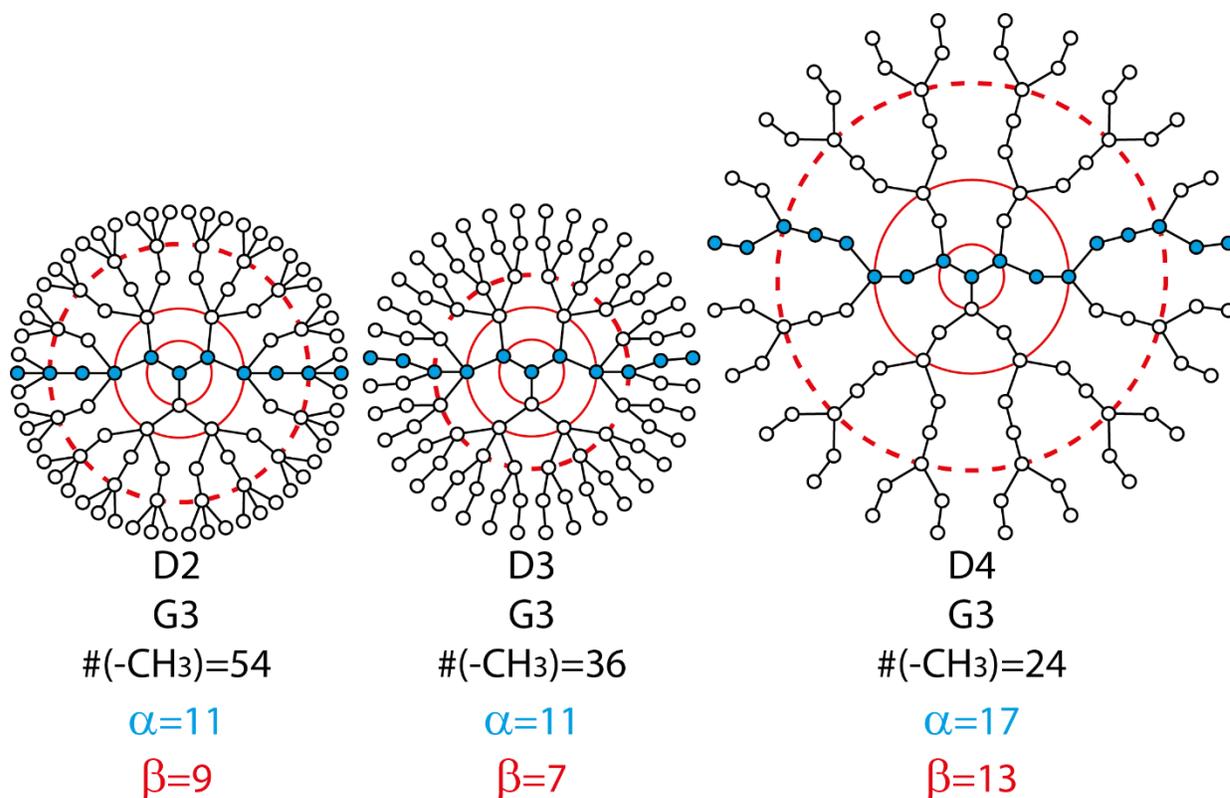


Figura 3.2 Grupo de dendrímeros de generación 3, donde # (-CH₃) es el número de grupos metilo, α y β son la longitud de la columna vertebral y el diámetro de la generación externa respectivamente en cantidad de átomos de carbono

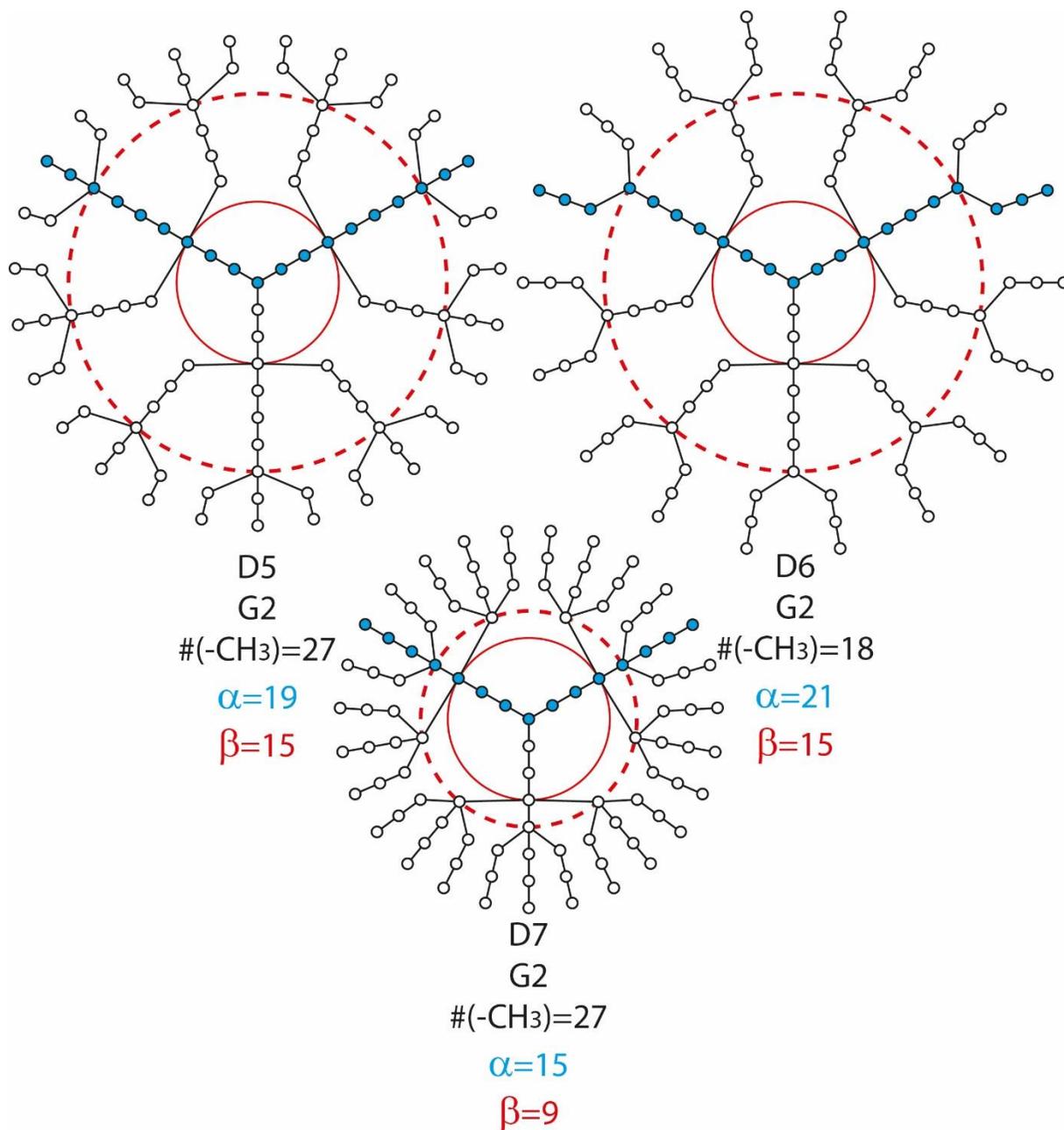


Figura 3.3 Grupo de dendrímeros de generación 2, donde # (-CH₃) es el número de grupos metilo, α y β son la longitud de la columna vertebral y el diámetro de la generación externa respectivamente en cantidad de átomos de carbono

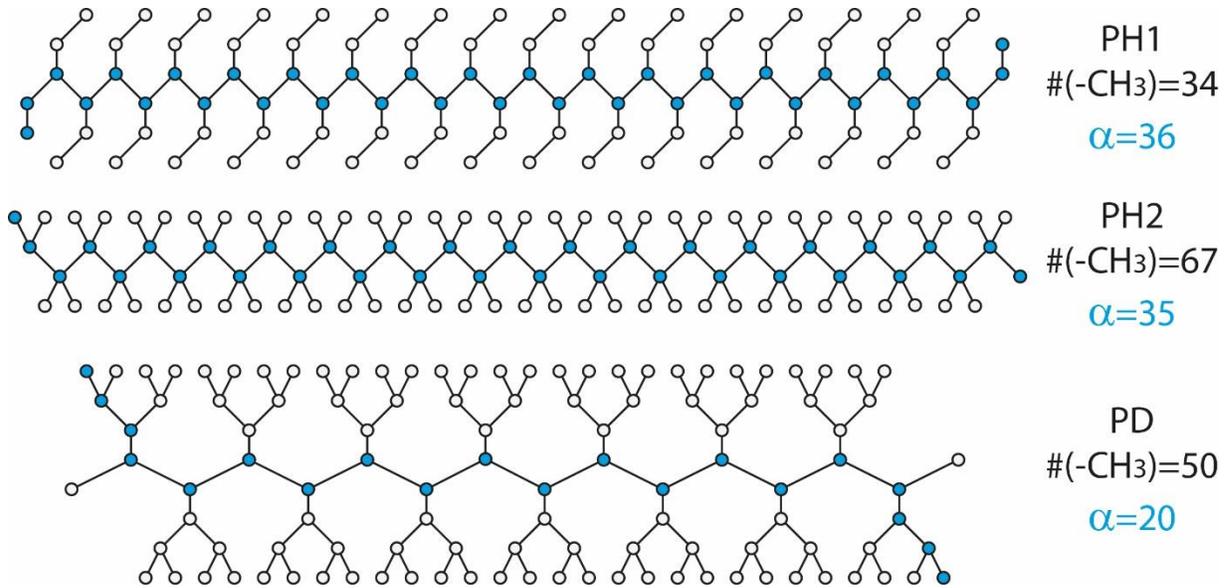


Figura 3.4 Grupo de polímeros hiper-ramificados, donde # (-CH₃) es el número de grupos metilo y α es la longitud de la columna vertebral, dada en cantidad de átomos de carbono

3.3 Reología

La reología es el estudio de la deformación y el flujo de la materia. El modelo del fluido Newtoniano describe con precisión los gases y los líquidos compuestos de pequeñas moléculas, pero existen fluidos que no pueden ser descritos por este modelo, los denominados fluidos no Newtonianos. Estos fluidos complejos incluyen soluciones de polímeros, polímeros fundidos, soluciones jabonosas, suspensiones, emulsiones, pastas y algunos fluidos biológicos. Debido a que estos líquidos contienen moléculas de alto peso molecular con muchos grados de libertad internos, su comportamiento es cualitativamente diferente de los fluidos Newtonianos.

Algunos de los efectos no Newtonianos asociados a la viscosidad y que permiten la caracterización de los fluidos complejos son los siguientes [53]:

- Adelgazamiento viscoso inducido por flujo (*shear thinning*)
- Espesamiento viscoso inducido por flujo (*shear thickening*)

- Límite de deformación (*yield stress*)
- Efectos elásticos y viscoelásticos (*Elastic/Viscoelastic Effects*) como el efecto Weissenberg, efecto de hinchamiento (*Die Swell*) y memoria del fluido.

3.3.1 Funciones de material

Para realizar estudios reológicos es necesario determinar el tensor de esfuerzos, cuya finalidad es medir el grado de deformación viscoelástica. El tensor de esfuerzos está dado por:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.1)$$

El primer subíndice indica la orientación de la superficie del plano sobre el cual actúa el esfuerzo y el segundo indica la dirección del estrés. Para condiciones fuera del equilibrio se tiene:

$$\sigma = -\mathbf{P} \quad (3.2)$$

El tensor de presión:

$$\mathbf{P} = \begin{bmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{bmatrix} \quad (3.3)$$

En la Figura 3.5 se puede observar el comportamiento de diferentes fluidos al graficar el esfuerzo de corte (P_{xy}) en función de la tasa de corte ($\dot{\gamma}$), por ejemplo para un fluido Newtoniano el comportamiento es lineal.

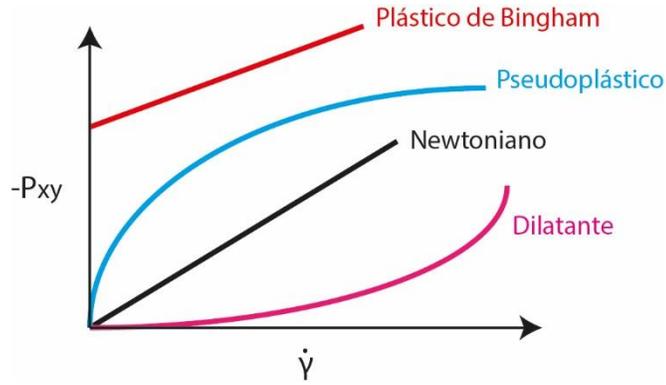


Figura 3.5 Comportamiento de diferentes fluidos

Para caracterizar el comportamiento de un fluido no Newtoniano sometido a flujo de corte simple se definen tres funciones de material dependientes de la tasa de corte [54]:

Viscosidad:

$$\eta(\dot{\gamma}) \equiv \frac{-P_{xy}}{\dot{\gamma}} \quad (3.4)$$

Primer y segundo coeficiente normal de esfuerzo:

$$\psi_1(\dot{\gamma}) \equiv \frac{-N_1}{\dot{\gamma}^2} = \frac{-(P_{xx} - P_{yy})}{\dot{\gamma}^2} \quad (3.5)$$

$$\psi_2(\dot{\gamma}) \equiv \frac{-N_2}{\dot{\gamma}^2} = \frac{-(P_{yy} - P_{zz})}{\dot{\gamma}^2} \quad (3.6)$$

Las diferencias normales de esfuerzo N_1 y N_2 para fluidos no Newtonianos son diferentes de cero, por lo que dependiendo de su magnitud, se observan distintos efectos viscoelásticos, por ejemplo el conocido “efecto Weissenberg”, donde al agitar un fluido, éste escala por la varilla del agitador, en lugar de ser forzado a ir hacia las paredes del recipiente como lo hacen los fluidos Newtonianos, cuyas diferencias normales de esfuerzo son cero [55].

Además se tiene que para un fluido no Newtoniano, la viscosidad de bulto o viscosidad a tasa de corte cero η_0 está definida como:

$$\lim_{\dot{\gamma} \rightarrow 0} \eta(\dot{\gamma}) \equiv \eta_0 \quad (3.7)$$

3.3.2 Algoritmo SLLOD

El algoritmo SLLOD desarrolla flujo de corte simple para un ensamble canónico NVT, donde se mantiene la temperatura constante utilizando un termostato de Nosé-Hoover y se encuentra implementado en el código de simulación de LAMMPS. Las ecuaciones de movimiento son las siguientes y las cuales son integradas mediante el algoritmo Velocity Verlet (Apéndice B). En ellas se tiene el término ∇v que es el gradiente de velocidades aplicado al sistema [15, 41].

$$\frac{d\mathbf{r}_i(t)}{dt} = \mathbf{v}_i(t) + \mathbf{r}_i(t) \cdot \nabla v \quad (3.8)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i(t)}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} - \mathbf{v}_i(t) \cdot \nabla v - \chi(t)\mathbf{v}_i(t) \quad (3.9)$$

$$\nabla v = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (3.10)$$

3.3.3 Presión y temperatura

El tensor de presiones viene dado por [41]:

$$\mathbf{P} = -\frac{1}{V} \left(\sum_i m_i \mathbf{v}_i(t) \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} \mathbf{r}_{ij}(t) \mathbf{F}_{ij}(t) \right) \quad (3.11)$$

El primer término representa una contribución cinética y el segundo es debido a las interacciones entre las partículas.

La temperatura instantánea está asociada al vector de velocidades de la siguiente manera [53]:

$$T = \frac{2}{N_f k_B} \sum_i \left(\frac{1}{2} m_i \mathbf{v}_i(t)^2 \right) \quad (3.12)$$

3.4 Medidas de la estructura

Cuando un fluido no Newtoniano se somete a flujo, las moléculas presentan cambios en su estructura; por ello, es necesario medir de diferentes maneras estos cambios estructurales para correlacionarlos con sus propiedades reológicas.

3.4.1 Radio de giro

La extensión de una molécula en el espacio está dada por el tensor [37]:

$$\mathbf{Rg}^2 = \left\langle \frac{\sum_i m_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{cm})^2}{\sum_i m_i} \right\rangle \quad (3.13)$$

Donde m_i y \mathbf{r}_i son la masa y la velocidad de la partícula y \mathbf{r}_{cm} es el centro de masa de la molécula que viene dado por la ecuación (3.14), y el paréntesis angular denota el promedio en el tiempo.

$$\mathbf{r}_{cm} = \frac{\sum_i m_i \mathbf{r}_i}{\sum_i m_i} \quad (3.14)$$

El tensor de giro posee nueve componentes que pueden ser interpretadas como las dimensiones lineales del elipsoide ocupado por la molécula. Para calcular una de sus componentes se utiliza:

$$\lambda_{xy}^2 = \frac{\sum_i m_i (\mathbf{r}_{ix} - \mathbf{r}_{cmx})(\mathbf{r}_{iy} - \mathbf{r}_{cmy})}{\sum_i m_i} \quad (3.15)$$

El valor de radio de giro cuadrado se define como la traza del tensor de giro:

$$Rg^2 = tr(\mathbf{Rg}^2) = \lambda_{xx}^2 + \lambda_{yy}^2 + \lambda_{zz}^2 \quad (3.16)$$

Además existe otro parámetro adicional que puede ser usado para describir la simetría de la molécula como la anisotropía de la forma relativa, el cual utiliza las componentes del tensor de giro para su cálculo de la siguiente manera:

$$\kappa^2 = \frac{3}{2} \left[\frac{\lambda_{xx}^4 + \lambda_{yy}^4 + \lambda_{zz}^4}{(\lambda_{xx}^2 + \lambda_{yy}^2 + \lambda_{zz}^2)^2} \right] - \frac{1}{2} \quad (3.17)$$

La anisotropía de la forma relativa asume valores entre cero y uno, donde el cero corresponde a una simetría esférica (isotropía) y uno corresponde a objetos lineales (anisotropía) [37].

3.4.2 Dispersión de luz

La dispersión de luz ha sido ampliamente usada para caracterizar soluciones poliméricas. Con esta técnica se pueden medir propiedades como el peso molecular promedio (M_w), radio de giro (Rg) y el segundo coeficiente virial (A_2), aunque también se puede obtener información acerca de la forma de la molécula de polímero [56].

La Figura 3.6 presenta la geometría de un sistema de dispersión de luz y sus componentes principales. Se observa un tubo de ensayo que contiene una solución de polímero que se sumerge en un recipiente lleno de un fluido que posee un índice de refracción cercano al del vidrio. El líquido es conocido como *index-matching liquid* y a través de él se hace pasar un haz de luz coherente y colimado. Casi todos los fotones del haz incidente (*incident beam*) siguen su trayectoria en línea recta hasta la salida. Sin embargo una pequeña fracción de luz es dispersada (*scattering beam*) debido a las moléculas de polímero en el tubo de ensayo. La intensidad de la luz dispersada se mide con un foto-detector.

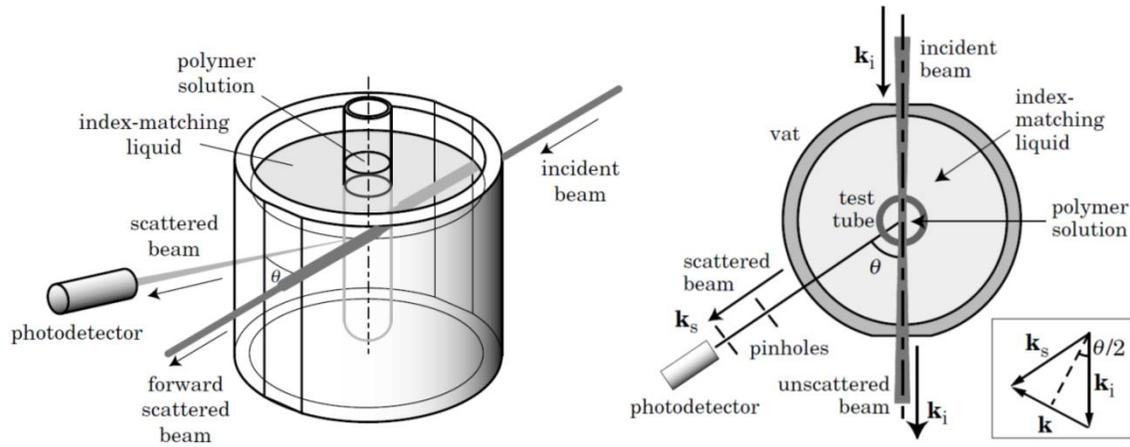


Figura 3.6 Esquema de una celda de dispersión de luz. Vista de perfil (Izquierda) y vista superior (derecha) [56]

El haz incidente tiene un vector de onda \mathbf{k}_i y el haz disperso un vector \mathbf{k}_s , la diferencia entre estos dos vectores se conoce como vector de dispersión \mathbf{k} .

$$\mathbf{k} \equiv \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_s \quad (3.18)$$

3.4.3 Factor de estructura estático

Se le conoce como factor de estructura o factor de estructura estático $S(\mathbf{k})$, a la función que describe la dispersión de un haz incidente de radiación sobre alguna

sustancia, la cual puede presentar isotropía que indica independencia de la dirección en la cual se mide la propiedad, o anisotropía donde las propiedades varían con la dirección de la medición [15, 56].

El factor de estructura está definido como:

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \rho_{\mathbf{k}} \rho_{-\mathbf{k}} \right\rangle \quad (3.19)$$

Donde $\rho_{\mathbf{k}}$ y $\rho_{-\mathbf{k}}$ son componentes de Fourier de la densidad microscópica y están dadas por:

$$\rho_{\mathbf{k}} = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.20)$$

$$\rho_{-\mathbf{k}} = \int \rho(\mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) d\mathbf{r} = \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \quad (3.21)$$

Que al sustituir en la ecuación (3.19) se obtiene la ecuación (3.22); la cual junto con la identidad de Euler [$\exp(\pm a) = \cos(a) \pm i \sin(a)$] permite calcular el factor de estructura estático en simulación molecular.

$$S(\mathbf{k}) = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \sum_{j=1}^N \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_j) \right\rangle \quad (3.22)$$

El vector \mathbf{k} mínimo para una caja de longitud L y para un sistema de N partículas es $(2\pi/L)$ y por lo tanto los componentes del vector están restringidos debido a las condiciones de frontera periódicas, a múltiplos de $(2\pi/L)$; si \mathbf{k} tiene solamente componentes en x y y entonces:

$$\mathbf{k} = k_x \hat{\mathbf{x}} + k_y \hat{\mathbf{y}} = n_x \left(\frac{2\pi}{L} \right) \hat{\mathbf{x}} + n_y \left(\frac{2\pi}{L} \right) \hat{\mathbf{y}} \quad (3.23)$$

ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones para las doce estructuras propuestas, comenzando por las simulaciones de DME donde se calculó la densidad de los sistemas, posteriormente los resultados de las simulaciones de DMFE donde se calcularon propiedades reológicas y estructurales. Para un mejor análisis se dividieron las estructuras en cuatro grupos de acuerdo a sus arquitecturas moleculares.

4.1 Dinámica molecular de equilibrio

La DME es la primera simulación que se realizó en este proyecto, en la cual para todas las estructuras se partió de una caja de simulación cúbica con 60 moléculas de polímero fundido, a una temperatura de 450 K y una densidad de 0.8 g/cm³. Para calcular la densidad de los sistemas se utilizó un ensamble NPT donde la presión fue de una atmósfera. Este cálculo se realizó debido a que sólo existen datos experimentales y datos de simulación para la estructura del polietileno lineal, por lo que se utilizó para validar a las estructuras propuestas. Posteriormente se realizó un ensamble NVT donde se equilibró la energía total para todos los sistemas y se calcularon radios de giro de las estructuras en equilibrio, previo a las simulaciones de DMFE.

Las simulaciones de cadenas de polietileno lineal consideran una temperatura alrededor de 450 K donde se asegura que el polietileno se encuentra fundido. Se efectuó una simulación para calcular la densidad del sistema lineal (LIN) y cuyos resultados a través del tiempo se muestran en la Figura 4.1.

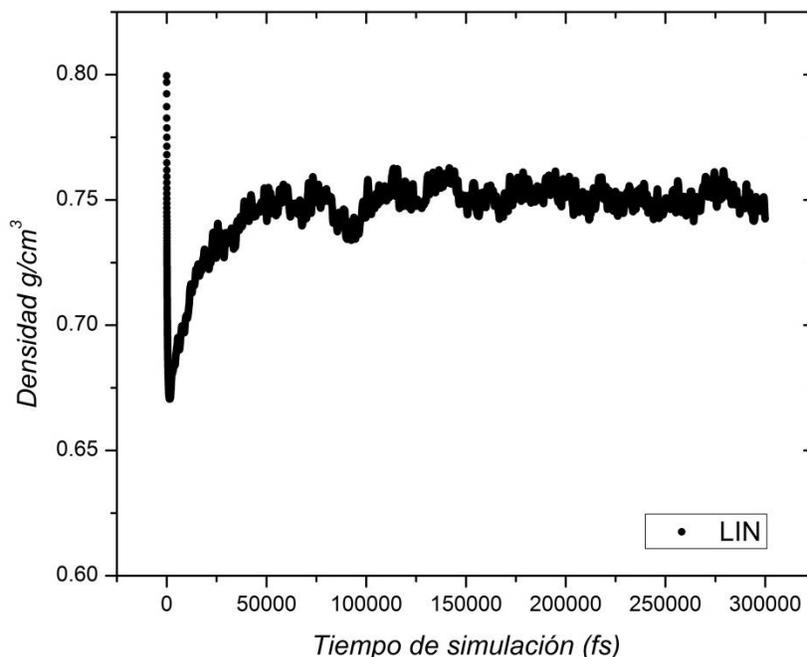


Figura 4.1 Densidad de la estructura lineal (LIN) a 450 K

Se puede observar que la densidad oscila alrededor de 0.75 g/cm^3 . En la Tabla 4.1 se tiene el promedio de la densidad de los últimos cien mil femtosegundos de la simulación, el cual es congruente con los datos presentados en otros trabajos teóricos y experimentales para cadenas lineales.

