

INFORME: ANÁLISIS REOLÓGICO DE UN MODELO DE
NANOCOMPUESTO DE POLÍMERO CON NANOPARTÍCULAS
USANDO LA TÉCNICA DE DINÁMICA MOLECULAR:
GEOMETRÍA COMPLEJA

Instituto de Investigaciones en Materiales
Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química
Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología
Universidad Autónoma de Tlaxcala

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico
Universidad Nacional Autónoma de México

Titular: Dr. Octavio Manero Brito
Tesis: C. Dr. Carlos Arturo Carrasquedo Peñaloza
Colaborador : Dr. Jorge Castillo Tejas
Colaborador: Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo

Resumen

Esta parte del proyecto de investigación se concentro en el cálculo de propiedades estáticas y de transporte de un modelo de nanocompuesto mediante la dinámica molecular en equilibrio y no equilibrio a escala de grano grueso. El estudio de dichas propiedades impactan en la transformación industrial de dichos materiales y en el estudio de sus posibles aplicaciones tecnológicas.

Las geometrías complejas que fueron simuladas, se presentan de forma cotidiana en zonas específicas de los equipo de transformación de polímeros. La geomtería de contracción-expansión, es un modelo geométrico complejo que requiere de una demanda alta de tiempo de cómputo, así como de una modelamiento complejo, que se sujeta a ciertas consideraciones y simplificaciones.

Avances del proyecto

El cálculo de propiedades reológicas como la viscosidad y el tensor de esfuerzos, a partir de un flujo de corte como caracterización, requiere de la implementación de una dinámica molecular de no equilibrio, previa solución del sistema en condiciones de equilibrio. Esta dinámica se realiza a partir de modelar el sistema mediante un modelo molecular adecuado, así como la aplicación de las condiciones de frontera pertinentes o los potenciales de pared que sean necesarios, para la construcción de las geometrías. Este proceso es complejo y requiere tanto de tiempos de cómputo, como de tiempos de pared para los análisis de resultados, así como la validación de los mismos.

El recurso de cómputo utilizado, se empleó para generar las configuraciones iniciales del sistema de flujo a condiciones de temperatura y densidad correspondientes al estado líquido. En una segunda etapa, las configuraciones iniciales fueron sometidas a perturbaciones externas de flujo, en las cuales se obtuvieron datos de la viscosidad a diferentes concentraciones de nanopartículas, así como resultados para los esfuerzos de corte y el tensor de presión. Seguido, se simularon los mismos sistemas con el objetivo de obtener los perfiles de velocidad, y así dar una explicación del comportamiento físico del sistema.

El proyecto de investigación se lleva a cabo con el objetivo principal de formación de recursos humanos, en especial, como una investigación doctoral. El proyecto lleva un avance del 60%, con resultados óptimos, válidos y positivos los cuales están siendo sometidos a evaluación para su próxima publicación.

Cálculos realizados

Se repitieron simulaciones tanto en equilibrio como fuera del equilibrio manteniendo el modelo molecular usado, pero homologándolas a las mismas condiciones tanto de temperatura como de densidad, con el objetivo de tener un marco de referencia para comparar las diferencias presentadas en propiedades como la viscosidad y la primera diferencia de esfuerzos normales.

De esto, se obtuvieron las nuevas correlaciones entre el número de coordinación y la intensidad de interacción entre nanopartícula y segmentos de polímero, las cuales se presentan en la Tabla 1.

Tabla 1. Correlaciones para la variación del parámetro de interacción nanopartícula-polímero respecto al número de coordinación. Se presenta el factor de correlación de los datos.

No. Np	Ecuación	R ²
20	$Num = -3.3033 \varepsilon_{ij} + 8.2306$	0.94
17	$Num = -3.0305 \varepsilon_{ij} + 7.5390$	0.92
14	$Num = -2.1101 \varepsilon_{ij} + 5.9067$	0.76
11	$Num = -2.3246 \varepsilon_{ij} + 5.2745$	0.67
8	$Num = -0.7196 \varepsilon_{ij} + 2.4984$	0.32
5	$Num = -0.1771 \varepsilon_{ij} + 2.4295$	0.0047
3	$Num = -0.7738 \varepsilon_{ij} + 1.1259$	0.5420

Estas correlaciones fueron introducidas en la secuencia de simulación de no equilibrio, en donde la intensidad de interacción entre el polímero y las nanopartículas se actualiza en función de la cantidad de nanopartículas vecinas a una de referencia. El número de nanopartículas se da en términos de la energía asociada al flujo de corte, el cual puede aglomerar o dispersar a las mismas. Las propiedades medidas al final de las simulaciones son tanto la viscosidad, así como la primera diferencia de esfuerzos normales. Estas dos propiedades se midieron para dos condiciones iniciales de las simulaciones, por una parte, se sometió a flujo de corte un nanocompuesto cuyas nanopartículas están totalmente aglomeradas, así como una configuración donde las nanopartículas están en completa dispersión.

En la Figura 1 se presenta el comportamiento de la viscosidad de los diferentes sistemas de nanocompuestos de polímero comparado con un polímero sin reforzamiento a las mismas condiciones de densidad, temperatura y grado de polimerización de las cadenas de la matriz. En la primera región Newtoniana reflejada por el polímero sin reforzar se observa que las viscosidades de todos los nanocompuestos son superiores al polímero puro debido a las aglomeraciones existentes entre las nanopartículas. Cabe mencionar que para todos los nanocompuestos no se observa una región de viscosidad constante debido a las nuevas interacciones introducidas al sistema. Debido a la energía asociada al flujo de corte, las aglomeraciones de nanopartículas comienzan a deformarse, iniciando el proceso de exfoliación, reflejada en la disminución de la coordinación de las nanopartículas (ver Figura 2), provocando que comience un adelgazamiento viscoso, con viscosidades inferiores a las presentadas por el polímero puro. Esta caída en el valor de la viscosidad es más sensible en aquellos sistemas que contienen un mayor número de reforzamientos y se deben a que las nanopartículas funcionan como vehículos de movilidad para las cadenas debido a un aumento en las interacciones entre

ellas y los segmentos de polímero. En la Figura 2, se muestra la evolución del número de coordinación para diferentes concentraciones de reforzamiento en la matriz de polímero.

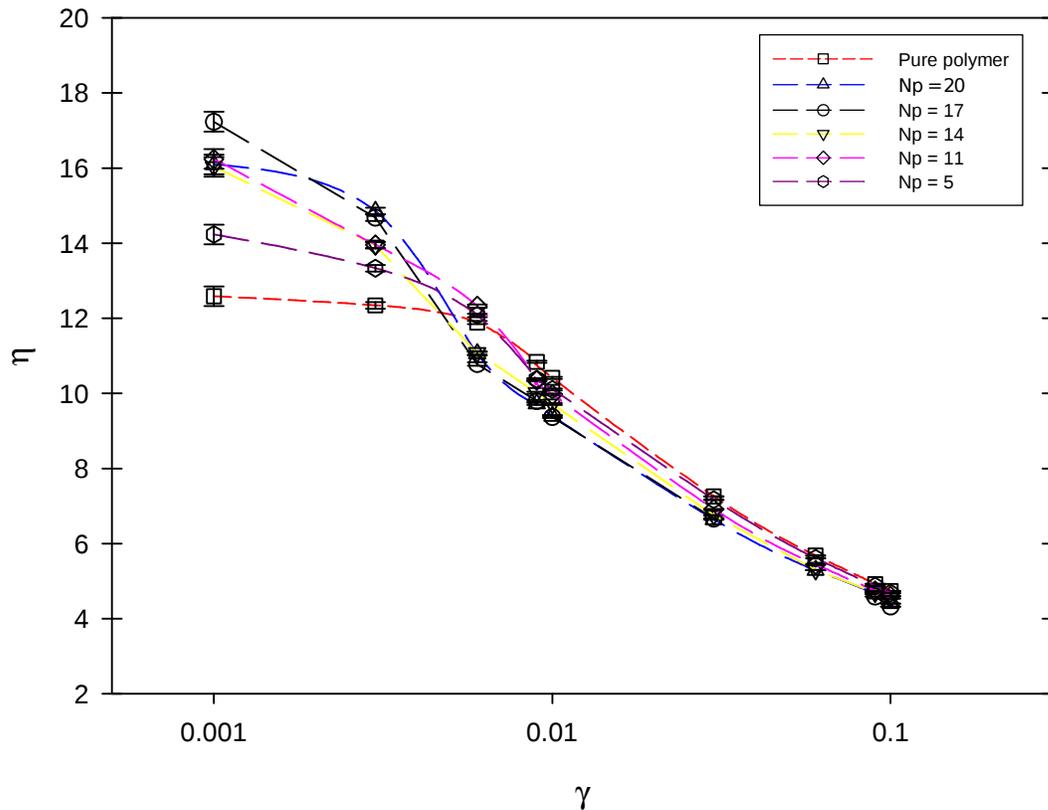


Figura 1. Viscosidad de corte respecto a la tasa de deformación de nanocompuestos de polímero. Cada punto de la viscosidad requiere de aproximadamente 240 horas de tiempo de cómputo.

Para el caso de concentraciones altas de nanopartículas, el número de coordinación del nanocompuesto no decae con la misma magnitud que para polímeros ligeramente reforzados. Este resultado afecta de forma sustancial al comportamiento viscoelástico del material, descrito en la Figura 1, en el cual, para un polímero ligeramente reforzado, las nanopartículas serán más fáciles de dispersar, y sus propiedades reológicas se asemejarán en mayor medida a las de un polímero sin reforzamiento. Uno de los mayores retos de introducir correlaciones a la secuencia de simulación, es observar que el valor calculado para el parámetro energético de interacción oscile en un rango constante. Este proceso se comprueba analizando cada cálculo a través del tiempo de simulación, para esto se presenta la Figura 3 y la Figura 4, en las cuales se grafica la evolución en el tiempo tanto del número de coordinación, como del ϵ_{ij} , las cuales oscilan en un rango invariante en todo el proceso de caracterización. Estos son de forma breve y resumida los principales resultados obtenidos con el recurso de cómputo ofrecido a este proyecto de investigación.

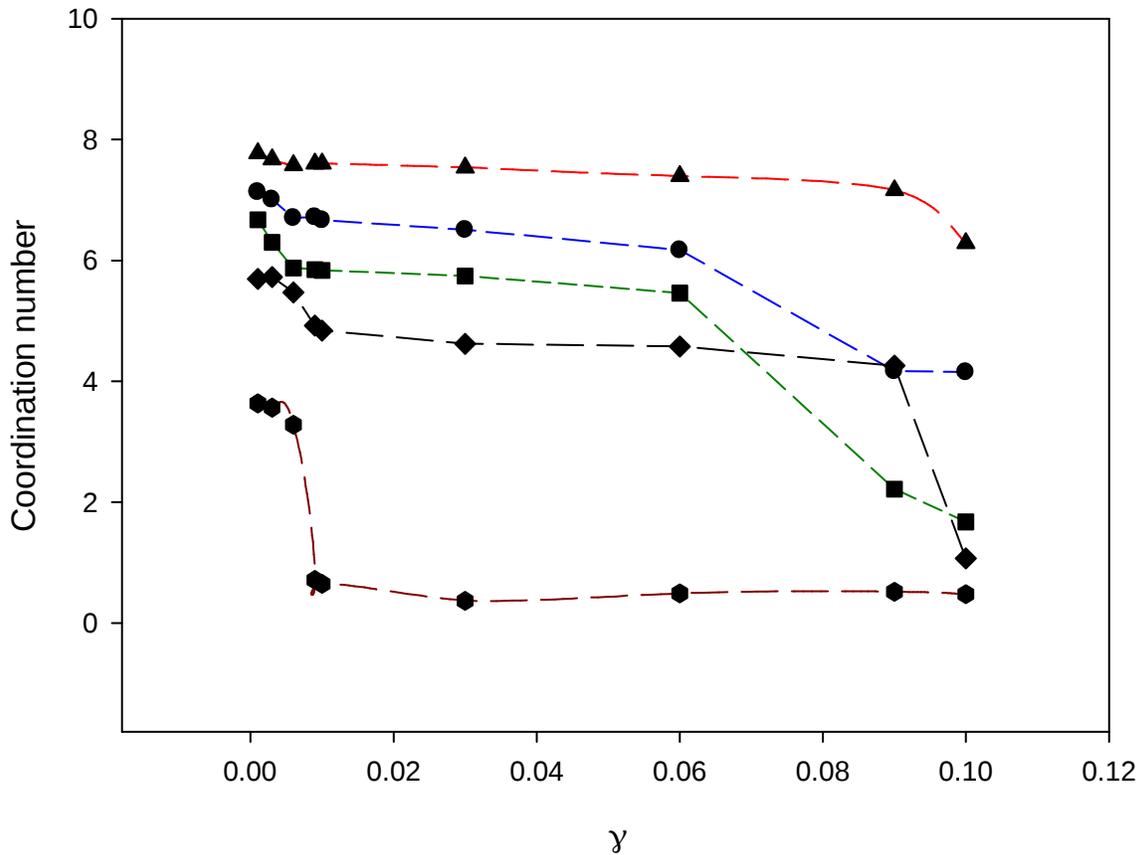


Figura 2. Variación de la coordinación de las nanopartículas respecto a la velocidad de deformación. A mayor concentración de nanopartículas se presenta una dificultad en la exfoliación de las mismas. La dispersión de los reforzamientos se refleja en una disminución en la viscosidad del sistema.

