

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DE SAN LUIS POTOSÍ**



**Doctorado en Ciencias Aplicadas en Nanotecnología,
Nanociencias y Energías Alternativas (NNEA)**

**Investigación en la Materia Condensada Blanda: Estabilidad
Coloidal y Cepillos Poliméricos Bajo Flujo**

Tesis para Obtener el Grado de Doctor en Ciencias Aplicadas

Presenta:

M.C. RAFAEL CATARINO CENTENO

Asesores

DR. ARMANDO GAMA GOICOCHEA

DR. JOSÉ ELÍAS PÉREZ LÓPEZ

San Luis Potosí, S.L.P.,

Marzo, 2018

Título: Investigación en la Materia Condensada Blanda: Estabilidad Coloidal y Cepillos Poliméricos Bajo Flujo

Estudiante: Rafael Catarino Centeno

COMITÉ

Dr. Facundo Ruiz
Presidente

Dr. Ricardo Guirado López
Secretario

Dr. Gerardo Ortega Zarzosa
Vocal

Dr. José Antonio Arcos Casarrubias
Sinodal Externo

Dr. Armando Gama Goicochea
Asesor

Dr. José Elías Pérez López
Asesor

San Luis Potosí, S.L.P.,

Marzo, 2018

Dedicatoria

Este trabajo doctoral se la dedico con amor y cariño a mis padres: *Delfino* y *Lucina* por todo el apoyo en todo momento.

A mi esposa *Pas* y mi princesa *Micol* quienes fueron mi mayor motivación para salir adelante, en un camino que comenzamos y que hoy concluimos; y ahora emprendemos una nueva etapa.

El apoyo incondicional de mí familia:

A Raquel y Jacobo

A Edgar y Areli

A mis pequeños y queridos sobrinos: *Levi, Diego, Andy, Axel* y *Camila*.

A mis abuelos ya finados: *Juan, Anastasia* y *Rodolfo*. A mi abuela *Paula*.

Agradecimientos

Agradezco infinitamente al Dr. Elías Pérez por brindarme la oportunidad de trabajar en su equipo de trabajo (Laboratorio de Polímeros) durante esta etapa de mi formación doctoral, su apoyo fue incondicional, ¡gracias!

En especial agradecimiento al Dr. Armando Gama Goicochea por ser mi guía y emprenderme en el camino de la investigación, ¡gracias!

Manifiesto mis agradecimientos al comité que siguió mis avances durante este período doctoral a los doctores: Facundo Ruiz, Gerardo Ortega y Ricardo Guirado.

A mi amiga y colega que siempre me apoyo y estuvo conmigo en la buenas y en las malas, a ti Dra. Rosalba Patiño Herrera (ITC).

A mis estudiantes, colegas y amigos: Gregorio Sánchez Balderas, Juan Carlos Juárez Pérez y Héctor Lara Alfaro. A mis amigos de PolyLab (Laboratorio de Polímeros): Juan Pablo, Giovanni, Dianita, María y Vicky. A mis amigos del TESE: Zaida Lara, Angélica Bustamante, Ivan y Saúl (UAM-C).

A los doctores (as): Miguel Ángel Waldo (POLYNNOVA), Blanca Estela Castillo (Schulman), Zoé Quiñones (Schulman), Erika Rivera (Schulman), Miguel Ángel Balderas (TESE), Ricardo López Esparza (UNISON), Miguel Ángel Vaca (TESE) y José Antonio Arcos (TESE).

A mis amigos: José Pérez, Sra. Carmen, Sr. Ismael, Beto, Sr. Enrique,

Agradezco la hospitalidad e infraestructura del Instituto de Física - UASLP, Facultad de Ciencias – UASLP y al Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec (TESE) para realizar mi trabajo doctoral.

Agradezco al M. A. Apolo Zamitiz Peralta del Instituto Tecnológico Superior de Zacapoaxtla por darme la oportunidad de incorporarme a la planta docente de esta casa de estudio.

Finalmente agradezco a CONACYT por la beca doctoral (Núm. 374533) y al proyecto de Ciencia Básica CB2015 Núm. 252320 “Omnifobicidad de Superficies Estructuradas”, sin el cual no hubiese sido posible este trabajo.

Índice general

Resumen	8
Objetivo general y Objetivos específicos	10
Introducción	11
Bibliografía.....	16
Capítulo 1	
Potencial de Fuerza Media.....	19
1.1 Estabilidad Coloidal.....	21
Conclusiones.....	38
Apéndice.....	40
Bibliografía.....	41
Capítulo 2	
Modelo mesoscópico de simulación computacional.....	45
2.1 Simulación a escala microscópica.....	45
2.2 Simulación a escala mesoscópica.....	46
2.3 Dinámica de Partículas Disipativas (DPD).....	47
Bibliografía.....	51
Capítulo 3	
Eficiencia de tensoactivos lineales para reducir la tensión interfacial entre fluidos.....	54
Conclusiones.....	68
Bibliografía.....	69
Capítulo 4	
Materia condensada suave en la industria: el caso de agentes deslizantes.....	75
Conclusiones.....	105
Apéndice.....	107
Bibliografía.....	111
Conclusiones generales y Perspectivas	119
Apéndice A	
Caracterización experimental de superficies estructuradas.....	121
Conclusiones.....	139
Bibliografía.....	140
Apéndice B	146

Índice de Figuras

Introducción

Figura 1. Representación esquemática del enfoque de investigación empleado en esta tesis.....16

Capítulo 1

Figura 1. Interacción entre partículas (líneas solidas) de coloides cubiertos con cepillos poliméricos, a valores crecientes de la calidad del solvente, β , de la ecuación (2) para dos valores de la constante γ en la ecuación (3), para (a) $\gamma < 1$ y (b) $\gamma > 1$, como función de la distancia entre las superficies de los coloides. Imagen tomada de la referencia [26].....27

Figura 2. Diagrama esquemático de la dispersión cuya estabilidad se determina en este trabajo asumiendo que las partículas coloidales (círculos grises sólidos) están cubiertas por una capa de cadenas de polímero (en beige) injertadas sobre su superficie, sumergidas en un solvente. Imagen tomada de la referencia [26].....30

Figura 3. PMF para un sistema de partículas coloidales cubiertas con cepillos poliméricos de espesor creciente (h_0 , expresado en nm), en función de la distancia relativa adimensional entre los centros de masa de las partículas, r^* , para una densidad de injerto reducida $\Gamma^*=0.25$. El valor de la constante de Hamaker se eligió como $A_H=6\times 10^{-20}$ J [28], $\sigma=200$ nm [29], y $\omega=1$. Aumentar h_0 conduce a una mejor estabilidad. Tomada de la referencia [26].....32

Figura 4. PMF para un sistema de partículas coloidales cubiertas con cepillos poliméricos, de calidad de solvente creciente (β , líneas solidas), en función de la distancia relativa adimensional entre los centros de masa de las partículas, r^* , para $\gamma=0,5$. También se incluyen los modelos para comparación de AdG (línea púrpura punteada, ecuación (4)) y MWC. Véase referencia [26].....33

Figura 5. PMF para dispersiones coloidales con (línea roja) y sin (línea azul) interacciones electrostáticas. El caso no electrostático corresponde a un solvente teta ($\beta=0$) con $\gamma=1.05$. Referencia [26].....35

Capítulo 2

Figura 1. Representación esquemática de los niveles de descripción de la materia en diferentes escalas espaciales y temporales. Imagen tomada de [6].....47

Capítulo 3

Figura 1. (a) Foto instantánea del sistema agua (símbolos rojas) - aceite (símbolos azules) (izquierda) y a la derecha sus respectivos perfiles de densidad (línea continua para el agua y línea punteada para el aceite). (b) Foto instantánea del sistema agua-aceite-surfactante

(izquierda), y sus correspondientes perfiles de densidad (derecha, círculos naranjas para la cabeza hidrófila, triángulos azules para la cola hidrófoba, estrellas negras para el agua y círculos rojos para el aceite; $N = 30$) a una concentración de 130 cadenas/vol. Todas las cantidades se expresan en unidades DPD reducidas. Las fotos instantáneas de los sistemas se obtuvieron con el visualizador molecular VMD [30]. Referencia [31].....61

Figura 2. (a) Isotherma de adsorción para el tensoactivo con grado de polimerización $N = 30$ y (b) isoterma de adsorción para el tensoactivo con $N = 50$, en unidades DPD reducidas. Las líneas sólidas representan el ajuste al modelo de adsorción de Langmuir, ecuación (3) con $k_{eq}(N = 30) = 7$ y $k_{eq}(N = 50) = 20$, también en unidades reducidas. Las barras de error son más pequeñas que el tamaño de los símbolos. Tomada de la referencia [31].....63

Figura 3. Tensión interfacial normalizada en función de la variación de la concentración (normalizada por la CMC) de los tensoactivos modelos para aumentar la longitud de la cadena, en unidades reducidas. La línea continua representa el ajuste a la ecuación de Syzckowski [25] véase la ecuación (4)), con $a = 0.25$ y $b = 0.9$. La inserción muestra la tensión interfacial en función de la variación de la concentración del tensoactivo con grado de polimerización $N = 30$, en unidades DPD reducidas. Tomada de la referencia [26].....64

Figura 4. La relación entre el CMC en unidades reducidas predicho por simulaciones DPD y la longitud de la cadena de surfactantes. La línea roja sólida representa el ajuste al decaimiento exponencial esperado, véase la ecuación (5). Las barras de error son más pequeñas que el tamaño de los símbolos. Véase la referencia [26].....66

Capítulo 4

Figura 1. (a) Representación esquemática de los *beads* de la erucamida formando cepillo y libre, (b) representación esquemática de los *beads* de la estearil erucamida. (c) placas paralelas con cepillos poliméricos injertados y cadenas de erucamida libres.....85

Figura 2. Coeficiente de fricción (COF) como función de la densidad de injertos por unidad de área con 200 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en buen solvente.....87

Figura 3. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 200 moléculas libres en buen solvente.....88

Figura 4. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 200 moléculas libres en buen solvente.....90

Figura 5. COF como función de la densidad de injertos por unidad de área con 400 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en buen solvente.....	91
Figura 6. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 400 moléculas libres en buen solvente.....	92
Figura 7. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 400 moléculas libres en buen solvente.....	93
Figura 8. COF como función de la densidad de injertos por unidad de área con 600 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en buen solvente.....	94
Figura 9. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 600 moléculas libres en buen solvente.....	95
Figura 10. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 600 moléculas libres en buen solvente.....	96
Figura 11. Coeficiente de fricción (COF) como función de la densidad de injertos por unidad de área con 200 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en mal solvente.....	97
Figura 12. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 200 moléculas libres en mal solvente.....	98
Figura 13. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 200 moléculas libres en mal solvente.....	99
Figura 14. COF como función de la densidad de injertos por unidad de área con 400 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en mal solvente.....	100
Figura 15. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 400 moléculas libres en mal solvente.....	101
Figura 16. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 400 moléculas libres en mal solvente.....	102

Figura 17. COF como función de la densidad de injertos por unidad de área con 600 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en mal solvente.....	103
Figura 18. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 600 moléculas libres en mal solvente.....	104
Figura 19. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 600 moléculas libres en mal solvente.....	105
Figura A1 (a), (b), (c). Perfiles de densidad bajo condiciones de buen solvente para los casos donde se incrementa gradualmente la concentración de cadenas libres (200, 400, 600). Las líneas en negro corresponden al solvente, rojo-erucamida y azul-estearil erucamida formando cepillos poliméricos; y en verde-cadenas libres de erucamida en buen solvente	108
Figura A2 (a), (b), (c). Perfiles de densidad bajo condiciones de mal solvente para los casos donde se incrementa gradualmente la concentración de cadenas libres (200, 400, 600). Las líneas en negro corresponden al solvente, rojo-erucamida y azul-estearil erucamida formando cepillos poliméricos; y en verde- cadenas libres de erucamida en mal solvente.....	110

Resumen

En el presente trabajo presentamos resultados de estudios sobre sistemas de materia condensada blanda. Los tipos de sistemas que son considerados como materiales blandos, incluyen: coloides, tensoactivos, polímeros y polielectrolitos, entre otros. Estos sistemas tienen una gran variedad de aplicaciones industriales en pinturas, alimentos, farmacéuticas. Sin embargo, estos sistemas presentan también una gran variedad de fenómenos complejos que requieren ser investigados, los cuales requieren del conocimiento generado por la investigación básica. Los sistemas de estudio en el presente trabajo están caracterizados por sus escalas de longitud, tiempo y energía. Las dimensiones van desde nanómetros hasta micras y sus tiempos característicos varían desde microsegundos hasta segundos.

En esta tesis nos enfocamos en primer lugar en un sistema en el cual buscamos criterios de estabilidad coloidal de una dispersión modelo, bajo diferentes situaciones de estudio como: la calidad del solvente, el espesor del recubrimiento de los coloides y la contribución de interacciones electrostáticas, las condiciones óptimas para la estabilidad coloidal se pueden derivar de un análisis comparativo del potencial de fuerza media (PMF) en las diferentes situaciones de estudio.

En segundo lugar nos enfocamos en modelar sistemas a escala mesoscópica empleando la técnica de simulación de dinámica de partículas disipativas (DPD) con el enfoque de grano grueso (CG) para determinar la reducción de la tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles en función de la longitud y concentración de tensoactivos lineales no iónicos modelos con grado de polimerización crecientes. Los resultados encontrados pueden ser una herramienta fundamental para la interpretación de experimentos disponibles y el diseño de nuevos tensoactivos. Finalmente, modelamos mezclas de moléculas (erucamida y estearil erucamida) consideradas como agentes deslizantes, teniendo en cuenta que una fracción de ellas forman cepillos poliméricos y otra fracción son consideradas moléculas libres y así optimizar los valores del coeficiente de fricción (COF) y la viscosidad (η) como función de la densidad de polímeros injertados formando cepillos sobre la superficie de dos placas paralelas bajo la influencia de un flujo estacionario (flujo de Couette). Este tipo de análisis

presenta numerosas aplicaciones con un gran impacto industrial en la que es necesario que el coeficiente de fricción sea lo más pequeño para que las películas se puedan deslizar fácilmente una sobre la otra y esto reduzca costos energéticos y económicos.

Objetivo general y objetivos específicos

El objetivo general de esta tesis es emplear la técnica de simulación dinámica de partículas disipativas (DPD) para estudiar sistemas complejos a escala mesoscópica y así avanzar en el conocimiento de la materia condensada blanda usando un enfoque integral, que incluya estudios de modelado molecular computacional tanto en equilibrio como fuera de él.

Objetivos específicos

- 1) Determinar la influencia que tienen la densidad de cadenas injertadas por unidad de área superficial de coloide, la calidad del solvente y la temperatura en la estabilidad de una dispersión coloidal modelo a partir de un análisis comparativo del potencial de fuerza media (PMF).
- 2) Estudiar la tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles (agua/aceite) como una función de la longitud y concentración de tensoactivos lineales modelos. Además, determinar el efecto de la competencia entre el fenómeno de adsorción y agregación en la eficiencia de los tensoactivos implementando simulaciones numéricas DPD.
- 3) Realizar un estudio sobre el modelamiento de la mezcla de dos agentes deslizantes (erucamida y estearíl erucamida) formando cepillos sobre la superficie de dos placas paralelas mediante simulaciones computacionales (DPD), además se fija una concentración de moléculas de erucamida libres que no forman cepillos, para optimizar los valores del coeficiente de fricción (COF) y la viscosidad como función de la densidad de polímeros injertados bajo la influencia de un flujo estacionario (flujo de Couette). Y sus posibles aplicaciones en la industria del plástico.

Introducción

Materia condensada blanda

La materia presenta una enorme variedad de formas, son tales que, hasta ahora, no se ha podido dar una clasificación universal. Sin embargo, se han ido descubriendo constantemente nuevas fases de ellas. Lo único que se ha logrado es facilitar el lenguaje científico, para englobar a toda la materia en una sola categoría: “materia condensada blanda”. Esta comprende el caso en que las moléculas que conforman ciertas sustancias permanecen contenidas en un determinado volumen, como en la atmósfera de la tierra, en un vaso de agua o en un trozo de metal [1]. Los sistemas presentes en la materia condensada blanda están formados por moléculas y materiales como son: los coloides, tensoactivos y polímeros. Desde el punto de vista de teorías constructivas, esto quiere decir que se deben de usar modelos de grano grueso (CG) que no dan cuenta de los detalles atomísticos [2]. Es claro que existen hoy en día métodos de simulación como monte Carlo (MC), dinámica molecular (DM) y dinámica de partículas disipativas (DPD) entre otras que se fundamentan en la física estadística. Particularmente en la fase de modelado de este trabajo nos enfocaremos en DM usando dos modelos de interacción, a saber, uno basado en teoría de campo medio para modelar la dinámica coloidal, por una parte, y la técnica de dinámica de partículas disipativas inicialmente propuesta por Hoogerbrugge y Koelman [3] que consiste en modelar el comportamiento hidrodinámico con fluctuaciones térmicas de partículas fluidas, por otra. Esencialmente la DPD se basa en una representación de grano grueso (CG), donde los grados

de libertad de las moléculas se integran a favor de una descripción menos atomística y más mesoscópica.

Es bien sabido que la materia no sólo se presenta en una sola fase, sino que está puede aparecer en otras formas. Una de estas representaciones facéticas, son las mezclas de varios componentes: coloidales, poliméricos o de carácter anfífilo que se están volviendo cada vez más importante. De hecho, la aplicación de los conceptos e ideas de la física a los sistemas biológicos se ha convertido en una de las actividades más intensas en la investigación de la materia blanda en los últimos años. [1, 4]. Los materiales blandos son importantes en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas ya que pueden aparecer como materiales estructurales (espumas, adhesivos, detergentes, cosméticos, pinturas, aditivos alimentarios, lubricantes y aditivos de combustible, de caucho en neumáticos, etc.). Además, un número de materiales biológicos (sangre, músculo, leche, yogur, gelatina, etc.) son clasificados como materia blanda. Los cristales líquidos, otra categoría de la materia blanda, exhiben una capacidad de respuesta a los campos eléctricos que las hacen muy importantes como materiales en dispositivos de visualización (LCD). Por ejemplo, las partículas de dióxido de titanio (TiO_2) dispersadas en solvente constituyen quizás la base de pruebas industrial más importante para las teorías de estabilidad coloidal [5, 6]. Una alternativa relativamente nueva a los esfuerzos teóricos y experimentales dedicados a la comprensión y optimización de la estabilidad coloidal proviene de las simulaciones numéricas [7]. Así como el estudio de las propiedades y estructuras de los tensoactivos y su capacidad de reducir la tensión interfacial, son temas de interés actual debido a las aplicaciones en la nano-medicina hasta en la recuperación mejorada de hidrocarburos [8, 9], el modelado numérico puede ser una herramienta indispensable para tratar estos tipos de sistemas [7, 10]. En los últimos años se

ha prestado la atención en como diseñar superficies funcionalizadas mediante los injertos de cepillos poliméricos empleando el modelado numérico para mejorar las propiedades de fricción cuando las superficies están expuestas a una velocidad de corte (cizalla) [7, 11-13]. En la ciencia de superficies la estructura superficial de películas delgadas ha sido de gran interés de estudio para muchas aplicaciones en la microelectrónica, óptica y en la mecánica de contacto. La importancia de estos tipos de superficies es muy útil para describir la topografía de las superficies debido a su rugosidad y la caracterización de las superficies heterogéneas debido a la separación de fases. La rugosidad en superficies juega un papel importante para entender la mecánica de contacto, motivo de investigación en muchos campos de la ciencia para entender procesos de adhesión, adsorción en superficies, el desgaste y el fenómeno de mojado [14].

A pesar de las diversas formas en que se presenta la materia muchas de sus propiedades tienen orígenes fisicoquímicos comunes, tales como un gran número de grados de libertad, las interacciones débiles entre los elementos estructurales y un equilibrio entrópico y contribuciones entálpicas a la energía libre. Estas propiedades conducen a grandes fluctuaciones térmicas, una amplia variedad de formas, la sensibilidad de las estructuras de equilibrio a las condiciones externas, suavidad macroscópica y estados metaestables [15].

Hoy en día, el avance de las ciencias y tecnologías modernas depende en gran medida de los cambios de paso en la ciencia de materiales. La investigación y la ingeniería de materiales se han convertido en una de las zonas más interesantes a través de la física, química, la biología, la ingeniería y la computación. La materia blanda comprende una variedad de estados físicos que son fácilmente deformados por esfuerzos térmicos o fluctuaciones térmicas [16]. En el área de la ciencia e ingeniería de materiales, tres tendencias son de gran interés de

investigación. En primer lugar, tenemos a los materiales ultra-funcionales, se refieren a aquellos que tienen algunas propiedades extraordinarias que parecen ser super-duro, super-hidrófoba, super-hidrófilo, superconductor, y así sucesivamente. Las hojas de loto son uno de los ejemplos más comunes de super-hidrofobicidad, con la capacidad de auto-limpieza. La segunda tendencia son los materiales multifuncionales, que corresponden a los que tienen más de una propiedad o funciones, siendo un ejemplo la seda fluorescente. Y como última tendencia tenemos a los materiales inteligentes y sensibles, son aquellos que responden a algunos estímulos externos en la forma en que las propiedades particulares de los materiales cambian drásticamente o en oposición a los materiales convencionales. En algunos estímulos externos, el color, propiedades ópticas o la conductividad de los materiales cambian correspondientemente [17].

La inclinación convencional de hoy en día es que muchos materiales duros comunes son reemplazados gradualmente por materiales blandos debido al excelente rendimiento, peso ligero y aplicaciones más amplias, que tienen un papel importante en la ciencia y la tecnología contemporánea. La importancia de este reemplazo es por las características estructurales que pueden ser aplicadas a la investigación en materiales blandos. Los materiales blandos surgen de la complejidad y sofisticación del auto-ensamblado molecular. La versatilidad de este tipo de orden ha sido explotada por industria manufacturera en la producción de pinturas, plásticos, detergentes y muchos productos de uso diario. Esta es una de las principales razones por las cuales la teoría, las simulaciones numéricas y los experimentos van de la mano en la investigación reciente sobre la materia blanda [2, 18].