El mismo procedimiento para calcular la densidad de la estructura lineal se llevó a cabo para las demás estructuras isoméricas como lo realizado por Bourasseau y col. [57] donde calcularon las densidades de isómeros del C_7H_{16} en un ensemble NPT y donde observaron que las densidades presentan diferencias a cualquier temperatura.

En la Tabla 4.2 se presentan las densidades de las estructuras en orden descendente con sus respectivos errores porcentuales y en conjunto con los parámetros que se proponen para su caracterización como son el número de ramas o grupos metilo ($-\text{CH}_3$), la longitud de la columna vertebral o parámetro (α) en cantidad de carbonos y la longitud del diámetro de la generación más externa o parámetro

(β) también en cantidad de carbonos, además del radio de giro de equilibrio calculado en la simulación DME.

Tabla 4.1 Densidades del polietileno lineal

<i>Autores</i>	<i>Año</i>	<i>Molécula</i>	<i>T(K)</i>	<i>$\rho(g/cm^3)$</i>
Pearson y col. [58]	1987	C ₄₄ H ₉₀	448	0.729
		C ₁₀₀ H ₂₀₂	448	0.7512
Mark J. E. [59]	1999	Polietileno	450	0.7642
Moore y col. [18, 34]	2000	C ₁₀₀ H ₂₀₂	448	0.75
Jabbarzadeh y col.[17]	2003	C ₁₀₀ H ₂₀₂	585	0.906
Baig y col. [21, 52]	2007	C ₅₀ H ₁₀₂	450	0.7438
	2010	C ₄₀₀ H ₈₀₂	450	0.764
Kim y col. [35]	2008	C ₂₄ H ₅₀	333	0.7728
		C ₅₀ H ₁₀₂	450	0.7426
		C ₇₈ H ₁₅₈	450	0.764
		C ₁₂₈ H ₂₅₈	450	0.7754
Este proyecto	2015	C ₁₀₀ H ₂₀₂	450	0.751

En la Tabla 4.2, las filas para el grupo de las estructuras lineales se resaltan de color gris, para los dendrímeros de generación 3 de color verde, para los dendrímeros de generación 2 de color blanco y finalmente para estructuras hiper-ramificadas las filas son de color azul.

Tabla 4.2 Densidades finales y parámetros estructurales

$\rho(g/cm^3)$	Error(%)	Estructura	$\#(-CH_3)$	Cadena (α)	Generación (β)	$Rg^2(\text{Å})$
0.871	0.447	PH2	67	35	-	56.141
0.863	0.375	D3	36	11	7	28.348
0.857	0.506	D2	54	11	9	29.348
0.855	0.478	PD	50	20	-	27.370
0.818	0.549	PH1	34	36	-	35.734
0.773	0.555	D7	27	15	9	33.720
0.769	0.585	D5	27	19	15	42.564
0.753	0.562	D4	24	17	13	39.139
0.751	0.541	D6	18	21	15	49.203
0.751	0.562	LIN	2	100	-	131.053
0.750	0.655	PR	11	46	-	65.097
0.747	0.543	EST	4	50	-	102.840

Los datos de las primeras cuatro columnas de la Tabla 4.2 se encuentran graficados en la Figura 4.2, en la cual se puede observar cómo el primer parámetro es relevante para la densidad del sistema, teniendo en general, una densidad mayor para las estructuras con un mayor número de ramas, en este caso considerado como el número de grupos metilo. También se observa que los dendrímeros de generación 3 presentan densidades mayores a los dendrímeros de generación 2, tal como lo reporta Freire y Rubio [27]. Por otro lado, analizando el grupo de los lineales no se observa una diferencia significativa en su densidad debido a la longitud de las moléculas, pero se sabe que las estructuras con ramas más largas presentan densidades menores [27], en este caso es la estructura con forma de estrella (EST). También existen dos dendrímeros de generación 2 con la misma cantidad de ramas que poseen densidades muy cercanas y cuya pequeña diferencia puede ser explicada por los demás parámetros.

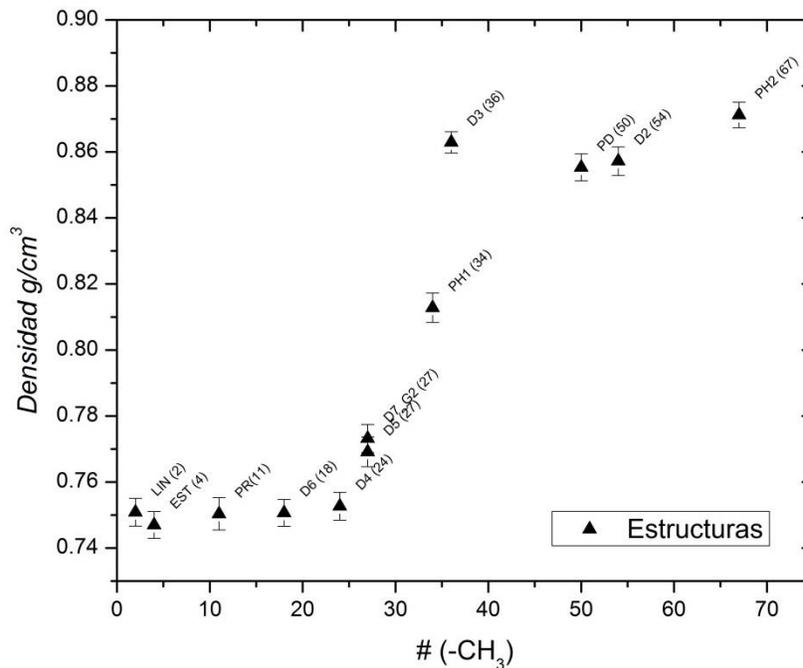


Figura 4.2 Densidad en función del número de ramas

De acuerdo con la longitud de la columna vertebral de la molécula, se puede observar en la Tabla 4.2 que este parámetro denotado por α tiene mayor relevancia para los dendrímeros, siendo así que por generación la densidad disminuye al aumentar α . También se cuenta con dos dendrímeros de generación 3 con la misma longitud de columna vertebral (α), pero la diferencia radica en la longitud del diámetro de la generación más externa o también llamado parámetro β , de manera similar, la densidad será menor al aumentar β , en otras palabras a medida que el diámetro de la generación externa aumenta, la molécula estará más espaciada en su interior provocando que su densidad disminuya. Esto se observa también por medio del radio de giro, ya que los dendrímeros más compactos con las longitudes de columna vertebral y de diámetro de generación más pequeñas presentan consistentemente un radio de giro menor.

4.2 Dinámica molecular fuera del equilibrio

Para validar los resultados de las diferentes estructuras, se compararon los resultados de las cadenas lineales con los presentados en otros trabajos. Para comenzar se utilizaron los datos de viscosidad contra tasa de corte de las simulaciones de Kim y col. [35] del $C_{128}H_{258}$, la cual es una cadena un poco mayor a la considerada en este trabajo, pero ambas cadenas representan al polietileno comercial que cuyo peso molecular es mucho mayor al utilizado en las simulaciones, a pesar de esto, en simulación es posible reproducir en gran medida el comportamiento experimental de la masa fundida [17]. En la Figura 4.3 se presentan los datos obtenidos en este proyecto y los datos del trabajo de Kim y col. [35]. En ella se observa cómo los datos caen sobre una misma tendencia en la mayoría de las tasas de corte simuladas, a excepción de los datos correspondientes a tasas de corte bajas donde el error de la simulación es muy grande y no permite la aproximación de los datos correctamente.

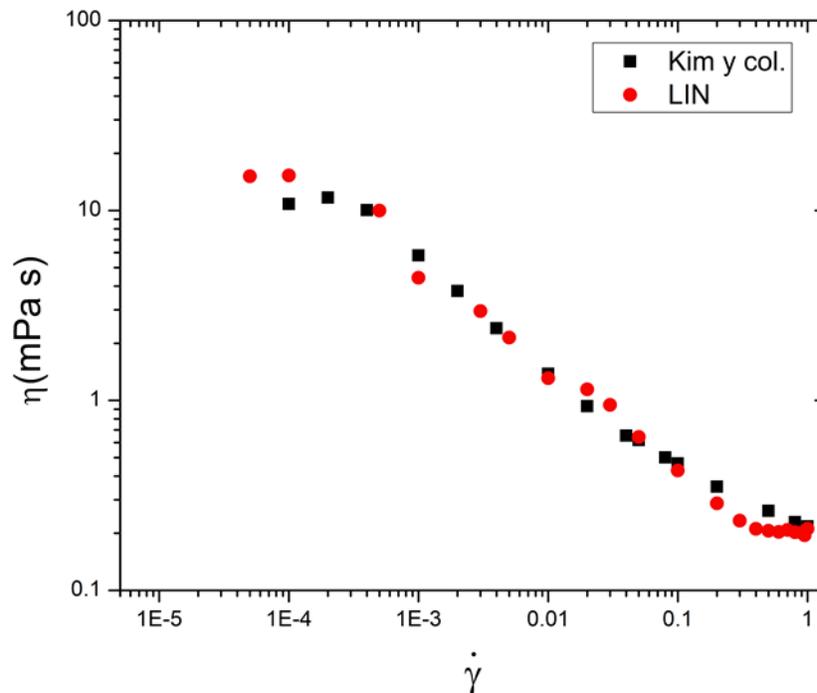


Figura 4.3 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para la estructura lineal

Para la viscosidad a tasa de corte cero η_0 , Pearson y col. [58] presentan una correlación de datos experimentales en función al peso molecular, que para la molécula $C_{100}H_{202}$ la viscosidad a tasa de corte cero a una temperatura de 448 K, corresponde un valor de 9.7 cP; por otra parte, mediante simulación de dinámica molecular, Baig y col. [52] obtuvieron una viscosidad de 16 cP a una temperatura de 450 K, además de acuerdo a la gráfica anterior, la extrapolación de los datos del plateau Newtoniano hecha por Kim y col. [35] resultó en una viscosidad de 10.04 cP también a 450 K. Para este proyecto la viscosidad a tasa de corte cero se calculó mediante el ajuste de los datos al modelo de Carreau-Yasuda (C-Y) [60], obteniendo un valor de 15.19 cP, como se puede apreciar se encuentra relativamente en el rango de viscosidades presentadas por otros autores teniendo en cuenta el error de la simulación a tasas de corte bajas.

4.2.1 Análisis del grupo de estructuras lineales y ramificadas

En ese grupo se analizan las estructuras lineal (LIN), estrella (EST) y el polímero ramificado (PR); cuyos parámetros estructurales se muestran en la Tabla 4.3 junto con los parámetros de ajuste de las curvas de viscosidad al modelo de Carreau-Yasuda [60] (Ecuación 4.1), donde η_0 y η_∞ son la viscosidad a tasa de corte cero y la viscosidad a tasa de corte infinita respectivamente, n es el exponente de la ley de la potencia, a es un parámetro adimensional que describe la transición entre la región Newtoniana y la región de la ley de la potencia y λ es una constante de tiempo relacionada con el tiempo de relajación [60]; la tasa de corte a la cual comienza el adelgazamiento viscoso es el inverso de λ .

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty)[1 + (\lambda\dot{\gamma})^a]^{(n-1)/a} \quad (4.1)$$

Tabla 4.3 Parámetros del modelo de C-Y y parámetros estructurales de LIN, EST y PR

Molécula ($-CH_3$)	α	β	$\rho(g/cm^3)$	$\eta_0(mPa s)$	$\eta_\infty(mPa s)$	$\lambda(s)$	n	a
LIN	2	100	-	0.751	15.189	0.1403	3655.1	0.301
EST	4	50	-	0.747	5.585	0.2485	184.4	0.086
PR	11	46	-	0.750	11.032	0.2943	163.4	0.021

La Figura 4.4 muestra la viscosidad de las estructuras y su respectivo ajuste; se observan tres regiones, primeramente un plateau Newtoniano a tasas de corte bajas, luego una región de adelgazamiento viscoso a tasas de corte intermedias y finalmente un segundo plateau Newtoniano a altas tasas de corte. Como ya es bien sabido en trabajos de simulación de estructuras lineales [18, 35, 41, 52] en la primera región las moléculas se encuentran enredadas entre sí, la segunda región es el resultado del desenredo, estiramiento y alineación de las moléculas con respecto a la dirección del flujo y la tercera región que corresponde a la molécula completamente estirada y alineada.

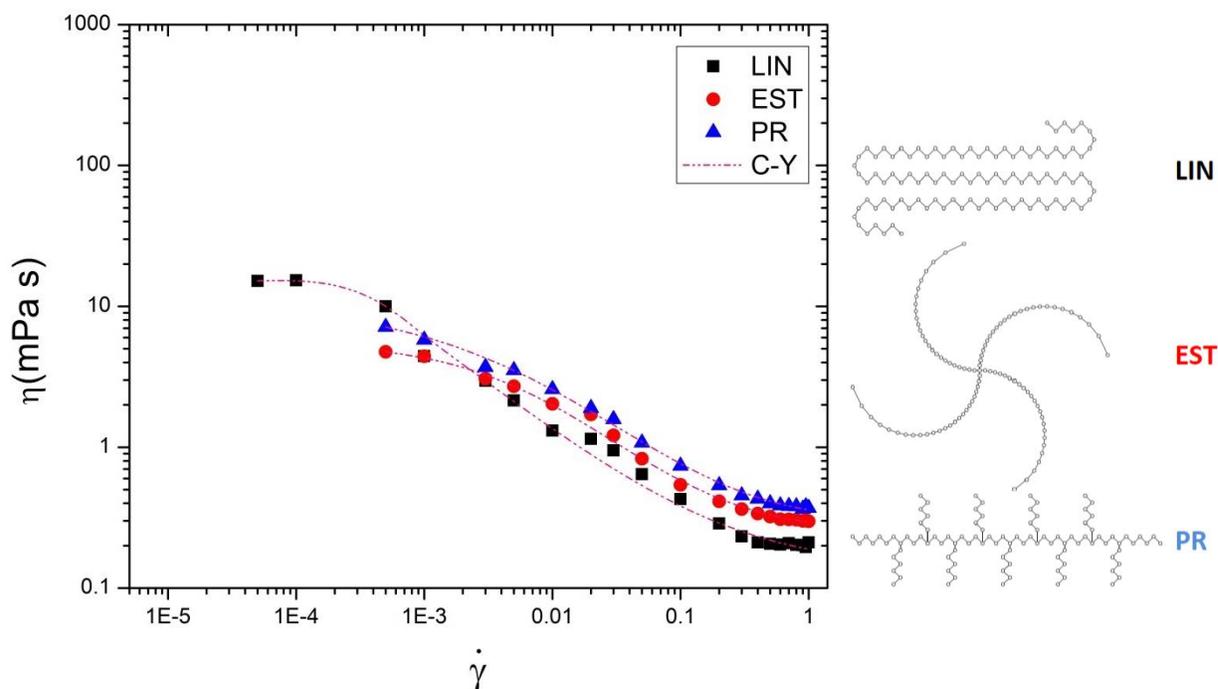


Figura 4.4 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para LIN, EST y PR

Por otra parte a tasas de corte bajas la viscosidad de LIN es mayor que las otras dos estructuras, tendencia que se invierte a tasas de corte altas debido a la longitud de la columna vertebral o parámetro α el cual desempeña un papel dominante en las propiedades de los fluidos poliméricos a altas tasas de deformación [41] y que se puede observar también en los valores de η_0 y η_∞ del ajuste al modelo de Carreau-Yasuda. Mientras tanto, la curva de viscosidad de PR se encuentra por encima de la curva de la EST en todo momento, indicando que la presencia de ramificaciones largas en la EST genera viscosidades menores que las estructuras con más ramificaciones cortas como PR, comparativamente esto se observa en el trabajo de Jabbarzadeh y col. [17]. El comienzo del adelgazamiento viscoso se puede conocer con el inverso de la constante de tiempo λ , el cual ocurre primero para LIN, seguido de la EST y posteriormente PR tal como mencionan Jabbarzadeh y col. [17].

Debido a que no se observó una diferencia significativa en los coeficientes normales de esfuerzo (ψ_1 y ψ_2), sólo se presenta el comportamiento de los valores absolutos de la primera y segunda diferencia normal de esfuerzos (N_1 y N_2), en las Figuras 4.5-(a) y 4.5-(b), respectivamente. Para N_1 se observa un incremento conforme aumenta la tasa de corte, y valores ligeramente mayores para los sistemas con una columna vertebral mayor (α). Para N_2 , que es una propiedad que no se reporta con mucha frecuencia en trabajos de simulación, se observa que el sistema con mayor número de ramas (PR) presenta los valores más altos seguido por EST y LIN.

En la Figura 4.5-(c) se muestra el esfuerzo de corte contra la tasa de corte, se observa que las tres estructuras son fluidos pseudoplásticos. El esfuerzo de corte requerido para que fluyan los polímeros lineales es menor que para moléculas ramificadas debido a la alineación y estiramiento de las moléculas. Una mayor cantidad de ramas complican la orientación de las moléculas, por lo tanto se requiere de un mayor esfuerzo para mover el fluido debido a las interacciones intermoleculares entre sus ramas [49].

Una forma de medir la elasticidad del sistema, es por medio de la relación entre N_1 y el esfuerzo de corte [21, 49], la cual se presenta en la Figura 4.5-(d); se puede observar cómo la elasticidad de los sistemas se incrementa conforme aumenta la tasa de corte; además se aprecia que los sistemas formados por estructuras más largas y con menos ramas presentan elasticidades más altas; siendo el sistema LIN, el más elástico.

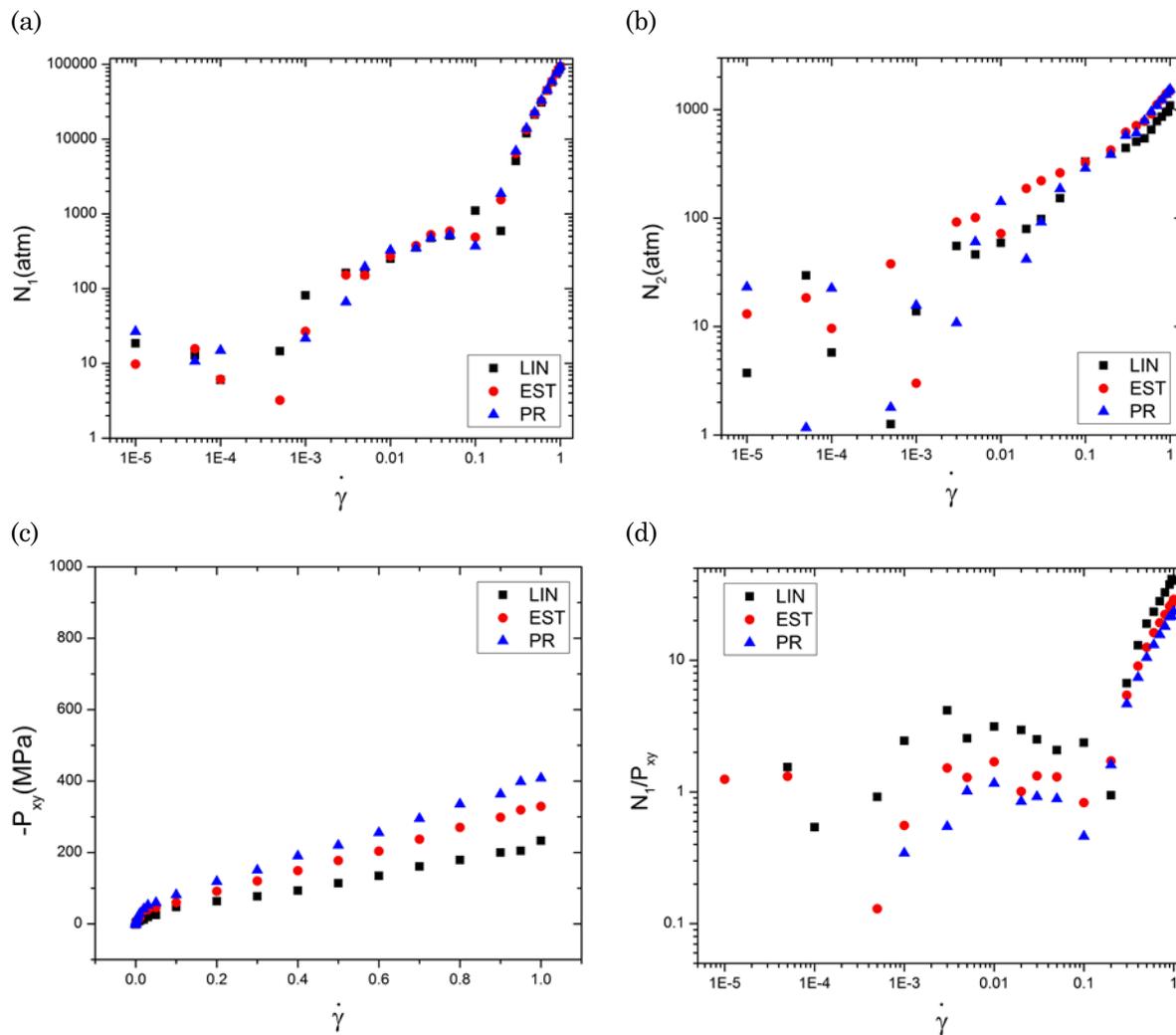


Figura 4.5 Diferencias normales de esfuerzo (a) N_1 , (b) N_2 , (c) esfuerzo de corte y (d) la relación de elasticidad, en función de la tasa de corte para los sistemas LIN, EST y PR

El cambio en el radio de giro se da aproximadamente a la tasa de corte donde comienza el adelgazamiento viscoso para las tres estructuras, tal como se muestra en la Figura 4.6. A cualquier tasa de corte se observa que el radio de giro del sis-

tema LIN es el mayor, seguido del EST y finalmente PR. Las estructuras más ramificadas (α pequeño) presentan los radios de giro menores debido a que sus estructuras son más compactas y presentan una menor deformación propiciada por el flujo a tasas de corte altas comparadas con LIN, puesto que el radio de giro de una molécula lineal se incrementa más rápido debido a su gran alineación y estiramiento inducidos por el flujo [35], en otras palabras las moléculas relativamente más grandes se deforman más [40].

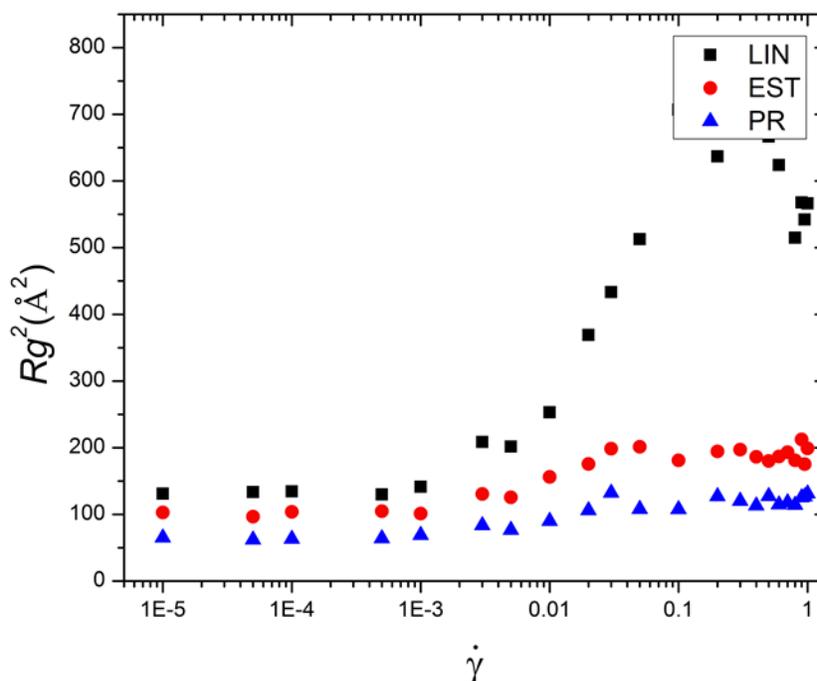


Figura 4.6 Radio de giro en función de la tasa de corte para LIN, EST y PR

Para el sistema LIN [Figura 4.7-(a)], las componentes del tensor de giro λ_{yy} y λ_{zz} disminuyen de la misma manera, mientras que la componente λ_{xx} aumenta rápidamente indicando alineación y estiramiento de las moléculas en dirección del flujo. Para los sistemas EST y PR ocurre un aumento en λ_{xx} [Figura 4.7-(b) y 4.7-(c)] provocado por la alineación y el estiramiento de las moléculas de manera similar a la estructura lineal, pero en menor grado debido a la cantidad ramas y la longitud de la columna vertebral. Las componentes λ_{yy} y λ_{zz} no disminuyen de la misma manera que las de LIN, la que más disminuye en ambas estructuras es la

componente en y que es la dirección en la cual se trasmite el movimiento (gradiente). Lo anterior comprueba que la molécula gira sobre el eje formado por la columna vertebral hasta colocar sus ramas en el plano XZ como se aprecia en la Figura 4.8 para los sistemas EST y PR. Por otra parte el grosor de la molécula orientada y estirada en dirección al flujo, que en este caso sería la componente λ_{zz} , es la responsable de la diferencia de viscosidades a tasas de corte altas, teniendo una mayor viscosidad para PR que presenta un mayor grosor.