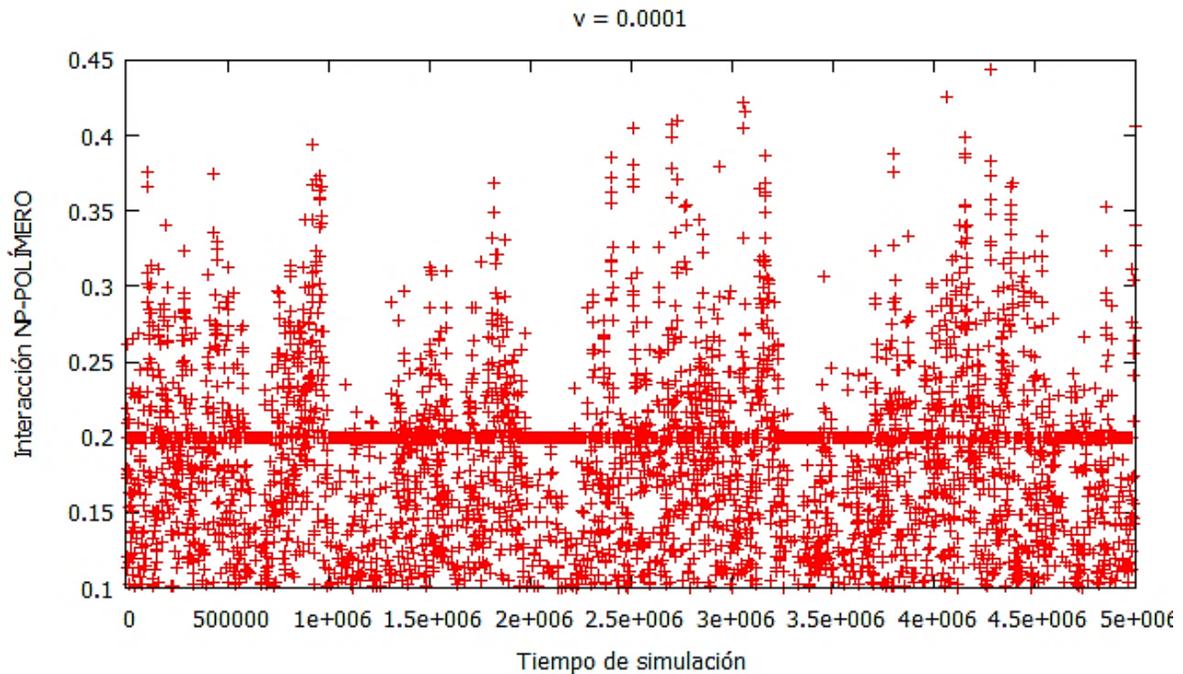


Figura 3. Evolución de la interacción nanopartículas-polímero en el tiempo de simulación a una velocidad de deformación de 0.0001.

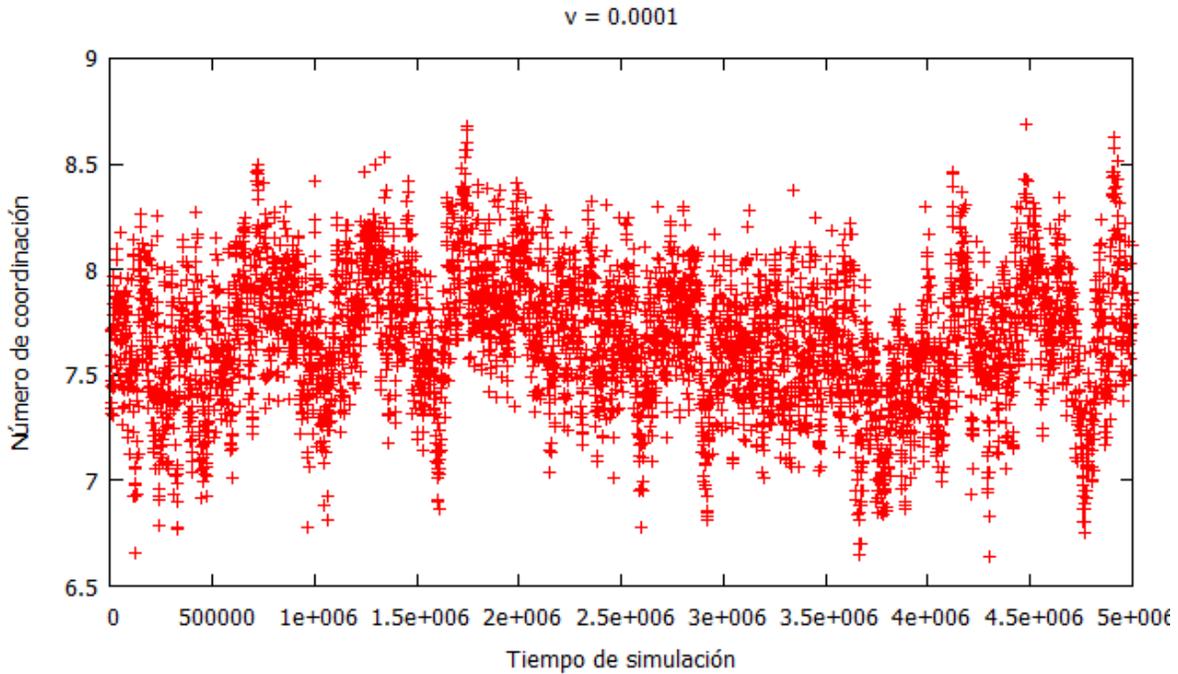


Figura 4. Evolución del número de coordinación en el tiempo de simulación a una velocidad de deformación de 0.0001.

Software utilizado

Los programas utilizados en la simulación por dinámica molecular de equilibrio y no equilibrio fueron construidos por el grupo de investigación de Fluidos Complejos de la Facultad de Ciencias Básicas Ingeniería y Tecnología de la Universidad Autónoma de Tlaxcala, en conjunto con el grupo de investigación de Reología y Mecánica de Materiales del Instituto de Investigaciones en Materiales de la Universidad Nacional Autónoma de México. Los códigos se desarrollaron en lenguaje Fortran y son compilados y ejecutados en la supercomputadora de la UNAM a través del compilador gfortran. Se ha comenzado un análisis de la paralelización de dichos códigos a través de un enfoque de memoria compartida mediante OpenMP, siendo este objetivo uno de los más importantes para cálculos con mayor complejidad y que se requieren a partir de este punto del proyecto doctoral.

Recursos utilizados

Las simulaciones realizadas varían en tiempo de cómputo en función de la tasa de corte establecida y de las condiciones de simulación. Estas van desde los 27,000 seg. hasta los 400000 seg. aproximadamente. La suma total de las horas cpu son 168108.65 por 2578 trabajos ejecutados, tiempos de cómputo que entran dentro de la categoría de proyecto de investigación regular, por lo que es de vital importancia remarcar la necesidad de este proyecto de investigación a poseer los recursos de cómputos necesarios para la culminación del proyecto y de la formación de recursos humanos.

Lista de colaboradores

Titular del Proyecto:

- Dr. Octavio Manero Brito - Instituto de Investigaciones en Materiales UNAM

Doctorante:

- Candidato a Dr. Carlos Arturo Carrasquedo Peñaloza – Facultad de Química UNAM

Colaborador :

- Dr. Jorge Castillo Tejas – Facultad de Ciencias Básicas Ingeniería y Tecnología UATx

Colaborador:

- Dr. Juan Pablo Aguayo Vallejo – Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico UNAM

Lista de artículos publicados

1. PROPIEDADES REOLÓGICAS DE UN NANOCOMPUESTO DE POLÍMERO MEDIANTE FLUJO DE CORTE SIMPLE USANDO DMNE. *Carrasquedo Peñaloza Carlos Arturo, Manero Octavio, Castillo Tejas Jorge, Aguayo Vallejo Juan Pablo. Revista CBIyT, año XI, número 32, septiembre 2016. ISSN: 1870-056X.* Revista indexada en latindex: sistema regional de información en línea para revistas científicas de América latina, el Caribe, España y Portugal.

2. RESPUESTA REOLÓGICA DE UN MODELO DE NANOCOMPUESTO DE POLÍMERO MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO. *Carrasquedo Peñaloza Carlos Arturo, Manero Octavio, Castillo Tejas Jorge, Aguayo Vallejo Juan Pablo. Revista SOMI Congreso de Instrumentación, año 3, número 01, octubre de 2016. ISSN: 2395-8499.* Publicación en formato digital con periodicidad anual.

Lista de alumnos graduados

Este proyecto de investigación está enfocado a la formación de recursos humanos a nivel doctorado (4 años), por lo que se estima haya una graduación oportuna en los tiempos especificados para la obtención del grado tanto por la Universidad así como por los convenios firmados con CONACyT.

Lista de congresos nacionales e internacionales y participantes

1. Congreso Nacional: 4to. Simposio de Estudiantes Asociados al IIM. Ciudad de México del 6-8 abril 2016. Presentación de poster titulado: *Flujo de corte simple como caracterización*

reológica de nanocompuestos de polímero mediante DMNE: efecto de exfoliación. Participante: Carlos Arturo Carrasquedo Peñaloza.

2. Congreso Nacional: 5to. Simposio Nacional de Ingeniería Química y Bioquímica Aplicada. San Luis Potosí, del 31 agosto-2 de octubre de 2016. Presentación de poster titulado: *Propiedades reológicas de un modelo de nanocompuesto de polímero mediante flujo de corte simple usando DMNE.* Participante: Carlos Arturo Carrasquedo Peñaloza.

3. Congreso Internacional: 2do. Congreso Iberoamericano de Instrumentación y Ciencias Aplicadas SOMI XXXI. Ciudad de Guatemala 28 de Octubre de 2016. Presentación de poster titulado: *Respuesta reológica de un modelo de nanocompuesto de polímero mediante dinámica molecular de no equilibrio.* Participante: Carlos Arturo Carrasquedo Peñaloza.

4. Congreso Internacional: 8th. Meeting on Molecular Simulation. Ciudad de México 10 de diciembre de 2016. Presentación de poster titulado: *Polymer nanocomposite with grafted nanoparticles: study of its rheology and equilibrium spatial organization.* Participante: Carlos Arturo Carrasquedo Peñaloza.

5. Seminario de Ciencia y Cultura. Tlaxcala, Tlax. 12 de Febrero de 2016. Ponencia: *Caracterización reológica de nanocompuestos de polímero a través de la técnica de dinámica molecular. Uso de técnicas de supercómputo.* Ponente: Carlos Arturo Carrasquedo Peñaloza.



SIMULACIÓN POR DINÁMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO DE NANOCOMPUESTOS DE POLÍMERO A PARTIR DE LA MODULACIÓN DEL PARÁMETRO ENERGÉTICO

Carrasquedo Peñalosa Carlos Arturo^{1*}, Manero Brito Octavio¹, Castillo Tejas Jorge², Aguayo Vallejo Juan³

¹Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México.