El presente trabajo nos enfocamos en el estudio de sistemas complejos de materia condensada blanda para determinar: propiedades de estabilidad coloidal, la reducción de la tensión

interfacial mediante tensoactivos modelos, así como las propiedades reológicas de un sistema formado por dos moléculas formando cepillos poliméricos. La forma en que está organizada la presente tesis es la siguiente: En el Capítulo 1 se aborda la generalidad de la mecánica estadística en particular, en el potencial de fuerza media (PMF) para un sistema coloidal para determinar propiedades termodinámicas de estabilidad coloidal. En el Capítulo 2 se presentan las técnicas de simulación, nos enfocamos en la metodología de la simulación a escala mesoscópica, conocida como la *dinámica de partículas disipativas* (DPD) con el enfoque de grano-grueso (coarse-grained), en este capítulo presentamos los detalles característicos que conlleva a emplear esta técnica. En el Capítulo 3 se presenta el estudio de la tensión interfacial entre dos líquidos modelo inmiscibles ("agua"/"aceite") como una función de la longitud y concentración de las cadenas de tensoactivos lineales modelos, utilizando simulaciones numéricas DPD. El objetivo es determinar no sólo el papel que desempeña la longitud de la cadena en la reducción de la tensión interfacial, sino también el efecto de la competencia entre los fenómenos de adsorción y agregación en la eficiencia de los tensoactivos. En el Capítulo 4 abordamos el tema de agentes deslizantes para modelar por simulaciones numéricas a escala mesoscópica las propiedades reológicas del sistema, como son: el coeficiente de fricción y la viscosidad; además de obtener los exponentes de escalamiento del mismo. En la figura 1 se hace una representación esquemática del enfoque de investigación empleado en esta tesis. Finalmente, se presentan las conclusiones y perspectivas del trabajo. En el apéndice A se presenta un estudio de películas delgadas autoafines fabricadas a partir de dos polímeros inmiscibles en buen solvente. En este trabajo se realizaron mediciones de ángulo de contacto estático para explicar el fenómeno de mojado de las superficies, mediante la técnica de microscopia de fuerza atómica (AFM) se evaluó la topografía de las superficies para medir la rugosidad, además se hizo el análisis estadístico

de la densidad espectral de potencia (PSD, por sus siglas en inglés) para determinar la dimensión fractal de las imágenes empleando el software NanoScope Analysis v1.4. En el apéndice 2, se listan los trabajos publicados, los trabajos enviados y los que se encuentran en revisión.

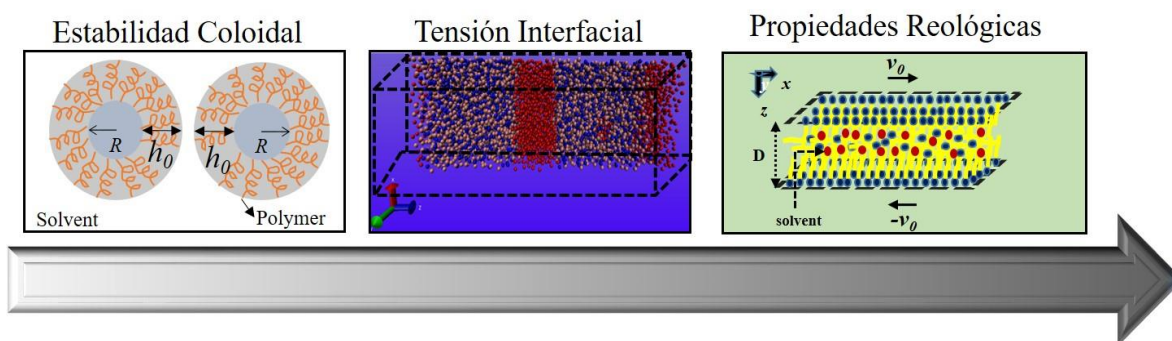


Figura 1. Representación esquemática del enfoque de investigación empleado en esta tesis.

Bibliografía

- [1] José Méndez Alcaraz, *Materia Condensada Blanda*, IPN-CINVESTAV.
- [2] R. A. L. Jones. (2000). *Soft Condensed Matter*, OXFORD University Press.
- [3] Hoogerbrugge, P. J., & Koelman, J. M. V. A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, **19**(3), 155 (1992).
- [4] Gompper, G. Dhont, J.K.G. Richter, D. *Eur. Phys. J. E.* **26**, 1–2 (2008).
- [5] Farrokhpay, S, A Review of Polymeric Dispersant Stabilisation of Titania Pigment. *J. Coll. Interface Sci.*, **151** 24–32 (2009).
- [6] Gama Goicochea, A, “A Model for the Stability of a TiO₂ Dispersion”. *ISRN Mater. Sci.* 1–9 (2013).
- [7] Allen, MP, Tildesley, DJ, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford (1987).

- [8] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., & Lindman, B. (2002). *Surfactants and polymers in aqueous solution*. New York: J. Wiley.
- [9] Gama Goicochea, A. (2013). Competitive adsorption of surfactants and polymers on colloids by means of mesoscopic simulations. J. Klapp and A. Medina, *Experimental and Computational Fluid Mechanics (Environmental Science and Engineering / Environmental Engineering)* (pp. 147-155), Springer International Publishing.
- [10] Frenkel, D., & Smit, B. (2001). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* (Vol. 1). Academic press.
- [11] Klein, J., Kumacheva, E., Mahalu, D., Perahia, D., & Fetters, L. J. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes. *Nature*, **370**(6491), 634-636 (1994).
- [12] Binder, K., Kreer, T., & Milchev, A. Polymer brushes under flow and in other out-of-equilibrium conditions. *Soft Matter*, **7**(16), 7159-7172 (2011).
- [13] Gama Goicochea, A., López-Esparza, R., Balderas Altamirano, M. A., Rivera-Paz, E., Waldo-Mendoza, M. A., & Pérez, E. Friction coefficient and viscosity of polymer brushes with and without free polymers as slip agents. *Journal of Molecular Liquids*, **219**, 368-376 (2016).
- [14] Persson, B.N.J., Albohr, O., Tartaglino, U., Volokitin, A.I., & Tosatti, E.: On the nature of surface roughness with application to contact mechanics, sealing, rubber friction and adhesion. *J. Phys. Condens. Matter*, **17**(1), R1 (2004).
- [15] Tasha Totten. *An Introduction to Soft Matter Materials*, Washington State University Materials Science and Engineering.

[16] Mashaghi S.; Jadidi T.; Koenderink G.; Mashaghi A. *Int. J. Mol. Sci.* **14**: 4242–4282 (2013).

[17] I. Hamley (2000) *Introduction to Soft Matter* (2nd edition), J. Wiley, Chichester.

[18] Hogg, R. T. W. D. W., Healy, T. W., & Fuerstenau, D. W. (1966). Mutual coagulation of colloidal dispersions. *Transactions of the Faraday Society*, **62**, 1638-1651.

Capítulo 1

Potencial de fuerza media

Como deseamos utilizar el concepto del potencial de la fuerza media más adelante para la descripción de las mezclas de coloides poliméricos, es instructivo derivarlo para partículas coloidales dispersadas en un solvente. Este tratamiento se toma principalmente de [1, 2]. Consideramos una suspensión de N partículas coloidales dispersadas en un solvente en un volumen V que está en equilibrio. El solvente tiene una presión (hidrostática) P_0 y una fugacidad $z_0 = \exp(\beta\mu_0)$ donde μ_0 es el potencial químico del solvente y $\beta = 1/k_B T$ es el inverso de la temperatura. Como estamos imponiendo la fugacidad del solvente, la suspensión coloidal puede considerarse un sistema abierto y la función de partición adecuada para el sistema es entonces

$$\Xi(N, T, V, \mu_0) = \sum_{m=0}^{\infty} z_0^m Z(N, V, T, m), \quad (1)$$

Donde $Z(N, V, T, m)$ es la función de partición de la configuración canónica para N partículas y m las moléculas del solvente a V y T constante.

$$Z(N, V, T, m) = \frac{1}{N!m!} \int e^{-\beta U(r^N, r^m)} dr^N dr^m, \quad (2)$$

donde $U(r^N, r^m)$ es el potencial de interacción de la configuración dada por las posiciones r de los N -coloides y m las moléculas de los solventes. Se define el *potencial de fuerza media* ($W(r^N, \mu_0)$) reescribiendo la función de partición gran canónica como:

$$\Xi(N, T, V, \mu_0) = \frac{1}{N!} \int e^{-\beta W(r^N, \mu_0)} dr^N. \quad (3)$$

Combinando las últimas tres ecuaciones mostramos que el potencial de fuerza media está dado por:

$$e^{-\beta W(r^N, \mu_0)} = \sum_{m=0}^{\infty} \frac{z_0^m}{m!} \int e^{-\beta U(r^N, r^m)} dr^m. \quad (4)$$

Todas las posibles configuraciones del solvente contribuyen a $W(r^N, \mu_0)$. Es el potencial promedio que sienten las partículas coloidales debido a todas las interacciones con el solvente. Si uno toma la derivada de la $W(r^N, \mu_0)$ con respecto a las posiciones de una partícula r_i , queda claro por qué la $W(r^N, \mu_0)$ se llama potencial de fuerza media.

$$\frac{\partial W(r^N, \mu_0)}{\partial r_i} = \left\langle \frac{\partial U(r^N, \mu_0)}{\partial r_i} \right\rangle = \langle F_i \rangle. \quad (5)$$

Esta es la fuerza promedio sobre la partícula coloidal debido a las colisiones con las partículas de solvente. En la literatura se ha realizado la propuesta de invertir la función de distribución radial para un sistema mono-componente tomando la inversa del factor de Boltzmann de $g(r)$:

$$g(r) \sim e^{-\beta W(r)} \quad (6)$$

$$W(r) = -k_B T \ln g(r) \quad (7)$$

El resultado anterior (ecuación 5) muestra que es una función cuyo gradiente da la fuerza entre las partículas promediando sobre toda la distribución en equilibrio de las restantes partículas. Sin embargo, es exacto en el límite cuando el sistema es infinitamente diluido con $\rho \rightarrow 0$. En realidad el potencial de fuerza media debe ser definido como una energía libre más que una energía potencial [3].

1.1 Estabilidad Coloidal

Resumen

El potencial de fuerza media (PMF) es la energía libre total de un sistema coloidal de muchos cuerpos, y por consiguiente, incluye todas las interacciones de los coloides debido a colisiones entre ellos y con el solvente. Aquí, el PMF de una dispersión coloidal bajo diversas circunstancias de interés actual, como calidad del solvente, espesor del recubrimiento polimérico y la adición de interacciones electrostáticas, se obtiene de funciones de distribución radial disponibles en la literatura. Muchos de los productos en pinturas y recubrimientos industriales usan partículas de dióxido de titanio (TiO_2) como pigmento blanco por su alto índice de refracción. Un estudio de simulación por computadora de una dispersión de TiO_2 modelo donde el solvente está implícito toma en cuenta tres componentes principales de interacción entre partículas coloidales, es decir, atracción de van der Waals, repulsión entre capas de recubrimiento del polímero, y una repulsión de partículas duras. Además de la interacción electrostática incluida. Se argumenta que las condiciones óptimas para la estabilidad de la dispersión se pueden derivar de un análisis comparativo del PMF en las diferentes situaciones estudiadas. Se cree que este análisis basado en la termodinámica es más accesible para los especialistas que trabajan en el desarrollo de formulaciones coloidales mejoradas que el basado en las funciones de distribución radial más abstractas.

Introducción

Las partículas de dióxido de titanio (TiO_2) dispersadas en un solvente acuoso constituyen quizás en el banco de pruebas industrial más importante para las teorías de estabilidad coloidal y son también el foco de numerosos experimentos diseñados para aumentar la

comprensión de la interacción entre las partículas de TiO_2 y el dispersante polimérico para mejorar las condiciones de estabilidad óptima [4]. Algunas de las aplicaciones más populares de dispersiones de TiO_2 se encuentran en bienes de consumo tales como pinturas arquitectónicas a base de agua blanca [5], pasta dental, y otros [6]. También existen importantes aplicaciones ambientales de las dispersiones de óxido de titanio [7].

Se sabe que una dispersión de partículas de TiO_2 puede estabilizarse cinéticamente recubriendo las partículas con polímeros o con polielectrolitos [8]. El recubrimiento de la superficie de las partículas con polímeros injertados en las superficies para formar cepillos poliméricos es un mecanismo eficiente de estabilidad porque existe una ganancia de entropía si los cepillos opuestos se superponen, lo cual es termodinámicamente desfavorable. Cuando hay cargas electrostáticas sobre los coloides, la repulsión de Coulomb tiende a aumentar la separación entre ellos, mejorando así la estabilidad de la dispersión. Existen numerosos estudios en la literatura que han abordado aspectos tales como el rol de los polímeros en la estabilización estérica de coloides [9-11], la influencia de la temperatura en dispersiones coloidales recubiertas de polímero [12], la aparición de fuerzas de agotamiento [13] y cómo inducen la floculación en dispersiones de poliestireno revestidas de polímero [14] y la estabilidad de las dispersiones coloidales en medios con alto contenido de sal [15] por nombrar sólo algunos. Las interacciones básicas que compiten en el fenómeno de la estabilidad coloidal son las de corto-alcance, atracción van der Waals y la repulsión electrostática de largo-alcance. Estos son los ingredientes básicos de la llamada teoría DLVO (que lleva el nombre de las iniciales de Derjaguin, Landau, Verwey y Overbeek) [16], que ha tenido un éxito considerable. Sin embargo, la atracción de van der Waals es importante sólo cuando las partículas no están recubiertas y pueden entrar en estrecho contacto unas con

otras. Cuando un cepillo polimérico se injerta sobre la superficie de las partículas, otras interacciones entran en juego, no sólo de naturaleza entrópica, sino que también surgen de la repulsión de tres cuerpos entre cadenas de polímero [17]. Por repulsión de tres cuerpos, queremos decir aquí las interacciones que una cadena de polímero experimenta con otras cadenas de polímero y con sí misma, del tipo polímero-polímero-polímero. Ellos dan lugar a un tercer término en la expansión llamada virial de la presión del sistema en términos de la densidad, y por lo tanto, se le denomina el "tercer coeficiente virial" [18]. Estas interacciones se han utilizado en el pasado como mecanismos para promover la estabilidad coloidal entrópica (estérica), electrostática, o una combinación de ambos [8]. Los avances se han logrado mediante la aplicación de funciones de densidad y ecuaciones integrales para casos como la variación de la fuerza iónica o la calidad del solvente [19, 20]. Una alternativa relativamente moderna a los esfuerzos teóricos y experimentales dedicados a la comprensión y optimización de la dispersión coloidal proviene del campo de las simulaciones numéricas [21]. Entre sus ventajas está el hecho de que uno puede resolver el modelo de interacción para muchas partículas casi exactamente, lo que la mayoría de los enfoques teóricos no pueden lograr. Además, se tiene un control total sobre las condiciones termodinámicas y fisicoquímicas de la dispersión del modelo, algo que no se logra fácilmente en la mayoría de los experimentos. A partir de simulaciones por computadora, se pueden obtener funciones de correlación que pueden arrojar información sobre las condiciones de estabilidad cinética o termodinámica de la dispersión. La estabilidad cinética se logra cuando hay una barrera en el potencial de interacción que es mayor que la energía térmica, de modo que las colisiones debidas al movimiento Browniano (energía cinética) son suficientes para mantener las partículas separadas. La estabilidad termodinámica, por otra parte, requiere que el sistema de partículas esté a la energía mínima. Una de esas funciones de correlación es la función de

distribución a pares, también conocida como la función de distribución radial [21]. La función de distribución radial puede interpretarse como una medida de la probabilidad de encontrar una partícula a una distancia determinada de otra partícula de referencia dada, es decir, es una función que cuantifica cómo la densidad local varía en un fluido [21]. Aunque una cantidad considerable del trabajo sobre los coloides se ha acumulado durante las últimas décadas, la información teórica y computacional sigue siendo relativamente inaccesible para la mayoría de los investigadores que realizan experimentos para mejorar la estabilidad de las formulaciones, porque las propiedades como las funciones de correlación no son tan fáciles de entender como son los conceptos termodinámicos.

En este trabajo, nuestro objetivo es ilustrar cómo se pueden seguir algunas pautas simples para utilizar las funciones mencionadas anteriormente en la búsqueda de criterios de estabilidad coloidal y aplicarlas a un ejemplo específico tomado de la literatura. La mayor parte del análisis aquí descrito se basa en el PMF, que es la energía libre total de la dispersión coloidal en función de las posiciones relativas de los coloides, y por lo tanto determina las propiedades termodinámicas del sistema. No debe confundirse con los potenciales de interacción a pares; el PMF es el potencial promedio que los coloides experimentan como resultado de todas las interacciones de pares (con el solvente y con otras partículas) presentes en la dispersión. El modelo cuyo PMF se analiza aquí bajo diversas circunstancias se basa en la competencia entre la interacción atractiva van der Waals entre partículas y la repulsión entre el revestimiento polimérico de las partículas. Este último se origina a partir del tercer coeficiente virial, que es el tercer término en una expansión en serie de la presión de la dispersión coloidal en términos de la densidad [17, 18]. El primer término en tal expansión representa la contribución a la presión de partículas no interactivas, como en un gas ideal. El

segundo coeficiente virial surge de las interacciones entre pares de partículas, mientras que el tercer coeficiente virial se debe a interacciones de tres cuerpos. Además, comparamos el PMF obtenido de otras teorías competidoras (Alexander-de Gennes [22, 23] y Milner-Witten-Cates [24]) basado en diferentes suposiciones, de modo que se puede establecer un criterio para determinar únicamente la base física para la estabilidad coloidal.

Modelos y Métodos

La mayoría de los resultados discutidos en este trabajo se obtuvieron para dispersiones coloidales estabilizadas por medios no electrostáticos, aunque brevemente comentaremos las consecuencias de agregar un modelo simplificado de interacciones electrostáticas al mecanismo estabilizador propuesto aquí al discutir la última figura de este capítulo. Nuestro punto de partida es una teoría de campo medio, propuesta por Zhulina y colaboradores [17], de aquí en adelante denominaremos ZBP, para la interacción entre los coloides recubiertos con cepillos poliméricos. Esta interacción tiene dos aportaciones: un término atractivo de corto alcance, derivado de la interacción de van der Waals entre los coloides, que se sabe que depende de manera inversamente proporcional a la distancia entre las superficies de los coloides [16]:

$$U_{vdW} = -\frac{A_H R^2}{12 h^2} \quad (1)$$

donde A_H es la constante de Hamaker, R es el radio de la partícula, y h es la superficie de los coloides a distancia superficial. El otro término es una contribución repulsiva que se origina de la interacción entre los cepillos de polímero en superficies coloidales opuestas mientras se acercan, para distancias de separación relativas que son más pequeñas que el tamaño de las partículas [25]. La interacción total se muestra en la ecuación (2):

$$U(r) = \Delta F_0^\theta \left[\frac{\beta\pi}{r} + \frac{\pi^2}{12r^2} (1 - \gamma) \right] + U_{hc} \quad (2)$$

donde r es la distancia relativa entre los centros de masa de los coloides (en unidades reducidas), β es la calidad del solvente, ΔF_0^θ es la energía libre de la capa de polímero sin comprimir a la temperatura θ , y γ es una constante que incorpora las interacciones repulsivas polímero - polímero a través del tercer coeficiente virial adimensional (ω , que representa las interacciones de tres cuerpos), la densidad de injerto polimérico en la superficie coloidal (Γ = número de cadenas / área injertadas de la partícula coloidal) y la constante de Hamaker, esto es:

$$\gamma = \frac{A_H}{96\pi k_B T \omega} \left(\frac{1}{\Gamma N a^2} \right)^3 \quad (3)$$

con k_B la constante de Boltzmann, T la temperatura absoluta, N el grado de polimerización de los polímeros y a el tamaño de los monómeros [17]. Todos los parámetros entre paréntesis de la ecuación (2) son adimensionales (β , γ , r), mientras que en la ecuación (3), A_H tiene dimensiones de energía igual que $k_B T$ y Γ tiene unidades de 1 / área, haciendo que el producto $\Gamma N a^2$ sea adimensional. El último término de la ecuación (2), U_{hc} es sólo un potencial tipo esfera dura cuyo propósito es evitar que las partículas se traslapen completamente entre sí [25]. La densidad de injerto de polímeros adimensional es $\Gamma^* = \Gamma N a^2$. En la figura 1, se muestra el comportamiento del potencial entre partículas mostrado en la ecuación (2) para dos casos: cuando la constante γ en la ecuación (3) es $\gamma < 1$, indicativo de una atracción entre partículas débil, y cuando $\gamma > 1$, indica que la atracción entre partículas es fuerte. Si la densidad de injerto de polímero (Γ) es grande o el grado de polimerización (N) aumenta, entonces γ se reduce y puede ser menor que uno porque las repulsiones de tres cuerpos (ω)

se incrementan también bajo tales condiciones [véase la ecuación (3)]. Cuando Γ y/o N son grandes, cada monómero que forma las cadenas poliméricas colisiona con un número creciente de monómeros vecinos, lo que a su vez aumenta las repulsiones de tres cuerpos. Por otro lado, si hay una fuerte atracción coloide-coloide, entonces la constante de Hamaker es grande, y la atracción de van der Waals (ecuación (1)) domina, haciendo γ mayor que uno.

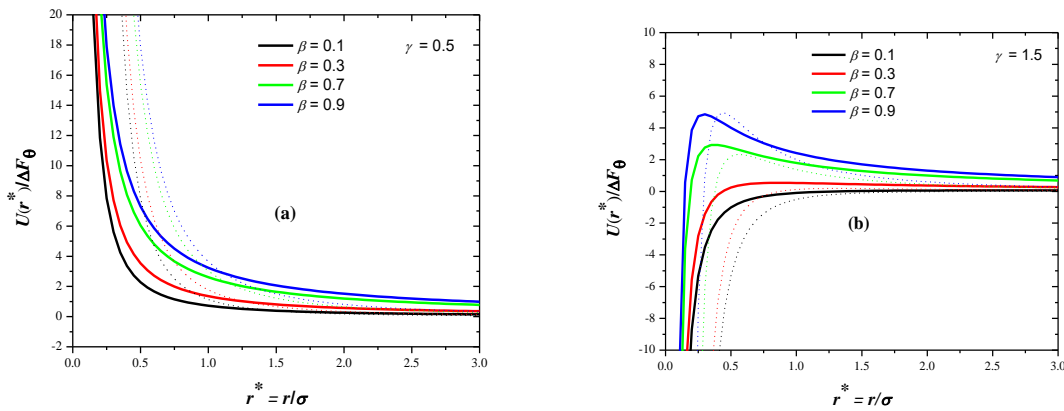


Figura 1. Interacción entre partículas (líneas solidas) de coloides cubiertos con cepillos poliméricos, a valores crecientes de la calidad del solvente, β , de la ecuación (2) para dos valores de la constante γ en la ecuación (3), para (a) $\gamma < 1$ y (b) $\gamma > 1$, como función de la distancia entre las superficies de los coloides (ver “Apéndice”). Las líneas punteadas representan las fuerzas obtenidas de la derivada negativa de la función de interacción. Los ejes se muestran en unidades reducidas, siendo σ el diámetro de los coloides y ΔF_θ la energía libre del cepillo polimérico no comprimido a la temperatura θ , ($\beta=0$). Tomada de la referencia [26].