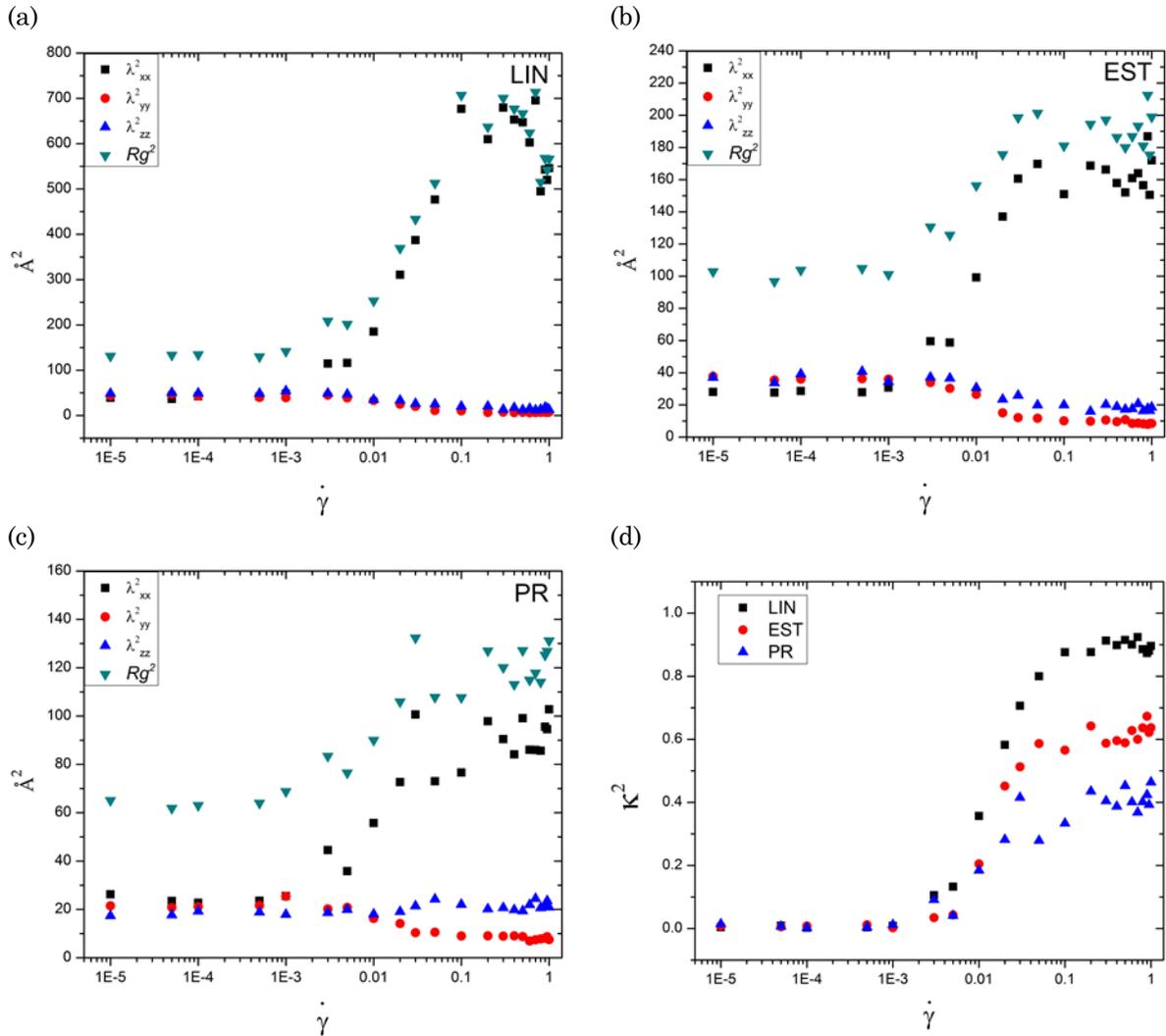


Figura 4.7 Componentes del radio de giro de los sistemas (a) LIN, (b) EST y (c) PR y el factor de anisotropía (d) κ^2 , en función de la tasa de corte

El factor de anisotropía (κ^2) [Figura 4.7-(d)] indica la forma relativa de la molécula y se obtiene directamente de las componente del tensor de giro. Este parámetro adquiere valores entre 0 y 1; un valor de 0 indica una forma isotrópica, mientras que un valor de 1 se refiere a una conformación anisotrópica [37]. En la Figura 4.7, para κ^2 a tasas de corte bajas se tienen formas isotrópicas debido a las conformaciones y enredo de las moléculas, y a medida que aumenta la tasa de corte se tiene un aumento en el valor de κ^2 , indicando una orientación y estiramiento de las moléculas o anisotropía [52], lo cual puede ser comprobado mediante los factores de estructura estáticos que se reportan más adelante.

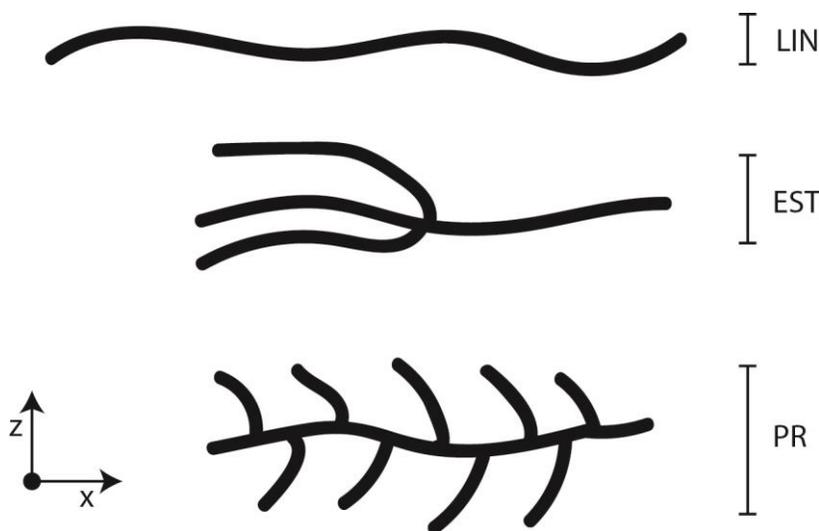


Figura 4.8 Representación de las conformaciones moleculares sobre el plano XZ de LIN, EST y PR a tasas de corte altas

El factor de estructura que se mide experimentalmente por dispersión de luz, también indica cómo se encuentra la molécula en la muestra de estudio [25]. En las Figuras 4.9 a 4.11 se observa el factor de estructura estático con la representación gráfica de cinco moléculas de cada sistema, a diferentes tasas de corte para las tres regiones presentadas por las curvas de viscosidad. Se puede ver, para las tres estructuras, patrones de círculos concéntricos a tasas de corte bajas que indican un acomodo aleatorio o un comportamiento Newtoniano isotrópico, semejantes a los presentados en algunos trabajos [61, 62] para soluciones polimé-

ricas en ausencia de flujo y a bajas tasas de corte. A medida que aumenta la tasa de corte, disminuye la isotropía del sistema, generando dos picos simétricos en dirección x ; en otras palabras, es el resultado de la alineación de las moléculas en dirección del flujo, como se menciona en algunos trabajos de simulación molecular, donde se ha correlacionado la estructura molecular con los factores de estructura estáticos [15, 53, 63].

Para el sistema LIN en la Figura 4.9, la intensidad de los picos cambia de un valor de 3.68 a 14.60 al aumentar la tasa de corte; además los picos son más finos y se localizan sólo en la región de valores pequeños de k_x y k_y del patrón de dispersión. Para los sistemas EST y PR en las Figuras 4.10 y 4.11, la intensidad de los picos cambia de valores que van desde 5 a 50 aproximadamente, al aumentar la tasa de corte, donde también los picos son cada vez más finos y focalizados sólo en una región del patrón de dispersión.

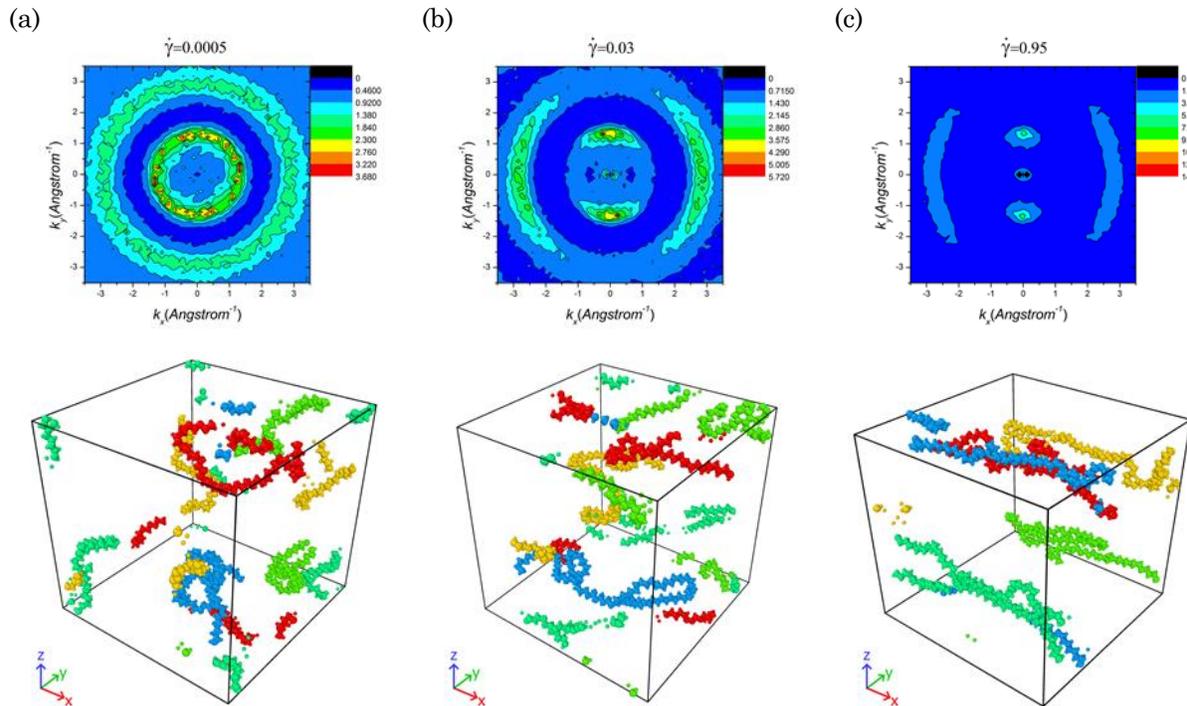


Figura 4.9 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema LIN a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.0005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.03$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

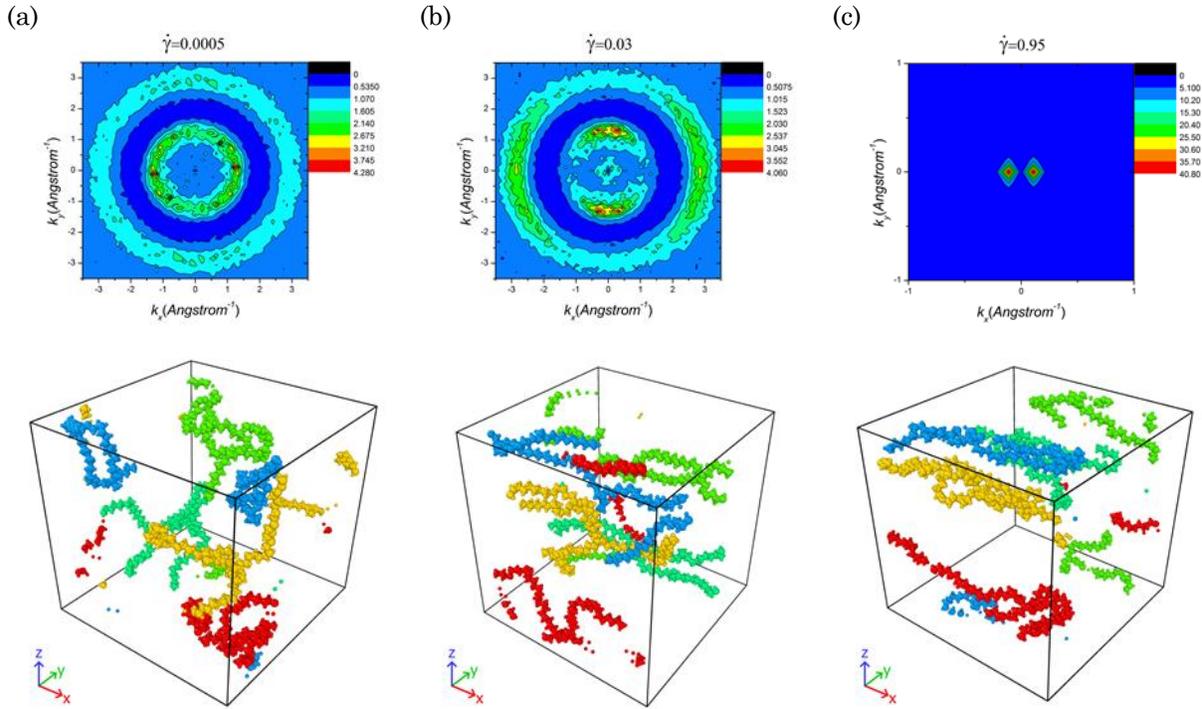


Figura 4.10 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema EST a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.0005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.03$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

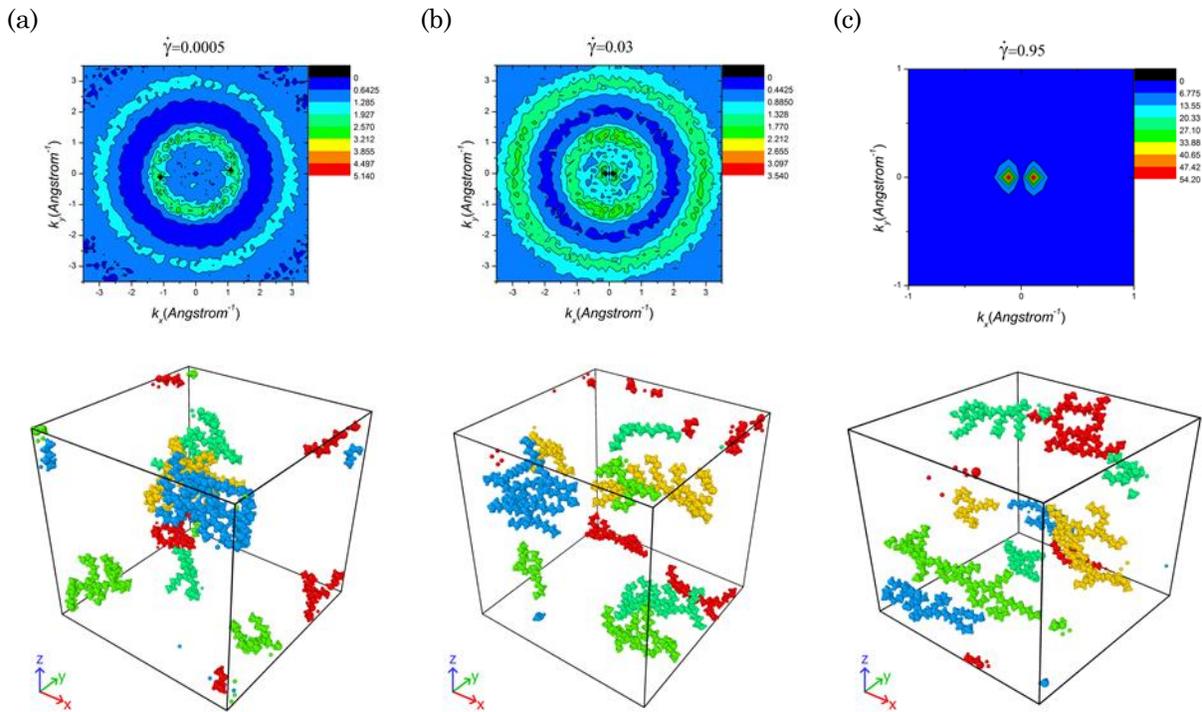


Figura 4.11 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema PR a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.0005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.03$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

4.2.2 Análisis del grupo de dendrímeros de generación 3

En este grupo se analizan las estructuras de tres dendrímeros de generación 3 denotados por D2, D3 y D4; cuyos parámetros estructurales se muestran en la Tabla 4.4 junto con los parámetros de los ajustes de las curvas de viscosidad al modelo de Carreau-Yasuda.

Tabla 4.4 . Parámetros del modelo de C-Y y parámetros estructurales de D2, D3 y D4

<i>Molécula</i>	$(-CH_3)$	α	β	$\rho(g/cm^3)$	$\eta_0(mPa\ s)$	$\eta_\infty(mPa\ s)$	$\lambda(s)$	n	a
D2	54	11	9	0.857	269.848	0.7688	8606.4	0.132	3.991
D3	36	11	7	0.863	394.188	0.7974	6796.7	0.032	3.179
D4	24	17	13	0.753	15.809	0.3395	2407.2	0.386	3.323

En la Figura 4.12 se observan tres regiones para los tres dendrímeros, un primer plateau Newtoniano a tasas de corte bajas, una región de adelgazamiento viscoso a tasas de corte intermedias y un segundo plateau Newtoniano a tasas de corte altas, a diferencia de otros trabajos de simulación donde sólo se han observado las primeras dos regiones [12, 36, 38].

Las curvas de viscosidad para D2 y D3 se encontraron muy por encima de D4 debido a que son estructuras mucho más compactas, pero entre ellas existe una ligera diferencia a tasas corte bajas. Para los dos dendrímeros la longitud de la columna vertebral (parámetro α) es la misma, la diferencia radica en el diámetro de la generación (parámetro β) siendo el más pequeño para D3, esto trae consigo una densidad un poco mayor que genera a su vez una viscosidad mayor, debido a que es más denso en su interior. También se observa que D4, al tener el parámetro α más grande, es el que presenta la menor viscosidad; los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 4.4.

Como se mencionó anteriormente la presencia de ramificaciones largas genera viscosidades relativamente bajas a tasas de corte pequeñas, como se aprecia

claramente en la Figura 4.12. Las interacciones intermoleculares son mayores cuando hay menor número de ramas o cuando las ramificaciones son más largas lo que provoca una región Newtoniana más prolongada a tasas de corte bajas, como se observa para D4 cuya transición entre las primeras dos regiones (Newtoniana y de adelgazamiento) se da después de la correspondiente a los sistemas D2 y D3.

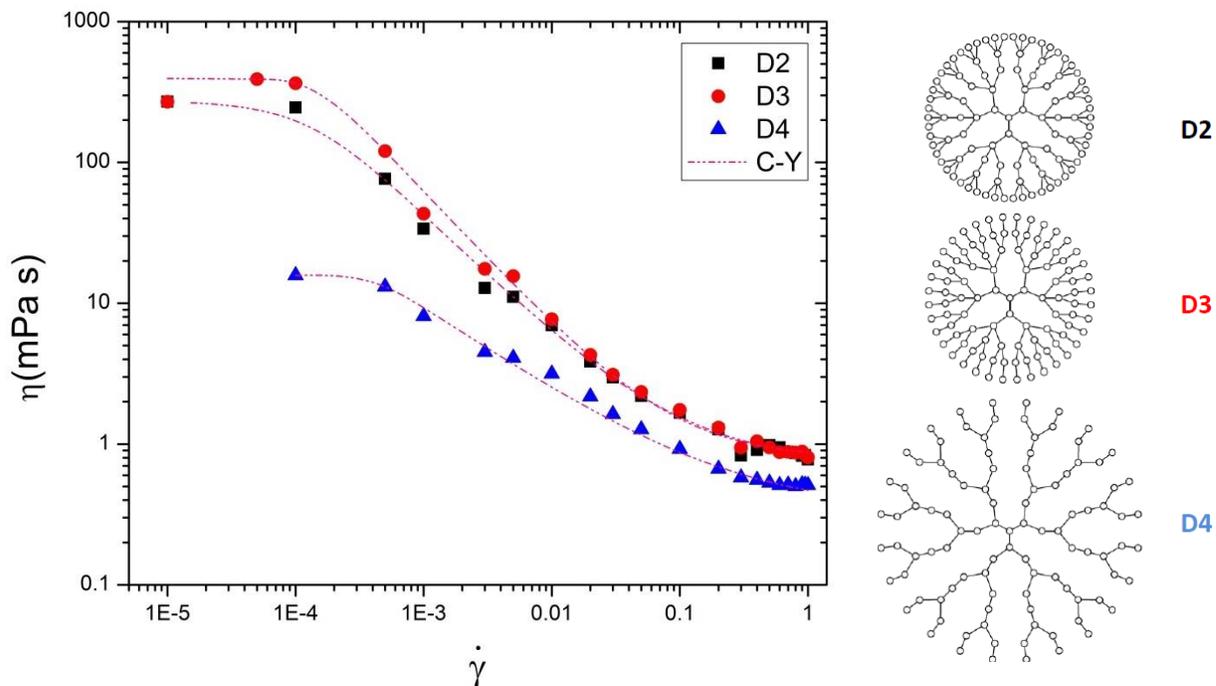


Figura 4.12 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para D2, D3 y D4

Jabbarzadeh y col. [17] estudiaron isómeros del $C_{100}H_{202}$ y mencionan que la primera diferencia normal de esfuerzos N_1 aumenta cuando se tiene una mayor cantidad de ramas y disminuye cuando la longitud de la columna vertebral de la molécula se incrementa; tal como se muestra en la Figura 4.13-(a). Para N_2 se observa lo contrario, su magnitud aumenta con un mayor número de ramas y disminuye con el incremento en la longitud de la columna vertebral (α) [Figura 4.13-(b)].

En la Figura 4.13-(c) se nota que a medida que el dendrímero es más compacto el esfuerzo de corte necesario para fluir es mayor, debido a que la molécula

presenta una mayor estabilidad y por lo tanto una mayor resistencia a ser deformada [49]. A grandes rasgos en la Figura 4.13-(d) se observa que la elasticidad de los sistemas aumenta conforme lo hace la tasa de corte, y que los sistemas menos elásticos son los que presentan mayor cantidad de ramas; ya que las moléculas más ramificadas tienen un mayor impedimento estérico y por lo tanto son menos flexibles [49].

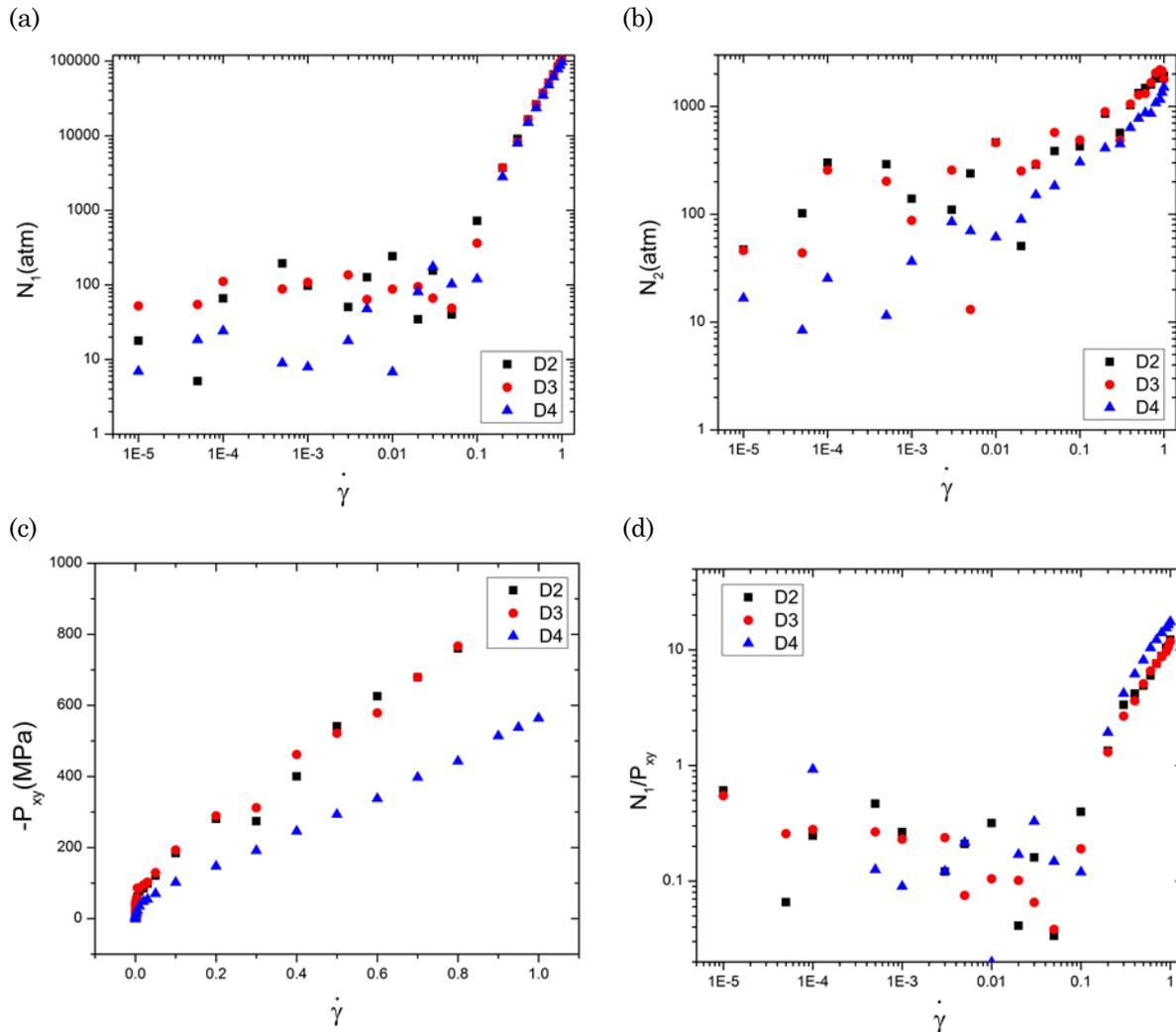


Figura 4.13 Diferencias normales de esfuerzo (a) N_1 , (b) N_2 , (c) esfuerzo de corte y (d) la relación de elasticidad, en función de la tasa de corte para los sistemas D2, D3 y D4

El radio de giro para los dendrímeros de generación 3 permanece constante a medida que aumenta la tasa de corte (Figura 4.14), indicando aparentemente que no hay una deformación inducida por el flujo, a diferencia de lo reportado en la

literatura [5, 36, 38], donde si hay un cambio en el radio de giro al aumentar la tasa de corte y el cual se hace más notorio al aumentar la generación (peso molecular), debido a que utilizan modelos más sencillos como el de grano grueso.