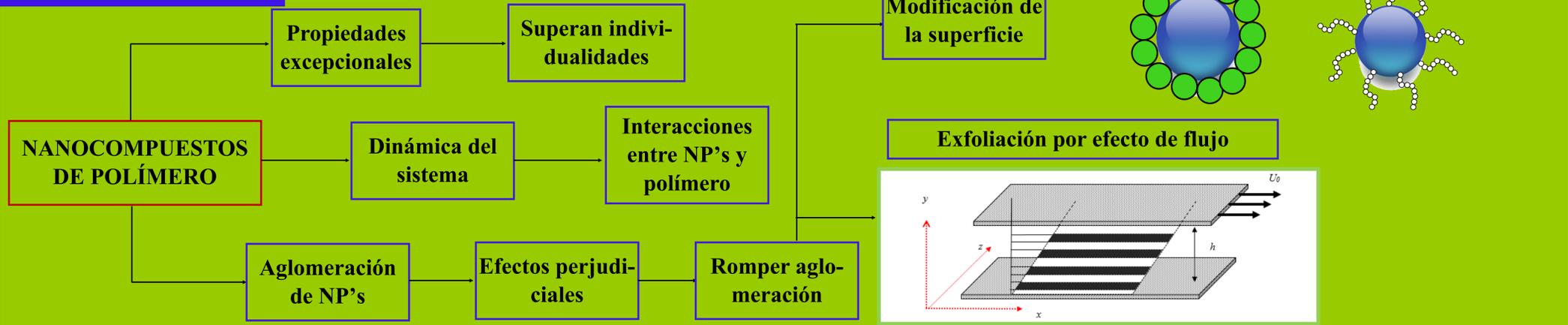
²Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala.

³Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo tecnológico. Universidad Nacional Autónoma de México.

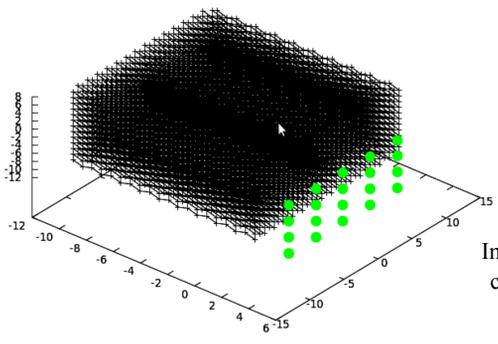
*karrazk@gmail.com



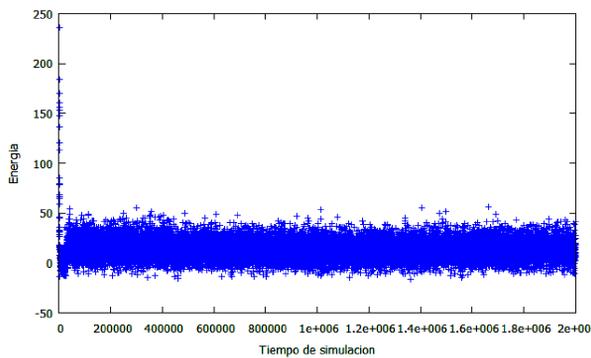
INTRODUCCIÓN



Configuración Inicial



Integración de las Ecuaciones de Movimiento



INICIALIZACIÓN

EQUILIBRACIÓN Y PRODUCCIÓN

METODOLOGÍA

Ecuaciones de movimiento para el equilibrio

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - V_{\xi} \mathbf{v}_i$$

$$\frac{d\xi}{dt} = V_{\xi}$$

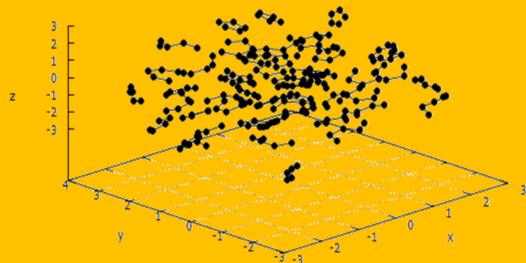
Ecuaciones de movimiento de no equilibrio

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i - \mathbf{r}_i \cdot \nabla u$$

$$\boldsymbol{\sigma} = -\Pi$$

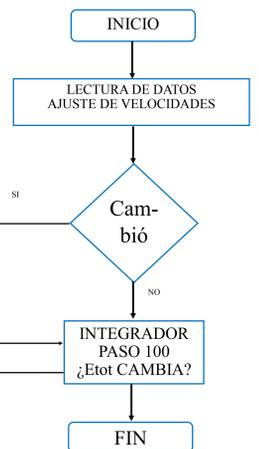
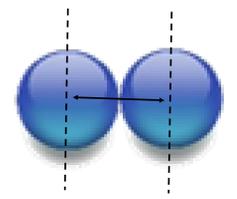
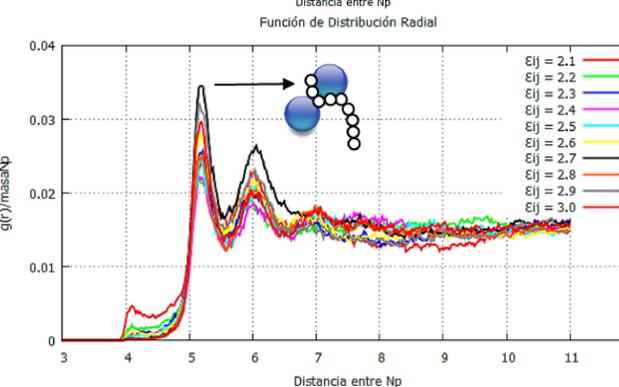
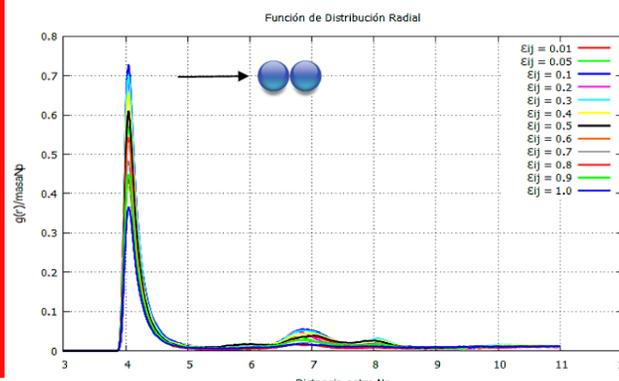
$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \mathbf{v}_i \cdot \nabla u - V_{\xi} \mathbf{v}_i$$

$$\mathbf{P} = -\frac{1}{V} \left(\sum_i \mathbf{p}_i \mathbf{p}_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \mathbf{r}_{ij} \mathbf{F}_{ij} \right)$$

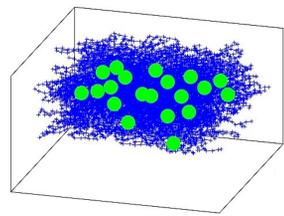
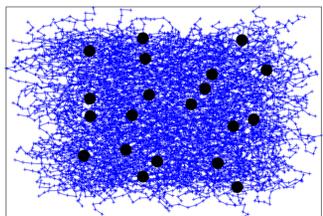
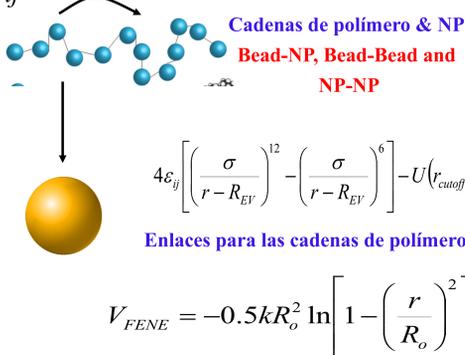
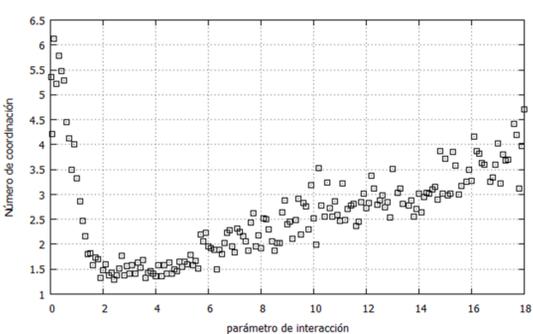


RESULTADOS

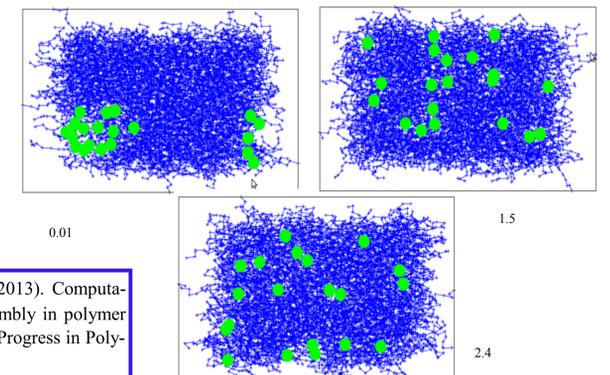
FUNCIÓN DE DISTRIBUCIÓN RADIAL



Dispersión del número de coordinación en función de ϵ_{ij} .



Sistema final de nanocompuestos de polímero resultado de una Dinámica Molecular de equilibrio



AGRADECIMIENTOS: Los autores agradecen las facilidades otorgadas por parte del supercómputo de la UNAM, recurso indispensable en la realización de este proyecto de investigación.



REFERENCES: [1] Li-Tang Yan, Xu-Ming Xie (2013). Computational modeling and simulation of nanoparticle self-assembly in polymer systems: Structures, properties and external field effects. Progress in Polymer Science 38: 369.



PROPIEDADES REOLÓGICAS DE UN MODELO DE NANOCOMPUESTO DE POLÍMERO MEDIANTE FLUJO DE CORTE

Carrasquedo Peñaloza Carlos Arturo^{1,2*}, Manero Brito Octavio², Castillo Tejas Jorge³, Aguayo Vallejo Juan⁴

¹Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

²Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México.

³Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala.

⁴Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo tecnológico. Universidad Nacional Autónoma de México.

*c_carrasquedo@comunidad.unam.mx



INTRODUCCIÓN

Un nanocompuesto de polímero es comúnmente entendido como la combinación de una matriz de polímero con aditivos, los cuales al menos uno de los componentes se encuentre entre 1 y 100 nanómetros. Con solo la adición de una pequeña fracción de reforzamiento, que bien pueden ser nanopartículas, nanotubos o nanoplacas, propiedades como la resistencia a deformación y al impacto se incrementan considerablemente.