La competencia de la atracción de van der Waals con la repulsión entre capas poliméricas, tal como se define por la ecuación (2), sin la repulsión dura U_{hc} da lugar a los potenciales a pares presentados en la figura 1. Como se muestra en la figura 1 (a), para las situaciones en que γ es menor que 1, la dispersión coloidal es siempre estable (siempre que $U(r)$ sea positiva), y la estabilidad mejora a medida que se mejora la calidad del solvente (aumentando β). Bajo condiciones de solventes θ y buenos, la dispersión es estable porque hay una

dominancia de la repulsión de tres cuerpos (ω) sobre la interacción de van der Waals, que es suficiente para hacer la dispersión termodinámicamente estable. Las interacciones a pares contribuyen a mejorar la estabilidad cuando $\beta > 0$. Cuando $\gamma > 1$ (véase la figura 1 (b)), aparece una transición de una dispersión inestable (véase por ejemplo la línea negra en la figura 1 (b)) a medida que la calidad del solvente aumenta la dispersión es estable (aumentando β ver por ejemplo la línea azul en la figura 1 (b)), establecida por la aparición de un máximo en el potencial de interacción. La competencia entre la interacción atractiva de van der Waals y las correlaciones repulsivas de tres cuerpos es responsable de tal máximo, lo que conduce a una dispersión coloidal cinéticamente estable.

El modelo mostrado en la ecuación (2) tiene en cuenta la repulsión de tres cuerpos entre los monómeros que forman las cadenas poliméricas (a través del tercer coeficiente virial, ω), y las funciones de distribución radial obtenidas a través de simulaciones computacionales de dinámica molecular utilizando este modelo [25] han demostrado que puede conducir a la estabilidad coloidal, que es la repulsión entre los coloides revestidos con polímero. Otros modelos para la fuerza efectiva entre cepillos poliméricos, como el de Alexander y de Gennes (AdG) [22, 23] no tienen en cuenta la cadena de interacción. En particular, el modelo de AdG asume que el perfil de densidad de las cadenas es una función escalonada con todos los extremos de las cadenas colocados en la superficie de la capa, que no hay interacción entre cadenas y que los cepillos poliméricos están en un buen solvente. Considera solamente dos contribuciones principales a la fuerza de muchos cuerpos de cepillos poliméricos comprimidos: una repulsión de corto alcance, debido a la presión osmótica que surge del aumento de la densidad de monómeros en la región comprimida y una atracción de rango medio cuyo origen es elástica energía de las cadenas poliméricas. Aunque ambos modelos

(ZBP y AdG) predicen la repulsión entre cepillos poliméricos fuertemente comprimidos, el origen físico de tal repulsión es diferente. Aunque AdG lo atribuye a una ganancia de entropía cuando las cadenas opuestas están desordenadas por la compresión, ZBP lo adjudica a interacciones de tres cuerpos entre los monómeros que forman las cadenas. Un modelo de campo alternativo, auto-consistente [24], propuesto por Milner, Witten y Cates (MWC) tiene en cuenta la interacción entre cadenas en el cepillo, pero produce una curva de PMF que difiere muy poco de la de AdG. Por razones de comparación posterior, consideraremos las siguientes expresiones para el PMF entre las partículas coloidales recubiertas con cepillo polimérico en buen solvente con el presente modelo:

$$\frac{W_{AdG}(h)}{k_B T} = (2h_0)A\Gamma^{3/2} \left[\frac{4}{5} \left(\frac{2h_0}{h} \right)^{5/4} + \frac{4}{7} \left(\frac{h}{2h_0} \right)^{7/4} \right], \quad (4)$$

$$\frac{W_{MWC}(h)}{k_B T} = (2h_0)A\Gamma^{3/2} \left[\frac{1}{2} \left(\frac{2h_0}{h} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{h}{2h_0} \right)^2 - \frac{1}{10} \left(\frac{h}{2h_0} \right)^5 \right]. \quad (5)$$

Las ecuaciones (4) y (5) representan el PMF para los modelos AdG y MWC, respectivamente, donde en ambos casos h_0 representa el espesor de la capa polimérica no comprimida, A es la superficie de los coloides, Γ es la densidad de injerto polimérico y h es la distancia que separa las superficies de coloides cuando las capas de polímero están comprimidas. Debe notarse que ambos modelos son válidos sólo para cepillos de polímero comprimido, es decir, para $h \leq 2h_0$. La figura 2 muestra un diagrama esquemático de la dispersión coloidal modelo que es el propósito de este trabajo, sólo con fines ilustrativos

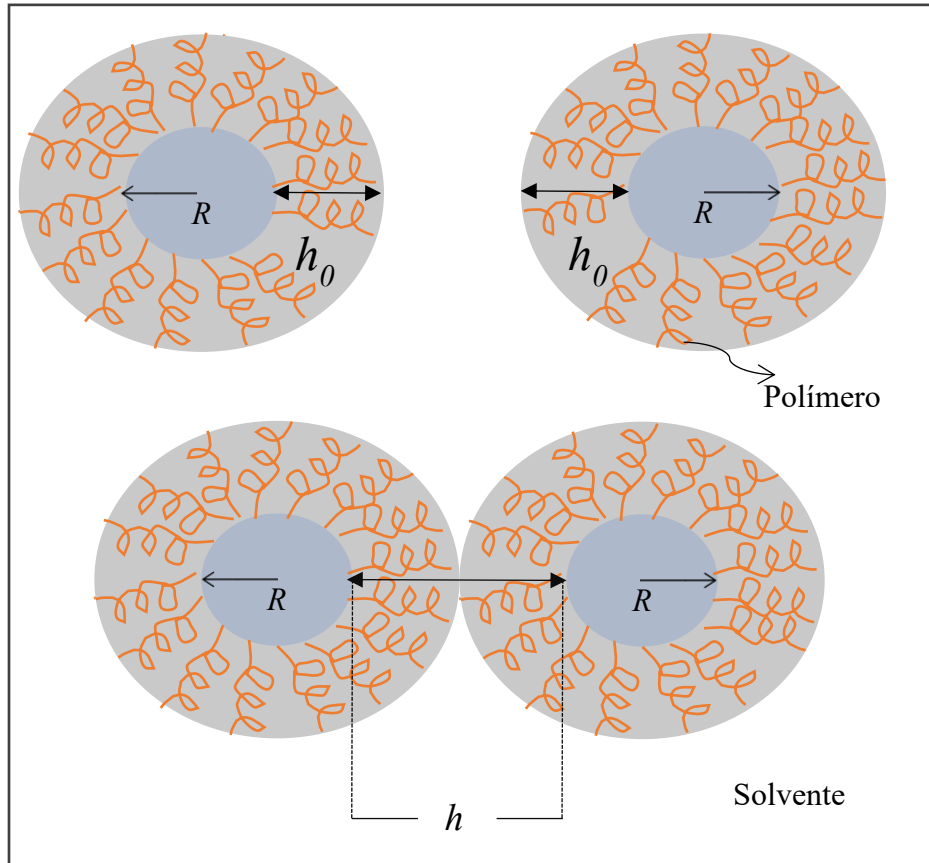


Figura 2. Diagrama esquemático de la dispersión cuya estabilidad se determina en este trabajo asumiendo que las partículas coloidales (círculos grises sólidos) están cubiertas por una capa de cadenas de polímero (en beige) inyectadas sobre su superficie, sumergidas en un solvente. Tomada de la referencia [26].

Nos centramos aquí en el PMF ($W_{PMF}(r)$), que es la interacción que experimentan en promedio las partículas debido a colisiones entre sí y con el solvente; por lo tanto, proporciona información termodinámica importante sobre un sistema de muchos cuerpos. Se puede obtener de las funciones de distribución radial de los coloides, $g(r)$, a través de la relación [18, 27]:

$$W_{PMF}(r) = -k_B T \ln[g(r)]. \quad (6)$$

Emplearemos la ecuación anterior para obtener el PMF para el modelo ZBP, utilizando las funciones de distribución radial calculadas en la referencia [25], y compararemos con los

modelos mostrados en las ecuaciones (4) y (5). Las funciones de distribución radial de los coloides en las que se basa este trabajo se obtuvieron a partir de simulaciones informáticas estándar que integran la segunda ley de movimiento de Newton para un conjunto de partículas coloidales con el solvente incluido implícitamente, utilizando el denominado algoritmo de velocidades de Verlet [21], para una función de potencial de interacción entre los coloides dada por la ecuación (2), para un sistema con 896 partículas coloidales en una caja con condiciones de contorno periódicas [25]. El solvente se incluye implícitamente a través de la elección del valor de la constante de Hamaker. El incremento finito de tiempo utilizado para la integración de la ecuación de movimiento en unidades reducidas fue igual a $t = 0.007t_{LJ}$, donde t_{LJ} es el incremento de tiempo de Lennard-Jones [21]. Las simulaciones se realizaron durante 3×10^4 ciclos durante la fase de equilibrio y al menos para 2×10^5 ciclos durante la fase de producción. Al final de las simulaciones se calcularon las funciones de distribución radial y de ellas se obtiene el PMF mediante la ecuación (6); ver detalles completos en la referencia [25].

Resultados y discusión

En primer lugar, se muestra el PMF para el modelo de ZBP [17] en función del espesor del cepillo polimérico, para aumentar la calidad del solvente y finalmente para una dispersión coloidal con y sin interacciones electrostáticas. Para todos los casos elegimos $T = 300 K$; las cantidades expresadas en unidades reducidas se indican con asteriscos.

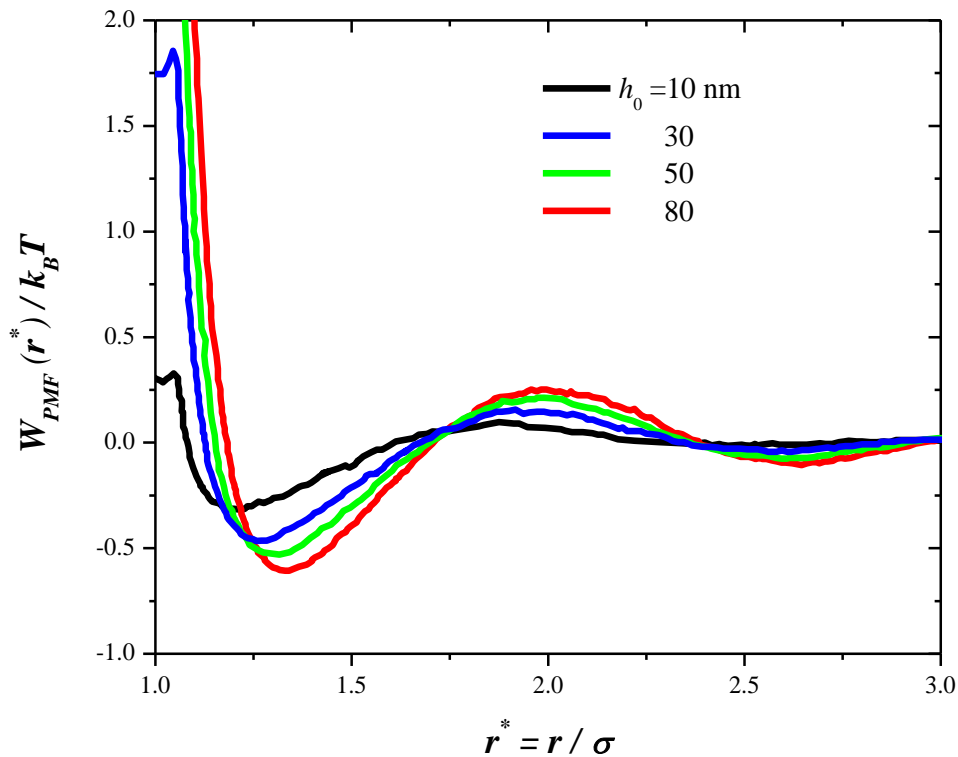


Figura 3. PMF para un sistema de partículas coloidales cubiertas con cepillos poliméricos de espesor creciente (h_0 , expresado en nm), en función de la distancia relativa adimensional entre los centros de masa de las partículas, r^* , para una densidad de injerto reducida $\Gamma^*=0.25$. El valor de la constante de Hamaker se eligió como $A_H=6\times 10^{-20}$ J [28], $\sigma=200$ nm [29], y $\omega=1$. Aumentar h_0 conduce a una mejor estabilidad. De la referencia [26].

La figura 3 muestra los resultados del PMF para una dispersión coloidal de TiO_2 en agua cuya constante de Hamaker es $A_H=6\times 10^{-20}$ J [28], con un tamaño medio de partícula $\sigma = 200$ nm [29]. Para los recubrimientos poliméricos más finos (líneas negras y azules, con $h_0 = 10$ y 30 nm, respectivamente) la barrera PMF no es demasiado alta, inferior a $2k_B T$, y podría superarse en las colisiones de partícula - partícula debido a las fluctuaciones térmicas, floculación de algunas partículas cuya fracción se reduce a medida que h_0 se incrementa, como se espera [8], (ver las líneas verde y roja en la figura 3). Un primer mínimo en el PMF aparece a distancias relativas por debajo de $r^* \sim 1.5$, que es sin embargo relativamente

superficial y puede ser fácilmente superado por el movimiento Browniano, seguido por un segundo a $r^* \sim 2.7$ que es aún más superficial. Las oscilaciones mostradas por el PMF surgen de la naturaleza corpuscular de la dispersión [13], con un período dado aproximadamente por el tamaño de partícula (σ), que se considera monodispersa a lo largo de este trabajo. En pinturas a base de agua se sabe que el TiO_2 tiene una distribución de tamaño, y en tal caso, se espera que las oscilaciones mostradas en la figura 3 se espera que sean mucho menos pronunciadas, produciendo un PMF casi monótonamente decreciente.

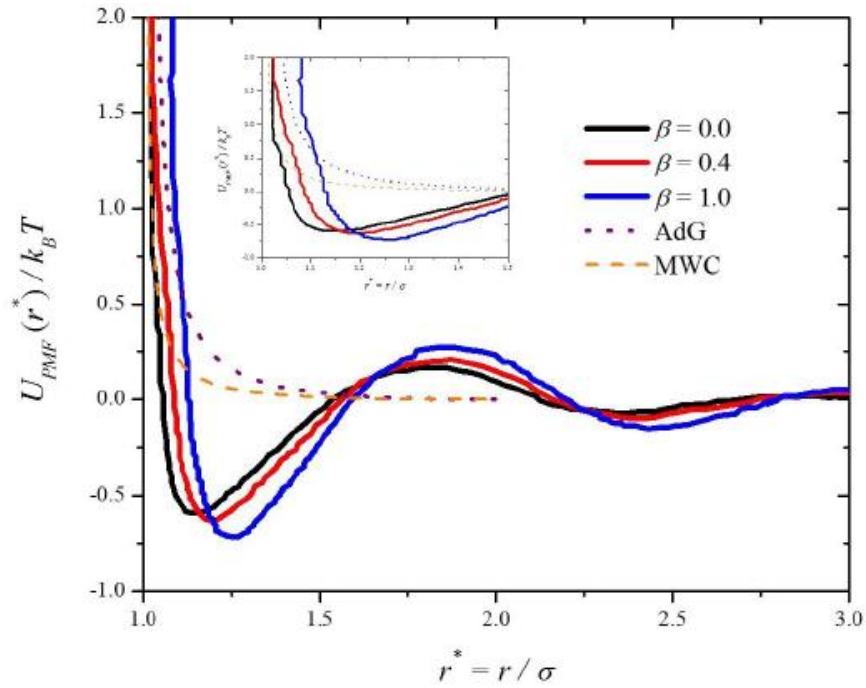


Figura 4. PMF para un sistema de partículas coloidales cubiertas con cepillos poliméricos, de calidad de solvente creciente (β , líneas solidas), en función de la distancia relativa adimensional entre los centros de masa de las partículas, r^* , para $\gamma = 0,5$ (véase la ecuación (3) y la figura 1 (a)). También se incluyen los modelos para comparación de AdG (línea púrpura punteada, ecuación (4)) y MWC (línea naranja discontinua, ecuación (5)). Estos últimos modelos se definen sólo para cepillos comprimidos, llegando a cero cuando los cepillos no se traslapan, lo que en la escala de la figura ocurre en $r^* \geq 2$. Ver texto y "Apéndice" para más detalles. La inserción es un cierre para las distancias relativas r^* cerca de 1. Véase referencia [26].

El aumento del parámetro β , es equivalente a mejorar la calidad del solvente (véase la figura 1), con $\beta = 0$ representa un solvente theta [17]. En la figura 4, presentamos el PMF para una

dispersión coloidal con γ fijado en 0,5, lo que significa la estabilidad se obtiene siempre mediante la repulsión de tres cuerpos superando la atracción de van der Waals (figura 1a). Como muestra la figura 4, cuando la compresión es más fuerte, es decir, para r^* cerca de 1, la contribución del tercer coeficiente virial domina sobre la atracción de van der Waals debido a la repulsión polímero-polímero, a medida que la capa se pone más en contacto. Dentro de este rango, el aumento de las interacciones binarias a través del parámetro de la calidad del solvente, β , mejora aún más la estabilidad, dando lugar a barreras de potencial cada vez mayores, muy por encima de la energía térmica, $k_B T$. La profundidad de los pozos de corto alcance ($1 < r^* < 1.5$) y mayor ($2 < r^* < 2.5$) también aumenta con β , pero su profundidad es menor que la energía térmica y por lo tanto no produce floculación de partículas permanentes. Hemos incluido en la figura 4 las curvas de PMF que se obtuvieron de los modelos AdG (línea púrpura punteada) [22, 23] y MWC (línea naranja discontinua) [24], utilizando las ecuaciones (4) y (5), respectivamente, para comparación. Para hacerlo hay que normalizar adecuadamente estas ecuaciones, que se realiza cuando la longitud se reduce con $2h_0$, dando lugar a una zona coloidal reducida $A^* = A/(2h_0)^2$ y una densidad de injerto reducida $\Gamma^* = \Gamma(2h_0)^2$. En el Apéndice, mostramos en detalle cómo se reducen las expresiones de los modelos AdG y MWC. Estos modelos sólo se definen para cepillos poliméricos comprimidos; por lo tanto, se vuelven idénticamente cero cuando los cepillos no se superponen. Con respecto a las oscilaciones mostradas por el PMF (y su ausencia en los modelos AdG y MWC) en la figura 4, se aplica el mismo análisis que el de la figura 3. A la compresión más fuerte de las capas poliméricas (para valores de r^* cercanos a 1) y para condiciones de buen solvente ($\beta = 1$), el PMF (línea azul en la figura 4) obtenido del modelo ZBP [17, 25] es más repulsivo que los correspondientes a los modelos AdG y MWC,

lo que indica que las interacciones ternarias no deben ser despreciadas a gran compresión, ya que pueden ser el principal mecanismo repulsivo. Las simulaciones recientes para solventes explícitos de superficies planas recubiertas con cepillos poliméricos relativamente cortos [30] han confirmado que tanto los modelos AdG como los MWC reproducen bastante bien el PMB a compresión intermedia del cepillo, pero no son tan buenos a muy fuerte compresión, como se muestra en la figura 4. Aunque ZBP fue diseñado para partículas coloidales recubiertas con cepillos polímeros, también puede aplicarse a coloides recubiertos con capas de polímeros adsorbidos (a veces llamados "polímeros modificadores de superficie") porque las interacciones ternarias juegan el mismo papel en ambas situaciones.

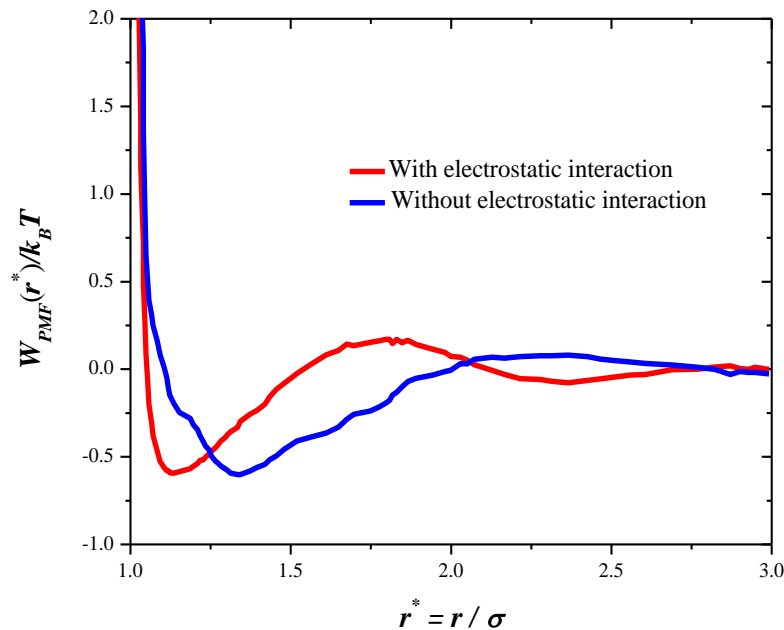


Figura 5. PMF para dispersiones coloidales con (línea roja) y sin (línea azul) interacciones electrostáticas. El caso no electrostático corresponde a un solvente teta ($\beta = 0$) con $\gamma = 1.05$ (véase la ecuación (2)). Referencia [26].