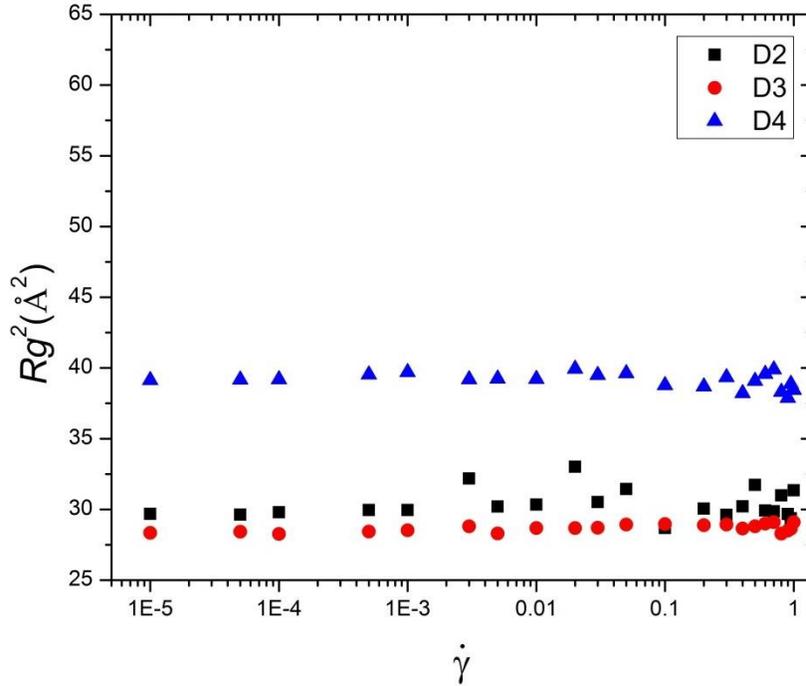


Figura 4.14 Radio de giro en función de la tasa de corte para D2, D3 y D4

En general el radio de giro aumenta cuando lo hace la longitud de la columna vertebral de la molécula [17], en este caso D4 es el dendrímtero con un mayor valor de α y consistentemente es el de mayor radio de giro; D2 y D3 poseen el mismo α , pero de ellos, el de mayor radio de giro es D2 debido a que su parámetro β es mayor, en otras palabras es menos compacto.

Analizando las componentes del radio de giro para los tres dendrímeros [Figura 4.15-(a)-(c)] se observa que al incrementar la tasa de corte, la componente λ_{xx} aumenta mientras λ_{yy} disminuye en la misma proporción; por otra parte, para la componente λ_{zz} no se observan cambios significativos. Todo esto indica una deformación de las moléculas, se estiran en x y se comprimen en y como lo observado en trabajo de Hajizadeh y col. [20].

La deformación en x , registrada en los valores de la componente λ_{xx} , para los sistemas D2 y D3 es de alrededor de 5%, mientras que para D4 es de 15%. Esto muestra que el aumento en la longitud de las ramas hace que la molécula sea más flexible y por lo tanto más susceptible a una deformación inducida por el flujo, tal como se menciona en los trabajos de Bosko y col. [37] y Le y col. [19].

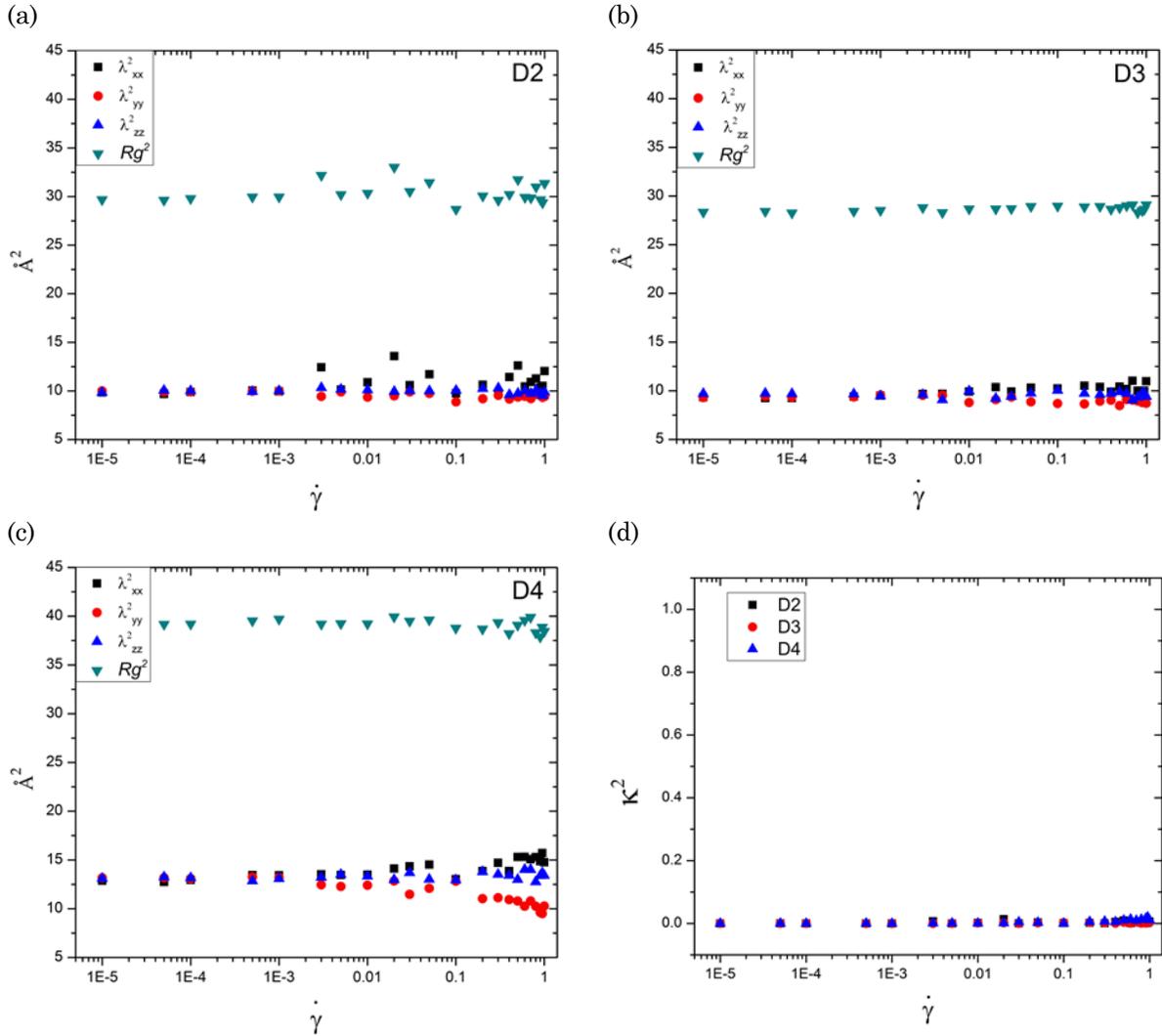


Figura 4.15 Componentes del radio de giro de los sistemas (a) D2, (b) D3 y (c) D4 y el factor de anisotropía (d) κ^2 , en función de la tasa de corte

En la Figura 4.15-(d) se muestra la anisotropía de la forma relativa para los tres dendrímeros de generación 3, donde se mantiene cercano a cero para todas

las tasas de corte estudiadas, lo que indica una forma isotrópica de la molécula, en esta ocasión las moléculas son prácticamente esféricas.

Se calcularon factores de estructura a diferentes tasas de corte, los cuales se observan en las Figura 4.16, 4.17 y 4.18 junto con las representaciones de sólo cinco moléculas de los sistemas para una mejor visualización. El factor de estructura muestra diferencias al aumentar la tasa de corte para los tres dendrímeros, lo que indica un cambio en el arreglo del conjunto de moléculas en cada sistema. Este cambio es generado por la pequeña deformación que sufren las moléculas, observada en las componentes del radio de giro (Figura 4.15).

Los factores de estructura para D2 y D3 (Figuras 4.16 y 4.17) son muy similares, a tasas de corte bajas se nota isotropía debido a los círculos observados, además presentan picos en ambas direcciones indicando una clase de ordenamiento del sistema. Al aumentar la tasa de corte, dos picos aparecen en el eje x , e incrementan su magnitud, revelando que existe una orientación de las moléculas del sistema, pero sin desaparecer del todo su isotropía como conjunto; esto, observado claramente por los círculos concéntricos presentes. Para D4 (Figura 4.18) los círculos concéntricos son más marcados a tasas de corte bajas y aparecen 2 picos en el eje x , al igual que los otros dendrímeros al incrementar la tasa de corte.

Para el sistema D2 en la Figura 4.16, la intensidad de los picos es relativamente alta, y oscila alrededor de un valor de 20; además los picos se localizan en una región de valores pequeños de k_x y k_y del patrón de dispersión. Al aumentar la tasa de corte en los sistemas D3 y D4 (Figuras 4.17 y 4.18), la intensidad de los picos disminuye de 43 a 21.1 y aumenta de 6.76 a 53.20 respectivamente. Esto indica que la estructura molecular más abierta de D4, provoca un comportamiento en la intensidad de los picos, similar al presentado por los sistemas LIN, EST y PR de la sección anterior, que son estructuras con parámetros alfa grandes.

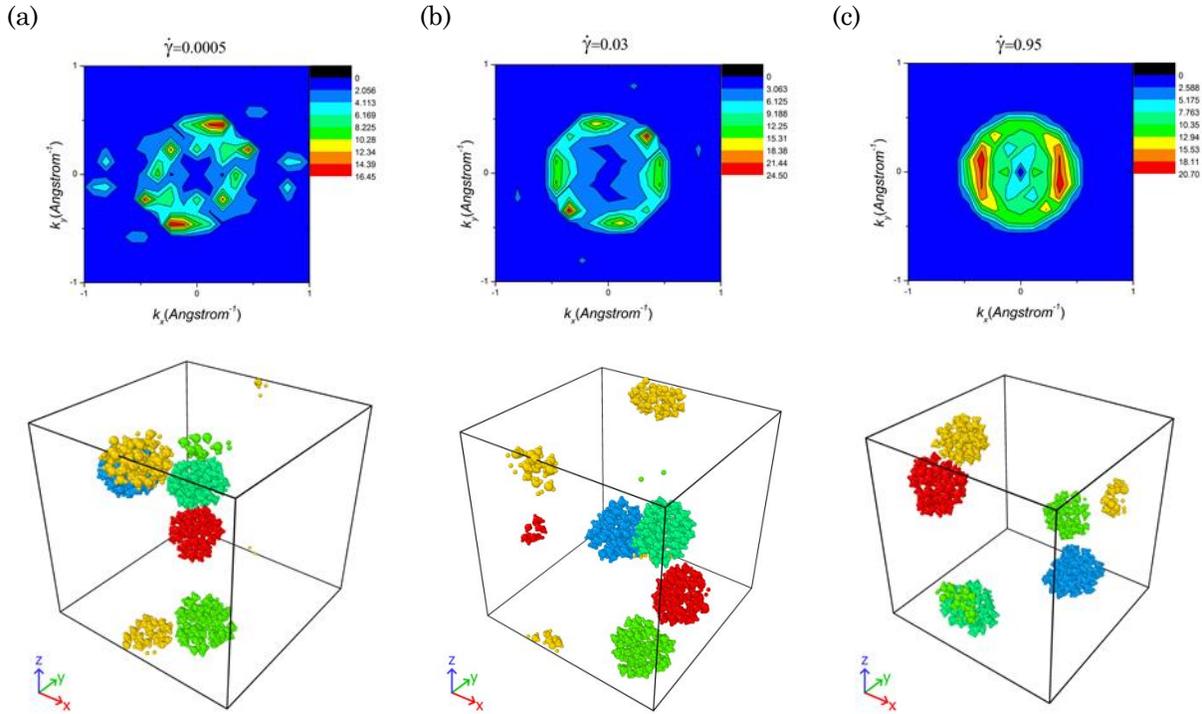


Figura 4.16 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D2 a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.0005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.03$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

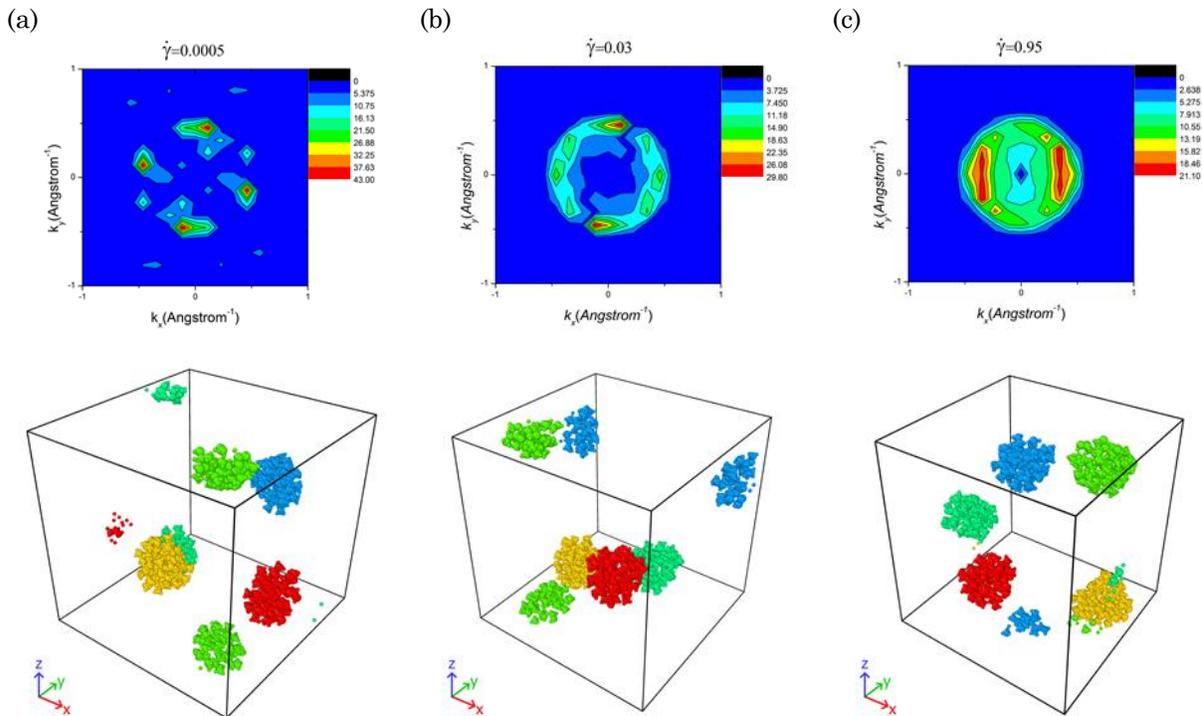


Figura 4.17 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D3 a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.0005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.03$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

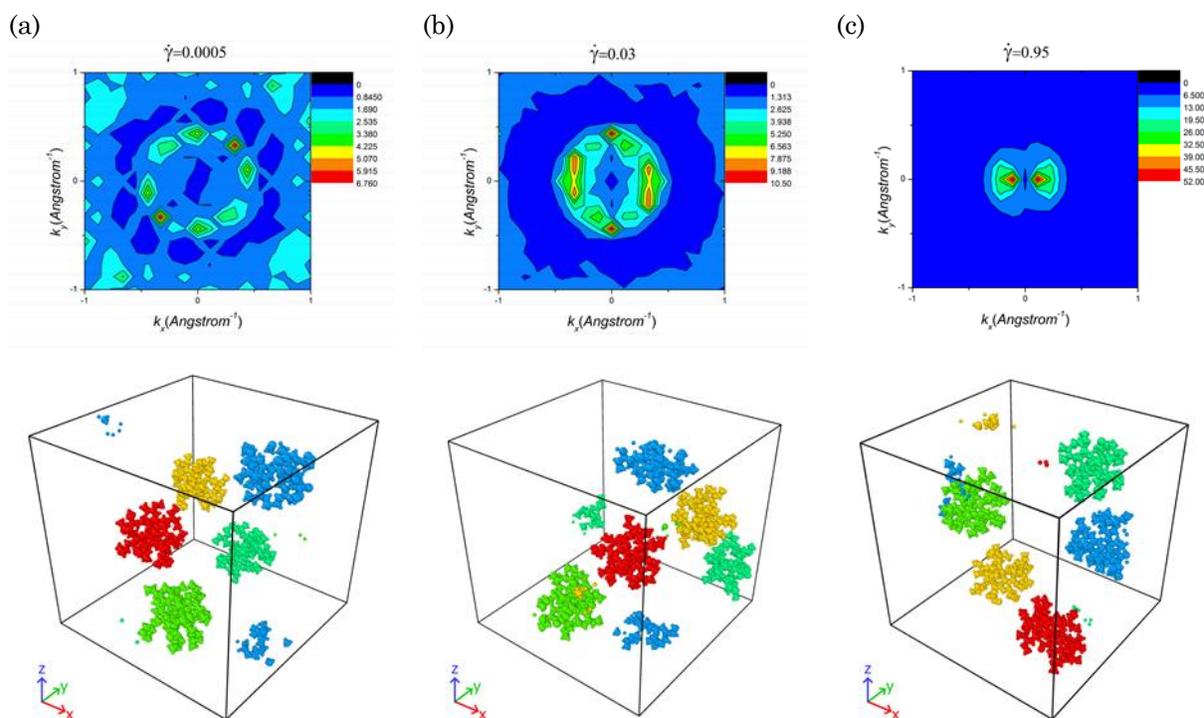


Figura 4.18 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D4 a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.0005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.03$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

4.2.3 Análisis del grupo de dendrímeros de generación 2

En ese grupo se analizan las estructura de tres dendrímeros de generación 2 denotados por D5, D6 y D7; cuyos parámetros estructurales se muestran en la Tabla 4.5 junto con los parámetros de los ajustes de las curva de viscosidad al modelo de Carreau-Yasuda.

Tabla 4.5 Parámetros del modelo de C-Y y parámetros estructurales de D5, D6 y D7

Molécula	(-CH ₃)	α	β	$\rho(g/cm^3)$	$\eta_0(mPa s)$	$\eta_\infty(mPa s)$	$\lambda(s)$	n	a
D5	27	19	15	0.769	379.987	0.511	12829	0.069	0.478
D6	18	21	15	0.751	81.535	0.283	29119	0.401	2.923
D7	27	15	9	0.773	258.632	0.380	23484	0.277	1.100

En la Figura 4.19 no se observaron claramente las tres regiones como en los dendrímeros de generación 3, sólo se perciben dos regiones, un adelgazamiento viscoso en tasas de corte bajas e intermedias y un plateau Newtoniano a altas tasas de corte. La curva de viscosidad más alta es la de D7 y corresponde a la estructura con los parámetros α y β más pequeños, D5 y D6 tienen el mismo diámetro de generación, la diferencia se encuentra en el parámetro α y, como ya se ha mencionado anteriormente, el dendrímero con α menor es más denso o compacto y por lo tanto su viscosidad será mayor. En este caso D5 tiene un α menor y una viscosidad mayor a D6, todo esto se puede observar de igual manera en los parámetros de ajuste al modelo de Carreau-Yasuda.

La cantidad de ramas o grupos metilo no juega un papel tan importante para caracterizar las curvas de viscosidad como lo son α y β ; para este parámetro sólo se puede decir que entre mayor sea el número de ramas, mayor será la viscosidad debido a que las ramas cada vez serán más pequeñas y por lo tanto las estructuras serán más compactas y densas.

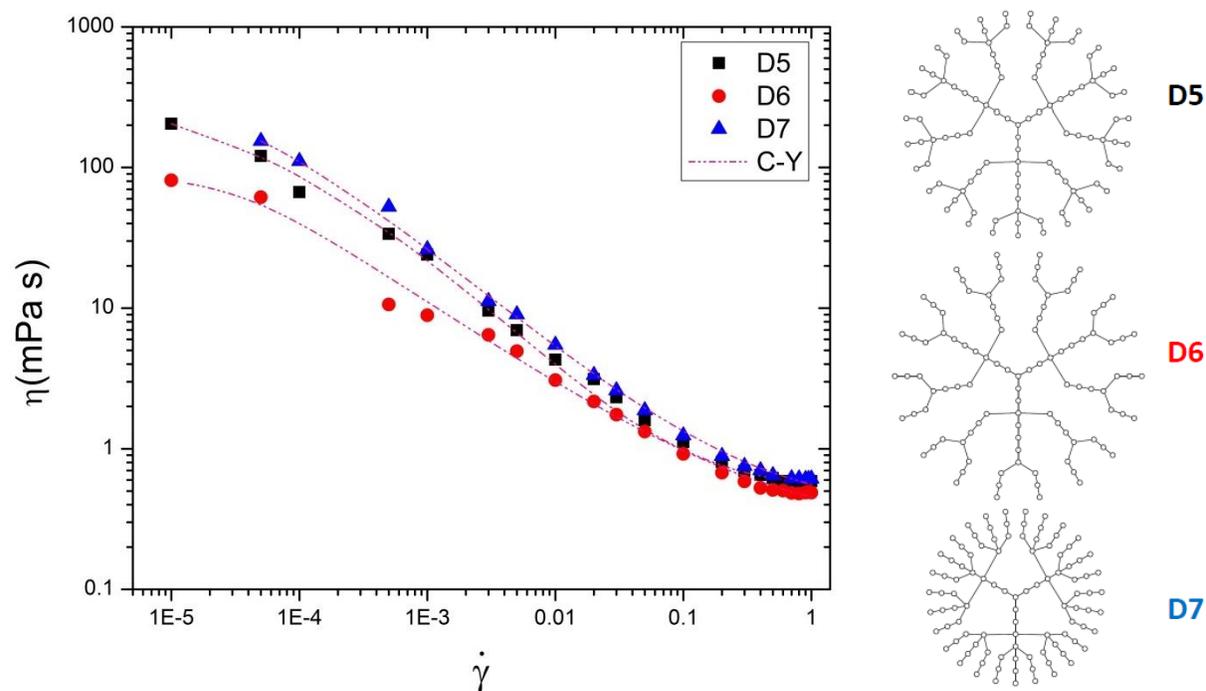


Figura 4.19 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para D5, D6 y D7

En la Figura 4.20-(a) la primera diferencia normal de esfuerzo (N_1) se observan valores mayores para las moléculas con mayor número de ramas (D5 y D7); y para N_2 [Figura 4.20-(b)], se obtuvo lo contrario, valores menores para moléculas con mayor número de ramas. Por otro lado en la Figura 4.20-(c) se nota que a medida que el dendrímero es más denso el esfuerzo de corte necesario para fluir es mayor. La elasticidad como se ha mencionado anteriormente, es menor para las moléculas más compactas, esto observa en la Figura 4.20-(d) para D7, que presenta la estructura más densa y con un impedimento estérico mayor a D5 y D6.

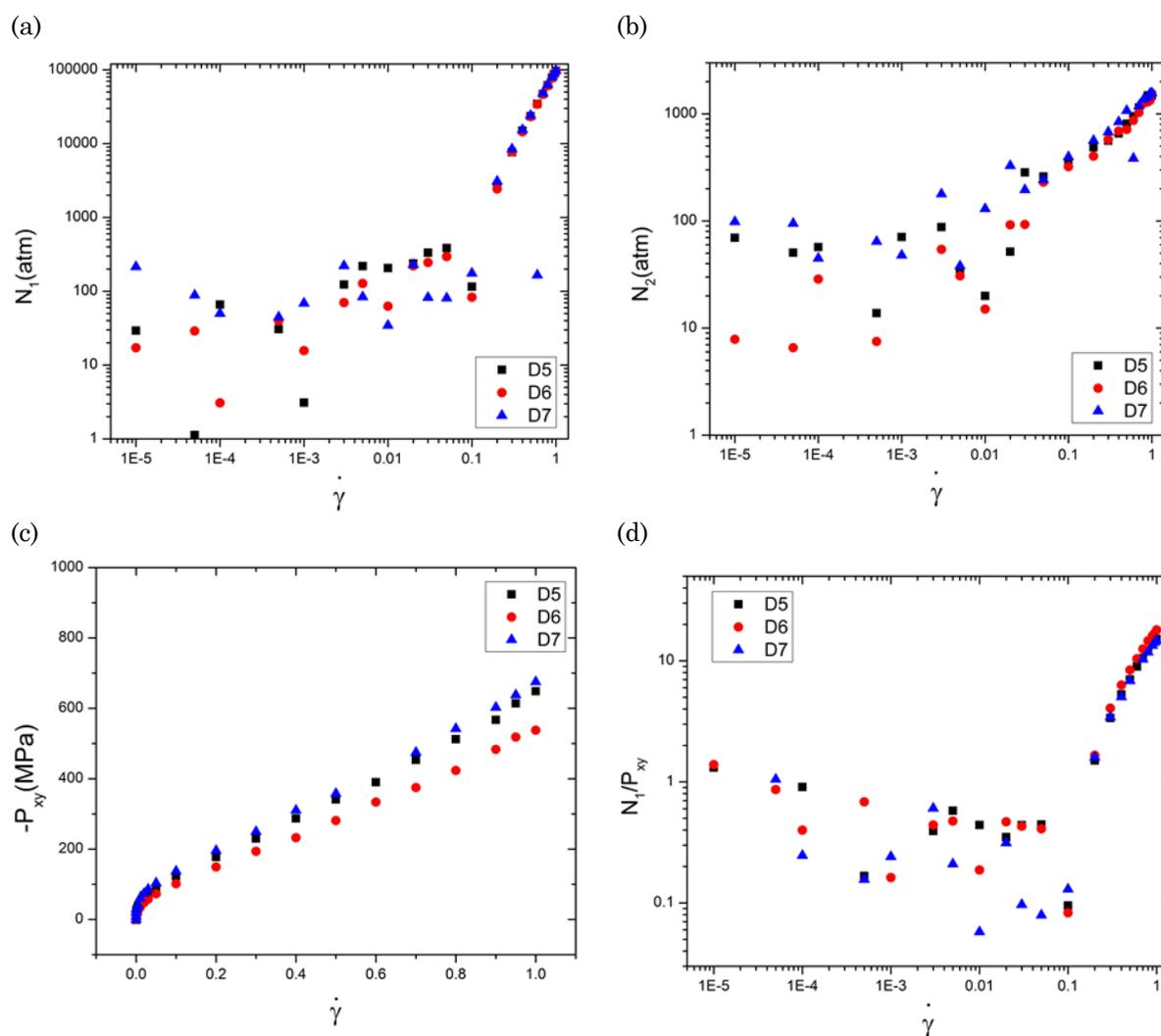


Figura 4.20 Diferencias normales de esfuerzo (a) N_1 , (b) N_2 , (c) esfuerzo de corte y (d) la relación de elasticidad, en función de la tasa de corte para los sistemas D5, D6 y D7

El radio de giro para los tres dendrímeros de generación 2 mostrado en la Figura 4.21 permanece constante a lo largo de casi todas las tasas de corte con un ligero incremento para tasas de corte altas, como en los trabajos [5, 36, 38]. El D7, que corresponde al dendrímero con el diámetro de generación (β) más pequeño, es el de menor radio de giro, seguido por D5 que tiene una longitud de la columna vertebral (α) menor a D6. Cabe resaltar que D5 y D6 tienen el mismo valor de β .