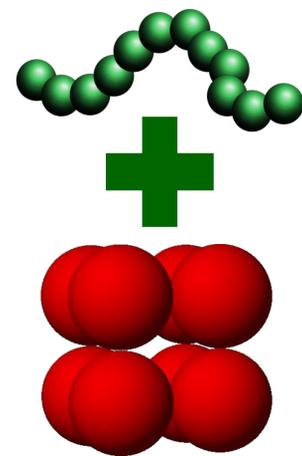
FACTORES QUE INFLUYEN

Condiciones del sistema como la Presión y Temperatura

Grado de reforzamiento: concentración de NPs en la matriz

Extensión de la dispersión de las NPs en la matriz: introducción de interacciones

ESQUEMA



METODOLOGÍA

MODELO MOLECULAR

$$U(r) = \begin{cases} 4\epsilon_{np,pol} \left[\left(\frac{\sigma}{r-R_{EV}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-R_{EV}} \right)^6 \right] - U(r_{cutoff}) \\ 0 \end{cases}$$

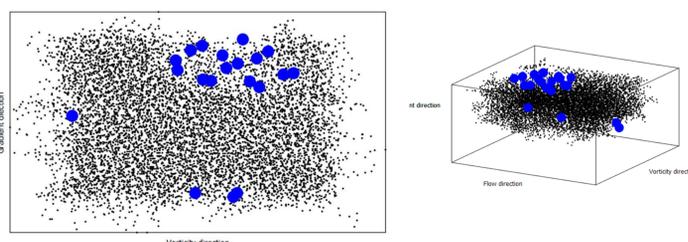
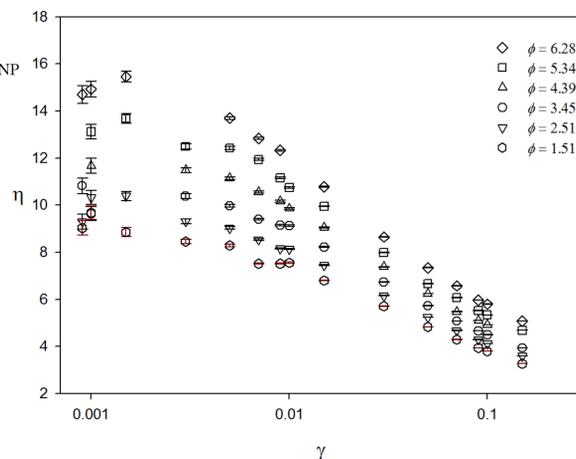
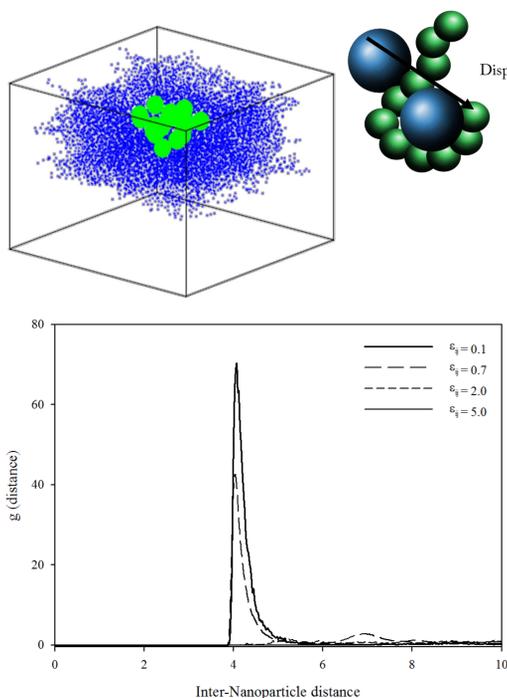
$$U_{FENE}(r_{ij}) = -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right]$$

ECUACIONES DE MOVIMIENTO

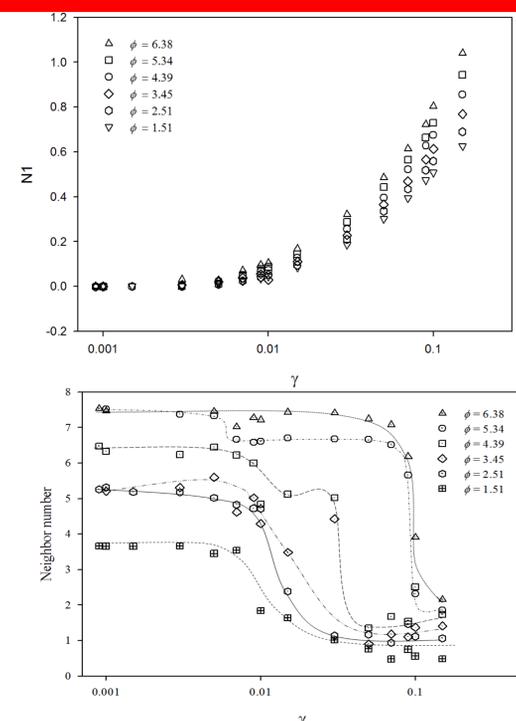
$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i - \mathbf{r}_i \cdot \nabla u$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \mathbf{v}_i \cdot \nabla u - V_\xi \mathbf{v}_i$$

$$P_{lm} = -\frac{1}{V} \left(\sum_i \frac{P_{li} P_{mi}}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} F_{mij} \right)$$



RESULTADOS



CONCLUSIÓN: Se obtuvo un comportamiento viscoelástico como en polímero puro con una mayor caída en la viscosidad.

LOS AUTORES AGRADECEN EL APOYO BRINDADO POR EL SUPERCOMPUTO DE LA UNAM PARA LA REALIZACIÓN DE ESTE PROYECTO

RESPUESTA REOLÓGICA DE UN MODELO DE NANOCOMPUESTO DE POLÍMERO MEDIANTE DINÁMICA MOLECULAR DE NO EQUILIBRIO

Carrasquedo Peñaloza Carlos Arturo^{1,2*}, Manero Brito Octavio², Castillo Tejas Jorge³, Aguayo Vallejo Juan⁴

¹Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

²Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México.

³Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Tlaxcala.

⁴Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo tecnológico, Universidad Nacional Autónoma de México.

*c_carrasquedo@comunidad.unam.mx

Palabras clave: Nanocompuestos, Reología, Dinámica Molecular

INTRODUCCIÓN

Un nanocompuesto de polímero es comúnmente entendido como la combinación de una matriz de polímero con aditivos, los cuales al menos uno de los componentes se encuentre entre 1 y 100 nanómetros. Con solo la adición de una pequeña fracción de reforzamiento, que bien pueden ser nanopartículas, nanotubos o nanoplacas, propiedades como la resistencia a deformación y al impacto se incrementan considerablemente.

FACTORES QUE INFLUYEN

Condiciones del sistema como la Presión y Temperatura

Grado de reforzamiento: concentración de NPs en la matriz

Extensión de la dispersión de las NPs en la matriz: introducción de interacciones

METODOLOGÍA

MODELO MOLECULAR

$$U(r) = \begin{cases} 4\varepsilon_{np,pol} \left[\left(\frac{\sigma}{r-R_{EV}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r-R_{EV}} \right)^6 \right] - U(r_{cutoff}) \\ 0 \end{cases}$$

$$U_{FENE}(r_{ij}) = -0.5kR_0^2 \ln \left[1 - \left(\frac{r}{R_0} \right)^2 \right]$$

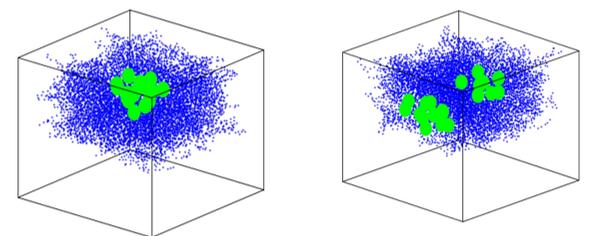
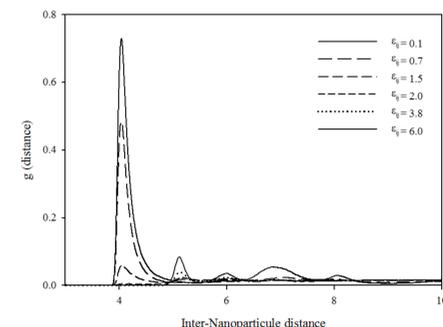
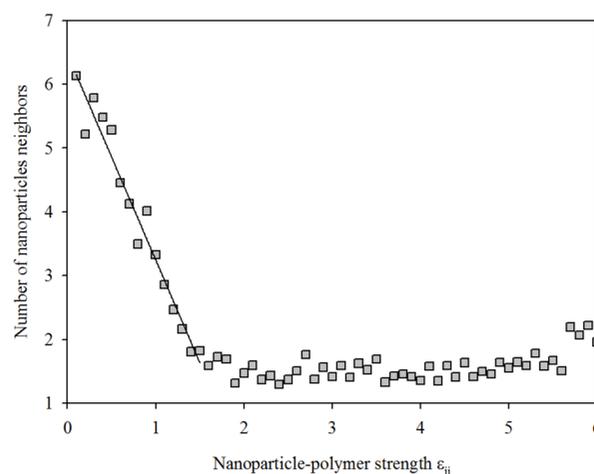
ECUACIONES DE MOVIMIENTO

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i - \mathbf{r}_i \cdot \nabla u$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \mathbf{v}_i \cdot \nabla u - V_\xi \mathbf{v}_i$$

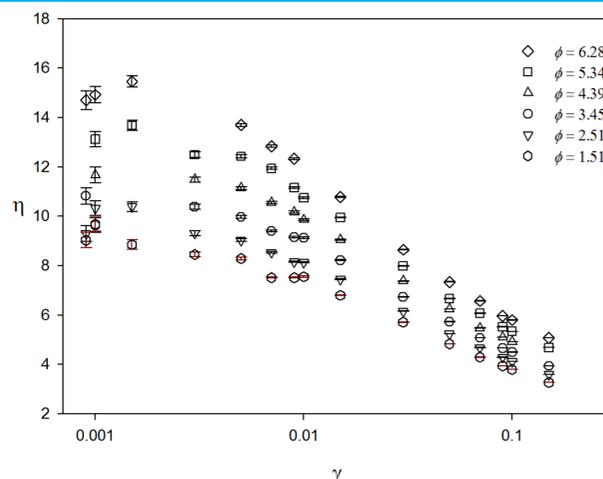
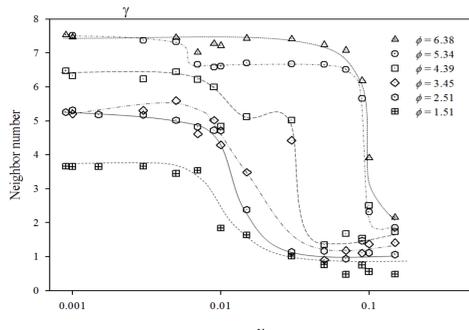
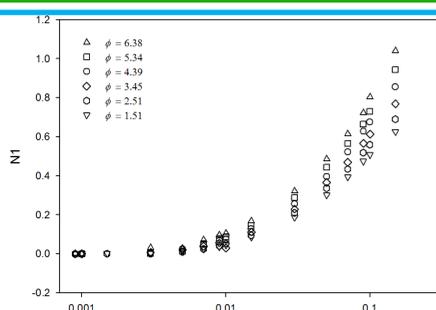
$$P_{lm} = -\frac{1}{V} \left(\sum_i \frac{p_{li} p_{mi}}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} r_{lij} F_{mij} \right)$$

RESULTADOS EN EQUILIBRIO



$$Nc = -3.2289\varepsilon_{np-pol} + 6.4788$$

RESULTADOS NO EQUILIBRIO



CONCLUSION: En este trabajo de investigación se implementó un modelo molecular a grano grueso para representar un nanocompuesto de polímero, el cual se somete a un flujo estándar de caracterización, cuyos resultados responden a un comportamiento viscoelástico inherente de los polímeros.

AGRADECIMIENTOS: LOS AUTORES AGRADECEN A LA DIRECCIÓN GENERAL DE CÓMPUTO Y DE TECNOLOGÍAS DE INFORMACIÓN Y COMUNICACIÓN DE LA UNAM POR LOS RECURSOS DE CÓMPUTO ASIGNADOS A ESTE PROYECTO DE INVESTIGACIÓN.



POLYMER NANOCOMPOSITE WITH GRAFTED NANOPARTICLES: STUDY OF ITS RHEOLOGY AND EQUILIBRIUM SPATIAL ORGANIZATION

Carrasquedo Peñaloza Carlos Arturo^{1,2*}, Manero Octavio², Castillo Tejas Jorge³, Aguayo Vallejo Juan⁴

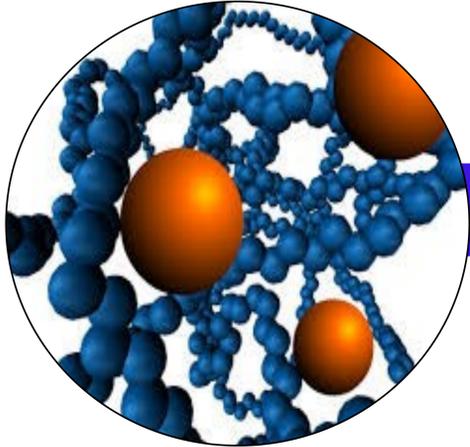
¹Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México.

²Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México.

³Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala.

⁴Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo tecnológico. Universidad Nacional Autónoma de México.