Por último, consideramos brevemente la influencia de las interacciones electrostáticas débiles en la estabilidad del modelo ZBP. Para ello, de forma coherente con la naturaleza de campo medio del modelo eléctricamente neutro, se añade una contribución electrostática tamizada al potencial de interacción partícula-partícula total [véase la ecuación (2)] del tipo denominado Yukawa dado por la siguiente expresión:

$$U(r) = \frac{(Z_{eff}e)^2 \exp(-\kappa_D r)}{(4\pi\epsilon_0\epsilon_r)r}. \quad (7)$$

En la ecuación (7), Z_{eff} es la carga efectiva sobre la superficie de la partícula coloidal, e es la carga del electrón, κ_D es la inversa de la longitud de Debye y $\epsilon_0\epsilon_r$ es la permitividad del medio. Se eligieron los valores apropiados para una dispersión de TiO_2 , a saber $Z_{eff} = 100$ [31] y $\kappa_D^{-1} = 20$ nm [5] que es aproximadamente equivalente a la fuerza iónica de un solvente de aproximadamente 1 mM [8] (Véase la referencia [25] para detalles completos). El potencial $U_e(r)$ en la ecuación (7) se añade al potencial dado por la ecuación (2), y el nuevo potencial completo se utiliza para realizar simulaciones en las mismas condiciones que las que carecen de cargas electrostáticas [25]. La figura 5 muestra el PMF (línea roja) obtenidos de la función de distribución radial [ver la ecuación (6)] después de que se ejecutan las simulaciones para un sistema de partículas donde la ecuación (7) se añade al potencial de interacción ZBP, ecuación (2). Para la comparación, el PMF de una dispersión eléctricamente neutra en solvente theta se incluye en la misma figura. Dos características son notables en la figura 5; por un lado, el rango del primer pozo atractivo poco profundo (donde el PMF es negativo) se reduce en aproximadamente la mitad cuando se incluye la interacción electrostática, es decir, el intervalo para la dispersión neutra (línea azul en la figura 5) comprende valores de r^* que van de alrededor de $r^* \sim 1.2$ hasta $r^* \sim 2.0$, mientras que para el

caso electrostático tal intervalo va de $r^* \sim 1.1$ hasta $r^* \sim 1.5$. Por otra parte, aparece una barrera de potencial en $r^* \sim 1.8$ cuando se incluyen interacciones electrostáticas, aunque es relativamente débil, que asciende a aproximadamente $0.17k_B T$; sin embargo, esto puede ser suficiente para la estabilización cinética de la dispersión. Estas características y la forma de la curva roja en la figura 5 recuerdan el potencial de DLVO [16]. Aunque el PMF para el modelo ZBP cargado mostrado en la figura 5 (curva roja) es similar en forma a la típica del modelo DLVO, surgen de la competencia de fuerzas de origen diferente. Mientras que DLVO es el resultado de interacciones atractivas de van der Waals que coexisten con interacciones electrostáticas repulsivas de doble capa, la versión cargada del modelo ZBP produce una barrera en el PMF cuyo origen es la competencia entre interacciones atractivas de van der Waals, la repulsión ternaria entre cepillos poliméricos y las interacciones electrostáticas repulsivas entre las superficies coloidales. Para densidad de injerto grande y grado de polimerización, se espera que se reduzca la amplitud de las oscilaciones observadas en las curvas de la figura 5. Sin embargo, el PMF tiene una fuerte dependencia de las propiedades electrostáticas de la dispersión, tales como el pH de los polielectrolitos o el grado de ionización, haciéndose más repulsivo a medida que aumenta el grado de ionización [32]. Aunque no es el propósito de este trabajo realizar un estudio sistemático de la influencia de tales factores en el PMF, es importante enfatizar que la inclusión de electrostática en el modelo conduce a tendencias en el PMF que pueden interpretarse como aquellas de aumentar el espesor de la capa polimérica o la calidad del solvente.

Conclusiones

La optimización de la estabilidad de las dispersiones coloidales para aplicaciones actuales requiere el uso de un método sofisticado que vaya más allá de los ensayos experimentales tradicionales de ensayo y error. Uno de estos métodos es la aplicación de simulaciones, que se pueden ejecutar en computadoras última generación para proporcionar información fisicoquímica importante directamente comparable con experimentos, en un tiempo relativamente corto. Aunque estos métodos han tenido éxito cuando se aplican a pinturas y recubrimientos [33], siguen siendo relativamente inaccesibles para estas comunidades debido en parte a una falta de familiaridad con las propiedades obtenidas rutinariamente a partir de simulaciones, tales como las funciones de distribución radial. Aquí se muestra que se puede obtener una comprensión más clara de las condiciones para la estabilidad de una dispersión coloidal a partir del análisis del PMF, que puede obtenerse directamente de las funciones de distribución radial y se reduce a cálculos de termodinámica analítica. Algunas pautas simples pueden ser usadas al comparar las curvas del PMF para establecer tendencias en la estabilidad coloidal, tal como la altura de las barreras repulsivas (positivas). Cuanto mayor sea la barrera, más estable se espera que sea la dispersión. Si el PMF tiene pozos atractivos (negativos) que en principio pueden inducir la floculación, se debe optar por el PMF con los pozos más superficiales, ya que cualquier floculación producida por tales pozos es probable que sea reversible y fácilmente superada por el movimiento térmico. Por último, se prefiere el PMF con la repulsión de corto alcance, que se produce para distancias relativas $r^* \approx 1$ en el presente trabajo (véase, por ejemplo, la línea roja en la figura 3) porque representa la mayor repulsión entre las superficies de las partículas, lo que induce una mejor estabilidad. La estabilidad coloidal de las dispersiones estéricamente estabilizadas depende claramente de la calidad del

solvente, del espesor del recubrimiento polimérico y de la resistencia de la interacción electrostática. Este último es importante pero no es necesario para la estabilidad coloidal de estos sistemas porque los cepillos poliméricos son capaces de producir una repulsión ternaria entre estos polímeros. La atracción de van der Waals entre las partículas es entonces equilibrada por esta repulsión, produciendo un PMF que es muy similar en forma al potencial de DLVO pero sin la presencia de la repulsión electrostática. El análisis del PMF mostró que el aumento del espesor de la capa de polímero que recubre las partículas coloidales, mejorando la calidad del solvente (que puede hacerse elevando la temperatura) o añadiendo cargas al sistema tiene el mismo efecto, es decir, mejorar la estabilidad cinética de la dispersión coloidal. Debe tenerse en cuenta que hay una serie de factores que se sabe que influyen en la estabilidad de las dispersiones coloidales que no se han tenido en cuenta aquí. Uno de tales factores es la configuración del polímero adsorbido, por ejemplo, en bucles, trenes o senderos [34]; sin embargo, esto puede hasta cierto punto ser incorporado en nuestro modelo a través de la elección apropiada de energía libre para la capa de polímero sin comprimir [ver ecuación (2) y para la constante γ la ecuación (3)]. Otra es una gran distribución de tamaño de partícula, que está casi siempre presente en dispersiones reales pero este es un aspecto de importancia secundaria cuando se compara con la calidad del solvente, el espesor de la capa de polímero o las interacciones de tres cuerpos. Además, los efectos electrostáticos tales como la adsorción de polielectrolitos fuertemente cargados, iones multivalentes en la solución o pH variable no se explican explícitamente por nuestro modelo. Tomar plenamente en consideración esos efectos electrostáticos va más allá del alcance del presente trabajo. Sin embargo, creemos que nuestra contribución es una herramienta útil para una primera aproximación al problema de la estabilidad coloidal porque es relativamente

fácil de entender y poner en práctica y tiene suficiente versatilidad para aplicaciones a la ciencia coloidal.

Apéndice

Aquí se muestra cómo las ecuaciones (4) y (5) se pueden expresar en unidades reducidas (indicadas por un asterisco) para que puedan dibujarse en la misma escala que el otro PMF en la figura 3. Empecemos por cambiar las variables de manera que la coordenada espacial no es el espesor de la capa polimérica comprimida (h), sino más bien la distancia relativa entre los centros de masa de las partículas coloidales (r), como sigue: $r = h + \sigma$, donde σ es el diámetro de las partículas (ver la figura 2). Reduciendo todas las longitudes con $2h_0$, obtenemos para el modelo AdG:

$$W_{AdG}^*(r^*) = \frac{W_{AdG}(r^*)}{k_B T} = A^* \Gamma^{*3/2} \left[\frac{4}{5} (r^* - \delta^*)^{-5/4} + \frac{4}{7} (r^* - \delta^*)^{7/4} - \frac{48}{35} \right], \quad (8)$$

y para el modelo MWC

$$W_{MWC}^*(r^*) = \frac{W_{MWC}(r^*)}{k_B T} = A^* \Gamma^{*3/2} \left[\frac{1}{2} (r^* - \delta^*)^{-1} + \frac{1}{2} (r^* - \delta^*)^2 - \frac{1}{10} (r^* - \delta^*)^5 - \frac{9}{10} \right], \quad (9)$$

donde $A^* = \pi \delta^{*2} A$; $\Gamma^* = N_p / A^*$, con N_p igual al número de cadenas poliméricas injertadas sobre la superficie coloidal, $\delta^* = \sigma / 2h_0$. Las constantes sustraídas [48/35 en la ecuación (8) y 9/10 en la ecuación (9)] se eligen de manera que el PMF pueda ser igual a cero cuando los cepillos de polímero opuestos se separan lo suficiente para que no se solapen ($r^* = 2\delta^*$). Ya que ambos modelos (AdG [19, 20] y MWC [21]) se definen solamente para la compresión de cepillo polimérico. Para comparar ambos modelos con nuestras predicciones para el PMF

en la misma escala elegimos los valores de $A^*\Gamma^{3/2} = 0.05$ y $\delta^* = 1$, para ambos casos [ecuaciones (8) y (9)].

Bibliografía

- [1] McQuarrie, D. A. (1973). Statistical thermodynamics.
- [2] Kirkwood, J. G. Statistical mechanics of fluid mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, **3**(5), 300-313 (1935).
- [3] Chandler, D., & Percus, J. K. (1988). Introduction to modern statistical mechanics. *Physics Today*, 41, 114.
- [4] Farrokhpay, S, “A Review of Polymeric Dispersant Stabilisation of Titania Pigment”. *J. Coll. Interface Sci.*, **151** 24–32 (2009).
- [5] Farrokhpay, S, Morris, GE, Fornasiero, D, Self, P, “Effects of Chemical Functional Groups on the Polymer Adsorption Behavior onto Titania Pigment Particles”. *J. Coll. Interface Sci.*, **274** 33–40 (2004).
- [6] Chen, X, Mao, S, “Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications, and Applications”. *Chem. Rev.*, **107** 2891–2959 (2007)
- [7] Choi, H, Stathatos, E, Dionysiou, DD, “Sol-gel Preparation of Mesoporous Photocatalytic TiO₂ Films and TiO₂/Al₂O₃ Composite Membranes for Environmental Applications”. *Appl. Catal. B*, **63** 60–67 (2006).
- [8] Napper, DH, Polymeric Stabilization of Colloidal Dispersions. Academic Press, London (1983).

- [9] Derjaguin, BV, Landau, L, “Theory of the Stability of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes”. *Acta Physicochim.* **14** 633–662 (1941).
- [10] Stenkamp, VS, Berg, JC, “The Role of Long Tails in Steric Stabilization and Hydrodynamic Layer Thickness”. *Langmuir*, **13** 3827–3832 (1997).
- [11] Verwey, EJ, Overbeek, JTG, Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. Elsevier, Amsterdam (1948).
- [12] Croucher, MD, Hair, ML, “Upper and Lower Critical Flocculation Temperatures in Sterically Stabilized Nonaqueous Dispersions”. *Macromolecules*, **11** 874–879 (1978).
- [13] Asakura, S, Oosawa, F, “On Interaction between Two Bodies Immersed in a Solution of Macromolecules”. *J. Chem. Phys.*, **22** 1255–1256 (1954).
- [14] Smith, NJ, Williams, PA, “Depletion Flocculation of Polystyrene Lattices by Water-Soluble Polymers”. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **91** 1483–1489 (1995).
- [15] Stenkamp, VS, McGuiggan, P, Berg, JC, “Restabilization of Electrosterically Stabilized Colloids in High Salt Media”. *Langmuir*, **17** 637–641 (2000).
- [16] Israelachvili, JN, Intermolecular and Surface Forces, 2nd Ed. Academic, New York (1992).
- [17] Zhulina, EB, Borisov, OV, Priamitsyn, VA, “Theory of Steric Stabilization of Colloidal Dispersions by Grafted Polymer”. *J. Coll. Interface Sci.*, **137** 495–511 (1990).
- [18] Hansen, JP, McDonald, IR, Theory of Simple Liquids, 2nd Ed. Academic Press, London (1986).

- [19] Löwen, H, Hansen, J, Madden, PA, “Nonlinear Counterion Screening in Colloidal Suspensions”. *J. Chem. Phys.*, **98** 3275–3289 (1993).
- [20] Croll, S, “DLVO Theory Applied to TiO₂ Pigments and Other Materials in Latex Paints”. *Prog. Org. Coat.*, **44** 131–146 (2002).
- [21] Allen, MP, Tildesley, DJ, *Computer Simulation of Liquids*. Oxford University Press, Oxford (1987).
- [22] de Gennes, PG, “Conformations of polymers attached to an interface”. *Macromolecules*, **13** 1069–1075 (1980).
- [23] Alexander, S, “Adsorption of Chain Molecules with a Polar Head a Scaling Description”. *J. Phys.*, **38** 983–987 (1977).
- [24] Milner, ST, Witten, TA, Cates, ME, “A Parabolic Density Profile for Grafted Polymers”. *Europhys Lett.*, **5** 413–418 (1988).
- [25] Gama Goicochea, A, “A Model for the Stability of a TiO₂ Dispersion”. *ISRN Mater. Sci.* 1–9 (2013).
- [26] Catarino-Centeno R., E. Pérez and A. Gama Goicochea. On the potential of mean force of a sterically stabilized dispersion. *J. Coat. Technol. Res.* **11**, 1023 (2014).
- [27] Roux, B, “The Calculation of the Potential of Mean Force Using Computer Simulations”. *Comp. Phys. Commun.*, **91** 275–282 (1995).
- [28] Butt, H-J, Cappella, B, Kappl, M, “Force Measurements with the Atomic Force Microscope: Technique, Interpretation and Applications”. *Surf. Sci. Rep.*, **59** 1–152 (2005).

- [29] Nakagawa, Y, Wakuri, S, Sakamoto, K, Tanaka, N, “The Photogenotoxicity of Titanium Dioxide Particles”. *Mutat. Res.*, **394** 125–132 (1997).
- [30] Gama Goicochea, A., Alarcón, F., “Solvation Force Induced by Short Range, Exact Dissipative Particle Dynamics Effective Surfaces on a Simple Fluid and on Polymer Brushes”. *J. Chem. Phys.*, **134** (014703) 1–10 (2011).
- [31] Dijkstra, M., “Computer Simulations of Charge and Steric Stabilized Colloidal Suspensions”. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **6** 372–382 (2001).
- [32] Alarcón, F., Pérez, E., Gama Goicochea, A., “Dissipative Particle Dynamics Simulations of Weak Polyelectrolyte Adsorption on Charged and Neutral Surfaces as a Function of the Degree of Ionization”. *Soft Matter*, **9** 3777–3788 (2013).
- [33] Gama Goicochea, A, Briseño, M, “Application of Molecular Dynamics Computer Simulations to Evaluate Polymer-Solvent Interactions”. *J. Coat. Technol. Res.*, **9** 279–286 (2012).
- [34] Morrison, ID, Ross, S, *Colloidal Dispersions Suspensions, Emulsions and Foams*. Wiley, New York (2002).

Capítulo 2

Modelo mesoscópico de simulación computacional

La eminente capacidad que tienen hoy en día las computadoras y la inmensa investigación en el campo de la computación otorgan nuevas herramientas para apoyar el proceso de la toma de decisiones en diversas disciplinas científicas e industriales. En el área de la física estadística de fluidos complejos, las simulaciones por computadora fueron introducidas como una herramienta para abarcar sistemas de muchos cuerpos a comienzos de la década de los cincuentas.

2.1 Simulación a escala microscópica

A una escala microscópica un fluido está descrito por las posiciones y velocidades de las moléculas o átomos que lo constituyen. La interacción de estas partículas se modela a través de potenciales efectivos (como por ejemplo el potencial de Lennard-Jones) [1]. Existen dos técnicas básicas para la simulación del sistema desde el punto de vista microscópico: el método de Monte Carlo y la Dinámica Molecular. En 1953 N. C. Metropolis [2] desarrolló las bases del ahora conocido método de Metropolis Monte Carlo. En 1956, Alder y Wainwright [3] reportaron la primera simulación de Dinámica Molecular. La técnica de Monte Carlo consiste en la producción de un camino aleatorio a través del espacio de fases. El método es eficiente pero sólo permite estudiar propiedades de equilibrio o estáticas. La técnica dinámica molecular consiste en la resolución numérica de las ecuaciones de Newton y permite estudiar no sólo las propiedades de equilibrio sino también las propiedades dinámicas y de transporte.

2.2 Simulación a escala mesoscópica

La escala mesoscópica está comprendida en una escala temporal-espacial en la que se puede caracterizar propiedades de algún fenómeno, sin necesidad de recurrir a detalles atomísticos del sistema. En las últimas décadas han prevalecido una gran variedad de técnicas de simulaciones para entender el comportamiento de fluidos complejos que han venido englobando bajo el nombre de técnicas mesoscópicas de simulación. En términos generales estas técnicas discretas involucran colisiones de partículas que conservan la masa, el momento y en algunos casos la energía. Una de las limitantes en el área de simulación es el elevado costo computacional cuando se estudian fluidos complejos (sistemas constituidos por una gran cantidad de componentes interactuando a diferentes escalas de tiempo y tamaño). Aunado a la dinámica molecular y métodos Monte Carlo convencional, el uso de simulaciones mesoscópicas basadas en la técnica de dinámica de partículas disipativas (DPD) ha permitido la obtención de resultados importantes [4]. Por su aplicación en la simulación de sistemas poliméricos, la DPD se encuentra entre 10 nm a 1 micra en escala de longitud y 1 ns – 1 micro segundo en escala de tiempo como se muestra en la figura 1 [1, 5].

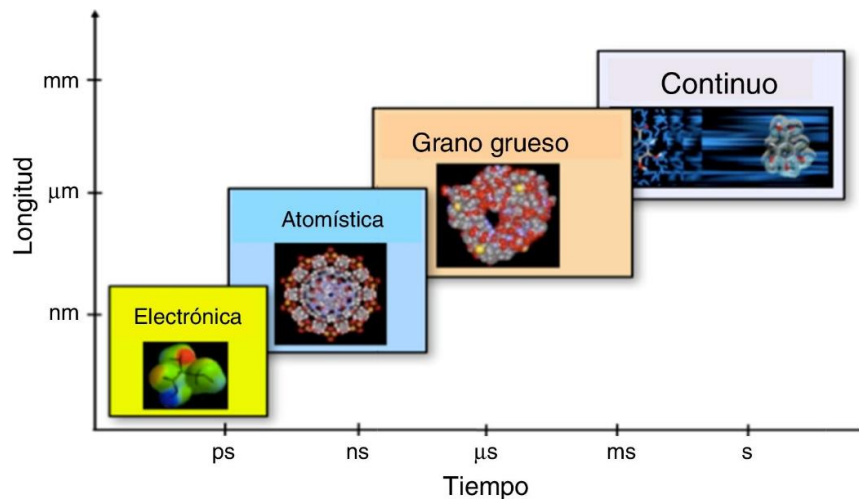


Figura 1. Representación esquemática de los niveles de descripción de la materia en diferentes escalas espaciales y temporales. Imagen tomada de [6].

Por la relevancia e importancia de emplear esta técnica de simulación en este trabajo, en la siguiente sección damos los detalles característicos de la dinámica de partículas disipativas (DPD).

2.3 Dinámica de Partículas Disipativas (DPD)

En el año de 1992 Hoogerbrugge y Koelman [7] introdujeron una nueva técnica de simulación llamada dinámica de partículas disipativas (DPD). Se basa en la simulación de esferas blandas como “cuentas” (o “beads” en inglés), cuyo movimiento se rige por leyes de fuerza simple; además, permite el modelado a escala mesoscópica del auto-ensamblaje de sistemas formados por tensoactivos y polímeros. DPD se basa en una representación de grano grueso (*coarse-grained*, CG), donde los grados internos de libertad de las moléculas se integran a favor de una descripción menos detallada atomísticamente y más mesoscópica del sistema, de tal forma que el nuevo modelo sea físicamente representativo. Los *beads* interactúan a través de potenciales suaves y de corto alcance que conducen a una eficiencia computacional mejorada. A pesar de la simplicidad de los modelos, DPD puede proporcionar descripciones cuantitativa y cualitativamente correctas de las propiedades estructurales y

termodinámicas de los sistemas complejos [7, 8]. Como ya se mencionó anteriormente, la DPD es un método de simulación mesoscópica que permite estudiar el comportamiento hidrodinámico de fluidos complejos. En DPD el fluido está compuesto de un conjunto de partículas puntuales en el espacio continuo y el movimiento de las partículas está regido por las ecuaciones de Newton. Lo que hace diferente a DPD de las técnicas de simulación atomísticas, es la interpretación física que tienen las partículas y la forma específica de las fuerzas entre partículas. La interpretación de las partículas en DPD; es que no representan átomos individuales dentro del sistema, más bien cada una describe la posición y el momento de una región de fluido [5, 9].