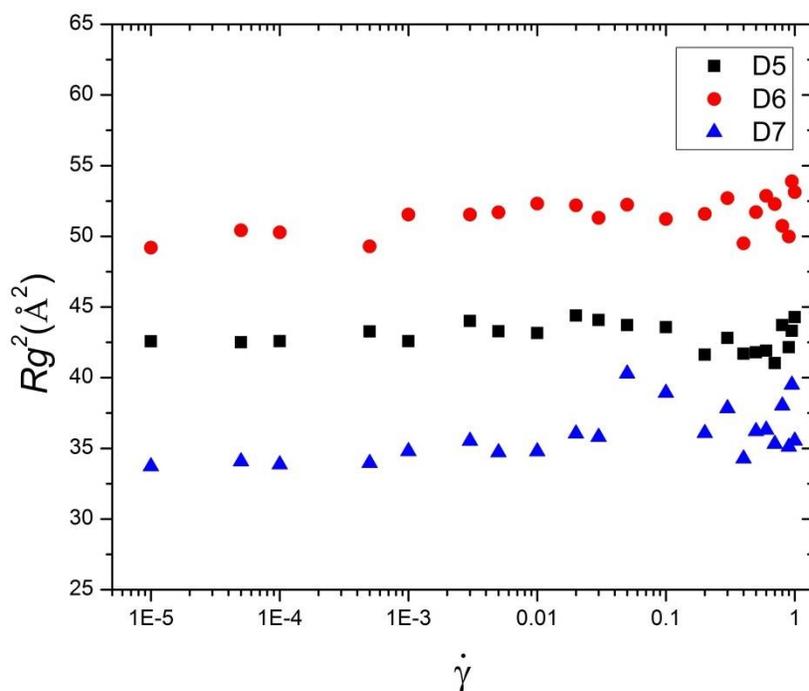


Figura 4.21 Radio de giro en función de la tasa de corte para D5, D6 y D7

Para los tres dendrímeros de generación 2 se observa el mismo comportamiento de los dendrímeros de generación 3 en las componentes del radio de giro (Figura 4.22). Las componentes λ_{xx} y λ_{yy} aumentan y disminuyen respectivamente en la misma proporción y las componentes λ_{zz} permanecen constantes, demostrando que existe una deformación debida al flujo de corte donde las moléculas se estiran en x y se comprimen en y , como lo observado en el trabajo de Hajizadeh y col. [20].

La anisotropía de la forma relativa para los 3 dendrímeros se mantiene cercano a cero en el rango de tasas de corte estudiadas [Figura 4.22-(d)], lo que indica que cada molécula mantiene una forma isotrópica que para este tipo de moléculas corresponde a una forma esférica, de manera similar a los dendrímeros de generación 3.

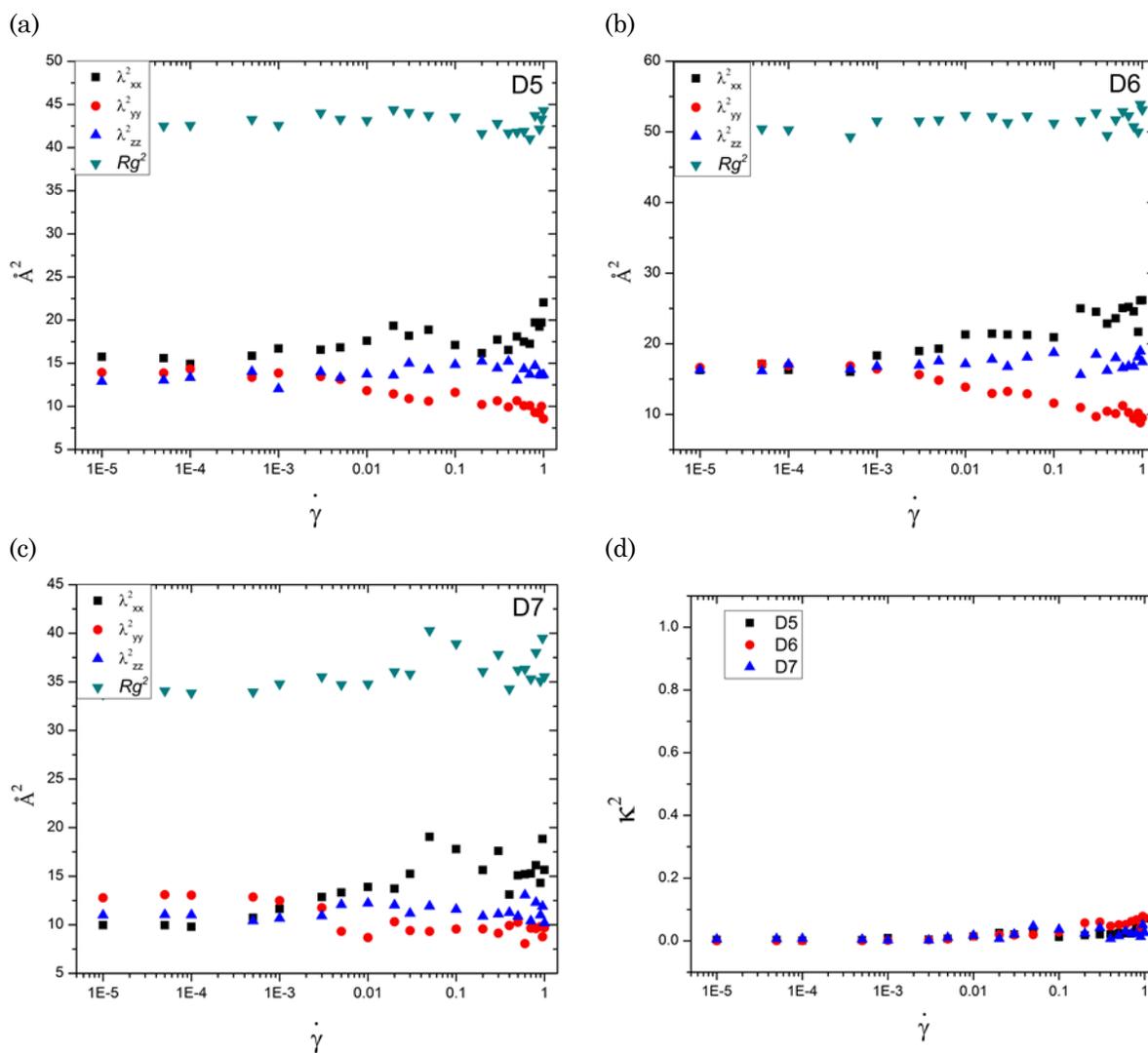


Figura 4.22 Componentes del radio de giro de los sistemas (a) D5, (b) D5 y (c) D7 y el factor de anisotropía (d) κ^2 , en función de la tasa de corte

Para complementar los resultados sobre la estructura molecular se calcularon los factores de estructura para los tres dendrímeros, los cuales se presentan en las figuras siguientes junto con las representaciones de las moléculas corres-

pondientes a las mismas tasas de corte. En las imágenes de las moléculas no se aprecia un cambio significativo en su estructura.

Los factores de estructura para D5 y D6 (Figuras 4.23 y 4.24) son muy parecidos, se observan círculos concéntricos bien definidos a tasas de corte bajas y moderadas, indicando isotropía del sistema y, a medida que aumenta la tasa de corte, se observa la aparición y el aumento de magnitud de dos picos sobre el eje x ; esto representa una orientación de las moléculas en dirección del flujo (anisotropía del sistema) [15].

Para el sistema D7 (Figura 4.25), que se refiere al dendrímero más compacto, los factores de estructura son equivalentes a los obtenidos en los dendrímeros de generación 3, mostrando a bajas tasas de corte isotropía del sistema y, por los picos observados, probablemente un ordenamiento; para tasas de corte altas la isotropía no desaparece del todo y se observan claramente dos picos en dirección x , lo que sugiere la orientación de las moléculas en dirección del flujo [15, 53, 63], a pesar de la forma esférica (isotrópica) de las moléculas.

Para los sistemas D5 y D6 (Figuras 4.23 y 4.24), la intensidad de los picos se incrementa de 6.62 a 53.20 y de 4.54 a 68.40, respectivamente al aumentar la tasa de corte, tal como sucedió con el sistema D4 cuya estructura es muy similar; de igual manera los picos se localizan en una región de valores pequeños de k_x y k_y del patrón de dispersión. Por lo tanto, las estructuras moleculares más abiertas o con parámetros alfa grandes, provocan un comportamiento creciente en la intensidad de los picos. En el sistema D7 (Figura 4.25) la intensidad de los picos presenta un comportamiento irregular; tienen un valor de 20.5 a tasas de corte bajas, 13.15 a tasas de corte intermedias y 23.5 a tasas de corte altas. Las intensidades se asemejan a las encontradas en el sistema D2, el cual es un dendrímero muy compacto como D7.

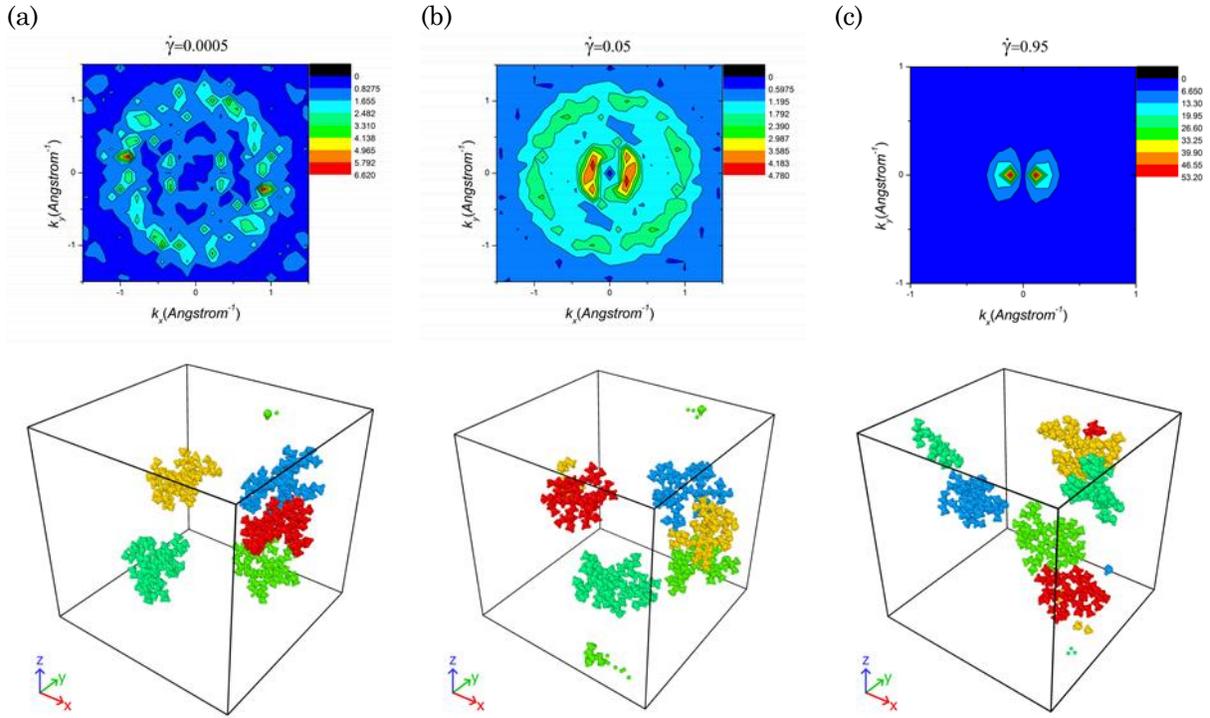


Figura 4.23 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D5 a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.0005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.05$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

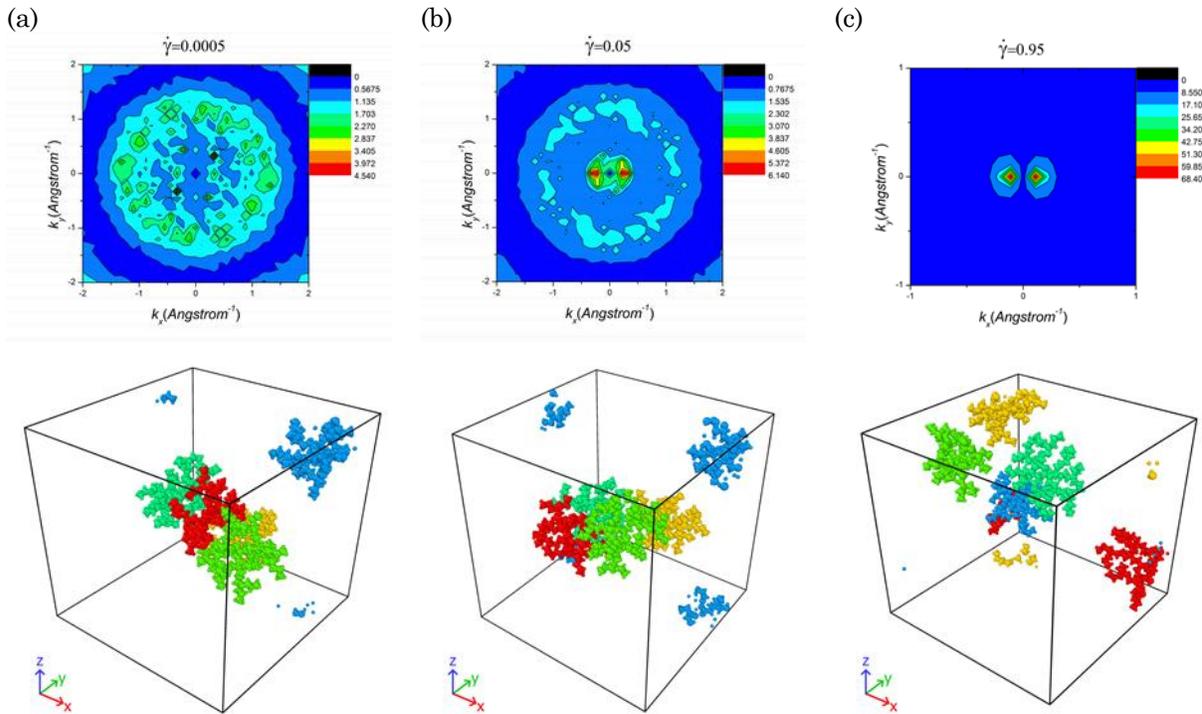


Figura 4.24 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D6 a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.0005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.05$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

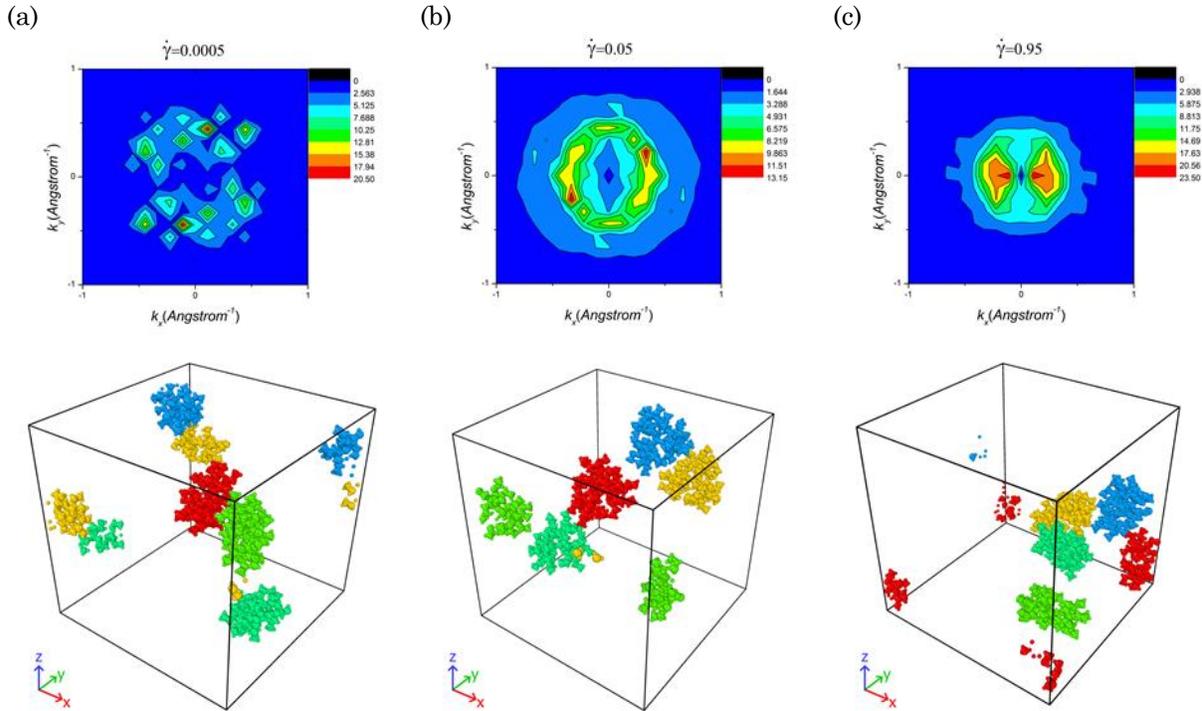


Figura 4.25 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema D7 a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.0005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.05$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

4.2.4 Análisis del grupo de polímeros hiper-ramificados

Este grupo consta de dos polímeros hiper-ramificados en forma de cepillos (PH1 y PH2) y un polímero dendronizado denotado por PD cuyos parámetros estructurales se encuentran en la Tabla 4.6 junto con los parámetros del ajuste al modelo Carreau-Yasuda.

Tabla 4.6 Parámetros del modelo de C-Y y parámetros estructurales de PH1, PH2 y PD

Molécula ($-CH_3$)	α	β	$\rho(g/cm^3)$	$\eta_0(mPa s)$	$\eta_\infty(mPa s)$	$\lambda(s)$	n	a	
PH1	34	36	-	0.818	84.332	0.356	4277.9	0.233	1.383
PH2	67	35	-	0.871	223.746	0.307	8380.5	0.136	2.398
PD	50	20	-	0.855	202.740	0.457	8470.9	0.218	4.672

En las curvas de viscosidad de la Figura 4.26 las estructuras presentan una región Newtoniana a tasas de corte bajas, una región de adelgazamiento viscoso a

tasas de corte intermedias y una segunda región Newtoniana a tasas de corte altas. Se observa que PH2, que es la estructura más ramificada con 67 metilos, es la que presenta viscosidades más altas a tasas de corte bajas, seguido de PD y, finalmente, PH1 la cual posee el menor número de ramas y por lo tanto un poco más largas, lo que sugiere una mayor interacción entre las moléculas generando, en este caso, una primera región Newtoniana más prolongada. Xu y col. [41] mencionan que la viscosidad a tasa de corte cero de cadenas ramificadas es sensible a los grupos laterales, como se observa en los valores obtenidos por el ajuste al modelo de Carreau-Yasuda.

Para el PH2 sus ramas son muy pequeñas, de tan sólo un metilo, lo que genera una estructura más rígida para llevar a cabo un enmarañamiento entre las moléculas tan marcado como en la estructura LIN. Por otro lado, debido a la estructura rígida y lineal del sistema PH2, se genera una caída de viscosidad más pronunciada de tal manera que su viscosidad a tasas de corte altas es la más baja de los tres sistemas, lo que también se observa en η_{∞} de los ajustes de las curvas.

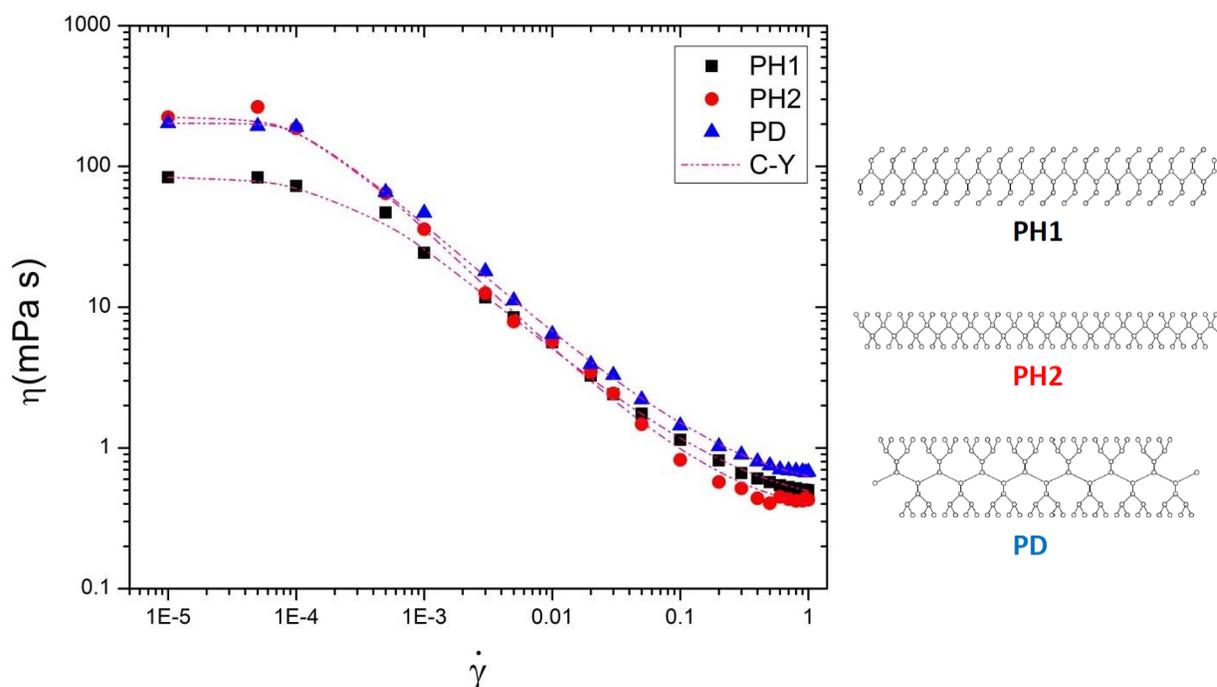


Figura 4.26 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para PH1, PH2 y PD

A altas tasas de corte las viscosidades van de acuerdo con la anchura de la molécula ya orientada en dirección del flujo, como se dijo en secciones anteriores. Por ejemplo, PD es la molécula más ancha y presenta la viscosidad más alta, debido a que existe mayor resistencia a fluir, seguida de PH1 cuyas grupos laterales son de 2 carbonos y finalmente PH2 con grupos laterales de tan sólo un metilo (Figura 4.27).

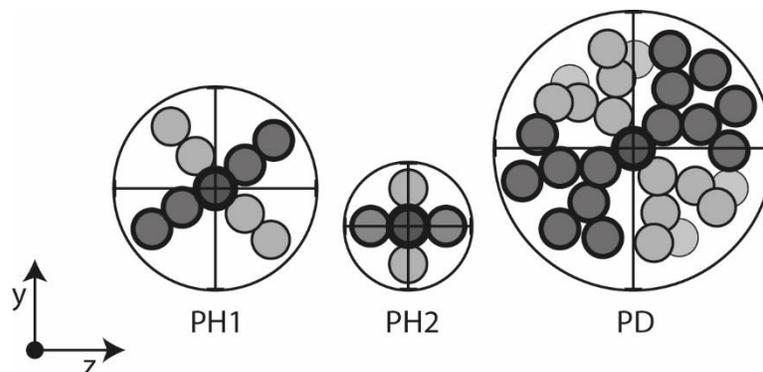


Figura 4.27 Representación molecular de PH1, PH2 y PD sobre el plano YZ a tasas de corte altas

Lo observado a altas tasas de corte es contrario a lo que ha presentado Xu y col. [41], donde los grupos laterales no afectaron las viscosidades a altas tasas de corte a pesar de haber tenido diferentes longitudes de grupos laterales y por ende de pesos moleculares. Esta diferencia probablemente se debe a que Xu y col. [41] utilizaron un modelo mucho más sencillo que el de este trabajo, como el de grano grueso. Además sus simulaciones DMFE se realizaron a la misma densidad para todos los sistemas, sin incluir el efecto que la estructura molecular proporciona.

En el trabajo de Jabbarzadeh y col. [17] se comenta que para polímeros ramificados N_1 aumenta cuando la longitud de las ramas es menor; lo que concuerda con PH2 que posee ramas de longitud menor a PH1 y por lo tanto valores ligeramente mayores de N_1 [Figura 4.28-(a)]. Para N_2 , las tendencias en los sistemas pasados se invertían en contraste con N_1 , en este caso difiere sustancialmente; para PH2 se tienen valores mayores que PH1 en la mayoría de las tasa de corte estudiadas, y PD tiene valores de N_2 más pequeños que PH1 y PH2 a tasas de

corde bajas, valores mayores a tasas de corte intermedias, y valores que se encuentran entre PH1 y PH2 a tasas de corte altas [Figura 4.28-(b)].