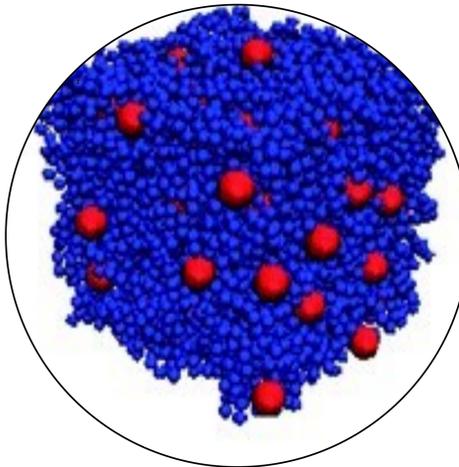
*karrazk@gmail.com



INTRODUCTION

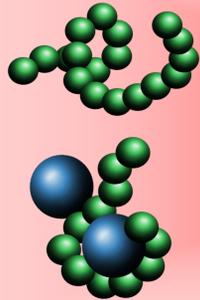
- ⇒ Particles are important additives for altering and enhancing the properties of polymers
- ⇒ Because of their very high surface area to volume ratio, the effect of nanoscopic particles (nanoparticles) on the properties of a polymer matrix and the resulting properties of the polymer–nanoparticle composite can be much more dramatic than is observed in conventional polymer–particle composites.
- ⇒ Consist of nanoparticle additives (“fillers”) embedded in a polymer matrix.
- ⇒ One of the biggest challenges is the rational control of filler clustering or aggregation, which often adversely affects material properties

⇒ Several research groups have modified the Surface of nanoparticle fillers in an effort to improve their dispersión in a polymer matrix



METHODOLOGY

NON-EQUILIBRIUM MOLECULAR DYNAMICS SIMULATION



$$U_{FENE} = -\frac{kR_0^2}{2} \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right]$$

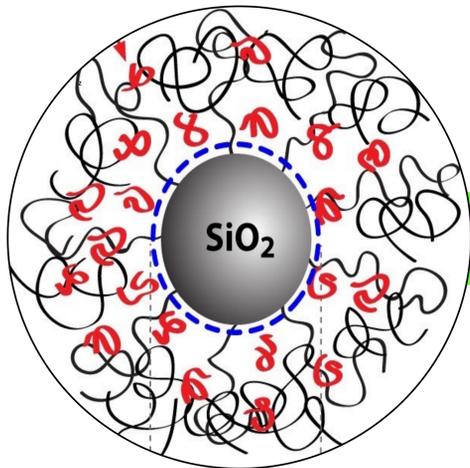
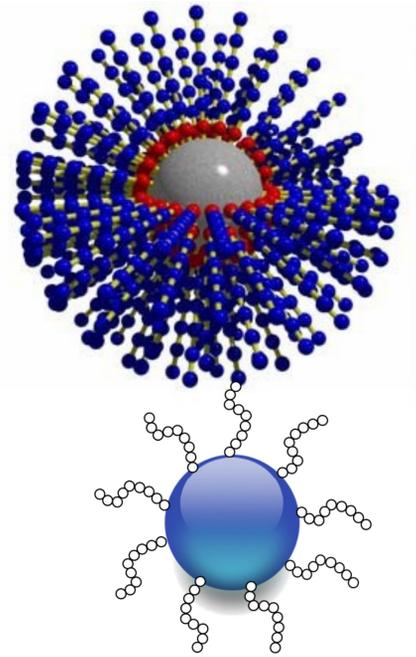
$$U^{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}-R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}-R} \right)^6 \right] - U_{cut} & r_{ij} < R \\ 0 & r_{ij} \geq R \end{cases}$$

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i - \mathbf{r}_i \cdot \nabla u$$

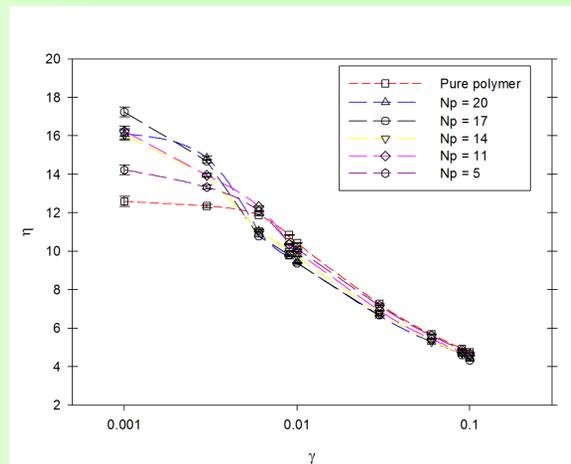
$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \mathbf{v}_i \cdot \nabla u - V_{\xi} \mathbf{v}_i$$

$$P_{lm} = -\frac{1}{V} \left(\sum_i \frac{p_{li} p_{mi}}{m_i} + \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j>i} r_{ij} F_{mij} \right)$$

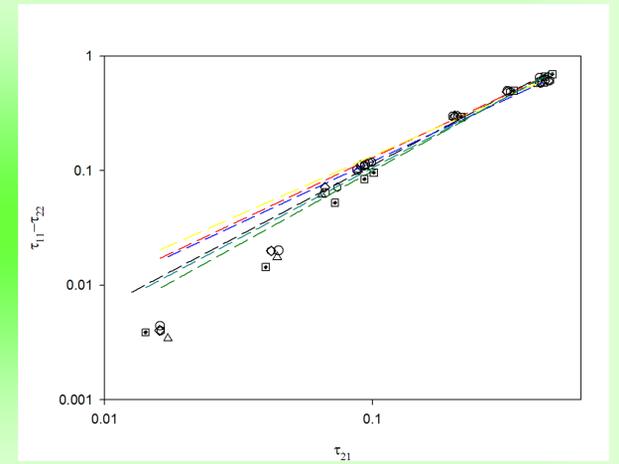
$$\eta = \frac{P_{xy}}{\dot{\gamma}} \quad P_{xx} - P_{yy} = N_1$$



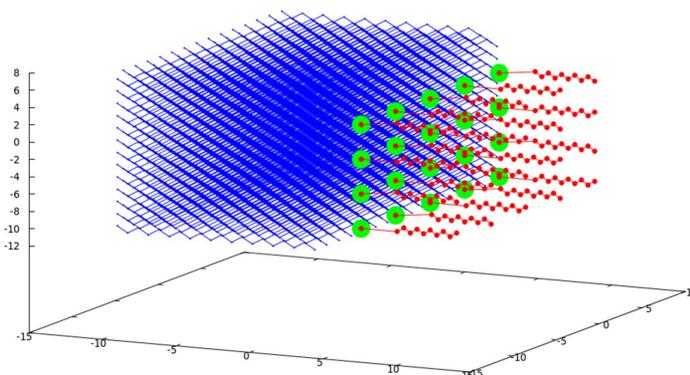
RESULTS



Viscosity vs shear rate



First normal difference vs shear rate



Final and initial configuration

CONCLUSION

We obtained the viscosity and first normal stress difference for nanocomposite with particles was grafted with short polymer chains.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the Dirección de General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación, with tools of supercomputer MIZTLI.





Se otorga la presente

Constancia

a:

Carrasquedo Peñaloza Carlos Arturo

Manero Brito Octavio, Castillo Tejas Jorge, Aguayo Vallejo Juan Pablo

Por su destacada participación en la presentación del póster titulado:

Flujo de corte simple como caracterización reológica de nanocompuestos de polímero mediante DMNE: efecto de exfoliación

en las instalaciones del Instituto de Investigaciones en Materiales en el marco del

**4^{to} Simposio de estudiantes asociados al IIM
y 2^a Reunión Anual del Capítulo Estudiantil IIM-SMM**

del 6 al 8 de abril de 2016, Ciudad Universitaria, CDMX.

Ana Martínez Vázquez
Dra. Ana María Martínez Vázquez
Directora del IIM, UNAM.


Dr. Juan A. Hernández Cordero
Secretario Académico del IIM, UNAM.



5 Simposio Nacional
de Ingeniería Química
y Bioquímica Aplicada.

Otorga el presente

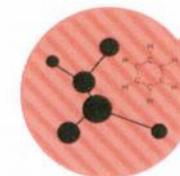
RECONOCIMIENTO A:

*Carrasqueda Peñaloza Carlos Arturo, Octavio Manero Brito,
Castillo Tejas Jorge, Aguayo Vallejo Juan Pablo*

Por haber obtenido el **3er Lugar** en la sesión de póster con el trabajo
**“PROPIEDADES REOLÓGICAS DE UN MODELO DE NANOCOMPUESTO DE
POLÍMERO MEDIANTE FLUJO DE CORTE SIMPLE USANDO DMNE”** en el
marco del Simposio Nacional de Ingeniería Química y Bioquímica
Aplicada, efectuado el 31 de agosto al 02 de septiembre de 2016 en
la Unidad de Posgrados de la UASLP.

Dra. Elsa Cervantes González
Presidenta del 5° SNIQBA

Dr. Víctor Manuel Ovando Medina
Líder del Cuerpo Académico
Ingeniería de Procesos Químicos y
Ambientales UASLP-CA-202





CCADET
CENTRO DE CIENCIAS APLICADAS
Y DESARROLLO TECNOLÓGICO



JART
Journal of Applied
Research and Technology

UNAM
POSGRADO
Ingeniería



2^{do} CONGRESO IBEROAMERICANO
DE INSTRUMENTACIÓN
Y CIENCIAS APLICADAS

SOMI XXXI

CONGRESO
DE INSTRUMENTACIÓN



CD. DE GUATEMALA, GUA.,
26 al 28 de octubre de 2016

La Sociedad Mexicana de Instrumentación,
el Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico de la
Universidad Nacional Autónoma de México y la Facultad de Ingeniería
de la Universidad de San Carlos de Guatemala

Otorgan el presente

RECONOCIMIENTO

a: Carlos Arturo Carrasquedo Peñaloza, Octavio Manero Brito,
Jorge Castillo Tejas, Juan Pablo Aguayo Vallejo

por haber presentado su trabajo

Respuesta reológica de un modelo de nanocompuesto
de polímero mediante dinámica molecular de no equilibrio

CD. DE GUATEMALA, GUA., 28 de octubre del 2016

Por el Comité Organizador

Dr. Rodolfo Zanella Specia
Director

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico

8th Meeting on Molecular Simulations: From simple fluids to chemical reactions. December 7th to 9th 2016.

10 de diciembre de 2016

A QUIEN CORRESPONDA
PRESENTE

Por este medio hago constar que **Carlos Arturo Carrasquedo Peñaloza** de la Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, presentó el trabajo “**Polymer nanocomposite with grafted nanoparticles: study of its reology and equilibrium spatial organization**”, cuyos autores son **Carrasquedo Peñaloza Carlos Arturo, Manero Octavio, Castillo-Tejas Jorge y Aguayo Vallejo Juan Pablo** en la modalidad de cartel, como parte de las actividades del **8th Meeting on Molecular Simulations: From simple fluids to chemical reactions**, que se celebró en las instalaciones del Gran Salón Independencia, Hotel NH, Ciudad de México, del 7 al 9 de diciembre de 2016.

Agradezco la atención dada a la presente y le envió un cordial saludo.

Atentamente



Comité Organizador Local – UAM-Iztapalapa:
Edgar Núñez Rojas.



PROPIEDADES REOLÓGICAS DE UN NANOCOMPUESTO DE POLÍMERO MEDIANTE FLUJO DE CORTE SIMPLE USANDO DMNE

Carrasquedo-Peñaloza Carlos Arturo^{a}, Manero Brito Octavio^b, Castillo Tejas Jorge^c, Aguayo Vallejo Juan Pablo^d;*

^a Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional autónoma de México^b, Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala^c, Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo tecnológico. Universidad Nacional Autónoma de México^d;

c_carrasquedo@comunidad.unam.mx

Recibido el 15 de abril de 2016

Abstract: Polymer industry and academic area have focused attention in material redesign to obtain new version of traditional materials with improve properties. In this sense, the nanocomposites have become the best option due its specific and extraordinary properties and because they have a great variety of applications. The study of rheological properties let obtain quantitative and qualitative the flow behavior of system, it means, the behavior of nanocomposite when it is melted, processed and molded. Therefore, we carried out a coarse grained equilibrium and a non-equilibrium molecular dynamics simulation of polymer nanocomposite melt, in which, nanoparticles and polymer beads were modeled as Lennard-Jones spheres and FENE potential was used for the connectivity between beads. The result of applied shear flow to polymer nanocomposite melt was reflected in a shear thinning of viscosity at moderate and high shear rates similar to pure polymer melt, however, pure polymer exhibits a higher viscosity than polymer nanocomposite.