Un sistema DPD consiste en un conjunto de N partículas, donde cada partícula está caracterizada por su vector de posición \mathbf{r}_i y momento \mathbf{p}_i ($\mathbf{p}_i = m_i \mathbf{v}_i$), junto con su masa m_i . La evolución de las posiciones y momentos sobre todas las partículas en el tiempo están regidas por la segunda ley de Newton:

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} \quad \mathbf{v}_i = \frac{d\mathbf{r}_i}{dt}, \quad (1)$$

Donde \mathbf{F}_i es la fuerza total sobre la partícula i , las cuales son aditivas a pares y actúan sobre la línea que une a los centros de las partículas, por lo tanto, se les consideran fuerzas centrales que satisfacen la tercera ley de Newton. La evolución de posiciones y momentos en todas las partículas en el tiempo se obtiene a partir de la integración numérica de la segunda ley de Newton en pasos de tiempo discretos. La fuerza neta sobre la i -ésima partícula, \mathbf{F}_i está dada por:

$$\mathbf{F}_i = \sum_{i \neq j} \mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R, \quad (2)$$

donde la fuerza entre partícula DPD ejercida por la partícula i sobre la partícula j es aditiva a pares y está compuesta por tres componentes: conservativa, \mathbf{F}_{ij}^C , disipativa, \mathbf{F}_{ij}^D , y aleatoria \mathbf{F}_{ij}^R . Estas fuerzas están dadas por las siguientes expresiones:

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{r_{ij}}{r_c}\right) \hat{\mathbf{r}}_{ij} & \frac{r_{ij}}{r_c} \leq 1 \\ 0 & \frac{r_{ij}}{r_c} > 1 \end{cases} \quad (3)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma \omega^D(r_{ij}) [\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij}] \hat{\mathbf{r}}_{ij} & \frac{r_{ij}}{r_c} \leq 1 \\ 0 & \frac{r_{ij}}{r_c} > 1 \end{cases} \quad (4)$$

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \begin{cases} \sigma \omega^R(r_{ij}) \xi_{ij}(\Delta t)^{-1/2} \hat{\mathbf{r}}_{ij} & \frac{r_{ij}}{r_c} \leq 1 \\ 0 & \frac{r_{ij}}{r_c} > 1 \end{cases} \quad (5)$$

La fuerza conservativa usualmente representa una repulsión suave que actúa a lo largo de la línea que une a los centros de las partículas y tiene un alcance finito como se muestra en la ecuación (3), donde a_{ij} denota la repulsión máxima entre partículas, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ es la distancia entre partículas y el vector unitario $\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$. Las fuerzas estocásticas (disipativa y aleatoria) están dadas por las ecuaciones (4) y (5), respectivamente. La primera corresponde a la fuerza de fricción de las partículas que depende de las posiciones como de las velocidades relativas entre ellas ($\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_i - \mathbf{v}_j$). La segunda es la fuerza aleatoria asociada a la hidrodinámica (movimiento Browniano) de las partículas. ξ_{ij} es una variable aleatoria con una distribución gaussiana [7], $\omega^R(r_{ij})$ es una función de peso, γ el factor de fricción y σ define la amplitud de las fluctuaciones; Δt es el paso del tiempo finito usado para integrar la ecuación del movimiento. Las constantes σ y γ están acopladas por la relación

$\sigma^2 = 2\gamma k_B T$, con k_B la constante de Boltzmann y T la temperatura absoluta del sistema, respectivamente. Las fuerzas aleatorias y disipativas se equilibran y se relacionan con la temperatura del sistema de acuerdo con el teorema de fluctuación-disipación [10]:

$$\omega^D(r_{ij}) = [\omega^R(r_{ij})]^2 = [\max\{(1 - r_{ij}/r_c), 0\}]^2. \quad (5)$$

Cuando se cumple la relación anterior, junto con la existente entre σ y γ , el sistema alcanza el equilibrio termodinámico, teniendo una función de distribución canónica [10]. Las ecuaciones de movimiento se resuelven utilizando el algoritmo de velocidades de Verlet adaptado a DPD [11]. En términos de la dinámica de un conjunto de regiones de fluido, se puede interpretar la fuerza disipativa (\mathbf{F}_{ij}^D), como modelación de fuerzas viscosas que sienten dos regiones cercanas debido a sus velocidades relativas en sus fronteras. Por otro lado, la fuerza aleatoria (\mathbf{F}_{ij}^R), puede ser entendida como la representación de las fluctuaciones aleatorias del fluido debido a su temperatura local [5]. Las partículas DPD interactúan sólo con aquellas dentro de un cierto radio de corte $r_c = 1$ más allá del cual todas las interacciones son cero. El valor $r_c = 1$ establece la escala de longitud del modelo. Las fuerzas disipativas y aleatorias constituyen el termostato DPD local. Los *beads* o cuentas están interconectados por resortes armónicos, la fuerza armónica que une las cuentas está dada por:

$$\mathbf{F}_{spring}(r_{ij}) = -k_0(r_{ij} - r_0)\hat{\mathbf{r}}_{ij}, \quad (6)$$

donde k_0 es la constante del resorte y r_0 la distancia de equilibrio del resorte, respectivamente. En todas las simulaciones realizadas, los valores de estas constantes son $k_0 = 100(k_B T/r_c^2)$ y $r_0 = 0.7r_c$ [12]. Las partículas DPD se pueden interpretar como porciones mesoscópicas del fluido o cúmulos de moléculas que se mueven de manera coherente e hidrodinámica [1]. Las características de las simulaciones realizadas con la

técnica DPD y otras técnicas de simulación molecular, es el uso de unidades adimensionadas o reducidas para llevar a cabo los estudios de interés, lo cual facilita su interpretación y permite que los resultados obtenidos sean aplicables a todos los sistemas modelados. Además, lo que hace diferente a DPD de las técnicas de simulación atomísticas, es la interpretación física que tienen las partículas y la forma específica de las fuerzas entre partículas. Las partículas en DPD no representan átomos individuales dentro del sistema, más bien cada una describe la posición y el momento de una región del fluido [5]. Desde el punto de vista de las aplicaciones, la técnica DPD ha sido muy versátil y ha demostrado ser muy útil en la simulación de sistemas complejos, tales como: suspensiones coloidales, suspensiones poliméricas, sistemas electrostáticos entre otros para garantizar el comportamiento hidrodinámico apropiado.

Bibliografía

- [1] Serrano-Maestro, M.M., Español-Garrigós, P. & Zuñiga-López, I (2002). *Modelos para la Hidrodinámica Mesoscópica de Fluidos Simples y Complejos*. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de Educación a Distancia, Madrid, España.
- [2] Metropolis, N., Rosenbluth, A. W., Rosenbluth, M. N., Teller, A. H., & Teller, E. Equation of state calculations by fast computing machines. *The Journal of Chemical Physics*, **21**(6), 1087-1092 (1953).
- [3] Alder, B. J., & Wainwright, T. (1957). Phase transition for a hard sphere system. *The Journal of Chemical Physics*, **27**(5), 1208-1209 (1957).
- [4] Mayoral, E., De La Cruz, E., Longoria, L. C., & Nahmad-Achar, E. Estudio del proceso de adsorción-desorción de contaminantes en medios confinados mediante simulaciones

computacionales. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, **27**(3), 253-261 (2011).

[5] Terrón-Mejía, K.A., Gama Goicochea, A. & López-Rendón, R. (2016). *Estudio de las Interacciones Electroestáticas de Fluidos Confinados en la Dinámica de Partículas Disipativas*, Tesis Doctoral. FC-Universidad Autónoma del Estado de México, México.

[6] Alberto Vela. Logros y perspectivas de la Química Teórica, *Educación Química* **27**, 278-285 (2016).

[7] Hoogerbrugge, P. J., & Koelman, J. M. V. A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, **19**(3), 155 (1992).

[8] Murtola, T., Karttunen, M., & Vattulainen, I. Systematic coarse graining from structure using internal states: Application to phospholipid/cholesterol bilayer. *The Journal of Chemical Physics*, **131**(5), 08B601 (2009).

[9] Balderas Altamirano M. A., Pérez, E. & Gama Goicochea A. (2016). On Finite Size Effects, Ensemble Choice and Force Influence in Dissipative Particle Dynamics Simulations. C.J. Barrios Hernández et al. (Eds.): CARLA 2016, CCIS 697, High Performance Computing (pp. 314–328), Springer International Publishing.

[10] Español, P., & Warren, P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, **30**(4), 191 (1995).

[11] Vattulainen, I., Karttunen, M., Besold, G., & Polson, J. M. Integration schemes for dissipative particle dynamics simulations: From softly interacting systems towards hybrid models. *The Journal of Chemical Physics*, **116**(10), 3967-3979 (2002).

[12] Gama Goicochea, A., Romero-Bastida, M., & López-Rendón, R. Dependence of thermodynamic properties of model systems on some dissipative particle dynamics parameters. *Molecular Physics*, **105**(17-18), 2375-2381 (2007).

Capítulo 3

Eficiencia de tensoactivos lineales para reducir la tensión interfacial entre fluidos

Resumen

En el presente trabajo se estudia la tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles como una función de la longitud y concentración de tensoactivos lineales modelo usando simulaciones numéricas de dinámica de partícula disipativas (DPD). Las isothermas de adsorción obtenidas de las simulaciones se encuentran de acuerdo con el modelo de Langmuir. Se observa que la reducción de la tensión interfacial con el aumento de la concentración de tensoactivo presenta algunas características comunes para todos los valores de longitud de cadena modelados, nuestras predicciones están de acuerdo con la ecuación de Szyszkowski. Por último, se predice la concentración micelar crítica para todas las longitudes de tensoactivos, encontrando un comportamiento exponencialmente decaído, de acuerdo con el modelo de Kleven. Se argumenta que estos hallazgos pueden ser herramientas de guía útiles en la interpretación de los experimentos disponibles y en el diseño de nuevos tensoactivos y polímeros.

Introducción

El estudio de las propiedades y estructura de los tensoactivos y su conexión con la capacidad de los tensoactivos o surfactantes para reducir la tensión interfacial de manera eficiente son temas de considerable interés actual debido a sus aplicaciones en temas que van desde la nano-medicina hasta la recuperación mejorada del petróleo. Una molécula tensoactiva es un

agente activo que se caracteriza por sus características de adsorción y capacidad para reducir la tensión interfacial [1]. La mayoría de las moléculas tensoactivas consisten en al menos dos partes: una cabeza hidrófila (polar) y una cola hidrófoba (no polar), que poseen la propiedad de reducir la tensión interfacial en un medio acuoso.

El auto-ensamblaje de tensoactivos en solución es un fenómeno presente en sistemas naturales y procesos industriales, tales como farmacéuticos, alimenticios, plásticos y petróleo. En los últimos años la investigación en este ámbito ha desempeñado un papel importante en la ciencia de los coloides y las interfaces [2]. Dado que los surfactantes se adsorben naturalmente en las interfases, una de sus características fisicoquímicas es que pueden saturar las interfaces cuando alcanzan cierta concentración, conocida como concentración micelar crítica (CMC). Cuando la concentración de tensoactivos excede a la CMC, los tensoactivos se agregan en micelas, que difieren en tamaño, forma y coalescen más a medida que la concentración de tensoactivo aumenta aún más [3]. Saber con precisión la CMC es importante desde un punto de vista práctico, ya que la adición de tensoactivos a concentraciones superiores a CMC puede ser un desperdicio y costoso. También, se quisiera saber cómo la CMC y la tensión interfacial dependen de la estructura particular del surfactante. El modelado numérico puede ser una herramienta muy poderosa para abordar estos y otros problemas relacionados [4, 5]. En particular, la micelización de tensoactivos ha sido ampliamente estudiada desde la década de los noventa utilizando simulaciones por computadora [6-12]. Sin embargo, muchas aplicaciones de tensoactivos no requieren simulaciones atómicas detalladas [4], que puede ser computacionalmente exigente si se quiere alcanzar escalas de tiempo y longitud del orden de $\sim 1 \mu s$ y $\sim 100 nm$, respectivamente, como es habitual en el tensoactivo que consumen las industrias [1].

Alcanzar estas escalas se puede lograr utilizando los llamados métodos de grano grueso, por ejemplo [13].

Hace algunos años Hoogerbrugge y Koelman [14] introdujeron una nueva técnica de simulación llamada dinámica de partículas disipativas (DPD). Se basa en la simulación de esferas blandas ("*beads*"), cuyo movimiento se rige por leyes de fuerza simple; además, permite el modelado a escala mesoscópica del auto-ensamblaje de sistemas tensoactivos y poliméricos. DPD se basa en una representación de grano grueso (CG), donde los grados internos de libertad de las moléculas se integran a favor de una descripción menos atomísticamente detallada y más mesoscópica del sistema. Los *beads* interactúan a través de potenciales suaves y de corto alcance que conducen a una eficiencia computacional mejorada. A pesar de la simplicidad de los modelos, DPD puede proporcionar descripciones cuantitativa y cualitativamente correctas de las propiedades estructurales y termodinámicas de los sistemas complejos [15, 16].

Uno de los principales problemas a superar para lograr predicciones cuantitativamente correctas utilizando DPD es la parametrización de los parámetros de repulsión. Poll y Bolhuis [17] realizó simulaciones de Monte Carlo (MC) utilizando potenciales de repulsión suave tomado de [18] y obtuvo valores muy bajos para la CMC. Los autores sugirieron que se recomienda la inclusión de un solvente de esfera dura para obtener predicciones CMC cuantitativamente precisas usando modelos CG. Sin embargo, en publicaciones recientes de Li et al. [19] y por Lin et al. [20] se reporta que la CMC de estudios de tensoactivos modelo no iónico con estructura diferente mostró que simulaciones DPD predijeron correctamente la dinámica de formación y la distribución de equilibrio de los agregados micelares. La influencia de la variación de la fuerza de unión entre *beads* a lo largo de la cadena de

tensoactivo en su capacidad para reducir la tensión interfacial y otras propiedades termodinámicas también se ha estudiado utilizando DPD [21]. El papel de la rigidez de la cadena de tensoactivos en la predicción de la CMC fue explorado por Lee y colaboradores utilizando simulaciones DPD [3]. En el lado experimental, el trabajo de Mattei et al. [22] reportaron el uso del método de contribución grupal (GCM) para estimar la CMC de tensoactivos no iónicos con diferentes estructuras moleculares en agua a 298.15 K; el GCM se basa en el modelo de Merrero y Gani [23]. La determinación experimental del valor de la CMC puede realizarse utilizando diferentes magnitudes físicas como la conductividad eléctrica, la tensión superficial, la dispersión de la luz y la espectroscopia de fluorescencia, dependiendo del tamaño o el número de partículas en solución [24]. Además, algunas aplicaciones requieren concentraciones de tensoactivos justo por debajo de la CMC (por ejemplo, para la reducción de la tensión superficial), mientras que para otros, como en el diseño de productos a base de emulsión, es necesario trabajar por encima de la CMC [22]. Dado que la formación de la interfase es un proceso dinámico, la eficacia de los tensoactivos se determina por la velocidad a la que el tensoactivo se adsorbe en la interfase, así como por la competencia termodinámica entre adsorción y formación de micelas, que determina con qué eficacia un tensoactivo reduce la tensión superficial de equilibrio [25].

En el presente trabajo se presentan estudios de la tensión interfacial entre dos líquidos modelo inmiscibles ("agua"/"aceite") en función de la longitud y concentración de la cadena del tensoactivo modelo, utilizando simulaciones numéricas DPD. Nuestro objetivo es determinar no sólo el papel desempeñado por la longitud de la cadena en la reducción de la tensión interfacial, sino también el efecto de la competencia entre los fenómenos de adsorción y agregación en la eficiencia de los tensoactivos. Se modelaron cinco tipos de tensoactivos

lineales, no iónicos con grados de polimerización mayores ($N = 30, 40, 50, 60, 70$ *beads*). También nos centramos en identificar cómo se adsorben los tensoactivos, de modo que se puede establecer dónde está la concentración crítica en la región de saturación de tensoactivos en la interfase, lo que produce predicciones directas de la CMC. El énfasis está en el estudio de los mecanismos termodinámicos en juego más bien que en el mapeo de las estructuras moleculares específicas, de modo que nuestras conclusiones puedan ser útiles a un número más amplio de sistemas.

Modelos y Métodos

En el capítulo anterior se presentaron los modelos y métodos a emplear para llevar a cabo las simulaciones de este trabajo. Por lo tanto y en aras de la brevedad, tales detalles se omiten aquí.

Detalles computacionales

Todas las simulaciones se realizan en unidades DPD reducidas. El paso de tiempo elegido para integrar la ecuación de movimiento es $\Delta t^* = 0.01$; el volumen de la caja de simulación de paralelepípedo rectangular para todos los casos es $L_x \times L_y \times L_z = 10 \times 10 \times 30$. Se eligen los valores de las constantes implicadas en las fuerzas disipativas y aleatorias (véase las ecuaciones (3-4)) como $\sigma = 3$ y $\gamma = 4.5$, respectivamente, de modo que $k_B T^* = 1$. El radio de corte es $r_c = 1$, y las masas son $m_i = m = 1$. Las unidades reducidas se usan a lo largo de este trabajo, sin embargo el grado de granulación gruesa (N_m) que usamos es de tres moléculas de agua por *beads* de DPD, que establece la escala de longitud como $r_c = (\rho N_m V_m)^{1/3} = 6.46 \text{ \AA}$, con $\rho = 3$ siendo la densidad numérica y $V_m = 30 \text{ \AA}^3$ el volumen molar de una molécula de agua. El paso del tiempo reducido (Δt^*) está dimensionalizado con

$\Delta t = (mr_c^2/k_B T)^{1/2} \Delta t^* \approx (6.3 \text{ ps}) \Delta t^*$ para $N_m = 3$; la tensión interfacial se expresa en unidades de $k_B T/r_c^2$ y los parámetros de interacción a_{ij} se dan en unidades de $k_B T/r_c$. Las ecuaciones de movimiento se resuelven utilizando el algoritmo de velocidades de Verlet adaptado a DPD [26]. Existe un método bien establecido para obtener los parámetros de interacción de la fuerza conservativa entre los diversos tipos de partículas en DPD utilizando la teoría de Flory-Huggins, véase la referencia [27, 28]. Sin embargo, nuestro propósito aquí es mostrar cómo DPD se puede utilizar para extraer información importante sobre la eficiencia del surfactante de forma rápida y precisa, por lo tanto los valores de las fuerzas conservativas se eligen heurísticamente para las interacciones entre partículas de diferente tipo. Para las interacciones de tipo similar, la constante de fuerza conservativa viene dada por el grado de grano grueso y el valor reducido de la compresibilidad isotérmica del agua [29]. Dado que nuestro grano grueso es igual a agrupar tres moléculas de agua en un *bead* de DPD, el valor apropiado para el parámetro de fuerza conservativa (ver la ecuación (3) del capítulo 2) para partículas del mismo tipo es $a_{ii} = 78.3$, en unidades DPD reducidas [21]. Las interacciones entre diferentes tipos de partículas fueron elegidas cualitativamente, para producir una repulsión fuerte (para interacciones agua – aceite y agua - surfactante cola) y fuerte atracción (como interacciones agua - surfactante cabeza y aceite - surfactante cola), donde la experiencia dicta que lo son. Por ejemplo, puesto que las interacciones diagonales en la **Tabla 1** son cercanas a 80 en unidades DPD reducidas, una interacción dos veces mayor debe producir una fuerte repulsión.

Tabla 1. Constante de interacción de la fuerza conservativa entre los *beads*. Aquí 1 = agua, 2 = aceite, 3 = cabeza polar del surfactante y 4 = cola hidrofóbica del tensoactivo. Véase también la ecuación (3) del capítulo anterior.

a_{ij}	1	2	3	4
1	78.3	160	60	160
2		78.3	160	60
3			78.3	85
4				78.3

Las simulaciones se realizaron en bloques de 2×10^4 pasos de tiempo, con los primeros 20 bloques siendo utilizados para alcanzar el equilibrio y los 20 bloques adicionales utilizados para la fase de producción. Todos los cálculos numéricos se realizaron en el ensamble canónico (a número de partículas constante, n , volumen, V y temperatura, T), para una mezcla de dos líquidos monoméricos inmiscibles y con tensoactivos de cadena lineal en la interfase con un grado creciente de polimerización ($N = 30, 40, 50, 60, 70$). Todas las simulaciones se realizaron a una densidad global fija $\rho^* = 3$, lo que significa que el número total de *beads* (agua, aceite, tensoactivos) en el sistema es siempre $n = 9000$, que no debe confundirse con el grado de polimerización del surfactante. Las condiciones de contorno periódicas se aplican en todas las caras de la caja de simulación.

Resultados y Discusiones

Los tensoactivos modelados en este trabajo tienen una cabeza hidrófila monomérica y una cola hidrófoba de longitud creciente, sumergidas en un medio acuoso formada por dos componentes inmiscibles, agua y aceite, formando interfaces. La **Tabla 1** enumera los

valores de los parámetros de interacción utilizados para todas las simulaciones, véase la ecuación (3) del capítulo anterior.

La figura 1 (a) muestra una foto instantánea de nuestro sistema modelo sin tensoactivos (imagen izquierda), junto con sus respectivos perfiles de densidad (imagen derecha). En el lado izquierdo de la figura 1 (b) se presenta una foto instantánea del sistema agua-aceite-tensoactivo y los correspondientes perfiles de densidad (panel derecho). El tensoactivo lineal presentado en esta figura corresponde al caso del grado de polimerización igual a 30.

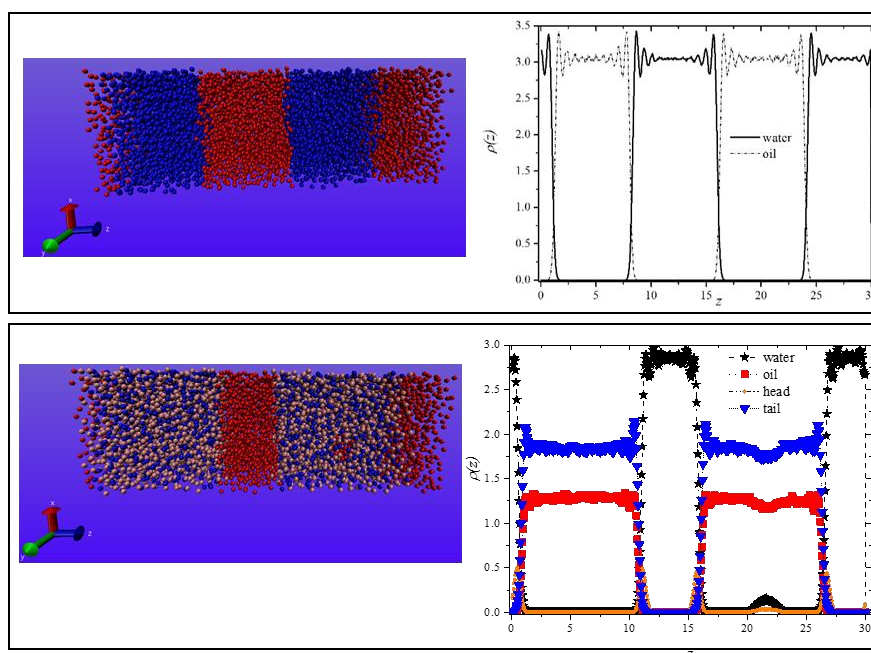


Figura 1. (a) Foto instantánea del sistema agua (símbolos rojas) - aceite (símbolos azules) (izquierda) y a la derecha sus respectivos perfiles de densidad (línea continua para el agua y línea punteada para el aceite). (b) Foto instantánea del sistema agua-aceite-surfactante (izquierda), y sus correspondientes perfiles de densidad (derecha, círculos naranjas para la cabeza hidrófila, triángulos azules para la cola hidrófoba, estrellas negras para el agua y círculos rojos para el aceite; $N = 30$) a una concentración de 130 cadenas/vol. Todas las cantidades se expresan en unidades DPD reducidas. Las fotos instantáneas de los sistemas se obtuvieron con el visualizador molecular VMD [30]. Véase la referencia [31].