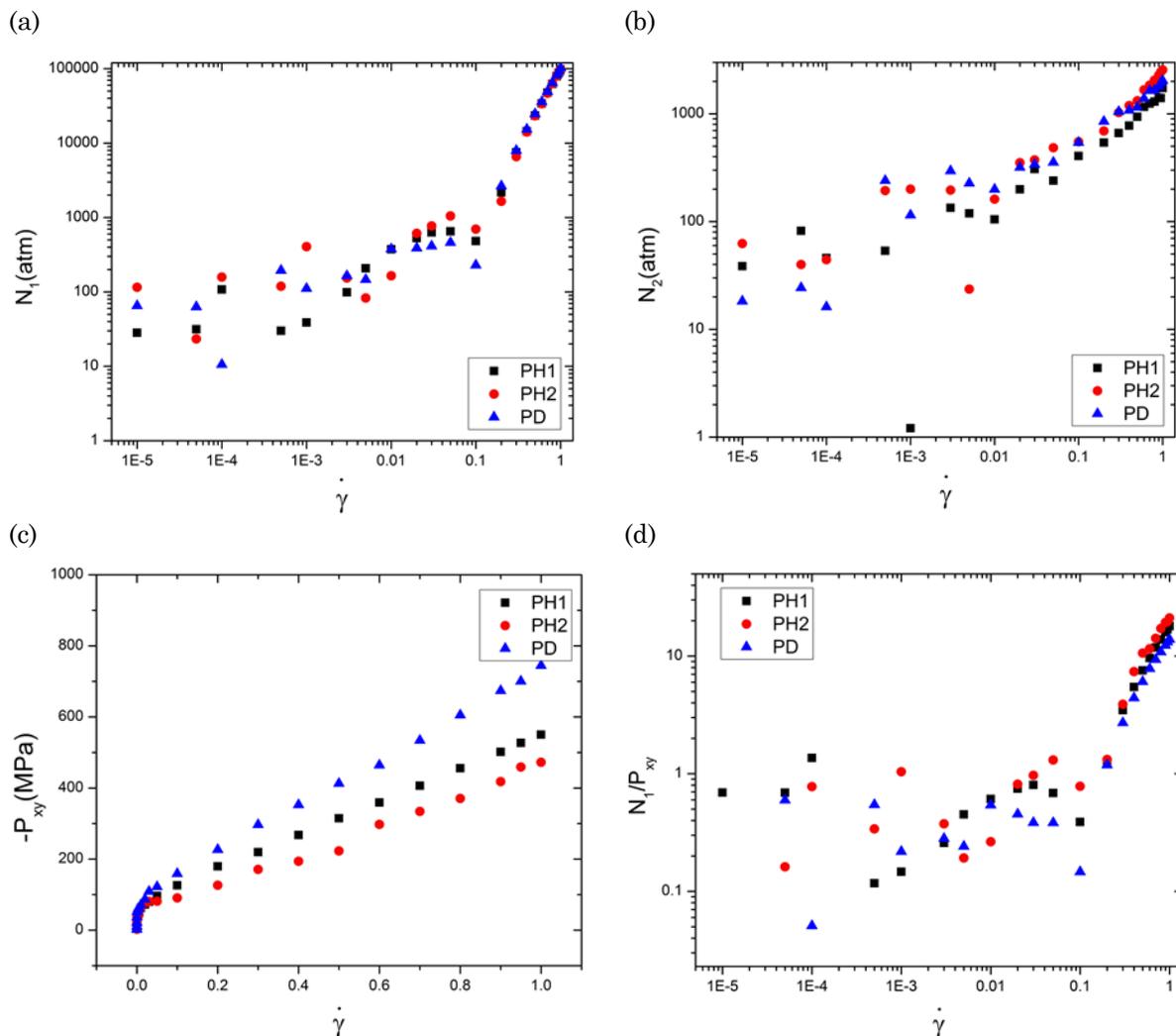


Figura 4.28 Diferencias normales de esfuerzo (a) N_1 , (b) N_2 , (c) esfuerzo de corte y (d) la relación de elasticidad, en función de la tasa de corte para los sistemas PH1, PH2 y PD

El esfuerzo de corte para los polímeros hiper-ramificados se presenta en la Figura 4.28-(c), donde se observa cómo el sistema del polímero dendronizado (PD), necesita de un mayor esfuerzo para fluir ya que es la molécula más densa y apretada debido a su estructura dendrímica; seguido de PH1 cuyas ramas son más largas que las de PH2 por lo que interactúan más entre sí provocando un mayor esfuerzo.

La elasticidad de los sistemas aumenta conforme aumenta la tasa de corte [Figura 4.28-(d)], tal como se menciona en otros trabajos [17, 21, 49]. La elasticidad será menor para las moléculas más compactas, en este caso, es el polímero dendronizado (PD), seguido por PH1 y finalmente la molécula más elástica es PH2 cuya arquitectura molecular se asemeja a la estructura de LIN que es muy flexible.

En cuanto al radio de giro, cabe señalar que PH2 es la estructura más lineal de las tres, por lo tanto es la que presenta el mayor cambio en el radio de giro al aumentar la tasa de corte (Figura 4.29); este cambio corresponde a la alineación y el estiramiento de las moléculas con respecto a la dirección del flujo [13, 17, 39], posteriormente PH1 tiene un menor cambio en su radio de giro a medida que aumenta la tasa de corte y para PD no se observa un cambio tan notorio como las otras dos estructuras.

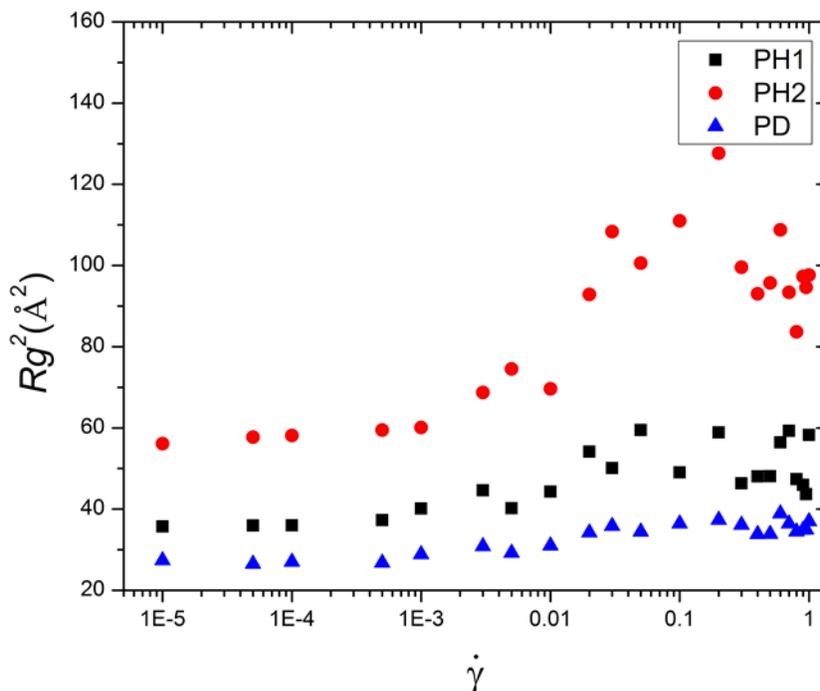


Figura 4.29 Radio de giro en función de la tasa de corte para PH1, PH2 y PD

Para las tres estructuras, la componente λ_{xx} se incrementa y las otros dos disminuyen al aumentar la tasa de corte, para estos sistemas las componentes λ_{yy}

y λ_{zz} disminuyen en la misma proporción [Figura 4.30-(a)-(c)]. Estos resultados sugieren que las moléculas, al orientarse con el flujo, tienen una forma cilíndrica cuyas dimensiones en y y z son las mismas, tal como se observó anteriormente en la Figura 4.27 a diferencia de los sistemas EST y PR que colocan sus ramas en el plano XZ .

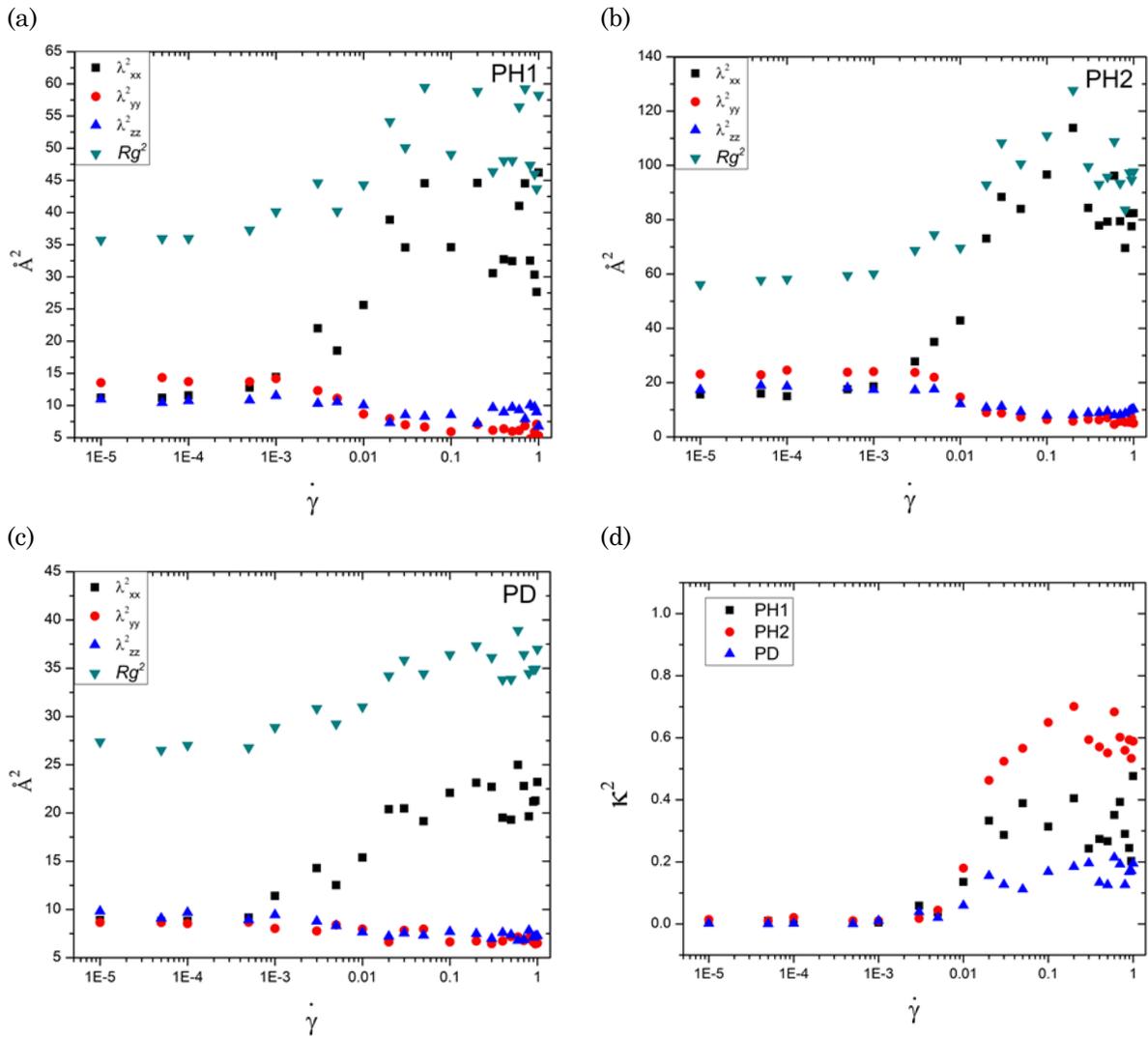


Figura 4.30 Componentes del radio de giro de los sistemas (a) PH1, (b) PH2 y (c) PD y el factor de anisotropía (d) κ^2 , en función de la tasa de corte

El factor de anisotropía de la forma relativa [Figura 4.30-(d)] muestra cómo las tres moléculas pasan de una forma isotrópica a una forma totalmente anisotrópica a medida que se incrementa la tasa de corte, indicando claramente que las

moléculas se orientan y estiran en dirección al flujo. La curva con el cambio más grande es la perteneciente al sistema PH2, la cual es la estructura más lineal, seguida del sistema PH1 y finalmente el sistema PD que no sufre un cambio tan grande debido a su estructura dendrímica.

Los factores de estructura para los sistemas PH1 y PH2 (Figuras 4.31 y 4.32) presentan círculos concéntricos a tasas de corte bajas, lo que señala isotropía del sistema o un acomodo aleatorio de las moléculas.

Por otra parte se observa que a medida que aumenta la tasa de corte disminuye la isotropía del sistema, generando dos picos paralelos en dirección x correspondientes a la anisotropía del sistema, en otras palabras es el resultado de la alineación y el estiramiento de las moléculas en dirección del flujo, las cuales provoca una mayor dispersión del haz incidente que se representa por los picos. Lo anterior se puede comprobar observando las representaciones de las moléculas, que a altas tasas de corte se encuentran orientadas y alienadas, tal y como se menciona en algunos trabajos, donde se ha correlacionado la estructura molecular con los factores de estructura estáticos, mediante simulaciones de Dinámica Molecular [15, 53, 63].

Para el sistema PD la isotropía no desaparece a las diferentes tasas de corte, lo que ocurre es la aparición de los dos picos en el eje x que van incrementando su magnitud a medida que aumenta la tasa de corte, además sus factores de estructura son muy similares a los de los sistemas D2, D3 y D7 las cuales son estructuras muy compactas, esto sugiere que la molécula del polímero dendronizado posee una estructura muy esférica y rígida; a pesar de que su columna vertebral es mucho más larga que la de estos dendrímeros.

Los picos más altos para los tres sistemas, siguen la misma tendencia al aumentar la tasa de corte; presentan intensidades relativamente altas a tasas de corte bajas, luego disminuyen a tasas de corte intermedias, y después aumentan a altas tasas de corte.

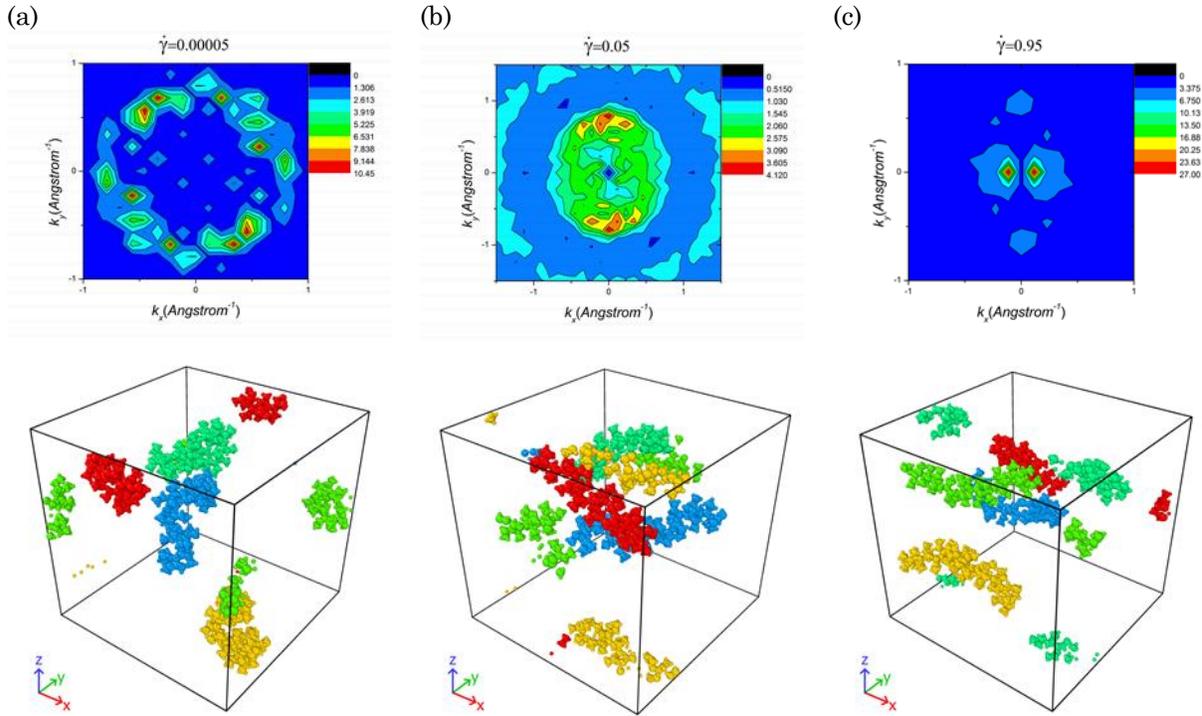


Figura 4.31 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema PH1 a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.00005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.05$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

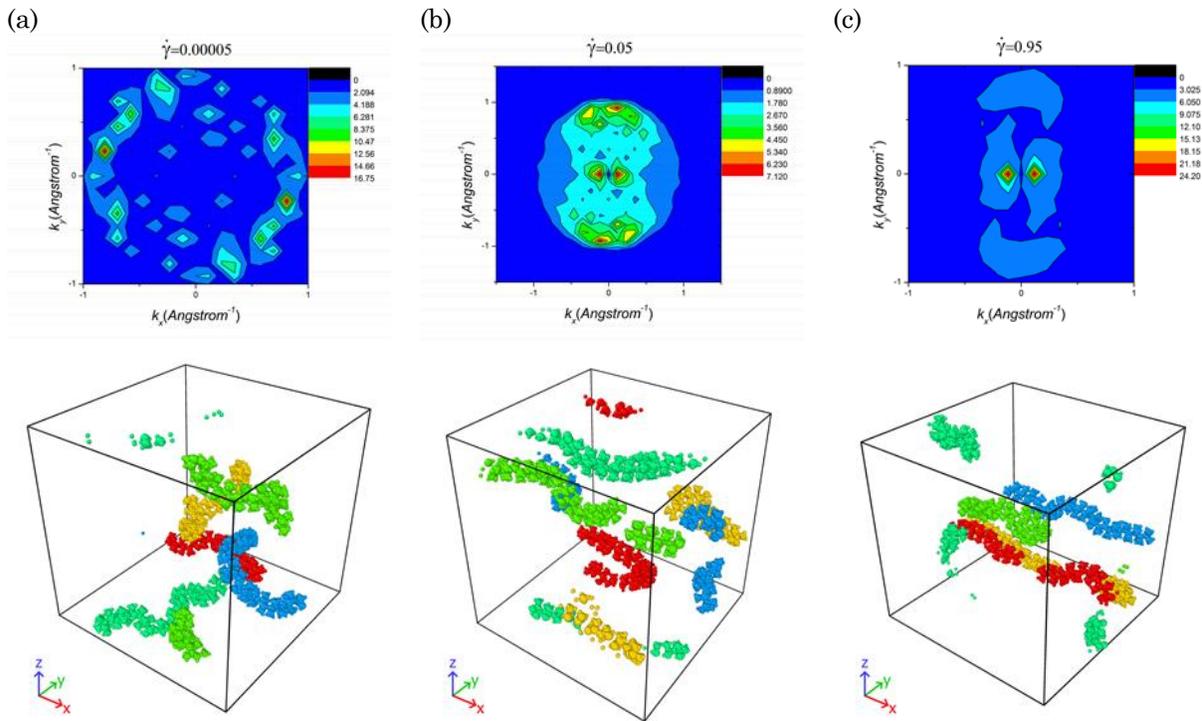


Figura 4.32 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema PH2 a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.00005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.05$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

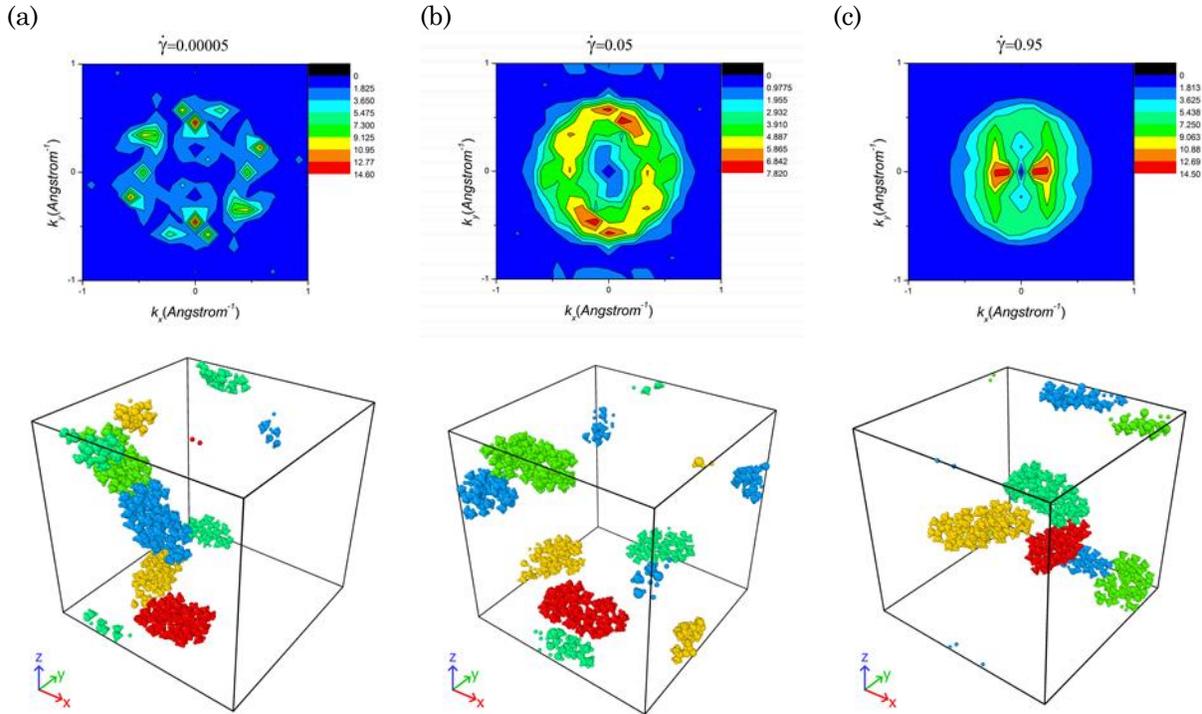


Figura 4.33 Factores de estructura estáticos y sus conformaciones moleculares para el sistema PD a las tasas de corte (a) $\dot{\gamma} = 0.00005$, (b) $\dot{\gamma} = 0.05$ y (c) $\dot{\gamma} = 0.95$

4.2.5 Comparación de todos los sistemas

En la Figura 4.34 se presentan las curvas de viscosidad para los cuatro grupos de estructuras discutidos anteriormente, esto con la finalidad de hacer un análisis comparativo entre ellos; en ella se puede observar como los dendrímeros son los que poseen las viscosidades más altas a tasas de corte bajas, seguidos por las estructuras de polímeros hiper-ramificados y debajo de ellos se encuentran los polímeros lineales y ramificados con las viscosidades más bajas que a su vez poseen las regiones Newtonianas más prolongadas debido a la mayor interacción que existe entre sus moléculas y sus ramas. Por otro lado, esta tendencia se invierte debido a la mejora en el transporte de la cantidad de movimiento a tasas de corte altas por parte de las moléculas más lineales, ya que se alinean y se estiran en mayor medida [12].

Los estudios comparativos en simulación molecular de isómeros lineales, dendriméricos e hiper-ramificados que existen en la literatura, son realizados a la misma temperatura y densidad, restringiéndolos de cierta manera; en ellos se ha encontrado que los dendrímeros tienen viscosidades mucho menores a tasas de corte bajas y su adelgazamiento de corte ocurre a tasas de corte mayores en contraste con los polímeros lineales, y también que a tasas de corte altas las viscosidades se invierten siendo más grandes para los dendrímeros que para los polímeros lineales; además entre ellos se encuentran las propiedades de los polímeros hiper-ramificados [12, 17, 37, 40, 42].