Key words: polymer nanocomposite, viscosity, molecular dynamics.

Resumen. Actualmente, los nanocompuesto de polímero se han convertido en la mejor alternativa en el rediseño de materiales, ya que brindan la posibilidad de mejorar propiedades físico-mecánicas, ópticas, químicas y eléctricas de los materiales tradicionales, pero manteniendo los procesos típicos de manufactura. El

estudio de sus propiedades reológicas permiten obtener de forma cuantitativa y cualitativa el comportamiento del sistema ante el flujo, lo que impacta directamente en el procesamiento y moldeo de dichos sistemas. Es por ello que en este trabajo de investigación se calcularon propiedades reológicas de un nanocompuesto de matriz polimérica reforzado con nanopartículas esféricas, a través de la implementación de un flujo de corte simple mediante Dinámica Molecular de no equilibrio. Para lograr lo anterior se empleó un modelo molecular a grano grueso, en el cual, las nanopartículas y los segmentos de polímero fueron modeladas como esferas Lennard-Jones. Las cadenas de polímero fueron conectadas adyacentemente por el potencial FENE. De los resultados de las simulaciones se observó que los nanocompuestos de polímero, al igual que un polímero fundido, presentan adelgazamiento al corte. Sin embargo, los sistemas reforzados presentan viscosidades más bajas que los sistemas puros convencionales.

Palabras clave: nanocompuesto de polímero, viscosidad, dinámica molecular.

Introducción

Con el auge y desarrollo de los dispositivos electrónicos y por el avance de las innovaciones tecnológicas de áreas como la ciencia

aeroespacial, la bioingeniería e incluso la industria tradicional de materiales poliméricos, ha surgido la necesidad de rediseñar materiales con el objetivo de cumplir con los requerimientos de alta exigencia física y mecánica que son solicitados en las aplicaciones finales que se desean producir. Una de las técnicas que ha adquirido gran popularidad es la adición de partículas nanométricas, que pueden ser nanoesferas, nanoplacas, o nanotubos, de origen orgánico a una matriz de cadenas lineales de polímero. Como resultado se obtiene un nanocompuesto cuya característica principal reside en las diferentes escalas de los componentes del sistema, y esta característica se ve reflejada en las propiedades macroscópicas del material. Sin embargo, esta diferencia de escalas que promueve una mejora en las características mecánicas del material, segrega a las nanopartículas de la matriz, provocando aglomeración de las mismas. Estas configuraciones no permiten que las nanopartículas interactúen de forma adecuada con las cadenas de polímero, disminuyendo así la efectividad de las propiedades. Debido a lo

$$U^{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij} - R} \right)^6 \right] - U_{cut} & (1) \\ 0 & \end{cases}$$

que representa las interacciones *Lennard-Jones* entre las cadenas de polímero, entre cadenas y

anterior, muchas de las investigaciones han puesto la atención en mejorar la dispersión de nanopartículas en la matriz y son tres técnicas las que se han posicionado como las mejores opciones para alcanzar dicha dispersión: el control del radio de giro de las cadenas de la matriz [1-2], la modificación de la superficie de la nanopartícula [3-7] y efectos de flujo [8]. A pesar que se han realizado trabajos bajo un flujo de corte, son pocos los resultados que se han reportado para las viscosidades u otra propiedad reológica; es por ello que el objetivo de este proyecto de investigación se basa en caracterizar la reología de un nanocompuesto a partir de un entendimiento profundo de las interacciones del sistema y de las implicaciones de reforzar una matriz y su impacto en las viscosidades.

Fundamento Teórico

El modelo molecular para el sistema fue adaptado de los trabajos realizados por Liu y col. [9], los cuales conceptualizan a las cadenas de polímero y las nanoesferas a nivel grano grueso. Las ecuaciones que describen dicho modelo son:

$$\begin{aligned} 0 < r_{ij} - R < r_{cut} \\ r_{ij} - R \geq r_{cut} \end{aligned}$$

nanopartícula, así como entre nanopartículas. Para nanopartícula polímero y nanopartícula-

nanopartícula se incluye el factor R que involucra las correcciones debido a los efectos de volumen excluido. El radio de corte se selecciona en función del tipo de interacción, siendo $2^{1/6}\sigma$ para interacciones inter-nanopartícula, 2.5σ para las cadenas de polímero y $2 \times 2^{1/6}\sigma$ para las interacciones cruzadas. La conectividad de los segmentos de polímero se garantiza usando un potencial FENE entre sitios de cadena adyacentes:

$$U_{FENE} = -\frac{kR_0^2}{2} \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right)^2 \right] \quad (2)$$

donde k es la constante de resorte e igual con 30 mientras que R_0 es la máxima longitud del enlace e igual a 1.5. Las ecuaciones de movimiento de no equilibrio, específicas para una distribución canónica son:

$$\frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i - \mathbf{r}_i \cdot \nabla u \quad (3)$$

$$\frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \mathbf{v}_i \cdot \nabla u - V_\zeta \mathbf{v}_i \quad (4)$$

donde ∇u indica el gradiente para el flujo de corte. Estas ecuaciones están acopladas a un termostato Nóse-Hoover y se integran junto a las condiciones de frontera periódica de Lee-Edwards.

Resultados y Discusión

Primero, se realizaron simulaciones por dinámica molecular en equilibrio con el objetivo de obtener configuraciones estables, así como la organización de las nanopartículas en función del grado de interacción entre nanopartícula y polímero.

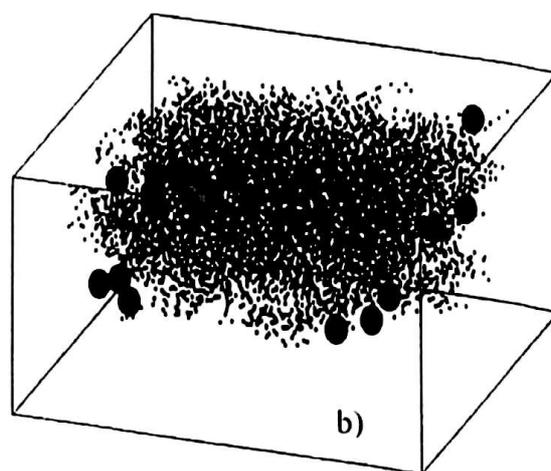
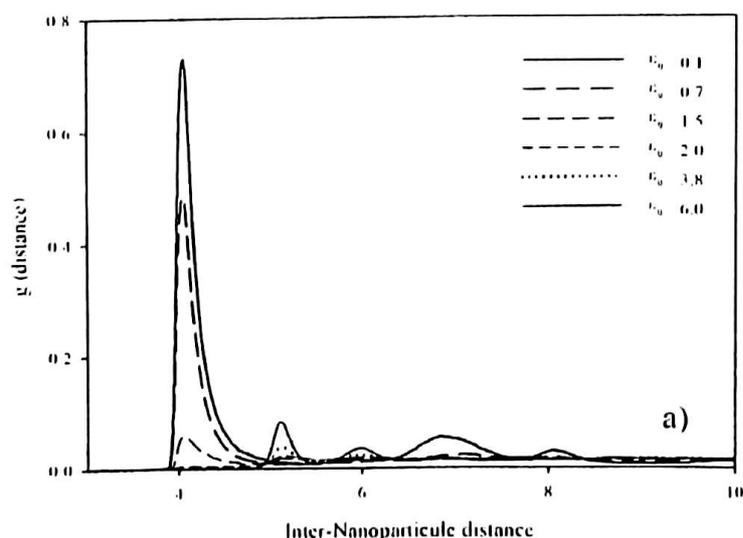


Figura 1. a) FDR de una matriz de polímero reforzada con 20 nanopartículas esféricas. Los máximos muestran la distancia que existe entre nanopartículas, b) configuración final de un nanocompuesto que muestra aglomeración entre nanopartículas.

En a) de la Figura 1 se observa la función de distribución radial o FDR de un nanocompuesto reforzado con 20 nanopartículas. El máximo que se pronuncia a una distancia de 4 corresponde a la intensidad más baja en la que interactúa un segmento de polímero con una nanopartícula lo que demuestra que dos nanopartículas se encuentran en contacto directo, es decir existe aglomeración. Conforme aumenta esta intensidad, los picos de la FDR que reflejan aglomeración (ver b) de Figura 1) disminuyen, hasta el punto en que existe una transición entre las distancias 4 y 5. Por lo tanto el nanocompuesto presenta dispersión cuando la intensidad de interacción aumenta debido al aumento en la afinidad entre nanopartículas y segmentos. En la Figura 2, se presentan las

viscosidades obtenidas para un sistema que inicialmente se encontraba aglomerado, contra un sistema inicial disperso. En la Figura se puede observar que las viscosidades de un sistema aglomerado se encuentran por debajo que un sistema disperso debido a que las nanopartículas tienen menos probabilidad de contacto con las cadenas de polímero. Uno de los resultados importantes es que los sistemas reforzados muestran el mismo comportamiento viscoelástico que para un polímero puro, además a altas tasas de corte las diferencias entre las viscosidades son más notorias, lo que implica que el corte no ha tenido la capacidad de desaglomerar el sistema.

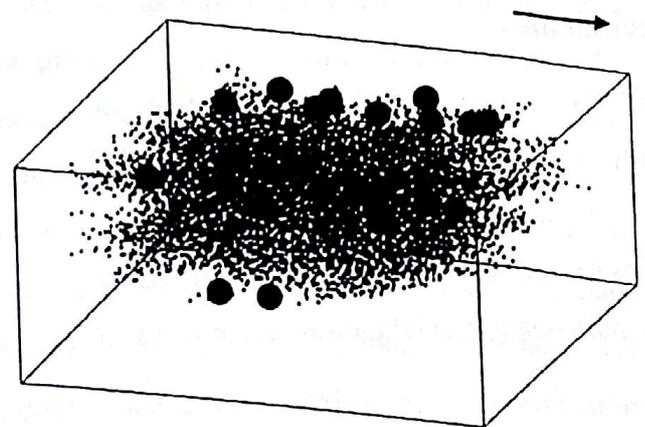
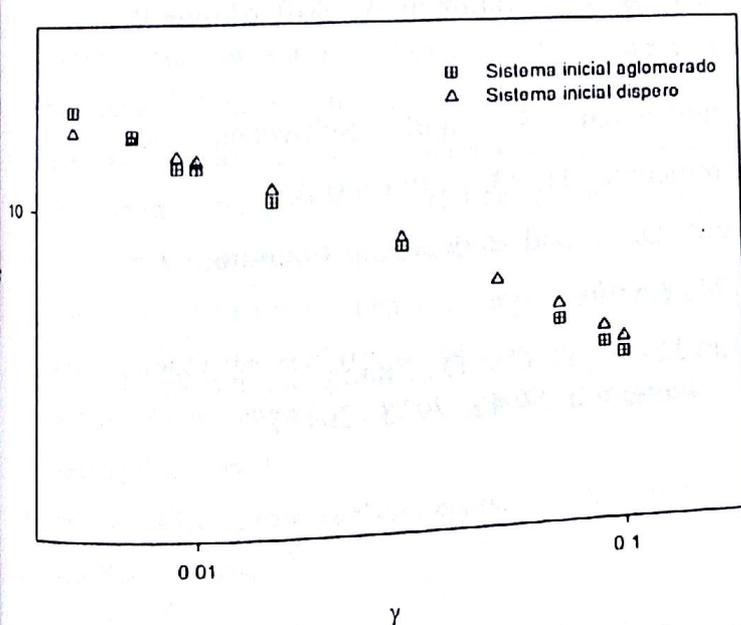


Figura 2. a) viscosidad contra tasa de corte de sistemas que inicialmente estuvieron aglomerados y dispersos. b) configuración final después que el nanocompuesto se sometió al flujo.

Este efecto del no rompimiento de los aglomerados se debe a que las nanopartículas no son libres de interactuar a partir de la exfoliación que podría generar el flujo de corte, por lo que siempre regresarán al estado de aglomeración.