Los perfiles de densidad mostrados en la figura 1 muestran la formación de cuatro interfaces debido a condiciones de frontera periódicas. Observamos también cómo los perfiles de la

figura 1(b) muestran la formación incipiente de una micela de tensoactivo dentro de la fase oleosa, además de la adsorción de tensoactivos en las interfaces.

La tensión interfacial γ^* del sistema se obtiene a partir de las componentes del tensor de presión, de la forma

$$\gamma^* = L_z^* \left[\langle P_{zz}^* \rangle - \frac{1}{2} (\langle P_{xx}^* \rangle + \langle P_{yy}^* \rangle) \right], \quad (1)$$

donde $\langle \dots \rangle$ es el promedio temporal de los componentes del tensor de presión durante la fase de producción de las simulaciones, L_z^* es la longitud de la celda de simulación a lo largo de la dirección z , que es perpendicular a las interfaces mostradas en las fotos instantáneas de la figura 1. Los asteriscos indican que las expresiones se dan en unidades reducidas. Los componentes del tensor de presión se obtienen a partir del teorema virial [4], como sigue:

$$P_{xx} = \sum_i m_i \vec{v}_i \cdot \vec{v}_i + \sum_i \sum_{j>i} F_{ijx}^C x_{ij} . \quad (2)$$

El primer término de la ecuación (2) representa la contribución cinética, mientras que el segundo término surge de las interacciones y es el producto de la componente x de la fuerza conservativa DPD que actúa entre las partículas i y j , y la componente x del vector de posición relativa entre las partículas i y j . Los otros componentes tensores de presión, P_{yy} y P_{zz} se obtienen reemplazando x por y y z en la ecuación (2), respectivamente. Se ha demostrado [32] que sólo la fuerza conservativa contribuye al tensor de presión para simulaciones largas, por lo tanto, las fuerzas disipativas y aleatorias no están incluidas en la ecuación (2) [28].

Las figuras 2(a) y (b) muestran las isothermas de adsorción para tensoactivos lineales con un grado de polimerización igual a 30 y 50 unidades, respectivamente. Estas isothermas representan la concentración de tensoactivo adsorbido en las interfases frente a la

concentración del tensoactivo no adsorbido (formando micelas), también conocido como sobrenadante; en ambos casos, los datos se comparan con la isoterma de adsorción Langmuir [33].

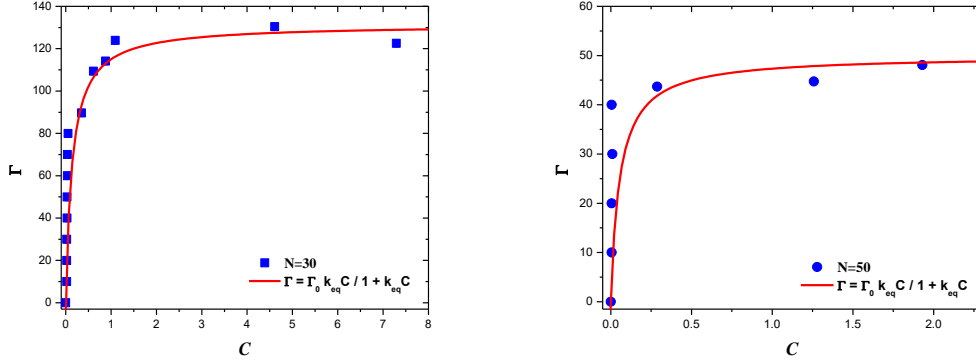


Figura 2. (a) Isotherma de adsorción para el tensoactivo con grado de polimerización $N = 30$ y (b) isoterma de adsorción para el tensoactivo con $N = 50$, en unidades DPD reducidas. Las líneas sólidas representan el ajuste al modelo de adsorción de Langmuir, ecuación (3) con $k_{eq}(N = 30) = 7$ y $k_{eq}(N = 50) = 20$, también en unidades reducidas. Las barras de error son más pequeñas que el tamaño de los símbolos. Tomada de la referencia [31].

Las tendencias de los datos de la figura 2 se muestran para ser adecuadamente reproducido por el modelo de Langmuir [33],

$$\Gamma = \Gamma_0 \frac{k_{eq}C}{1+k_{eq}C}, \quad (3)$$

donde Γ es el número de cadenas adsorbidas en las interfaces por unidad de área, Γ_0 es la adsorción de saturación, k_{eq} es la constante de equilibrio y C la concentración de surfactante.

El acuerdo entre nuestras predicciones y la ecuación (3) es el resultado del hecho de que el tensoactivo se adsorbe en las interfaces principalmente como una monocapa, como muestra el perfil de las cabezas de las cadenas en la figura 1(b). Los ajustes en la figura 2 muestran que $k_{eq}(N = 30) < k_{eq}(N = 50)$, como se ha encontrado en varios experimentos [1].

En la figura 3 se presenta la tensión interfacial adimensional en función de la concentración de surfactante, normalizada por su correspondiente CMC, para valores crecientes de la longitud de las cadenas. La CMC se obtiene a partir de la concentración en la que hay un cambio abrupto en la pendiente de tensión, como ilustra la inserción de la figura 3. La tensión interfacial disminuye a medida que aumenta la concentración de surfactante, como se espera para cualquier surfactante y se encuentran en numerosos experimentos [22, 25] y en las simulaciones [3, 6, 21].

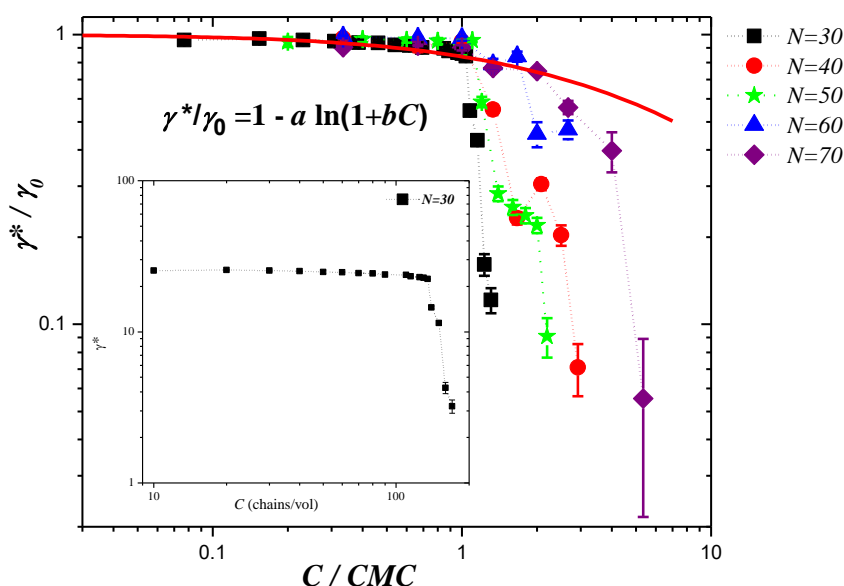


Figura 3. Tensión interfacial normalizada en función de la variación de la concentración (normalizada por la CMC) de los tensoactivos modelos para aumentar la longitud de la cadena, en unidades reducidas. La línea continua representa el ajuste a la ecuación de Syzckowski [25], véase la ecuación (4), con $a = 0.25$ y $b = 0.9$. La inserción muestra la tensión interfacial en función de la variación de la concentración del tensoactivo con grado de polimerización $N = 30$, en unidades DPD reducidas. Tomada de la referencia [31].

El modelo más simple que es adecuado para describir la adsorción de surfactante es la isoterma de Langmuir [34], que reproduce razonablemente bien nuestros resultados, como se

ve en la figura 2. Esto significa que la cinética de adsorción-desorción del tensoactivo y su difusión en el sistema determina la velocidad de adsorción del tensoactivo [25].

Los datos de todos los tensoactivos caen en una única curva para concentraciones por debajo de su CMC, como se ve en la figura 3, que señala el comportamiento de escala, como es frecuentemente el caso de moléculas auto-similares como tensoactivos y polímeros. La línea en la figura 3 es el ajuste a la ecuación de Szyszkowski [25]:

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = 1 - a \ln(1 + bC) , \quad (4)$$

donde γ_0 es la tensión interfacial cuando no hay tensoactivos presentes en el sistema, mientras que $a = RT\Gamma_\infty/\gamma_0$ y $b = (k_{eq})(CMC)$ son constantes que normalmente se obtienen de ajustes a isothermas experimentales de adsorción y tensión superficial; R es la constante de gas universal y Γ_∞ es la adsorción de saturación máxima de la interfase. No se hizo ningún intento de ajustar los datos de la figura 3 para $C > CMC$ ya que caerían más allá del rango de validez de la ecuación (4). Por lo tanto, la línea continua en el panel principal de la figura 3 es el ajuste para los datos de tensión interfacial normalizada de todas las longitudes de tensoactivo N en el intervalo de concentración $0 < C < CMC$. La ecuación (4) se basa en la isoterma de Langmuir y la ecuación de adsorción de Gibbs, por lo que el acuerdo entre la ecuación de Szyszkowski y nuestras predicciones en la figura 3 es una consecuencia del mecanismo de adsorción. Una característica destacada de las curvas mostradas en la figura 3 para la concentración de surfactante por encima de la CMC y su ajuste a la ecuación (4) es el siguiente. Aumentar la longitud de la cadena N reduce la CMC, lo que conduciría a una disminución en el parámetro b en la ecuación (4). Sin embargo, un N más grande también conduce a una mayor k_{eq} , como ilustra la figura 2, que también produciría un aumento en b ;

sin embargo, las tendencias que se muestran en la figura 3 indican que b disminuye en forma de N crecimientos. Por lo tanto, se debe concluir que el CMC disminuye más rápido con el aumento de N que el aumento de k_{eq} con la longitud de cadena creciente. Como muestra la figura 4, eso es precisamente lo que predicen nuestras simulaciones DPD.

En la figura 4 se presenta la CMC obtenida a partir de las isotermas de tensión interfacial para cada longitud de cadena, tal como la mostrada en el inserto de la figura 3, en función de la longitud de cadena del surfactante.

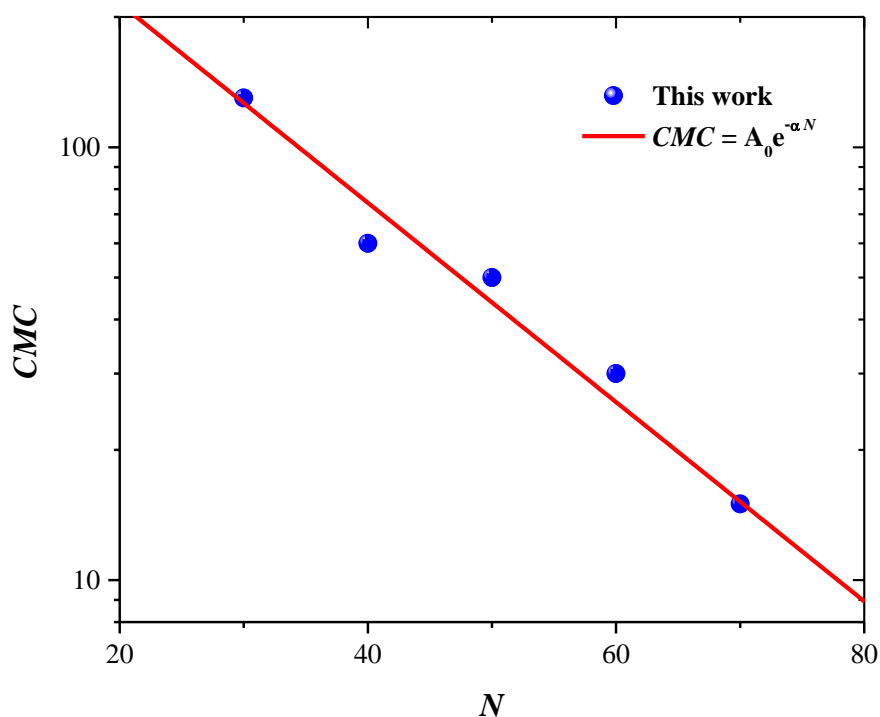


Figura 4. La relación entre el CMC en unidades reducidas predicho por simulaciones DPD y la longitud de la cadena de surfactantes. La línea roja sólida representa el ajuste al decaimiento exponencial esperado, véase la ecuación (5). Las barras de error son más pequeñas que el tamaño de los símbolos. Véase la referencia [31].

Se pronostica que la CMC disminuirá exponencialmente a medida que crece el grado de polimerización del tensoactivo, en excelente acuerdo con experimentos con polímeros de óxido de polipropileno que actúan como tensoactivos en la interfase aire/líquido [35]. La línea continua en la figura 4 es el ajuste a la dependencia del decaimiento exponencial del grado de polimerización de la CMC, que se espera del modelo presentado por Klevens [36]:

$$\ln(CMC) = A - BN \quad . \quad (5)$$

En la ecuación (5) A y B son constantes con respecto a la longitud de la cadena del surfactante, N . Las predicciones de nuestras simulaciones DPD están en buen acuerdo con los experimentos sobre varias clases de surfactantes no iónicos y modelos [35, 37, 38, 39] con la ventaja adicional de que las simulaciones DPD son muy rápidas y se adaptan fácilmente para modelar otras arquitecturas de tensoactivos, como las de los denominados tensoactivos Gemini [11, 38] o en forma de estrella [37]. Si se lleva a cabo un mapeo DPD detallado de un tensoactivo con una composición química específica, se puede obtener información termodinámica detallada a partir de datos tales como los presentados en la figura 4, es decir, la interacción de van der Waals por CH_2 a lo largo de la cadena hidrocarbonada, como mecanismo principal que conduce la formación de micelas.

Conclusiones

La tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles modelo en función de la concentración de tensoactivos y la longitud de la cadena se calculó utilizando simulaciones DPD a escala mesoscópica. El mecanismo a través del cual el tensoactivo lineal modelo disminuye la tensión interfacial se encontró que era su adsorción como una monocapa en las interfaces. Se encontró que las isothermas de adsorción previstas estaban de acuerdo con el modelo de adsorción de Langmuir, mientras que la tensión interfacial y la CMC se observó que se comportan como se predice por teorías conocidas. Aunque se hizo hincapié en el estudio de sistemas modelo en lugar de en moléculas y líquidos específicos, nuestra parametrización del tensoactivo ha demostrado ser un excelente modelo para el polietilenglicol en medio acuoso [40], para mencionar un ejemplo particular. Nuestras conclusiones pueden ser igualmente útiles para otros surfactantes no iónicos [41]. También se pueden explorar otras variables que son computacionalmente baratas con esta técnica mesoscópica, tales como la influencia de cabezas de tensoactivos más grandes en la tensión interfacial y en la CMC; mezclas de tensoactivos lineales y ramificados en líquidos poliméricos, y simulaciones algo más costosas, para tensoactivos iónicos [42]. Además de su alcance mesoscópico y su velocidad en comparación con otras técnicas de modelado numérico, DPD tiene también la ventaja de ser relativamente insensible a los efectos de tamaño finito, particularmente en lo que respecta a la predicción de la tensión interfacial [16]. Por lo tanto, se pueden realizar simulaciones precisas con sistemas relativamente pequeños. La influencia de diferentes solventes también puede ser incorporado [43] a través de la elección juiciosa de los parámetros de interacción conservativas. Por último, pero no menos importante, también se pueden realizar estudios de la influencia de la temperatura sobre la tensión interfacial modificada por tensoactivos

específicos incorporando la evolución de la temperatura de los parámetros de la fuerza conservativa [44]. Se observa que a través de simulaciones DPD rápidas como las aquí descritas se puede obtener un conocimiento significativo diseñando clases de tensoactivos y polímeros en solución antes de embarcarse en experimentos costosos y que consumen mucho tiempo. Nuestro propósito principal ha sido mostrar cómo se pueden usar modelos de mesoescala de última generación resueltos numéricamente para obtener información fisicoquímica útil que pueda ayudar a interpretar y diseñar mejores experimentos en sistemas de tensoactivos.

Bibliografía

- [1] Holmberg, K., Jönsson, B., Kronberg, B., & Lindman, B. (2002). *Surfactants and polymers in aqueous solution*. New York: J. Wiley.

- [2] Wu, H., Xu, J., He, X., Zhao, Y., & Wen, H. Mesoscopic simulation of self-assembly in surfactant oligomers by dissipative particle dynamics. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **290**(1), 239-246 (2006).

- [3] Lee, M. T., Vishnyakov, A., & Neimark, A. V. Calculations of critical micelle concentration by dissipative particle dynamics simulations: the role of chain rigidity. *The Journal of Physical Chemistry B*, **117**(35), 10304-10310 (2013).

- [4] Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1987). *Computer Simulation of Liquids* Oxford Univ. Press.

- [5] Frenkel, D., & Smit, B. (2001). *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications* (Vol. 1). Academic press.

- [6] B. Smit, K. Esselink, P. A. J. Hilbers, N. M. Van Os, L. A. M. Rupert & I. Szleifer. Computer Simulations of Surfactant Self-Assembly. *Langmuir*, **9**, 9–11 (1993).
- [7] Larson, R. G. Monte Carlo simulation of microstructural transitions in surfactant systems. *The Journal of Chemical Physics*, **96**(11), 7904-7918 (1992).
- [8] Bernardes, A. T., Henriques, V. B., & Bisch, P. M. Monte Carlo simulation of a lattice model for micelle formation. *The Journal of Chemical Physics*, **101**(1), 645-650 (1994).
- [9] Jusufi, A., & Panagiotopoulos, A. Z. Explicit-and implicit-solvent simulations of micellization in surfactant solutions. *Langmuir*, **31**(11), 3283-3292 (2014).
- [10] Abel, S., Waks, M., Marchi, M., & Urbach, W. Effect of surfactant conformation on the structures of small size nonionic reverse micelles: a molecular dynamics simulation study. *Langmuir*, **22**(22), 9112-9120 (2006).
- [11] Gharibi, H., Khodadadi, Z., Mousavi-Khoshdel, S. M., Hashemianzadeh, S. M., & Javadian, S. Mixed micellization of gemini and conventional surfactant in aqueous solution: A lattice Monte Carlo simulation. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, **53**, 221-227 (2014).
- [12] Nikoubashman, A., & Panagiotopoulos, A. Z. Communication: Effect of solvophobic block length on critical micelle concentration in model surfactant systems. *The Journal of Chemical Physics*, **141**, 041101 (2014).
- [13] Carbone, P., & Avendaño, C. Coarse-grained methods for polymeric materials: enthalpy-and entropy-driven models. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, **4**(1), 62-70 (2014).

- [14] Hoogerbrugge, P. J., & Koelman, J. M. V. A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, **19**(3), 155 (1992).
- [15] Murtola, T., Karttunen, M., & Vattulainen, I. Systematic coarse graining from structure using internal states: Application to phospholipid/cholesterol bilayer. *The Journal of Chemical Physics*, **131**(5), 08B601 (2009).
- [16] Balderas Altamirano M. A., Pérez, E. & Gama Goicochea A. (2016). On Finite Size Effects, Ensemble Choice and Force Influence in Dissipative Particle Dynamics Simulations. C.J. Barrios Hernández et al. (Eds.): CARLA 2016, CCIS 697, *High Performance Computing* (pp. 314–328), Springer International Publishing.
- [17] Pool, R., & Bolhuis, P. G. Can purely repulsive soft potentials predict micelle formation correctly?. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **8**(8), 941-948 (2006).
- [18] Groot, R. D. Mesoscopic simulation of polymer– surfactant aggregation. *Langmuir*, **16**(19), 7493-7502 (2000).
- [19] Li, Z., & Dormidontova, E. E. Kinetics of diblock copolymer micellization by dissipative particle dynamics. *Macromolecules*, **43**(7), 3521-3531 (2010).
- [20] Lin, Y. L., Wu, M. Z., Sheng, Y. J., & Tsao, H. K. Effects of molecular architectures and solvophobic additives on the aggregative properties of polymeric surfactants. *The Journal of Chemical Physics*, **136**(10), 104905 (2012).
- [21] Gama Goicochea, A., Romero-Bastida, M., & López-Rendón, R. Dependence of thermodynamic properties of model systems on some dissipative particle dynamics parameters. *Molecular Physics*, **105**(17-18), 2375-2381 (2007).

- [22] Mattei, M., Kontogeorgis, G. M., & Gani, R. Modeling of the critical micelle concentration (CMC) of nonionic surfactants with an extended Group-Contribution Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**(34), 12236-12246 (2013).
- [23] Marrero, J., & Gani, R. Group-contribution based estimation of pure component properties. *Fluid Phase Equilibria*, **183**, 183-208 (2001).
- [24] Mukerjee, P., & Mysels, K. J. (1971). Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems (No. NSRDS-NBS-36). National Standard reference data system.
- [25] Ferri, J. K., & Stebe, K. J. Which surfactants reduce surface tension faster? A scaling argument for diffusion-controlled adsorption. *Advances in Colloid and Interface Science*, **85**(1), 61-97 (2000).
- [26] Vattulainen, I., Karttunen, M., Besold, G., & Polson, J. M. Integration schemes for dissipative particle dynamics simulations: From softly interacting systems towards hybrid models. *The Journal of Chemical Physics*, **116**(10), 3967-3979 (2002).
- [27] Español, P., & Warren, P. Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, **30**(4), 191 (1995).
- [28] Groot, R. D., & Warren, P. B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *The Journal of Chemical Physics*, **107**(11), 4423-4435 (1997).
- [29] Groot, R. D., & Rabone, K. L. Mesoscopic simulation of cell membrane damage, morphology change and rupture by nonionic surfactants. *Biophysical Journal*, **81**(2), 725-736 (2001).

- [30] Humphrey, W., Dalke, A., & Schulten, K. VMD: visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics*, **14**(1), 33-38 (1996).
- [31] Catarino-Centeno, R., Bustamante-Rendón, R. A., Hernández-Fragoso, J. S., Arroyo-Ordoñez, I., Pérez, E., Alas, S. J., & Gama Goicochea, A. Surfactant chain length and concentration influence on the interfacial tension of two immiscible model liquids: a coarse-grained approach. *Journal of Molecular Modeling*, **23**(11), 306 (2017).
- [32] Gama Goicochea, A., Altamirano Balderas, M. A., Hernández, J. D., & Pérez, E. The role of the dissipative and random forces in the calculation of the pressure of simple fluids with dissipative particle dynamics. *Computer Physics Communications*, **188**, 76-81 (2015).
- [33] Redlich, O. J. D. L., & Peterson, D. L. A useful adsorption isotherm. *Journal of Physical Chemistry*, **63**(6), 1024-1024 (1959).
- [34] Chang, C. H., & Franses, E. I. Adsorption dynamics of surfactants at the air/water interface: a critical review of mathematical models, data, and mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **100**, 1-45 (1995).
- [35] Zhang, Z. G., & Yin, H. Effect of polyoxypropylene chain length on the critical micelle concentration of propylene oxide-ethylene oxide block copolymers. *Journal of Zhejiang University. Science. B*, **6**(3), 219 (2005).
- [36] Klevens, H. B. Structure and aggregation in dilute solution of surface active agents. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **30**(2), 74-80 (1953).
- [37] Yoshimura, T., Kusano, T., Iwase, H., Shibayama, M., Ogawa, T., & Kurata, H. Star-shaped trimeric quaternary ammonium bromide surfactants: adsorption and aggregation properties. *Langmuir*, **28**(25), 9322-9331 (2012).