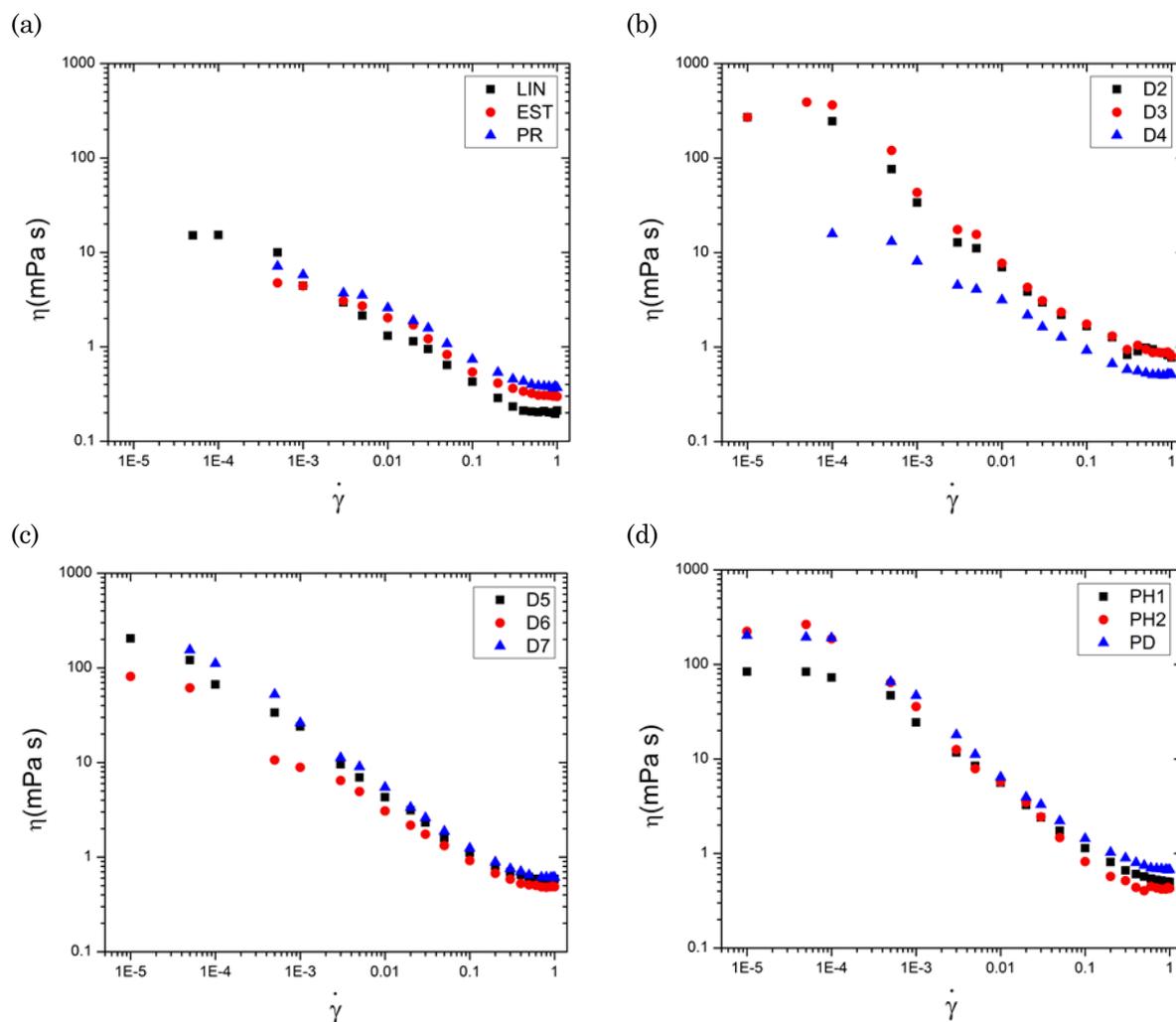


Figura 4.34 Viscosidad de corte en función de la tasa de corte para los sistemas (a) LIN, EST y PR, (b) D2, D3 y D4, (c) D5, D6 y D7 y (d) PH1, PH2 y PD

En cuanto a la estructura molecular, para los sistemas se han encontrado cambios más grandes en la anisotropía y los radios de giro de moléculas lineales que para los dendrímeros, cuya forma se asemeja en la mayoría de los casos a una esfera compacta que se deforma en mucho menor grado que las demás estructuras, propiciando una viscosidad mayor a altas tasas de corte [12, 19, 37, 39], tal como se observó en las secciones anteriores para el factor de forma anisotrópica y los radios de giro.

Experimentalmente se sabe que el comportamiento de los dendrímeros es muy susceptible a cualquier cambio en el sistema, por ejemplo para dendrímeros de generaciones pequeñas o bajos pesos moleculares, estudiados a una temperatura y presión constantes, su viscosidad presenta un comportamiento Newtoniano [31-33] el cual desaparece paulatinamente al aumentar la generación y el peso molecular.

También los dendrímeros, como la mayoría de los polímeros, sufren cambios en sus propiedades al aumentar la temperatura, por ejemplo para la curva de viscosidad, la magnitud de su pendiente decrece al incrementar la temperatura para cualquier generación, al igual que cuando se disminuye el peso molecular o la generación [32].

Los estudios generacionales de dendrímeros, en simulación o experimentales, se hacen modificando su peso molecular; por lo tanto las aseveraciones de los párrafos anteriores indican que los dendrímeros de generación 2, considerados en este proyecto, se encuentran a una temperatura relativamente baja para poder presentar el primer plateau Newtoniano; o por otra parte estos dendrímeros tienen un peso molecular relativamente alto para sólo presentar el adelgazamiento de corte a la temperatura de estudio.

De manera general para las tres regiones de viscosidad observadas, el primer plateau Newtoniano corresponde a las moléculas enmarañadas; la región de adelgazamiento de corte, que indica como las moléculas empiezan a orientarse y

estirarse en dirección del flujo; y la tercera región que corresponde a la molécula totalmente estirada y orientada en dirección del flujo, tanto como su arquitectura molecular se lo permita [18, 35, 41, 52].

Para los dendrímeros, los trabajos de simulación indican que la deformación de la molécula es la principal responsable de las propiedades viscoelásticas de la masa fundida. Así mismo, la alienación de las cadenas no parece tener una influencia tan significativa en los valores de viscosidad, ya que su topología impide que sean completamente estirados y orientados en dirección del flujo [20, 38].

En el trabajo de Hajizadeh y col. [42] observaron que para dendrímeros a tasas de deformación relativamente bajas, la rotación molecular domina y a altas tasas lo hace el estiramiento y la alienación de las moléculas. Para este proyecto se utilizaron dendrímeros muy compactos y rígidos, con formas globulares y con mayor facilidad para rotar al no presentar enredos intermoleculares [37]; estos dendrímeros presentaron pequeños cambios en los radios de giro y sus componentes, lo cual apunta que la deformación de la molécula no es lo que genera la caída de viscosidad.

En la Figura 4.35 se observa la trayectoria que describe el movimiento de un átomo situado en la periferia de un dendrímero del sistema D2, a una tasa de corte alta ($\dot{\gamma} = 0.95$). El movimiento se realiza en las tres direcciones, pero la rotación se visualiza en el plano XY [Figura 4.35-(a)], donde se producen giros en dirección de las manecillas del reloj; siendo entonces la rotación molecular, el principal medio por el cual se trasmite el movimiento y se modifican las propiedades viscoelásticas a altas tasas de deformación.

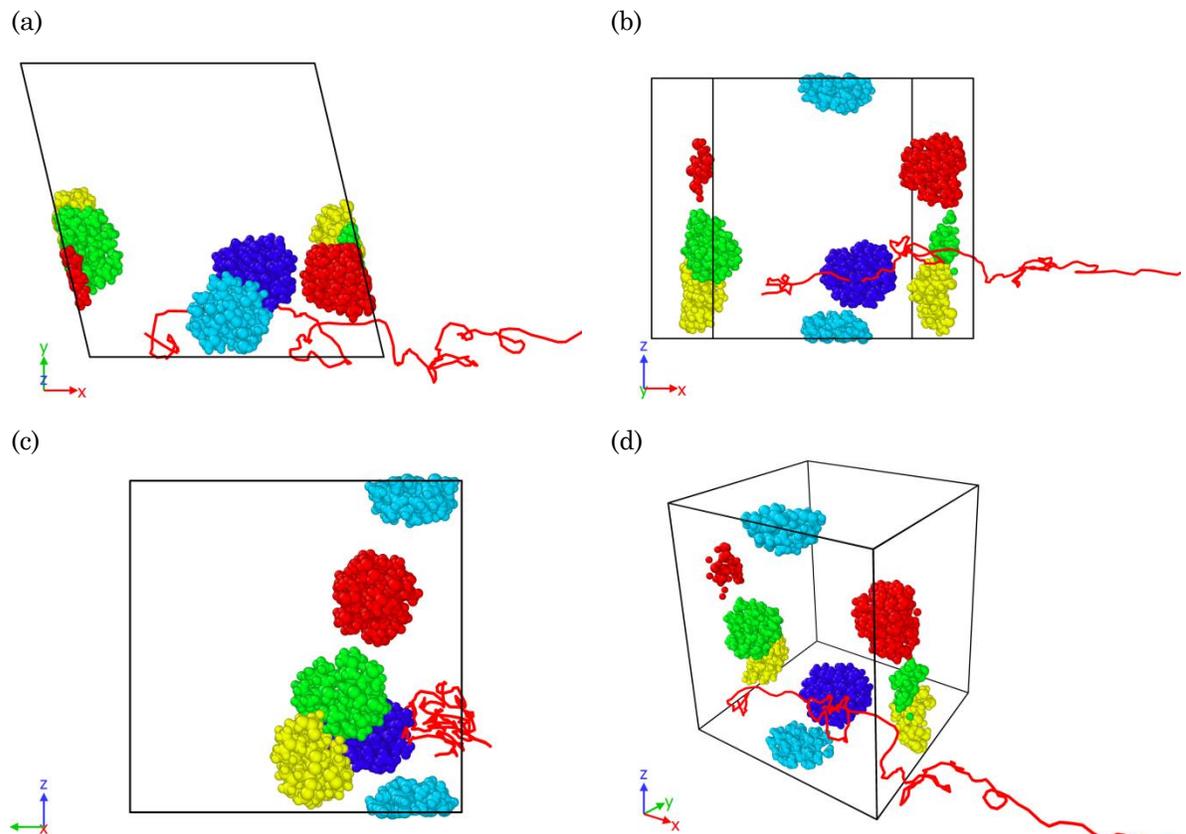


Figura 4.35 Trayectoria seguida por un átomo de la periferia de un dendrímero D2 a una tasa de corte de $\dot{\gamma} = 0.95$, en los planos (a) XY, (b) XZ, (c) YZ y (d) en tercera dimensión.

CONCLUSIONES

En este capítulo se enlistan las conclusiones de este trabajo, en el cual se estudiaron las propiedades de doce isómeros del $C_{100}H_{202}$. Primeramente se concluye acerca de los resultados obtenidos mediante DME, utilizada para calcular la densidad de los sistemas; después las conclusiones se enfocan en las propiedades reológicas y estructurales obtenidas mediante DMFE.

5.1 Densidad

- 1) La densidad calculada para la estructura lineal ($C_{100}H_{202}$) a una temperatura de 450 K fue de $0.751 \pm 0.004 \text{ g/cm}^3$ y que se asemeja a las densidades teóricas [18, 21, 34, 35, 52] que oscilan el valor de 0.759 g/cm^3 y experimentales [58] de 0.75 g/cm^3 a 448 K.
- 2) Los doce isómeros estudiados, presentaron densidades diferentes a la misma temperatura y presión debido a sus arquitecturas moleculares; por lo tanto no es preciso utilizar la misma densidad para hacer análisis reológicos estructurales, porque la estructura molecular desempeña un papel importante en la densidad de la sustancia.
- 3) En general se observa que se tendrá una mayor densidad al aumentar la cantidad de ramas, debido a los impedimentos estéricos que se generan.
- 4) Para dendrímeros de generación 3 se tienen densidades mayores que para sus isómeros de generación 2 debido a que presentan estructuras mucho más compactas.
- 5) El parámetro alfa sólo fue significativo para dendrímeros, de tal manera que a medida que alfa disminuye la densidad de los dendrímeros aumenta.

- 6) Al disminuir los parámetros alfa y beta la densidad aumenta. Esto indica que los dendrímeros son más compactos en su interior y por lo tanto acumulan una densidad mayor, esto se comprobó con el radio de giro, los dendrímeros más densos consecuentemente presentaron un radio de giro menor.
- 7) Se requieren ambos parámetros, alfa y beta, para caracterizar la estructura de un dendrímero; debido a que en las estructuras propuestas se tuvieron dendrímeros con uno de los parámetros iguales.

5.2 Reología

- 1) Las viscosidades calculadas para la estructura lineal fueron congruentes, con los resultados obtenidos por Kim y col. [35].
- 2) Se encontraron tres regiones claras en las curvas de viscosidad para la mayoría de las estructuras, las cuales son: i) Primer plateau Newtoniano, ii) Región de adelgazamiento viscoso ocasionado por el flujo y iii) Segundo plateau Newtoniano; exceptuando los dendrímeros de generación 2 donde no se observó una primera región Newtoniana.
- 3) De acuerdo con el análisis estructural, la primera región Newtoniana corresponde a las moléculas enmarañadas y acomodadas aleatoriamente ya que se observó isotropía en el sistema, la segunda región es el resultado del estiramiento y alineación de las moléculas con respecto a la dirección del flujo y la tercera región se atribuye a la molécula completamente estirada y alineada donde se observó anisotropía del sistema. Para el caso de los dendrímeros sus moléculas no se deformaron lo suficiente para observar un cambio significativo en la isotropía del sistema, por lo que se sugiere que el principal medio de transporte de cantidad de movimiento y generador del adelgazamiento viscoso es la rotación molecular en lugar del estiramiento y la alineación molecular.

- 4) Los dendrímeros de generación 3 presentaron viscosidades ligeramente mayores a las de sus isómeros de generación 2, debido a que poseen estructuras más compactas e impedidas estéricamente y por lo tanto con densidades mayores.
- 5) Los dendrímeros poseen las viscosidades más altas a tasas de corte bajas, seguidos por las estructuras hiper-ramificadas y debajo de ellos se encuentran las estructuras lineales y ramificadas en contraste con los estudios comparativos realizados a la misma densidad. Por otro lado, esta tendencia se invierte, debido a la mejora en el transporte de la cantidad de movimiento a tasas de corte altas, por parte de las moléculas más lineales, ya que se alinean y se estiran en mayor medida; en otras palabras las viscosidades más bajas corresponden a las moléculas con el parámetro alfa más grande como LIN, EST, PR, PH1 y PH2.
- 6) La primera región Newtoniana fue más prolongada para el grupo de moléculas lineales y ramificadas esto se atribuye a que presentan una mayor interacción entre sus moléculas debido a que no se encuentran tan impedidas estéricamente como las demás estructuras moleculares.
- 7) De manera general, se puede concluir que la viscosidad será mayor a cualquier tasa de corte para estructuras que poseen un mayor número de ramas (grupos metilo), y menores parámetros alfa y beta. Con una excepción para moléculas con una columna vertebral relativamente grande (α), como PH1, PH2 y PD donde el comportamiento a altas tasas de corte dependerá, principalmente, de la longitud de sus grupos o ramas laterales; de manera que las moléculas con ramas más largas presentarán viscosidades mayores.
- 8) Para la primera diferencia normal de esfuerzo (N_1) se tienen valores similares en moléculas relativamente largas como LIN, EST y PR; y para moléculas dendríméricas e hiperramificadas N_1 se incrementa, al aumentar la cantidad o disminuir el tamaño de las ramificaciones. Debido a que las ramificaciones provocan mayor estabilidad en la estructura molecular y por lo tanto se tiene mayor resistencia al flujo.

- 9) Para las estructuras LIN, EST, PR, PH1, PH2 y PD el factor anisotropía mostró que las moléculas modificaron su conformación de isotrópica a anisotrópica, en el rango de tasas de corte estudiadas, indicando que las moléculas se estiraron y orientaron en dirección al flujo; a diferencia de los dendrímeros D2, D3, D4, D5, D6 y D7 que sólo mostraron una conformación isotrópica, esto debido a que los dendrímeros son prácticamente esféricos y su arquitectura les impide una deformación tan marcada como los demás sistemas, en este caso las moléculas se estiraron en x y se comprimieron en y , prácticamente en la misma proporción.
- 10) Para las moléculas con columnas vertebrales largas como LIN, EST, PR, PH1 y PH2, los factores de estructura mostraron patrones de círculos concéntricos a tasas de corte bajas indicando sistemas con distribuciones moleculares isotrópicas; y a tasas de corte altas se observaron factores de estructura correspondientes a sistemas anisotrópicos. Para las moléculas dendriméricas se observaron factores de estructura con círculos concéntricos indicando isotropía, además de picos bien definidos que sugieren anisotropía a las diferentes tasas de corte, esto indica que la molécula mantiene su conformación esférica, pero existe un acomodo anisotrópico considerando todo el sistema de moléculas como un bulto.

RECOMENDACIONES

A continuación se enumeran algunas ideas para trabajos futuros en el área de simulación molecular:

- 1) Para correlacionar los resultados obtenidos con sistemas poliméricos, es necesario el estudio de sistemas más grandes mediante el uso de modelos más sencillos como el de átomo unido o grano grueso que son menos costosos computacionalmente.
- 2) Estudiar los parámetros alfa y beta, aquí propuestos en dendrímeros de generaciones mayores.
- 3) Comprobar la rotación molecular de los dendrímeros mediante el cálculo de momentos angulares.
- 4) Estudiar el comportamiento de un dendrímero específico a diferentes temperaturas.
- 5) Estudiar el comportamiento reológico de polímeros dendronizados de diferentes generaciones.
- 6) Estudiar el uso de dendrímeros como modificadores reológicos de polímeros.
- 7) Estudiar el efecto de las distribuciones de arquitecturas y pesos moleculares para dendrímeros en el comportamiento reológico.
- 8) Estudiar el comportamiento de soluciones de micelas unimoleculares formadas por dendrímeros con grupos hidrofóbicos e hidrofílicos como grupos terminales.
- 9) Llevar a cabo la encapsulación de alguna molécula en un dendrímero para verificar posteriormente el transporte de la misma, al someter la solución a un campo de flujo.

- 10) Estudiar el efecto de los parámetros alfa y beta en el “*swelling*” y el “*back-folding*” de los dendrímeros producido por cambios en la temperatura, pH, calidad del solvente, y por la cantidad y distribución de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos en la periferia del dendrímero.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] G. Odian, *Principles of Polymerization*, Fourth Edi., Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2004.
- [2] L. H. Sperling, *Introduction to Physical Polymer Science*, Fourth Edi., vol. 31, no. 4. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2005.
- [3] D. I. Bower, *An Introduction to Polymer Physics*, vol. 40, no. 1. Cambridge: Cambridge University Press, 2002.
- [4] C. C. Lee, J. A. MacKay, J. M. J. Fréchet, and F. C. Szoka, “Designing dendrimers for biological applications”, *Nat. Biotechnol.*, vol. 23, no. 12, pp. 1517–1526, Dec. 2005.
- [5] J. T. Bosko and J. R. Prakash, “Universal Behavior of Dendrimer Solutions”, *Macromolecules*, vol. 44, no. 3, pp. 660–670, Feb. 2011.
- [6] B. Klajnert and M. Bryzewska, “Dendrimers: properties and applications”, *Acta Biochim. Pol.*, vol. 48, no. 1, pp. 199–208, 2001.
- [7] E. G. Timoshenko, Y. A. Kuznetsov, and G. E. Simonov, “Conformations of isolated ampholytic dendrimers in solutions”, *Phys. A Stat. Mech. its Appl.*, vol. 379, no. 1, pp. 23–31, Jun. 2007.
- [8] K. Inoue, “Functional dendrimers, hyperbranched and star polymers”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 25, no. 4, pp. 453–571, May 2000.
- [9] H. Frauenrath, “Dendronized polymers—building a new bridge from molecules to nanoscopic objects”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 30, no. 3–4, pp. 325–384, Mar. 2005.

- [10] D. Astruc, E. Boisselier, and C. Ornelas, “Dendrimers designed for functions: From physical, photophysical, and supramolecular properties to applications in sensing, catalysis, molecular electronics, photonics, and nanomedicine”, *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 4, pp. 1857–1959, Apr. 2010.
- [11] C. Dufes, I. Uchegbu, and A. Schatzlein, “Dendrimers in gene delivery”, *Adv. Drug Deliv. Rev.*, vol. 57, no. 15, pp. 2177–2202, Dec. 2005.
- [12] J. T. Bosko, B. D. Todd, and R. J. Sadus, “Viscoelastic properties of dendrimers in the melt from nonequilibrium molecular dynamics”, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 23, p. 12050, Dec. 2004.
- [13] T. C. Le, B. D. Todd, P. J. Daivis, and A. Uhlherr, “Rheology of hyperbranched polymer melts undergoing planar Couette flow”, *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 4, p. 044902, 2009.
- [14] K. Karatasos, D. B. Adolf, and G. R. Davies, “Statics and dynamics of model dendrimers as studied by molecular dynamics simulations”, *J. Chem. Phys.*, vol. 115, no. 11, p. 5310, 2001.
- [15] O. Castrejón-González, J. Castillo-Tejas, O. Manero, and J. F. J. Alvarado, “Structure factor and rheology of chain molecules from molecular dynamics”, *J. Chem. Phys.*, vol. 138, no. 18, p. 184901, May 2013.
- [16] C. N. Likos and M. Ballauff, “Equilibrium Structure of Dendrimers – Results and Open Questions”, *Anion Sens.*, pp. 239–252, 2005.
- [17] A. Jabbarzadeh, J. D. Atkinson, and R. I. Tanner, “Effect of Molecular Shape on Rheological Properties in Molecular Dynamics Simulation of Star, H, Comb, and Linear Polymer Melts”, *Macromolecules*, vol. 36, no. 13, pp. 5020–5031, Jul. 2003.

- [18] J. Moore, S. Cui, H. Cochran, and P. Cummings, “A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. I. Steady-state shear”, *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 93, no. 1, pp. 83–99, Sep. 2000.
- [19] T. C. Le, B. D. Todd, P. J. Daivis, and A. Uhlherr, “The effect of interbranch spacing on structural and rheological properties of hyperbranched polymer melts”, *J. Chem. Phys.*, vol. 131, no. 16, p. 164901, Oct. 2009.
- [20] E. Hajizadeh, B. D. Todd, and P. J. Daivis, “Nonequilibrium molecular dynamics simulation of dendrimers and hyperbranched polymer melts undergoing planar elongational flow”, *J. Rheol. (N. Y. N. Y.)*, vol. 58, no. 2, pp. 281–305, Mar. 2014.
- [21] C. Baig, V. G. Mavrantzas, and M. Kröger, “Flow Effects on Melt Structure and Entanglement Network of Linear Polymers: Results from a Nonequilibrium Molecular Dynamics Simulation Study of a Polyethylene Melt in Steady Shear”, *Macromolecules*, vol. 43, no. 16, pp. 6886–6902, Aug. 2010.
- [22] E. G. Timoshenko, Y. A. Kuznetsov, and R. Connolly, “Conformations of dendrimers in dilute solution”, *J. Chem. Phys.*, vol. 117, no. 19, p. 9050, 2002.
- [23] J. S. Klos and J.-U. Sommer, “Properties of Dendrimers with Flexible Spacer-Chains: A Monte Carlo Study”, *Macromolecules*, vol. 42, no. 13, pp. 4878–4886, Jul. 2009.
- [24] J. S. Klos and J.-U. Sommer, “Simulations of Dendrimers with Flexible Spacer Chains and Explicit Counterions under Low and Neutral pH Conditions”, *Macromolecules*, vol. 43, no. 24, pp. 10659–10667, Dec. 2010.

- [25] S. V. Lyulin, L. J. Evers, P. van der Schoot, A. A. Darinskii, A. V. Lyulin, and M. A. J. Michels, “Effect of Solvent Quality and Electrostatic Interactions on Size and Structure of Dendrimers. Brownian Dynamics Simulation and Mean-Field Theory”, *Macromolecules*, vol. 37, no. 8, pp. 3049–3063, Apr. 2004.
- [26] N. W. Suck and M. H. Lamm, “Effect of Terminal Group Modification on the Solution Properties of Dendrimers: A Molecular Dynamics Simulation Study”, *Macromolecules*, vol. 39, no. 12, pp. 4247–4255, Jun. 2006.
- [27] J. J. Freire and A. M. Rubio, “Conformational properties and Rouse dynamics of different dendrimer molecules”, *Polymer (Guildf)*, vol. 49, no. 11, pp. 2762–2769, May 2008.
- [28] R. La Ferla, “Conformations and dynamics of dendrimers and cascade macromolecules”, *J. Chem. Phys.*, vol. 106, no. 2, pp. 688–700, Jan. 1997.
- [29] E. Canetta and G. Maino, “Molecular dynamic analysis of the structure of dendrimers”, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms*, vol. 213, pp. 71–74, Jan. 2004.
- [30] J. Caballero, H. Pobleto, C. Navarro, and J. H. Alzate-Morales, “Association of nicotinic acid with a poly(amidoamine) dendrimer studied by molecular dynamics simulations”, *J. Mol. Graph. Model.*, vol. 39, pp. 71–78, Feb. 2013.
- [31] S. Uppuluri, S. E. Keinath, D. A. Tomalia, and P. R. Dvornic, “Rheology of Dendrimers. I. Newtonian Flow Behavior of Medium and Highly Concentrated Solutions of Polyamidoamine (PAMAM) Dendrimers in Ethylenediamine (EDA) Solvent”, *Macromolecules*, vol. 31, no. 14, pp. 4498–4510, Jul. 1998.

- [32] S. Uppuluri, F. A. Morrison, and P. R. Dvornic, “Rheology of Dendrimers. 2. Bulk Polyamidoamine Dendrimers under Steady Shear, Creep, and Dynamic Oscillatory Shear”, *Macromolecules*, vol. 33, no. 7, pp. 2551–2560, Apr. 2000.
- [33] I. Sendjarevic and A. J. McHugh, “Effects of Molecular Variables and Architecture on the Rheological Behavior of Dendritic Polymers”, *Macromolecules*, vol. 33, no. 2, pp. 590–596, Jan. 2000.
- [34] J. Moore, S. Cui, H. Cochran, and P. Cummings, “A molecular dynamics study of a short-chain polyethylene melt. II. Transient response upon onset of shear”, *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 93, no. 1, pp. 83–99, Sep. 2000.
- [35] J. M. Kim, D. J. Keffer, M. Kröger, and B. J. Edwards, “Rheological and entanglement characteristics of linear-chain polyethylene liquids in planar Couette and planar elongational flows”, *J. Nonnewton. Fluid Mech.*, vol. 152, no. 1–3, pp. 168–183, Jun. 2008.
- [36] A. V. Lyulin, G. R. Davies, and D. B. Adolf, “Brownian Dynamics Simulations of Dendrimers under Shear Flow”, *Macromolecules*, vol. 33, no. 9, pp. 3294–3304, May 2000.
- [37] J. T. Bosko, B. D. Todd, and R. J. Sadus, “Analysis of the shape of dendrimers under shear”, *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 4, p. 044910, Jan. 2006.
- [38] J. T. Bosko, B. D. Todd, and R. J. Sadus, “Internal structure of dendrimers in the melt under shear: A molecular dynamics study”, *J. Chem. Phys.*, vol. 121, no. 2, pp. 1091–1096, 2004.
- [39] T. C. Le, B. D. Todd, P. J. Daivis, and A. Uhlherr, “Structural properties of hyperbranched polymers in the melt under shear via nonequilibrium

- molecular dynamics simulation”, *J. Chem. Phys.*, vol. 130, no. 7, p. 074901, 2009.
- [40] T. C. Le, B. D. Todd, P. J. Daivis, A. Uhlherr, A. Co, G. L. Leal, R. H. Colby, and A. J. Giacomin, “Rheology and Structural Properties of Hyperbranched Polymers: a Non-Equilibrium Molecular Dynamics Study”, in *AIP Conference Proceedings*, 2008, vol. 1027, pp. 433–435.
- [41] Z. Xu, J. J. de Pablo, and S. Kim, “Transport properties of polymer melts from nonequilibrium molecular dynamics”, *J. Chem. Phys.*, vol. 102, no. 14, p. 5836, 1995.
- [42] E. Hajizadeh, B. D. Todd, and P. J. Daivis, “Shear rheology and structural properties of chemically identical dendrimer-linear polymer blends through molecular dynamics simulations”, *J. Chem. Phys.*, vol. 141, no. 19, p. 194905, Nov. 2014.
- [43] M. Kotelyanskii and D. N. Theodorou, *Simulation Methods for Polymers*, Basel, New York: Marcel Dekker, 2004.
- [44] D. Rapaport, *The Art of Molecular Dynamics Simulation*, Second edi. New York: Cambridge University Press, 2004.
- [45] J. M. Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, Clemson, South Carolina: John Wiley & Sons, Inc., 1992.
- [46] L. Marines Rosales, “Dinámica Molecular para el cálculo de propiedades elásticas en nanocompuestos poliméricos”, Instituto Tecnológico de Celaya, 2013.
- [47] H. Sun, “COMPASS: An ab Initio Force-Field Optimized for Condensed-Phase Applications Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds”, *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 38, pp. 7338–7364, Sep. 1998.