Conclusiones

En este trabajo se realizaron simulaciones por dinámica molecular en equilibrio y fuera del equilibrio con el objetivo de obtener las viscosidades de un nanocompuesto, las cuales demostraron comportarse de forma viscoelástica similar a los polímeros puros y que el flujo de corte no representa una alternativa para dispersar si el sistema no es libre de interactuar debido a la influencia de la perturbación.

Agradecimientos

Los autores agradecen al departamento de supercómputo (Miztli) de la Universidad Nacional Autónoma de México por las facilidades otorgadas para el uso de recursos de cómputo para esta investigación. Asimismo, a

CONACyT por el recurso ofrecido a este proyecto de investigación.

Referencias

- [1] Mackay E. M., Tuteja A., Duxbury M. P., Hawker J. C., Van Horn B., Guan Z., Chen G., Krishnan S. R., *Science*, 311: 5768, 1740 (2003)
- [2] Hadizadeh S., Linhananta A., Plotkin S. *Macromolecules*, 44: 15, 6182 (2011).
- [3] Shen J., Liu J., Gao Y., Cao D., Zhang L. *Langmuir* 27: 24, 5222, (2011).
- [4] Feng Y., Zou H., Tian M., Zhang L., Mi J. *The Journal of Physical Chemistry B*, 116: 43, 13088 (2012).
- [5] Hong B. and Panagiotopoulos Z. A. *The Journal of Physical Chemistry B* 116: 8, 2395 (2012).
- [6] Martin B. T., Jayaraman A. *Soft Matter* 9: 6876, (2013).
- [7] Jayaraman A. and Schweizer K. *Macromolecules* 41: 23, 9438 (2008).
- [8] Smith D. G. and Bedrov, D. *Langmuir* 25: 19, 11243 (2009).
- [9] Liu J., Gao Y., Cao D., Zhang L., Guo Z. *Langmuir* 27: 12, 7933 (2011).



Respuesta reológica de un modelo de nanocompuesto de polímero mediante dinámica molecular de no equilibrio

Carlos Arturo Carrasquedo Peñaloza ¹, Octavio Manero Brito ¹, Jorge Castillo Tejas ², Juan Pablo Aguayo Vallejo ²

Facultad de Química. Universidad Nacional Autónoma de México

¹ Instituto de Investigaciones en Materiales. Universidad Nacional Autónoma de México
Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510, Ciudad de México.

² Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Tlaxcala
Calzada Apizaquito, 20 de noviembre, 90341 Apizaco, Tlaxcala

Centro de Ciencias Aplicadas y Desarrollo Tecnológico. Universidad Nacional Autónoma de México.

c_carrasquedo@comunidad.unam.mx

Resumen

Los nanocompuestos de polímero se han convertido en la mejor alternativa en el rediseño de materiales, ya que brindan la posibilidad de mejorar propiedades físico-mecánicas, ópticas, químicas y eléctricas de los materiales tradicionales, pero manteniendo los procesos típicos de manufactura. El estudio de sus propiedades reológicas permiten obtener de forma cuantitativa y cualitativa el comportamiento del sistema ante el flujo, lo que impacta directamente en el procesamiento y moldeo de dichos sistemas. Sin embargo, para sistemas en las que las respuestas del material están en función de las escalas de sus componentes, la mecánica del medio continuo no brinda las bases suficientes para el entendimiento de sus fenómenos, y es por ello, que el uso de la técnica de Dinámica Molecular, se convierte en la mejor opción para obtener la caracterización del material. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se realizaron simulaciones por Dinámica molecular en equilibrio y no equilibrio para la obtención de propiedades estáticas y dinámicas de un modelo de nanocompuesto de polímero. Este sistema se implementó usando un modelo molecular a grano grueso en la que las cadenas de polímero fueron modeladas a partir de un potencial Lennard-Jones que representa las interacciones intramoleculares e intermoleculares, y los enlaces entre monómeros fueron modelados a partir de un potencial de enlace denominado FENE. Por su parte, la matriz de polímero fue reforzada con nanopartículas esféricas orgánicas cuyas interacciones fueron implementadas mediante fuerzas de atracción y repulsión tomando en cuenta los efectos de volumen excluido.

La respuesta reológica del material se obtuvo mediante simulaciones en la que se generó un perfil de esfuerzos característico a un flujo de corte simple. Para lograr lo anterior se utilizó un esquema SLOD, acoplado a las condiciones de frontera periódica de Lee-Edwards, bajo un ensamble NVT y un termostato de Nosé-Hoover.

PALABRAS CLAVE: Nanocompuestos, Polímero, Dinámica molecular, Nanopartículas.

1 INTRODUCCIÓN

Los compuestos de polímero son materiales que a través del tiempo adquirieron gran importancia comercial debido a sus diversas aplicaciones, tal como: amortiguadores, aislantes eléctricos, conductores térmicos, así como su uso en condiciones de alto desgaste físico [1]. Sin embargo, debido a la fisicoquímica del sistema, las nanopartículas tienden a formar aglomerados, los cuales imponen un efecto negativo en la mejora de las propiedades del material. Este fenómeno de origen entrópico y entálpico depende en mayor medida de la naturaleza en que interactúan los componentes del nanocomposito [2]. Las nanopartículas esféricas son consideradas una de las formas de reforzamiento con mayor estabilidad termodinámica en comparación con nanotubos y nanoplacas [3]. Una de las cualidades más importantes de las partículas esféricas a escala nanométrica es el valor de su relación superficie volumen [4]. El alto valor de la superficie de la nanopartícula está disponible como sitios de absorción,



desorción, de reacción química, de dispersión de la luz, entre otros [5], y dado el tamaño pequeño de los reforzamientos conduce a un valor excepcional del área superficial de las nanopartículas [1].

Cuando dos o más nanopartículas entran en contacto directo, la cantidad de área superficial se ve disminuida debido a que las nanopartículas restantes ocupan el espacio que tendría que ocupar una o más cadenas de polímero. Esa cantidad de área desocupada afecta la capa de polímero vecina a la superficie de la nanopartícula; si la superficie efectiva disponible a interactuar disminuye, la cantidad de cadenas de polímero que pueden interactuar decae, lo que interfiere en el rango de modificación de propiedades de la matriz. Es decir, entre mayor sea la superficie de la nanopartícula con la que la matriz pueda interactuar, mejor será el resultado en términos cuantificables de las propiedades finales del nanocompuesto. Por lo tanto, para lograr obtener un material con las características deseables, será necesario ampliar a un punto máximo el área superficial de las nanopartículas. Esto se logra conformando una configuración en la que las nanopartículas se encuentren uniformemente dispersas entre las cadenas de polímero.

Se han realizado diversas investigaciones [6-12] con el objetivo de lograr una dispersión efectiva de las nanopartículas en la matriz. Han sido varios los métodos utilizados, y de entre ellos destaca la aplicación de un tipo de flujo, cuya energía asociada pueda romper las aglomeraciones de nanopartículas. Para obtener propiedades reológicas de un polímero fundido reforzado con nanopartículas, es necesario someterlo a un tipo de flujo estándar, como es el caso del flujo de corte. Cuando el nanocompuesto se somete a esta perturbación existirá un cambio en la organización de las nanopartículas de la matriz, por lo que es de suma importancia contar con un método de cuantificación de la variación del área superficial y su respectiva influencia en la energía de interacción.

En este trabajo de investigación se calculan propiedades reológicas como las viscosidades, así como la primera diferencia de esfuerzos, a través de simulación por dinámica molecular, en la cual se modula el grado de interacción entre polímero y nanopartícula, como respuesta al cambio del área superficial de las nanopartículas derivado del efecto que el flujo de corte ocasiona sobre su distribución.

2 MATERIALES Y MÉTODOS

En este trabajo se estudia un modelo de nanocompuesto de polímero a nivel de grano grueso. La matriz es conformada a partir de segmentos de polímero que representan un conjunto de unidades elementales que forman a la cadena, unidas a través de un enlace flexible, y modelado por el potencial de enlace FENE:

$$U_{FENE} = -\frac{kR_0^2}{2} \ln \left[1 - \left(\frac{r_{ij}}{R_0} \right) \right] \quad (1)$$

donde k es la constante de resorte y es igual a 100, mientras que R_0 tiene un valor de 1.5 y corresponde a la máxima extensión del enlace. Cada cadena de polímero está conformada por 20 segmentos de diámetro σ , y el total de partículas de polímero es de 8000. Las nanopartículas son modeladas como esferas lisas de curvaturas ideales con un radio igual a 2σ y una masa 64 veces más grande comparada con la masa de un segmento de polímero (m_b). Las interacciones son reproducidas por el potencial modificado Lennard-Jones el cual es truncado y suavizado. Este potencial tiene como objetivo reproducir las interacciones entre nanopartículas, nanopartícula-polímero e interacciones intramoleculares de las cadenas,



$$U^{LJ}(r_{ij}) = \begin{cases} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij} - R} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij} - R} \right)^6 \right] - U_{cut} \\ 0 \end{cases} \quad (2)$$

donde el potencial es válido sólo si $0 < r_{ij} - R < r_{cut}$, sabiendo que R es la distancia a la que se dan los efectos de volumen excluido y es igual con cero para interacciones entre segmentos de polímero, r_{ij} es la distancia interpartícula y finalmente U_{cut} es la energía en el radio de corte que para nanopartícula-nanopartícula vale $2^{1/6}\sigma$, nanopartícula-polímero equivale a 2.5σ y entre segmentos de polímero $2 \times 2^{1/6}\sigma$.

Para las simulaciones numéricas se utiliza recursos de supercómputo debido a la demanda de procesamiento de datos y de tiempo de cómputo. Uno de los resultados observables significativamente de un polímero, al que se le han agregado nanopartículas, es el cambio en su comportamiento viscoelástico, principalmente en la viscosidad del fluido. Sin embargo, una estimación correcta de esta propiedad está en función de la reproducción correcta de las interacciones entre polímero-nanopartícula. En este trabajo se ha seleccionado al flujo de corte simple como flujo de caracterización y el factor importante a considerar es el cambio de área superficial debido a los esfuerzos generados por el flujo. Esta área superficial se mide indirectamente a través del número de coordinación, definido por:

$$N_c = 4\pi\rho \int_0^l g(r)r^2 dr \quad (3)$$

donde $g(r)$ es la función de distribución radial de las nanopartículas. Este número de nanopartículas vecinas a una nanopartícula de referencia, permite estimar la distribución de las misas a medida que varía la intensidad de interacción entre nanopartícula y polímero, y en consecuencia se obtiene así, el aumento o disminución del área superficial de los reforzamientos.

3 RESULTADOS

En condiciones de equilibrio, se obtuvo la dispersión espacial de las nanopartículas añadidas a la matriz de polímero, y con el propósito de validar las simulaciones implementadas en esta investigación, se compararon las tendencias respecto a los reportados en trabajos anteriores. Similar a los datos de literatura, el parámetro ε_{ij} de la ecuación (2) para polímero-partícula (ε_{np-pol}), se varió entre 1.0 y 6.0 para diferentes puntos de reforzamiento.

En la Fig. 1 se muestra la función de distribución radial (FDR) para sistemas tanto de 20 y 17 nanopartículas respectivamente. En dicha Figura, se puede observar que similar a trabajos reportados, para cualquier valor en la concentración de nanopartículas, se encuentra un valor máximo de la función de distribución radial en una distancia de 4σ a valores de aproximadamente 0.1-1.5 para ε_{np-pol} , intensidades consideradas de baja energía; este valor expresa una aglomeración de nanopartículas, lo que representa mínimas cantidades de área disponible para interacción con segmentos de polímero. Tal y como lo prueba la función de distribución radial, así como los esquemas de las configuraciones finales de los sistemas, el número de nanopartículas que conforman un aglomerado



disminuye a medida que se incrementa el grado de interacción entre polímero y nanopartícula. El proceso de exfoliación de las nanopartículas conduce a un aumento de la superficie disponible a interactuar de las nanopartículas, es decir, a un valor definido de ϵ_{np-pol} le corresponde un valor de área específica, y es este parámetro definido para esa específica interacción la clave en el control de las propiedades del nanocompuesto.

La variación del área superficial se obtuvo a partir de la Ecuación (3) usando un método de integración numérico para los datos de la FDR, donde ϵ_{np-pol} es la variable independiente, la cual se varió entre 0.1 – 6.0. Los resultados obtenidos para cada concentración de nanopartículas se presentan en la Fig. 2.