- [38] Camesano, T. A., & Nagarajan, R. Micelle formation and CMC of gemini surfactants: a thermodynamic model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **167**(1), 165-177 (2000).
- [39] Shinoda K., Nakagawa, T., Tamamushi, B., & Isemura T. (1963). *Colloid Surfactant*. Academic Press, New York.
- [40] Gama Goicochea, A. Adsorption and disjoining pressure isotherms of confined polymers using dissipative particle dynamics. *Langmuir*, **23**(23), 11656-11663 (2007).
- [41] Gama Goicochea, A. (2013). Competitive adsorption of surfactants and polymers on colloids by means of mesoscopic simulations. J. Klapp and A. Medina, *Experimental and Computational Fluid Mechanics (Environmental Science and Engineering / Environmental Engineering)* (pp. 147-155), Springer International Publishing.
- [42] Alarcón, F., Pérez-Hernández, G., Pérez, E., & Gama Goicochea, A. Coarse-grained simulations of the salt dependence of the radius of gyration of polyelectrolytes as models for biomolecules in aqueous solution. *European Biophysics Journal*, **42**(9), 661-672 (2013).
- [43] Gama Goicochea, A., & Briseño, M. Application of molecular dynamics computer simulations to evaluate polymer–solvent interactions. *Journal of Coatings Technology and Research*, **9**(3), 279-286 (2012).
- [44] Mayoral, E., & Gama Goicochea, A. Modeling the temperature dependent interfacial tension between organic solvents and water using dissipative particle dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, **138**(9), 094703 (2013).

Capítulo 4

Materia condensada suave en la industria: el caso de agentes deslizantes

Resumen

En la industria de plásticos reducir el coeficiente de fricción implica incurrir en costos de producción y energéticos lo cual demanda de una mayor inversión. Es por ello que se ha optado por el modelado de cepillos poliméricos que actúan como agentes deslizantes para dar lugar a la optimización de los valores del coeficiente de fricción. Son muchas las aplicaciones industriales que aprovechan este hecho, como en la producción de bolsas de plástico. Sin embargo, los mecanismos complejos que dan lugar a tal reducción de la fricción aún no se comprenden por completo. En este trabajo presentamos simulaciones de dinámica de partículas disipativas para modelar superficies funcionalizadas con cepillos de erucamida (ER) y estearil erucamida (SER) a diferentes proporciones de concentración (0:1, 1:1, 1:2 y 2:1), estos polímeros frecuentemente son utilizados en la industria del plástico como agentes deslizante entre las superficies. Además, consideramos tres casos cada uno con una fracción de cadenas libres de erucamida (200, 400 y 600). Los sistemas fueron modelados en buen y mal solvente. Calculamos sus propiedades reológicas, como el coeficiente de fricción (COF) y la viscosidad (η), como funciones del número de cadenas injertadas en las superficies bajo la influencia de un flujo estacionario del tipo Couette. Mostramos que los valores óptimos de estabilización del COF varían entre 0.32, 0.29 y 0.33 cuando se incrementa la fracción de cadenas de erucamida que no se absorben bajo condiciones de buen solvente. Por otro lado,

la viscosidad crece monótonamente, como resultado de las colisiones crecientes cuando aumenta el contenido de erucamida y estearil erucamida, así como la concentración de cadenas libres el cual está de acuerdo con las predicciones de las teorías de escalamiento. Encontramos que el incremento gradual de cadenas libres ayuda a estabilizar la película formada por los cepillos poliméricos en condiciones de buen solvente. Finalmente, los resultados obtenidos para condiciones de mal solvente no favorecen la estabilización de equilibrio del COF a pesar de la concentración añadida de moléculas libres.

Introducción

Los aditivos deslizantes desempeñan un papel importante en materiales como recubrimientos, pinturas, papeles fotográficos, plásticos para el empaquetamiento de alimentos y otros procesos [1, 2]. Los deslizantes son moléculas incorporadas en la resina de una película de polímero en su estado fundido y luego migran a la superficie a medida que se enfría la película. La velocidad inicial del proceso de migración es alta, pero a medida que la concentración se acumula en la superficie y forma una película delgada; su velocidad disminuye hasta que alcanza el equilibrio [3]. Como resultado, el coeficiente de fricción (COF) disminuye a medida que aumenta la concentración de agente deslizante. El COF es la relación entre la fuerza longitudinal y la fuerza perpendicular de las dos superficies en contacto. Esta fricción es una medida de la resistencia relativa para que una superficie se deslice sobre sí misma u otro material [4]. Cuanto mayor sea esta resistencia, mayor será el COF obtenido. Los agentes deslizantes se conocen químicamente como amidas, y se conocen como aditivos de floración (oleamida, OR) y floración lenta (erucamida, ER) [5]. Las amidas de ácidos grasos de cadena larga se usan frecuentemente como aditivos de deslizamiento debido a su baja viscosidad para el procesamiento de películas de polietileno con el fin de

reducir el COF [6, 7]. Los aditivos se pierden por exudación, evaporación o lixiviación de líquidos al contacto [8]. Otras amidas se usan específicamente para procesos especiales (por ejemplo, aplicaciones de revestimiento por extrusión de calor más alto o mezclas personalizadas donde las propiedades de equilibrio y anti bloqueo son críticas) [9]. Por ejemplo, la erucamida es una amida de ácido graso que se usa con mayor frecuencia para reducir el coeficiente de fricción (aumento del deslizamiento) en las películas de poliolefina [5, 10]. Existe evidencia experimental [8] que muestra que la adición de moléculas de erucamida a una matriz de polímero de polietileno ayuda a reducir el COF a valores del orden de 0.20, lo que lo convierte en un agente altamente competitivo en la industria del plástico. Además, se ha informado que la diferencia en COF entre la amida primaria de ácido oleico y la amida primaria de ácido erúxico es de solo 0.02 unidades en una película de polietileno de baja densidad (LDPE). La amida primaria del ácido oleico migra a la superficie más rápidamente, logrando la reducción de COF en un período de tiempo más corto que la amida primaria de ácido erúxico [8]. Para evaluar la migración de los agentes deslizantes en la superficie de una película de polímero, se emplean técnicas como espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, microscopía de fuerza atómica, espectroscopia de masas y medición de ángulos para determinar la concentración de las amidas [12-15]. Otro factor importante de los agentes deslizantes es el efecto de su estructura sobre propiedades tales como la energía superficial, el COF y la fuerza de sellado según lo informado en el trabajo experimental de F. Coelho y colaboradores [16]. En el trabajo realizado por D. M. Kalyon y M. Khemis [17], investigaron los efectos de los aditivos deslizantes en la reología de las resinas de polietileno de baja densidad y encontraron que los aditivos deslizantes son aditivos de baja viscosidad, se combinan para modificar las propiedades superficiales de películas de poliolefina y así reducir el coeficiente de fricción de las películas. En los últimos años la

atención se ha centrado en cómo diseñar superficies funcionalizadas injertando polímeros en la superficie utilizando una herramienta eficaz para abordar el modelado numérico para resolver estos u otros problemas relacionados con la simulación [18,19]. Este tema ha llamado la atención en ingeniería en cuanto a aplicaciones biomédicas, como coloides estabilizadores [20], reducción de la fricción entre superficies [21], mejorando las propiedades de lubricación cuando las superficies están expuestas a cizalla, protegiendo la superficie contra la adsorción de nanopartículas o proteínas debido a la respuesta de la dinámica de no equilibrio [22]. Es bien sabido que las superficies recubiertas con cepillos poliméricos en un buen solvente tienen excelentes propiedades tribológicas y estructurales, además de estar sometidas a flujo [23-26]. La investigación reciente ha mostrado un mayor interés en el trabajo de simulación numérica para modelar cepillos poliméricos injertados en superficie para estudiar el coeficiente de fricción bajo cizallamiento [27-29]. En el trabajo realizado por M. Kröger [30] se enfatiza en modelos de cadenas elásticas no lineales bajo dinámica de no equilibrio para determinar las propiedades reológicas a través de enfoques deterministas y estocásticos. En el trabajo de F. Goujon et al. [31, 33] estudiaron la influencia de los cepillos de cizallamiento poliméricos en simulaciones de dinámica de partículas disipativas (DPD) para determinar la influencia del solvente, la velocidad de cizallamiento y la presencia de cadenas de polímero libres en las propiedades termodinámicas, estructurales y reológicas del sistema. Además, se ha encontrado que el efecto de la polidispersidad en la estructura de los cepillos poliméricos juega un papel importante en el modelado de la longitud de la penetración hidrodinámica cuando la superficie está recubierta por los cepillos poliméricos bajo la acción de un flujo [34]. M. K. Singh et al. [35] determinaron la influencia de la rigidez y la densidad del injerto en el comportamiento tribológico y estructural de los cepillos poliméricos por dinámica molecular fuera de equilibrio. G. E. Karniadakis et al. [36]

modelaron superficies funcionalizadas utilizando cepillos poliméricos y filamentos de glicocalix sometidos a flujo de cizallamiento, para determinar sus propiedades reológicas empleando simulaciones basadas en la dinámica de partículas disipativas (DPD). En el trabajo realizado por R. M. Espinosa-Marzal y colaboradores [37] investigaron los fenómenos que rigen la baja fricción y el desgaste de los recubrimientos de cepillos poliméricos compatibles con aceite. Para medir las fuerzas de superficie entre dos superficies de mica recubiertas con cepillos P12MA en tres solventes con diferentes viscosidades (tolueno, hexadecano y aceite EO500), se utilizó un aparato de fuerza de superficie extendida. Los resultados obtenidos proporcionaron una explicación para el rendimiento tribológico optimizado de cepillos poliméricos largos en fluidos altamente viscosos. En el trabajo experimental de M. K. Vyas et al. [38] se reportaron los estudios de adhesión y fuerza de fricción utilizando microscopía de fuerza atómica en cepillos poliméricos binarios reversibles (poliestireno + poli (2-vinilpiridina), proporción 1:1) y respectivos mono-cepillos (cepillos de poliestireno y polivinilpiridina) en estado seco. Ellos descubrieron que la composición química de la mezcla de cepillos de polímero afecta la mojabilidad, la rugosidad de la superficie y, por lo tanto, las propiedades de adhesión y fricción de la superficie. Los cambios en la composición de la superficie y la morfología se llevaron a cabo mediante el tratamiento de cepillos poliméricos con solventes selectivos. Además, investigaron la dependencia de la fricción en la velocidad de escaneado de la punta AFM, la densidad del injerto y el gradiente de composición de los cepillos de polímero. A. Gama Goicochea y colaboradores [39] modelaron la viscosidad de las dispersiones coloidales mediante simulaciones computacionales de grano grueso e investigaron la viscosidad y las propiedades de fricción entre dos superficies paralelas opuestas cubiertas con cadenas de polímero. En una reciente publicación A. Gama Goicochea et al. [40], demostraron que la reducción y la estabilización

de COF a un valor bajo dependen crucialmente de la migración y desorción de una fracción de las moléculas de erucamida. Cuando solo se considera que las moléculas de este agente forman cepillos, el COF predicho no se corresponde con el comportamiento encontrado experimentalmente. Los resultados del modelo [40] indican que la razón por la cual el COF disminuye monótonamente hasta alcanzar una meseta en el momento de la extrusión aumenta es que las moléculas libres de erucamida se asocian con las que forman los cepillos, lo que los hace funcionar como lubricantes. Específicamente, se sabe por experiencia en los laboratorios que la mezcla de erucamida con estearíl erucamida puede reducir el COF a valores del orden de 0.09, lo que hace de esta mezcla un caso de estudio de gran importancia, dado su posible impacto industrial.

En el presente trabajo, utilizamos el enfoque de grano grueso (CG) para modelar a escala mesoscópica dos placas paralelas cubiertas por cadenas de ER y SER formando cepillos de polímero bajo condiciones de buen y mal solvente. Calculamos la viscosidad y el COF como función de la densidad del injerto en la superficie, bajo la influencia de un flujo estacionario, conocido como flujo Couette. Modelamos la mezcla de cepillos poliméricos en cuatro proporciones diferentes en concentración: 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1, aumentando gradualmente la fracción de moléculas libres (erucamida) que no forman cepillos poliméricos en 200, 400 y 600 cadenas. El propósito de este estudio es determinar la eficiencia de los agentes deslizantes; en particular, el modelado de la estearíl erucamida usándola como única molécula formando cepillos, como un caso particular para comparar con el desempeño de la erucamida en igual condiciones como lo reportó A. Gama Goicochea y colaboradores [40]. Además de la construcción de los sistemas de mezclas de erucamida y estearíl erucamida bajo las proporciones antes mencionadas y así determinar cuál es la mezcla óptima para la

reducción y estabilización del COF entre la competencia de un agente migrante y uno no migrante. Concretamente, se sabe que experimentalmente que la mezcla de la erucamida con la estearil erucamida pueden llegar a reducir el COF a valores muy pequeños, lo que hace de esta mezcla un caso de estudio de gran importancia. La técnica de simulación DPD nos permite resolver los diferentes casos presentados aquí, que consiste en agrupar varios átomos de las moléculas en partículas que obedecen las leyes simples de interacción de corto alcance. Sistemas que se resuelven durante periodos de observación de microsegundos mediante algoritmos optimizados utilizando computadoras de última generación, en condiciones termodinámicas y fisicoquímicas comparables a los experimentos relevantes, que resultan de las necesidades de la industria del plástico.

Modelos y Métodos

Estudiamos las propiedades reológicas de los cepillos poliméricos sometidos a un corte de cizallamiento debido a un flujo estacionario (flujo de Couette) empleando simulaciones DPD. El sistema de ecuaciones descrito en el capítulo 2 modela el solvente y los cepillos poliméricos como una cadena de *beads* conectadas por un resorte, el grado de polimerización de la erucamida fue de $N = 8$ y el grado de polimerización de la estearil erucamida fue de $N = 14$ (ver figura 1 (a) - (b)). La vecindad de las partículas está unida por un resorte armónico con constante $k_0 = 100(k_B T/r_c^2)$ y la longitud del enlace de equilibrio $r_0 = 0.7r_c$ [44, 45], excepto por el doble enlace en erucamida y estearil erucamida, la primera constante es modelada por $k_0 = 10.0(k_B T/r_c^2)$. La fuerza del resorte que une a las cuentas (*beads*) está determinada por la ecuación (6) del capítulo 2. Las cadenas de erucamida y estearil erucamida que forman los cepillos poliméricos se adsorben físicamente en las superficies paralelas y se

mueven libremente entre las placas que interactúan con las cadenas libres y el solvente, respectivamente. El modelo de fuerza para nuestro sistema es una fuerza con decaimiento lineal en la dirección z , dada por [40]:

$$\mathbf{F}_w(z_i) = \begin{cases} a_w \left(1 - \frac{z_i}{z_c}\right) \hat{\mathbf{z}} & z_i \leq z_c, \\ 0 & z_i > z_c \end{cases} \quad (1)$$

donde a_w es la fuerza de interacción entre las perlas y las placas paralelas, se eligió $a_w = 70.0$ para las cuentas injertadas en las paredes superficie, eligiendo este valor de parámetro fue para favorecer la adsorción de la cabeza de cepillo polimérico; por otro lado, se eligió $a_w = 140.0$ para el resto de las cuentas o perlas. El radio de corte fue $z_c = 1.0$. Las fuerzas que dan información termodinámica del sistema son las ecuaciones (3), (6) del capítulo 2 y la ecuación (1) de este capítulo, las fuerzas aleatorias y disipativas (ecuaciones (4) y (5) del capítulo 2, respectivamente) no contribuyen como lo reportó A. Gama Goicochea et al. [46]. La razón de agregar gradualmente la fracción de moléculas libres de erucamida (que no forman cepillos) radica en que los cepillos adsorbidos entre las placas puedan interactuar fácilmente, estos agentes se asocian con aquellas que forman cepillos, lo que las hace funcionar como rodillos lubricantes junto con el solvente. Elegir la cadena más corta (erucamida) favorece el fácil desliz entre los cepillos poliméricos, que elegir una cadena más larga (estearil erucamida), el cual reduciría el contacto entre cepillos con el riesgo de entrelazarse entre cadenas de este tipo con las que forman cepillos.

Detalles de la simulación

Todas las simulaciones se realizaron en unidades reducidas, el paso de tiempo elegido fue $\delta t^* = 0.01$, el volumen de la caja de simulación para todos los casos fue de $L_x \times L_y \times L_z =$

$40 \times 40 \times 4$. Los valores de las constantes involucradas en las fuerzas disipativas y aleatorias se tomaron (véanse las ecuaciones (4 y 5) del capítulo 2) como $\sigma = 3$ y $\gamma = 4.5$, respectivamente. En todas las simulaciones, el radio de corte fue $r_c = 1$, $m_i = m = 1$ y $k_B T^* = 1$. Las unidades reducidas se utilizan a lo largo de este trabajo, sin embargo, el grado de granulación gruesa (N_m) que utilizamos es de tres moléculas de agua por *beads* DPD, que establece la escala de longitud como $r_c = (\rho N_m V_m)^{1/3} = 6.46 \text{ \AA}$, con $\rho = 3$ es la densidad numérica y $V_m = 30 \text{ \AA}^3$ el volumen molar de una molécula de agua. El paso de tiempo reducido (δt^*) se dimensiona con $\delta t = (m r_c^2 / k_B T)^{1/2} \delta t^* \approx (6.3 \text{ ps}) \delta t^*$ para $N_m = 3$ y los parámetros de interacción a_{ij} se dan en unidades de $k_B T / r_c$ [40, 47]. Existe un método bien establecido para obtener los parámetros de interacción de la fuerza conservativa entre los diversos tipos de partículas en DPD utilizando la teoría de solución de Flory - Huggins, ver referencia [42]. Sin embargo, nuestro propósito aquí es mostrar cómo la DPD es una herramienta de modelado útil, por lo tanto, nuestras interacciones de las fuerzas conservativas se eligen de forma heurística. Por ejemplo, en la **Tabla 1** mostramos los parámetros de interacción entre cuentas. Las simulaciones se realizaron en 2×10^4 bloques en el paso de tiempo, se ejecutaron con un mínimo de 40 y un máximo de 65 bloques, con el primer 50% de los bloques utilizados para alcanzar el equilibrio y el resto utilizado para la fase de producción. Todos los cálculos numéricos se realizaron en el ensamble canónico, manteniendo constante el número de partículas, volumen y temperatura (N, V, T). Realizamos las simulaciones con una densidad global fija $\rho^* = 3$, lo que significa que el número total de cuentas en el sistema es siempre $N = 19200$. Las condiciones periódicas solo se aplican en el plano- xy , pero no en dirección- z . Las condiciones estacionarias fuera de equilibrio se

modelan imponiendo una velocidad constante (v_0) en las perlas adsorbidas en la superficie de igual magnitud pero en la dirección opuesta a la otra superficie.

Resultados y Discusiones

Las cadenas de polímero de ER, SER y ER-libres se modelaron en este trabajo, en la **Tabla 1** mostramos una lista de los valores de los parámetros de interacción utilizados para todas las simulaciones, véase la ecuación (3) del capítulo 2.

Tabla 1. Las constantes de interacción de la fuerza conservativa entre *beads*. Aquí 1 = solvente (bueno-mal), 2 = cabeza de la cadena polimérica adsorbida, 3 = CH₃ cadenas de erucamida, 4 = doble enlace de erucamida, 5 = cadenas CH₃ de estearil erucamida, 6 = doble enlace de estearil erucamida, 7 = CH₃ libre de erucamida cadenas, y 8 = doble enlace de erucamida libre. Ver también la ecuación (3) del capítulo 2.

a_{ij}	1	2	3	4	5	6	7	8
1	78	100, 189	35, 160	40, 179	35, 160	40, 179	35, 160	40, 179
2		78	78	85	78	85	78	85
3			78	85	78	85	78	85
4				70	85	70	86	70
5					78	85	78	85
6						70	85	70
7							78	85
8								70

En la figura 1(a) presentamos una representación esquemática de la cuenta del solvente en color rojo, las cuentas de la erucamida que forman el cepillo: la cuenta en color azul oscuro es la adsorbida en la superficie, la perla en color azul representa el doble enlace de la molécula y las perlas amarillas representan los CH₃, además representamos los *beads* que forman la molécula libre. En la figura 1(b) representamos esquemáticamente los *beads* de la estearil erucamida que forma el cepillo y finalmente, en la figura 1(c) se muestra el arreglo del

sistema bajo flujo, v_0 es la velocidad de corte impuesta sobre los *beads* adsorbidos de la erucamida y la estearil erucamida; y D es la distancia entre las dos placas.