- [48] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, Second edi. Academic Press, 2002.
- [49] J. Castillo Tejas, “Propiedades de transporte para moléculas de cadena lineal y ramificada mediante Dinámica Molecular de no-Equilibrio”, Instituto Tecnológico de Celaya, 2004.
- [50] A. W. Lees and S. F. Edwards, “The computer study of transport processes under extreme conditions”, *J. Phys. C Solid State Phys.*, Aug. 1972.
- [51] C. Baig, B. J. Edwards, D. J. Keffer, H. D. Cochran, and V. a Harmandaris, “Rheological and structural studies of linear polyethylene melts under planar elongational flow using nonequilibrium molecular dynamics simulations”, *J. Chem. Phys.*, vol. 124, no. 8, p. 084902, Feb. 2006.
- [52] C. Baig, B. J. Edwards, and D. J. Keffer, “A molecular dynamics study of the stress–optical behavior of a linear short-chain polyethylene melt under shear”, *Rheol. Acta*, vol. 46, no. 9, pp. 1171–1186, Dec. 2007.
- [53] E. O. Castrejón González, “Cálculo de factores de estructura de soluciones poliméricas y de surfactantes usando dinámica molecular”, Instituto Tecnológico de Celaya, 2009.
- [54] F. A. Morrison, *Understanding Rheology*, New York: Oxford University Press, Inc., 2001.
- [55] H. A. Barnes, J. F. Hutton, and K. Walters, *An Introduction to Rheology*, vol. 3. Amsterdam, 1989.
- [56] I. Teraoka, *Polymer Solutions*, vol. 3. John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [57] E. Bourasseau, P. Ungerer, A. Boutin, and A. H. Fuchs, “Monte Carlo simulation of branched alkanes and long chain n -alkanes with anisotropic

- united atoms intermolecular potential”, *Mol. Simul.*, vol. 28, no. 4, pp. 317–336, Apr. 2002.
- [58] D. S. Pearson, G. Ver Strate, E. Von Meerwall, and F. C. Schilling, “Viscosity and self-diffusion coefficient of linear polyethylene”, *Macromolecules*, vol. 20, no. 5, pp. 1133–1141, Sep. 1987.
- [59] J. E. Mark, *Polymer Data Handbook*, Second Edi., vol. 131, no. 44. New York, 2009.
- [60] R. B. Bird, R. C. Armstrong, and O. Hassager, *Dynamics of Polymeric Liquids*, Second Edi. John Wiley & Sons, Inc., 1987.
- [61] D. Wirtz, “Flow-induced scattering peak in the structure factor of polymer solutions”, *Phys. Rev. E*, vol. 50, no. 3, pp. R1755–R1758, Sep. 1994.
- [62] X. L. Wu, D. J. Pine, and P. K. Dixon, “Enhanced Concentration Fluctuations in Polymer Solutions under shear Flow”, *Phys. Rev. Lett.*, vol. 18, 1991.
- [63] T. Escamilla Díaz, “Cálculo de Factores de Estructura y Estudio Reológico de Soluciones de Polietileno mediante Dinámica Molecular Fuera del Equilibrio”, Instituto Tecnológico de Celaya, 2013.
- [64] S. Plimpton, P. Crozier, and A. Thompson, *LAMMPS User’s Manual*, Sandia National Laboratories, 2012
- [65] Material Design Inc. Medea® User’s Guide, 2012

Parámetros del campo de fuerza COMPASS

Interacción	$b_0(\text{Å})$	$k_2^b(\text{kcal mol}^{-1}\text{Å}^{-2})$	$k_3^b(\text{kcal mol}^{-1}\text{Å}^{-3})$	$k_4^b(\text{kcal mol}^{-1}\text{Å}^{-4})$
C-C	1.53	299.67	-501.77	679.91
C-H	1.101	345	-691.89	844.6

Interacción	θ_0	$k_2^\theta(\text{kcal mol}^{-1}\text{rad}^{-2})$	$k_3^\theta(\text{kcal mol}^{-1}\text{rad}^{-3})$	$k_4^\theta(\text{kcal mol}^{-1}\text{rad}^{-4})$
C-C-C	112.67	39.516	-7.443	-9.5583
C-C-H	110.77	41.453	-10.604	5.129
H-C-H	107.66	39.641	-12.921	-2.4318

Interacción	$k_1^\varphi(\text{kcal mol}^{-1})$	$k_2^\varphi(\text{kcal mol}^{-1})$	$k_3^\varphi(\text{kcal mol}^{-1})$
C-C-C-C	0	0.0514	-0.143
C-C-C-H	0	0.0316	-0.1681
H-C-C-H	-0.1432	0.0617	-0.153

Interacción	$k_2^x(\text{kcal mol}^{-1}\text{rad}^{-2})$
-	0

Interacción	$k^{b,b'}(\text{kcal mol}^{-1}\text{Å}^{-2})$
C-C-H	3.3872
H-C-H	5.3316

Apéndice A

Interacción	$k^{b,\theta} (kcal mol^{-1} \text{Å}^{-1} rad^{-1})$	
C-C-C	8.016	
C-C-H	20.754	11.421
H-C-H	18.103	

Interacción	$k_1^{b,\varphi} (kcal mol^{-1} \text{Å}^{-1})$	$k_2^{b,\varphi} (kcal mol^{-1} \text{Å}^{-1})$	$k_3^{b,\varphi} (kcal mol^{-1} \text{Å}^{-1})$
C-C-C-C	-0.0732	0	0
C-C-C-H	2.2486	0.2422	-0.0925
	0.0814	0.0591	0.2219
H-C-C-H	0.213	0.312	0.0777
C-C-C-C	-17.787	-7.1877	0
C-C-C-H	-14.879	-3.6581	-0.3138
H-C-C-H	-14.261	-0.5322	-0.4864

Interacción	$k_1^{\theta,\varphi} (kcal mol^{-1} rad^{-1})$	$k_2^{\theta,\varphi} (kcal mol^{-1} rad^{-1})$	$k_3^{\theta,\varphi} (kcal mol^{-1} rad^{-1})$
C-C-C-C	0.3886	-0.3139	0.1389
C-C-C-H	-0.2454	0	-0.1136
	0.3113	0.4516	-0.1988
H-C-C-H	-0.8085	0.5569	-0.2466

Interacción	$k^{\theta,\theta'} (kcal mol^{-1} rad^{-2})$
C-C-C-C	-0.1729
C-C-C-H	-1.3199
H-C-C-H	-0.4825
C-C-H-C	0.1184
C-C-H-H	0.2738
H-C-H-H	-0.3157

Interacción	$k^{\theta,\theta',\varphi} (kcal mol^{-1} rad^{-2})$
C-C-C-C	-22.045
C-C-C-H	-16.164
H-C-C-H	-12.564

Apéndice A

Átomo	ϵ_i (kcal mol ⁻¹)	r_i (Å)
C4	0.062	3.854
C43	0.04	3.854
C44	0.02	3.854
H1	0.023	2.878

Algoritmos de integración

Como ya se ha mencionado, la energía potencial es función de las posiciones de todos los átomos del sistema; debido a la complejidad de esta función no hay una solución analítica para las ecuaciones de movimiento y deben ser resueltas numéricamente.

Existen varios algoritmos para resolver las ecuaciones de movimiento, por ejemplo:

- Algoritmo de Verlet
- Algoritmo Leap-frog
- Velocity Verlet
- RESPA

Los criterios para la elección adecuada de un algoritmo incluyen los siguientes [43]:

- El algoritmo debe conservar la energía y el momento.
- El algoritmo debe ser computacionalmente eficiente.
- El algoritmo debe permitir tamaños de paso relativamente largos para la integración.

Todos los algoritmos asumen que las posiciones, velocidades y aceleraciones pueden ser aproximadas mediante expansiones por series de Taylor.

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 + \dots \quad (\text{B.1})$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + a(t)\Delta t + \frac{1}{2}b(t)\Delta t^2 + \dots \quad (\text{B.2})$$

$$a(t + \Delta t) = a(t) + b(t)\Delta t + \dots \quad (\text{B.3})$$

Donde r es la posición de las partículas, v es la velocidad (la primera derivada de la posición con respecto al tiempo), a es la aceleración (la segunda derivada de la posición con respecto al tiempo), etc.

Para derivar el algoritmo de Verlet se puede escribir:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \quad (\text{B.4})$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \quad (\text{B.5})$$

Sumando las dos ecuaciones anteriores, se obtiene:

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + a(t)\Delta t^2 \quad (\text{B.6})$$

El algoritmo de Verlet usa posiciones y aceleraciones al tiempo t y posiciones desde $t - \Delta t$ para calcular las nuevas posiciones para el tiempo $t + \Delta t$. Las ventajas del algoritmo de Verlet son la sencillez y uso de almacenamiento es modesto y la desventaja es que el algoritmo es de precisión moderada, además las velocidades no aparecen explícitamente en el algoritmo sino que se derivan secundariamente.

El algoritmo de Leap-frog sí calcula explícitamente las velocidades, pero desfasadas con respecto a las posiciones, de ahí su nombre, las posiciones se calculan en intervalos enteros y las velocidades en medio de los intervalos.

El algoritmo de Leap-frog consta de las siguientes ecuaciones:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\Delta t \quad (\text{B.7})$$

$$v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right) = v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + a(t)\Delta t \quad (\text{B.8})$$

En este algoritmo, las velocidades son primero calculadas al tiempo $t + 1/2 \Delta t$, y se utilizan para calcular la posición al tiempo $t + \Delta t$. Como ya se mencionó, la ventaja de este algoritmo es que las velocidades se calculan de forma explícita, sin embargo, la desventaja es que no se calculan al mismo tiempo que las posiciones. Las velocidades en el tiempo t se pueden aproximar por la relación:

$$v(t) = \frac{1}{2}\left[v\left(t - \frac{1}{2}\Delta t\right) + v\left(t + \frac{1}{2}\Delta t\right)\right] \quad (\text{B.9})$$

El algoritmo Velocity Verlet produce posiciones, velocidades y aceleraciones en el tiempo t , las velocidades se calculan igual que en Verlet, pero comparte la idea de calcular explícitamente las velocidades como en Leap-frog pero al mismo tiempo que las posiciones. Sus ecuaciones son las siguientes:

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{1}{2}a(t)\Delta t^2 \quad (\text{B.10})$$

$$v(t + \Delta t) = v(t) + \frac{1}{2}[a(t) + a(t + \Delta t)]\Delta t \quad (\text{B.11})$$

Apéndice C

LAMMPS

LAMMPS es un código de Dinámica Molecular Clásica desarrollado en C++, en el cual se integran las ecuaciones de movimiento de Newton para diferentes sistemas de átomos, moléculas o partículas que interactúan a través de una función de potencial y cuyos parámetros vienen dados por un campo de fuerza específico, para diferentes condiciones iniciales y de frontera. Las simulaciones se ejecutan desde un script de entrada, y se requiere de un archivo de estructura, de un archivo de parámetros y de un input que contiene las características de la simulación.

Script

Para el script el archivo contenía la siguientes sentencias, en donde además de ejecutar la simulación también se especifica el número de procesadores que se utilizarán y el nombre con el que aparecerá la simulación en la terminal del clúster.

```
#!/bin/bash

#PBS -l nodes=1:ppn=4
#PBS -N Prueba_1_Dendrimero2
#PBS -q xeon

cd $PBS_O_WORKDIR

mpirun -n $PBS_NP -hostfile $PBS_NODEFILE /home/aldair/lmp_openmpi12 < input.dat > output.out
```

Archivo de estructura (structure.dat)

El archivo de estructura es generado en el software MedeA y contiene la descripción del sistema. Este archivo contiene información de los átomos, enlaces, ángulos, diedros, impropios, las dimensiones de la caja de simulación y los parámetros del campo de fuerza que describen las interacciones del sistema.

Apéndice C

LAMMPS Description

18120 atoms
18060 bonds
36000 angles
53460 dihedrals
24000 impropers

4 atom types
5 bond types
10 angle types
11 dihedral types
10 improper types

Cell: 55.928748 55.928748 55.928748 90.0000 90.0000 90.0000
0.000000 55.928748 xlo xhi
0.000000 55.928748 ylo yhi
0.000000 55.928748 zlo zhi

Masses

1 12.01115 # c4
2 12.01115 # c43
3 12.01115 # c44
4 1.00797 # h1

Bond Coeffs

1 1.101 345 -691.89 844.6 #c43 h1

...

Angle Coeffs

1 110.77 41.453 -10.604 5.129 #c43 c43 h1

...

Dihedral Coeffs

1 -0.1432 0 0.0617 0 -0.153 0 #h1 c43 c43 h1

...

Improper Coeffs

1 0.0000 0.0000 #c43 c43 c43 h1

...

BondBond Coeffs

1 3.3872 1.53 1.101 #c4 c4 h1

...

BondAngle Coeffs

1 20.754 11.421 1.53 1.101 #c4 c4 h1

...

MiddleBondTorsion Coeffs

1 -14.261 -0.5322 -0.4864 1.53 #h1 c4 c4 h1

...

EndBondTorsion Coeffs

1 0.213 0.312 0.0777 0.213 0.312 0.0777 1.101 1.101 #h1 c4 c4 h1

...

AngleTorsion Coeffs

1 -0.8085 0.5569 -0.2466 -0.8085 0.5569 -0.2466 110.77 110.77 #h1 c4 c4 h1

...

AngleAngleTorsion Coeffs

1 0.0 110.77 110.77 # h1 c43 c43 h1

...

BondBond13 Coeffs

1 0.0 1.101 1.101 # h1 c43 c43 h1

...

AngleAngle Coeffs

1 -1.3199 -1.3199 0.1184 112.67 110.77 110.77 # c4 c4 c4 h1

```

...
Atoms
  1 1 2 -0.05300 30.343538 13.031110 49.661698 # C1 c43
...
Bonds
  1 1 1 2
...
Angles
  1 1 3 1 2
...
Dihedrals
  1 1 7 3 1 2
...
Improper
  1 1 3 1 4 2
...

```

Archivo de parámetros (pairparameters.dat)

Este archivo también es generado por el software Medea y contiene la siguiente información acerca de parámetros de interacción binaria.

```

pair_coeff      1  1 0.062 3.854      # c4 - c4
pair_coeff      2  2 0.04 3.854# c43 - c43
pair_coeff      3  3 0.02 3.854# c44 - c44
pair_coeff      4  4 0.023 2.878     # h1 - h1

```

Input (input.dat)

Este archivo contiene diferentes secciones, las cuales fueron modificadas según el tipo de ensamble realizado. Las simulaciones realizadas fueron secuenciales, comenzando por la simulación con el ensamble NPT donde se calculó la densidad, por lo que los archivos leídos en las simulaciones subsecuentes fueron archivos de *restart* en código binario donde se guarda información de las posiciones y velocidades de los átomos y la información termodinámica del último paso de integración de la simulación anterior. En esta sección se presenta la información del input para las simulaciones DME y DMFE posteriores al ensamble NPT.

Etapa de Inicialización

En esta etapa se definen las características con lo que se trabajará la simulación como las unidades, las condiciones de frontera, el tipo de átomo, los potenciales de

interacción, los archivos que se leerán, además de algunas variables y grupos de moléculas.

```

echo                both
log                 1.1_Initialize.out

#-----
# Etapa 1.1 Inicialización de LAMMPS
#-----

units               real
boundary            p p p
atom_style          full

pair_style          lj/class2/coul/cut 9.5
pair_modify        tail yes
bond_style          class2
angle_style         class2
dihedral_style     class2
improper_style     class2
special_bonds      lj/coul 0.0 0.0 1.0

read_restart       1.3.restart.*
#read_data         structure.dat
include            pairparameters.dat

neighbor           2.0 bin
neigh_modify       delay 0 every 1 check yes

variable           R                equal 0.00198722
variable           sysvol           equal vol
variable           sysmass          equal mass(all)/6.0221367e+023
variable           sysdensity       equal v_sysmass/v_sysvol/1.0e-24
variable           coulomb          equal ecoul+elong
variable           etotal           equal etotal
variable           pe               equal pe
variable           ke               equal ke
variable           evdwl            equal evdwl
variable           epair            equal epair
variable           ebond            equal ebond
variable           eangle           equal eangle
variable           edihed           equal edihed
variable           eimp             equal eimp
variable           lx               equal lx
variable           ly               equal ly
variable           lz               equal lz
variable           p                equal press
variable           pxx              equal pxx
variable           pyy              equal pyy
variable           pzz              equal pzz
variable           pyz              equal pyz
variable           pxz              equal pxz
variable           pxy              equal pxy
variable           sxx              equal -pxx
variable           syy              equal -pyy
variable           szz              equal -pzz
variable           syz              equal -pyz
variable           sxz              equal -pxz
variable           sxy              equal -pxy

```

```
variable      fmax          equal fmax
variable      fnorm          equal fnorm
variable      time equal step*dt+0.000001
```

```
group PE molecule > 55
```

Etapa de equilibración (simulación DME)

En esta etapa se equilibran las propiedades del sistema como la energía del sistema, la temperatura, la presión, etc. Consta de dos partes, una equilibración y de una producción donde se almacenaron los datos de la simulación para ser analizados. El termostato y el algoritmo de integración utilizados fueron el de Nosé-Hoover, y el Velocity Verlet respectivamente, los cuales son los empleados por LAMMPS sin la necesidad de especificarlos.

```
log      1.3_NVT.out
#-----
# Etapa 1.3 DME Integración NVT Temperatura 450 K
#-----

#*****
# EQUILIBRACION NVT
#*****

# Pasos para la equilibración
variable temd equal 200000
# Pasos para la producción
variable temdP equal 300000

reset_timestep 0
thermo_style      custom step v_time press vol v_sysdensity temp ebond eangle edihed eimp evdwl ecolu etail pe ke
thermo      1000

# Integración NVE con regulación de la temperatura (ensamble NVT)
fix      1 all nve
fix      2 all temp/rescale 10 450 450 20 1.0

restart 200000 1.3.E.restart
timestep 0.1
run      ${temd}

#*****
# PRODUCCION NVT
#*****

reset_timestep 0
thermo_style      custom step v_time press vol v_sysdensity temp ebond eangle edihed eimp evdwl ecolu etail pe ke
thermo      1000

# Archivos de salida

# Promedios
```

Apéndice C

```
fix 3 all ave/time 1 20 20 v_time c_thermo_temp c_thermo_press v_sysvol v_sysdensity v_etotal v_pe v_ke v_evdwl
v_coulomb v_sxx v_syy v_szz v_syz v_sxz v_sxy file 1.3_P.averages.txt

# Instantáneos
fix 4 all ave/time 2 1 2 v_time c_thermo_temp c_thermo_press v_sysvol v_sysdensity v_etotal v_pe v_ke v_evdwl
v_coulomb v_sxx v_syy v_szz v_syz v_sxz v_sxy file 1.3_P.instantaneous.txt

# Energías
fix trjE all ave/time 2 50 100 v_etotal v_pe v_ke file 1.3.P.energies.txt

# Factor de estructura en equilibrio
dump record all custom 3000 recordEMD.in id mol type x y z vx vy vz

# Radio de giro
compute rg all gyration/molecule tensor
fix rgv all ave/time 100 10 1000 c_rg file Rg.gyration mode vector
compute rg1 all gyration/molecule
fix rge all ave/time 100 10 1000 c_rg1 file Rge.gyration mode vector

restart 300000 1.3.P.restart
timestep 0.1
run ${temdP}

unfix 1
unfix 2
unfix 3
unfix 4
unfix trjE
unfix rgv
unfix rge
undump record
```

Etapa de producción (simulación DMFE)

En esta etapa se genera el flujo de corte simple, se define la tasa de deformación aplicada y se generan archivos de salida con las variables a analizar, los datos pueden ser instantáneos correspondientes a un paso de integración específico o promedios de datos de cada cierto número de pasos, según se especifique en la sentencia. Se generaron archivos con datos de energías, tensor de presiones, tensores del radio de giro, radios de giro, posiciones y velocidades de los átomos y funciones de distribución radial. Esta simulación también consta de dos partes, una equilibración y una producción.

```
log 1.4_NEMD.out
# -----
# Etapa 1.4 DMFE T=450K
# -----

#*****
# EQUILIBRACIÓN DMFE
#*****
```

Apéndice C

```
# Pasos para la equilibración
variable tmemdeq equal 500000
# pasos para la producción
variable tmemd equal 1200000

reset_timestep 0
thermo_style custom step v_time vol v_sysdensity temp ebond eangle edihed eimp evdwl ecout etail pe ke press pxx
pyy pzz pxy pxz pyz
thermo 500

# Aplicación de las ecuaciones SLLD
change_box all triclinic
fix 5 all nvt/sllod temp 450 450 100.0
fix 6 all deform 1 xy erate 1.104E-3 remap v

# Energías
fix trjE all ave/time 2 50 100 v_etotal v_pe v_ke file 1.4.E.energies.txt

restart 500000 1.4.E.restart
timestep 0.1
run ${tmemdeq}

unfix trjE

#*****
# PRODUCCIÓN DMEFE
#*****

reset_timestep 0
thermo_style custom step v_time vol v_sysdensity temp ebond eangle edihed eimp evdwl ecout etail pe ke press pxx
pyy pzz pxy pxz pyz
thermo 500

# Función de distribución radial
compute RDFNEMD1 all rdf 500 1 1
fix 7 all ave/time 100 1 1000 c_RDFNEMD1 file tmp1.rdf mode vector
compute RDFNEMD2 all rdf 500 1 2
fix 8 all ave/time 100 1 1000 c_RDFNEMD2 file tmp2.rdf mode vector
compute RDFNEMD3 all rdf 500 1 3
fix 9 all ave/time 100 1 1000 c_RDFNEMD3 file tmp3.rdf mode vector
compute RDFNEMD4 all rdf 500 2 2
fix 10 all ave/time 100 1 1000 c_RDFNEMD4 file tmp4.rdf mode vector
compute RDFNEMD5 all rdf 500 2 3
fix 11 all ave/time 100 1 1000 c_RDFNEMD5 file tmp5.rdf mode vector
compute RDFNEMD6 all rdf 500 3 3
fix 12 all ave/time 100 1 1000 c_RDFNEMD6 file tmp6.rdf mode vector
compute RDFNEMD7 all rdf 500 4 1
fix 13 all ave/time 100 1 1000 c_RDFNEMD7 file tmp7.rdf mode vector
compute RDFNEMD8 all rdf 500 4 2
fix 14 all ave/time 100 1 1000 c_RDFNEMD8 file tmp8.rdf mode vector
compute RDFNEMD9 all rdf 500 4 3
fix 15 all ave/time 100 1 1000 c_RDFNEMD9 file tmp9.rdf mode vector
compute RDFNEMD10 all rdf 500 4 4
fix 16 all ave/time 100 1 1000 c_RDFNEMD10 file tmp10.rdf mode vector

# Tensor de presiones
fix 17 all ave/time 2 50 100 v_pxx v_pyy v_pzz v_pxy v_pxz v_pyz file PressureTensor.txt

#Energías
fix trjP all ave/time 2 50 100 v_etotal v_pe v_ke file 1.4.P.energies.txt
```

Apéndice C

```
# Configuración final
dump conf all custom 1200000 1.4_conffinal.xyz id mol type q x y z

# Películas
dump movienemd all custom 20000 movieNEMD.lammps id mol type x y z
dump movienemda PE custom 20000 movieNEMD_PE.lammps id mol type x y z

# Factor de estructura
dump record all custom 12000 recordNEMD.in id mol type x y z vx vy vz

# Perfil de velocidades
fix vel all ave/spatial 10 10000 100000 y 0.0 0.05 vx vz units reduced file vel.profile

# Radio de giro
compute rg all gyration/molecule tensor
fix rgv all ave/time 100 10 1000 c_rg file Rg.gyration mode vector
compute rg1 all gyration/molecule
fix rge all ave/time 100 10 1000 c_rg1 file Rge.gyration mode vector

restart 1200000 1.4.P.restart
timestep 0.1
run ${tnemd}

unfix 5
unfix 6
unfix 7
unfix 8
unfix 9
unfix 10
unfix 11
unfix 12
unfix 13
unfix 14
unfix 15
unfix 16
unfix 17
unfix trjP
unfix vel
unfix rgv
unfix rge
undump conf
undump movienemd
undump movienemda
undump record
```