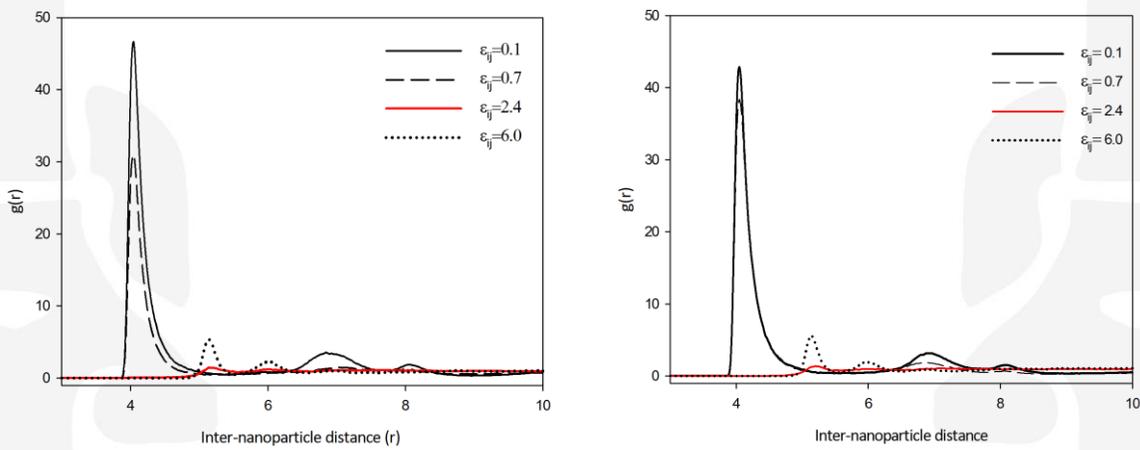


Figura 1. Función de distribución radial a diferentes concentraciones: a) $\phi = 6.2837$, b) $\phi = 5.3411$

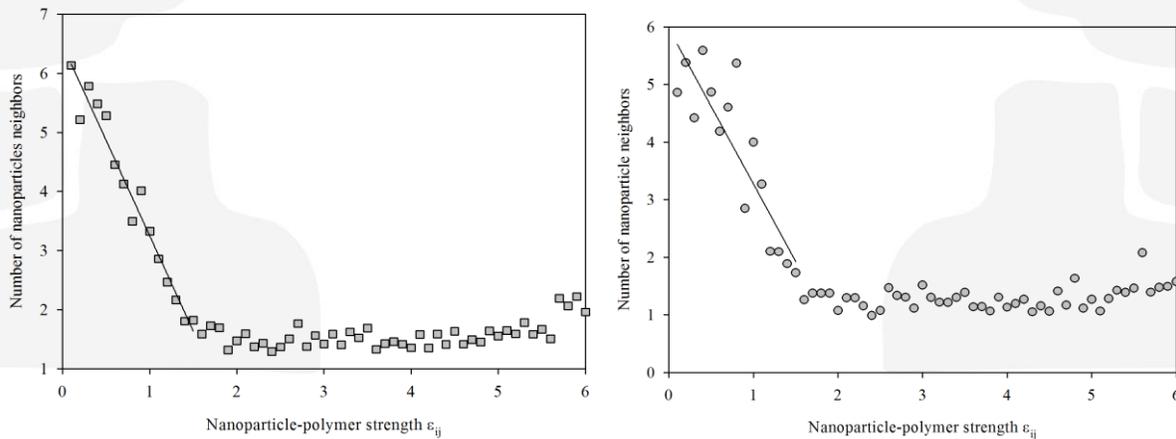


Figura 2. Intensidad de interacción polímero-nanopartícula vs. el número de nanopartículas vecinas como medida indirecta del área superficial disponible. Cada punto fue obtenido vía integración numérica de la FDR.



A partir de las regresiones de la Figura 2, se obtienen expresiones matemáticas que son introducidas al código computacional implementado para llevar a cabo las simulaciones por dinámica molecular. A partir de estas correlaciones, cada tiempo de simulación determinado, habrá una actualización del grado de dispersión de nanopartículas. Los resultados para las propiedades reológicas de nanocompuestos de polímero fundidos se presentan en la Figura 3.

En la Figura 3 se observa que para cada concentración de las nanopartículas existe una caída en la viscosidad a medida que la tasa de deformación se aumenta. Este adelgazamiento viscoso es un fenómeno típico en los materiales viscoelásticos de polímeros fundidos puros, el cual se presenta de forma similar en los nanocompuestos de polímero. Sin embargo, es posible observar que dicho adelgazamiento al corte es de forma ligeramente mayor en un polímero sin nanopartículas.

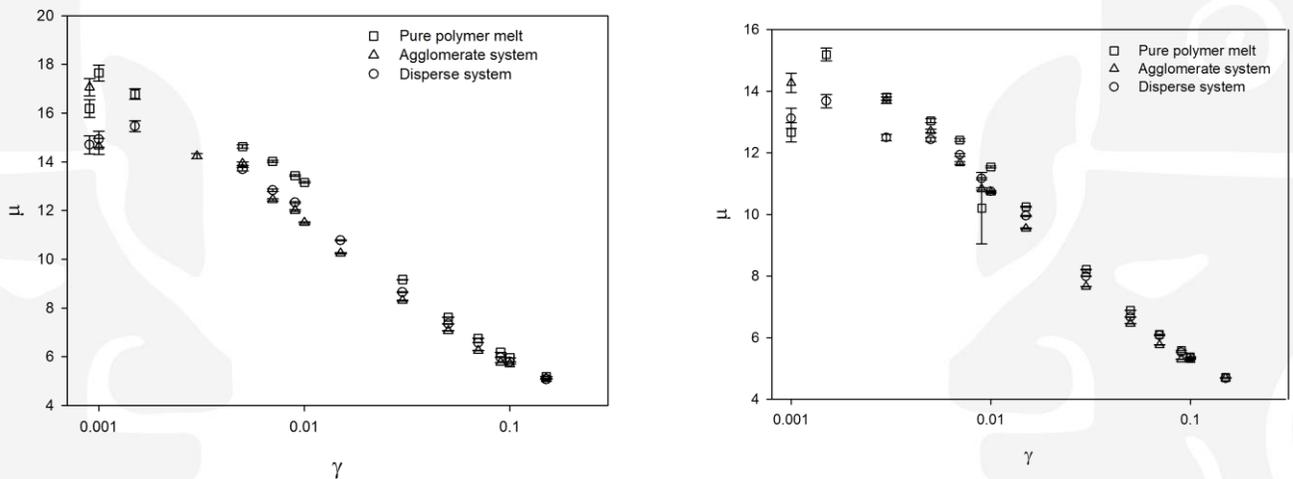


Figura 3. Viscosidad de corte vs tasa de deformación de un polímero reforzado con nanopartículas a diferentes concentraciones a) $\phi = 6.2837$, b) $\phi = 5.3411$.

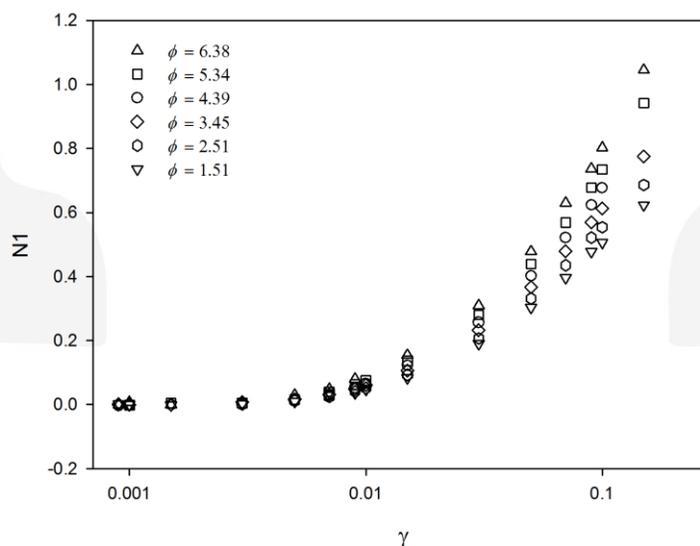


Figura 4. Primera diferencia de esfuerzos normales a diferentes concentraciones de nanopartículas.



En la misma Figura es posible identificar que la viscosidad del material es menor cuando son añadidas nanopartículas a la matriz de polímero, y que la viscosidad disminuye a medida que las nanopartículas se aglomeran.

En la Figura 4 se presenta la primera diferencia de esfuerzos normales con el objetivo de identificar el comportamiento viscoelástico del sistema. En esta Figura se observa que al aumentar el grado de reforzamiento del polímero la complejidad del fluido se incrementa. Este aumento es reflejado en el incremento del valor de la primera diferencia de esfuerzos normales, lo que indica que la viscoelasticidad del fluido aumentó.

4 Conclusiones

En este trabajo se realizaron simulaciones por dinámica molecular en equilibrio y fuera del equilibrio con el objetivo de obtener las viscosidades de un nanocompuesto, las cuales demostraron comportarse de forma viscoelástica similar a los polímeros puros y que el flujo de corte no representa una alternativa para dispersar si el sistema no es libre de interactuar debido a la influencia de la perturbación.

5 Agradecimientos

Los autores agradecen el apoyo brindado por la Dirección General de Cómputo y de Tecnologías de Información y Comunicación de la Universidad Nacional Autónoma de México por el recurso indispensable para la realización de este proyecto de investigación. Asimismo, agradecen a la Coordinación de Estudios de Posgrado y a la Coordinación del Posgrado en Ingeniería por el apoyo económico otorgado para la asistencia al 2do. Congreso Iberoamericano de Instrumentación y Ciencias Aplicadas. Del mismo modo agradecen al CONACyT por el soporte económico que ofrece a este proyecto de investigación.

REFERENCIAS

- [1] Ajayan PM., Schandler LS., Braun PV., Nanocomposite Science and Technology. 1^{ra} ed. Weinheim: Wiley 2003.
- [2] Picu CR, Ozmusul SM. Structure of linear polymeric chains confined between impenetrable spherical walls. *Polymer* 2003; 118: 11239-11248.
- [3] Tan Y, Li Y, Zhu D. In: Singh H, Eds. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. California: American Scientific Publishers 2011: pp. 9-40.
- [4] Raffii-Tabar H, Mansoon GA. In: Singh H, Eds. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. California: American Scientific Publishers 2011: pp. 231-247.
- [5] Ravi Kumar MNV, Sameti M, Kneuer C, Lamprecht A, Lehr C-M. In: Singh H, Eds. *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. California: American Scientific Publishers 2011: pp. 1-19.
- [6] Mackay ME, Tuteja A, Duxbury PM, et. al. General strategies for nanoparticle dispersion. *Science* 2006; 311: 1740-1743.
- [7] Hadizadeh S, Linhananta A, Plotkin A. Improved Measures for the Shape of a Disordered Polymer to Test a Mean-Field Theory of Collapse. *Macromolecules* 2011; 44: 6182-6197.



- [8] Shen J, Liu J, Gao Y, Cao D, Zhang L. Revisiting the Dispersion Mechanism of Grafted Nanoparticles in Polymer Matrix: A Detailed Molecular Dynamics Simulation. *Langmuir* 2011; 27: 15213-15222.
- [9] Feng Y, Zou H, Tian M, Zhang L, Mi J. Relationship between Dispersion and Conductivity of Polymer Nanocomposites: A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry B* 2012; 116: 13081-13088.
- [10] Hong B, Panayiotopoulos AZ. Molecular Dynamics Simulations of Silica Nanoparticles Grafted with Poly(ethylene oxide) Oligomer Chains. *The Journal of Physical Chemistry B* 2012; 116: 2385-2395.
- [11] Martin BT, Jayaraman M. Polydisperse homopolymer grafts stabilize dispersions of nanoparticles in a chemically identical homopolymer matrix: an integrated theory and simulation study. *Soft Matter* 2013; 9: 6876-6889.
- [12] Jayaraman A, Schweitzer K. Effective Interactions, Structure, and Phase Behavior of Lightly Tethered Nanoparticles in Polymer Melts. *Macromolecules* 2008; 41: 9430-9438.