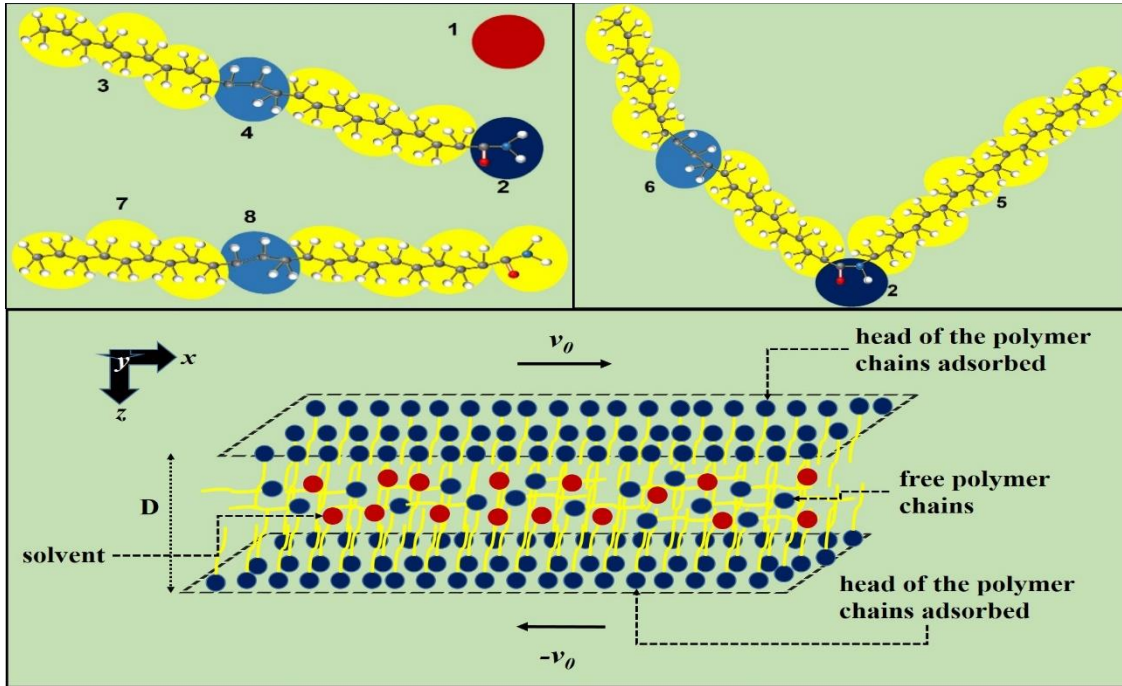


Figura 1. (a) Representación esquemática de los *beads* de la erucamida formando cepillo y libre, (b) representación esquemática de los *beads* de la estearil erucamida. (c) placas paralelas con cepillos poliméricos injertados y cadenas de erucamida libres.

Las propiedades reológicas (coeficiente de fricción y viscosidad) fueron obtenidas de las condiciones de fuera de equilibrio debido al flujo externo aplicado al fluido confinado como se muestra en la figura 1(c). El coeficiente de fricción (COF, μ) y la viscosidad (η) están determinados por las siguientes ecuaciones [48]:

$$\mu = \frac{\langle F_x(\dot{\gamma}) \rangle}{\langle F_z(\dot{\gamma}) \rangle} \quad (2)$$

$$\eta = \frac{\langle F_x(\dot{\gamma}) \rangle / A}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

donde $F_x(\dot{\gamma})$ de la ecuación (2), es la magnitud de la fuerza sobre las partículas injertadas sobre cada placa a lo largo de la dirección de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ y $F_z(\dot{\gamma})$ es la magnitud de la fuerza sobre las partículas que actúan perpendicularmente a las placas. El tiempo promedio de las fuerzas está indicada por $\langle \dots \rangle$. Por otro lado, la viscosidad del sistema delimitado por las paredes de las placas es obtenida de la ecuación (3), donde A es el área transversal de la superficie donde los cepillos están adsorbidos [48]. La velocidad de corte $\dot{\gamma}$ es igual a $2v_0/D$, D la distancia de separación entre las superficies y $v_0 = 1$. El factor de 2 es porque ambas placas se están moviendo para producir la velocidad de corte. Modelar cepillos bajo la influencia de un flujo externo (flujo de Couette) ha sido una de las formas más correctas para predecir leyes de escalamiento [49, 50]. Las simulaciones se realizaron en el siguiente orden: el número de cadenas injertadas por unidad de área (Γ) se fue incrementando, así como la fracción de moléculas libres (200, 400 y 600) que se añadieron al sistema. Las simulaciones fueron realizadas bajo condiciones de buen y mal solvente; el coeficiente de fricción (μ) y la viscosidad (η) fueron calculadas para cada valor de Γ . Las componentes del tensor de presiones se obtienen del teorema del virial [51], como definió en la ecuación (2) en el capítulo 3.

Cepillos poliméricos bajo condiciones de buen solvente

En la presente sección presentamos los resultados de la predicción del coeficiente de fricción (COF) y la viscosidad (η) del modelando la mezcla de erucamida y estearil erucamida formando cepillos poliméricos injertados en la superficie de dos placas paralelas (como se muestra en la figura 1(c) a diferentes proporciones (0:1, 1:1, 1:2, 2:1), incrementando gradualmente la fracción de moléculas libres (200, 400 y 600) entre las superficies de

polímeros bajo condiciones de buen solvente. En la figura 2 presentamos el COF como función de la densidad de injertos (Γ (cadenas/nm²)) con 200 moléculas libres de erucamida.

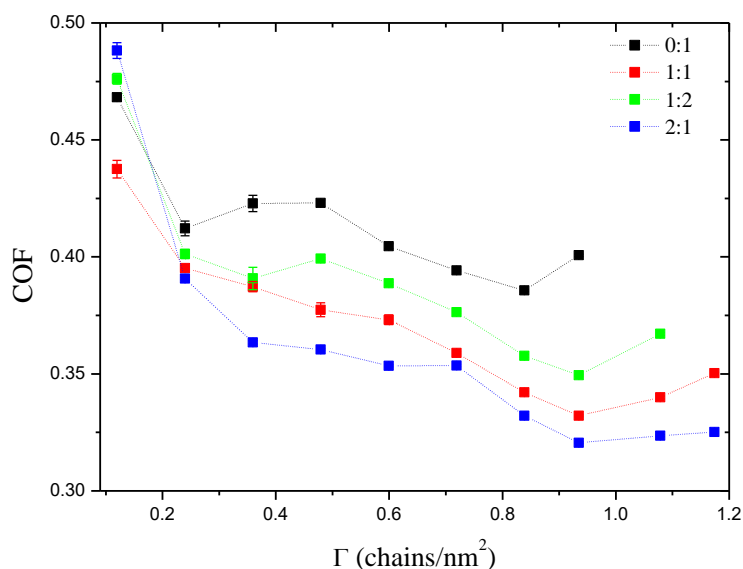


Figura 2. Coeficiente de fricción (COF) como función de la densidad de injertos con 200 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en buen solvente.

Como se puede observar en la figura 2, el comportamiento del COF a densidades pequeñas es mayor alrededor de 0.49 para 2:1 y 0.43 para 1:1, el cual indica que los pocos cepillos que hay se estén traslapando entre sí o se estén formando agregados de cepillos, lo que en la literatura se le conoce como el régimen de hongos; a medida que incrementamos la densidad de injertos por unidad de área notamos que el COF tiende a decrecer exponencialmente el cual indica que las placas con injertos favorece el contacto entre los cepillos, además que las moléculas libres actúan como lubricante y esto hace que el COF sea menor. La mejor proporción con el COF menor es cuando se tiene la proporción 2:1, es decir un 70% de erucamida y 30% de estearil erucamida, la tendencia muestra una estabilización del COF en 0.32, mientras que el resto de las proporciones son aleatorias.

Dada las condiciones de periodicidad en el plano- xy y el flujo externo (flujo de Couette) en el sistema, determinamos la viscosidad entre los poros formados por los cepillos poliméricos, la viscosidad encontrada obedece una ley de escalamiento como función de la densidad de cadenas injertadas, en unidades reducidas, como se muestra en la figura 3. Nótese que tal escalamiento es lineal para densidades de injertos menores a la crítica y que a viscosidades mayores es sublineal en la escala log – log, esto es indicativo de una transición de escala. Para densidades reducidas mayores a uno, nuestras predicciones arrojan un exponente en la viscosidad reducida que es menor a uno. Esto se entiende como una consecuencia del concepto de “blobs” o “perlas”, del físico de Gennes [52].

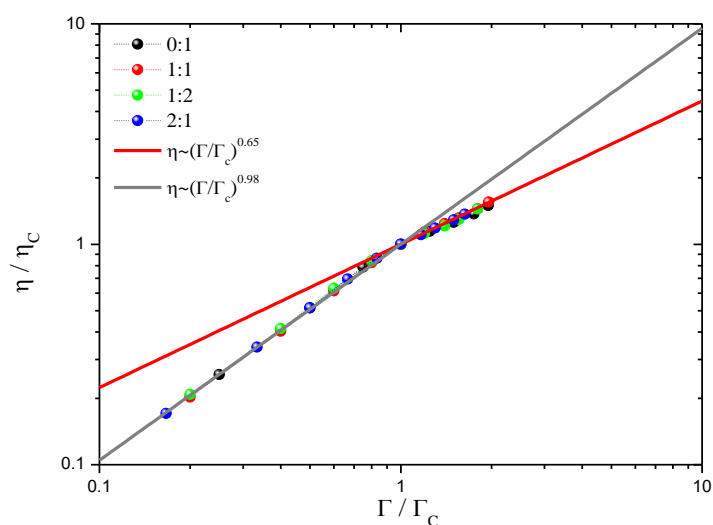


Figura 3. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 200 moléculas libres en buen solvente.

De acuerdo con A. Galuschko et al. [53] y A. Gama Goicochea et al. [50], el número de Weissenberg se define como $W_e = \dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c$, donde $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte como se ha definido anteriormente, y su correspondiente velocidad de corte crítica; por otro lado se

define el esfuerzo cortante medio normalizado sobre las superficies en la dirección del flujo $u \equiv \langle F_x(\dot{\gamma}) \rangle / \langle F_x(\dot{\gamma}) \rangle_c$ [50]. Cuando el ajuste del escalamiento colapsa en el régimen lineal, esto es para W_e menores, $u \sim W_e$. Para valores de W_e mayores (régimen sublineal) se encuentra que obedece una ley de potencia $u \sim W_e^\kappa$ donde $\kappa = 0.57$ para buen solvente como lo reporta A. Galuschko et al. [53]. De acuerdo con los dos regímenes lineal y sublineal, la viscosidad media efectiva está determinada por el número de Weissenberg $\eta/\eta_c = W_e^{\kappa-1}$. Por otro lado, A. Galuschko y colaboradores [53] reportan que la viscosidad media efectiva de un sistema colapsa como una función del número de Weissenberg, de igual manera cuando W_e incrementa la viscosidad media efectiva obedece una ley de potencia de la forma $\eta/\eta_c \sim W_e^\xi$, el cual indica una fuerte correlación entre la deformación de las cadenas y la respuesta macroscópica. En la misma referencia [53], los autores proponen también la siguiente relación entre κ y ξ de la forma $\xi = \kappa - 1$. Por lo tanto, la relación que nosotros encontramos para nuestro caso de estudio es la dependencia del número de Weissenberg (W_e) como función de la densidad de injertos de la forma:

$$W_e^\xi = \left(\frac{\Gamma}{\Gamma_c}\right)^\beta \quad (4)$$

El exponente β determina el valor del régimen de estudio lineal o sublineal. La expresión anterior se puede reescribir en términos de la velocidad de corte de la siguiente manera:

$$\dot{\gamma} = \Gamma^{\beta/\xi} \quad (5)$$

La relación entre la velocidad de corte y la densidad de injertos radica en la medida que aumenta la concentración, la velocidad de corte disminuye y por consiguiente el exponente es menor a uno. Para fines prácticos de notación definimos el exponente de la ecuación (5)

como $\alpha = \beta/\xi$. Para nuestro interés de estudio el valor de $\xi = -0.43$ para el caso de buen solvente como se reporta en la referencia [53]. Retomando el caso cuando tenemos 200 moléculas libres de erucamida: nosotros encontramos que a viscosidades mayores el régimen es sublineal donde $\beta = 0.65$, y el exponente de escalamiento es $\alpha = -1.51$ (línea roja). Por otro lado, tenemos un escalamiento lineal para densidades de injertos menores a la crítica, el cual no indica que $\beta = 0.98$ y el exponente de escalamiento es $\alpha = -2.28$ (línea gris).

En la figura 4 mostramos el comportamiento de la razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos por unidad de área. Claramente se observa que todas las curvas se colapsan en una sola, lo que demuestra que hemos encontrado comportamiento de escalamiento.

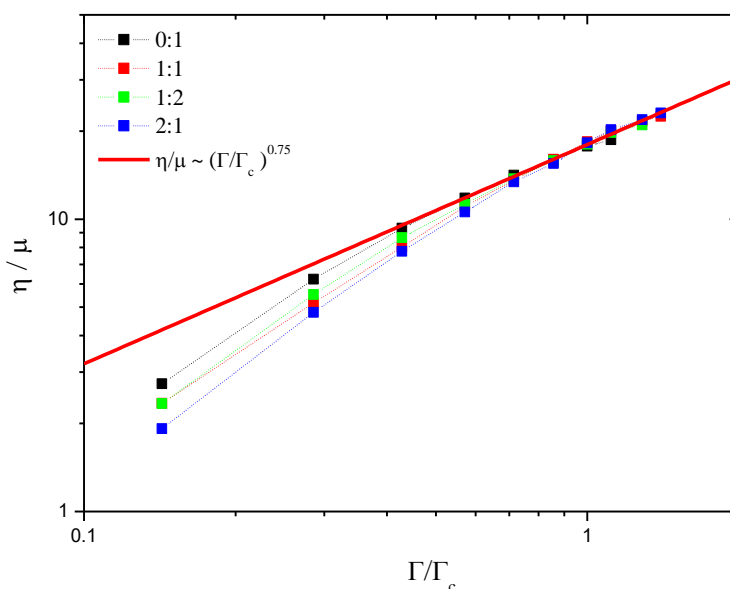


Figura 4. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos en unidades adimensionadas. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 200 moléculas libres en buen solvente.

Ahora presentamos los resultados del COF y viscosidad del modelado de la erucamida y estearil erucamida cuando forman cepillos poliméricos. En la figura 5 presentamos el COF como función de la densidad de injertos por unidad de área cuando se ha incrementado las moléculas libres a 400 cadenas.

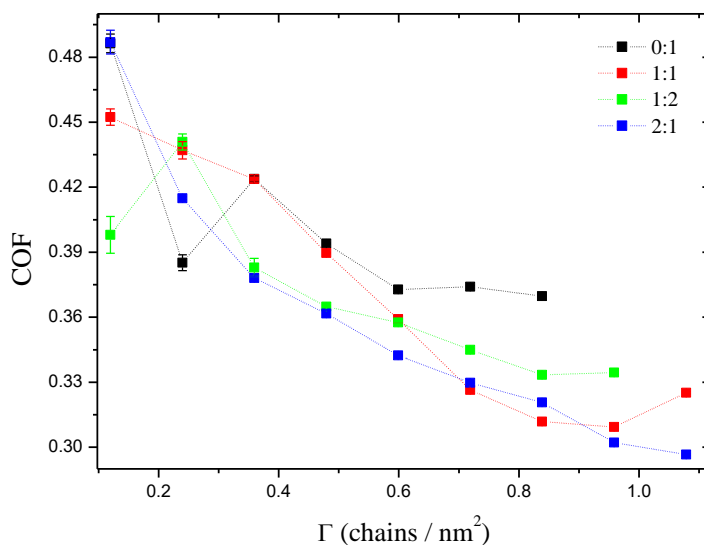


Figura 5. COF como función de la densidad de injertos por unidad de área con 400 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en buen solvente.

De la figura anterior podemos observar que el COF a concentraciones pequeñas es alto pero con discrepancia en las cuatro proporciones, a medida que la densidad de injertos aumenta, el COF decae exponencialmente, teniendo como mejor estabilización del COF en 0.29 para la proporción 2:1.

En la figura 6, presentamos el resultado de la viscosidad como función de la densidad de injertos.

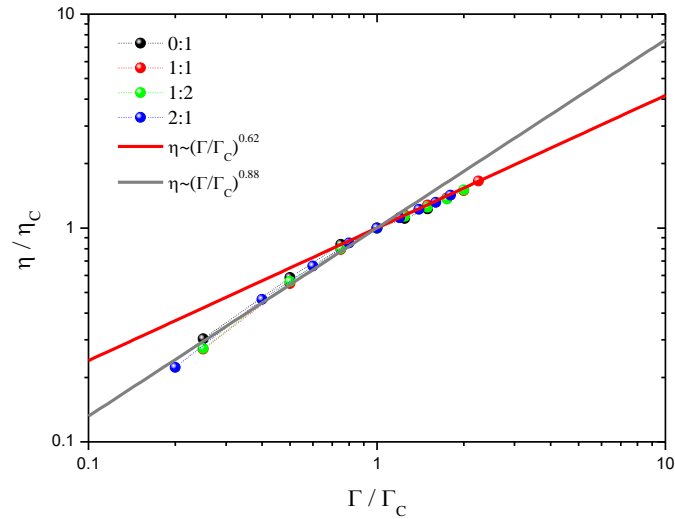


Figura 6. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 400 moléculas libres en buen solvente.

En el presente estudio se sigue el mismo análisis presentado en el caso anterior, presentamos los diferentes valores de α para ambos regímenes, sublineal y lineal. Para el régimen sublineal $\beta = 0.62$, entonces, $\alpha = -1.44$ (línea roja). Para el régimen lineal $\beta = 0.88$ y $\alpha = -2.04$ (línea gris). Hemos encontrado la relación que hay entre $\dot{\gamma}$ y Γ , a medida que aumenta la concentración, la velocidad de corte disminuye, por consiguiente, el exponente de escalamiento es menor a la unidad, el cual está determinado por ambos regímenes: lineal y sublineal.

En la figura 7 presentamos los resultados de la razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos. Se muestra claramente que las curvas se colapsan en una sola, lo que obedece una ley de escalamiento a densidad de injertos grandes como se muestra en la línea sólida.

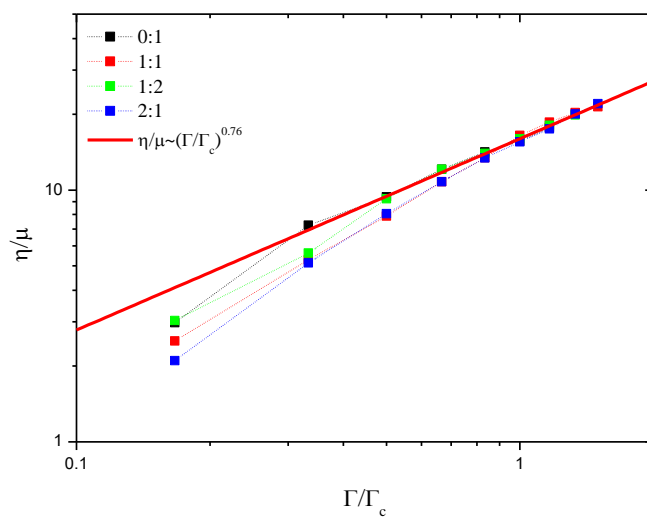


Figura 7. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos en unidades adimensionadas. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 400 moléculas libres en buen solvente.

Bajo condiciones de buen solvente, ahora presentamos los resultados del modelado de los agentes deslizantes erucamida y estearíl erucamida formando cepillos poliméricos injertados en dos placas paralelas con 600 moléculas libres. La figura 8 se muestra el comportamiento del COF como una función de la densidad de injertos por unidad de área.

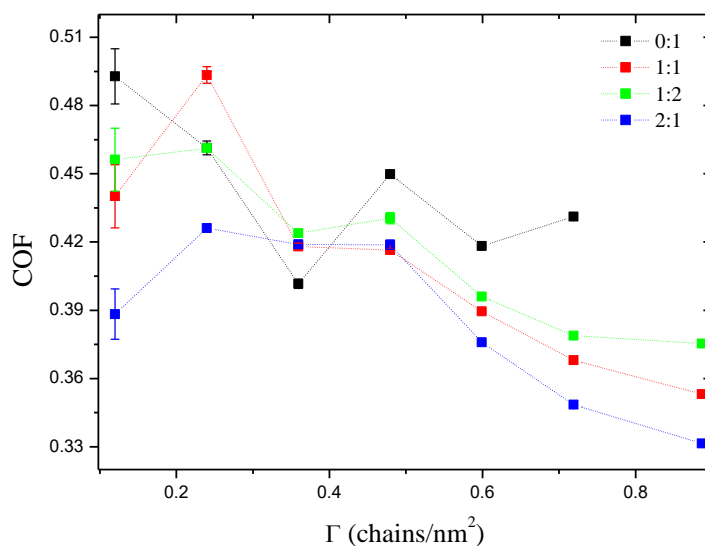


Figura 8. COF como función de la densidad de injertos por unidad de área con 600 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en buen solvente.

Como se puede observar en la figura 8, que el COF se ha densidades menores a 0.48 (cadenas /nm²) presenta oscilaciones. Y ha densidades mayores a 0.48 el COF decrece exponencialmente para las tres últimas proporciones 1:1, 1:2 y 2:1; mientras que para la proporción 0:1 fluctúa aún. Como en los dos casos anteriores cuando se tenía 200 y 400 moléculas libres, la mejor estabilización del COF se encuentra en la proporción 2:1 donde el COF es mínimo en 0.33.

En la figura 9, presentamos la viscosidad y la densidad de injertos sin unidades. Como ya se había mencionado en los dos casos anteriores, estos resultados presentan un ajuste que obedecen una ley de escalamiento (ver líneas sólidas roja y gris).

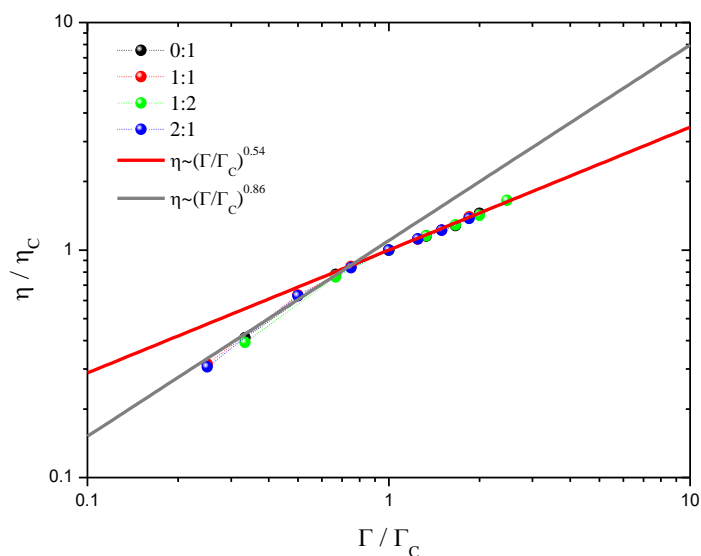


Figura 9. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 600 moléculas libres en buen solvente.

El presente análisis es similar a los dos anteriores casos de estudio, ahora presentamos los valores del exponente de escalamiento (α); cuando tenemos densidades de injertos menores a la crítica tenemos un escalamiento casi lineal, el cual está determinado por $\beta = 0.88$ y el exponente de escalamiento es $\alpha = -2$ (línea gris). Para viscosidades mayores encontramos el régimen sublineal donde $\beta = 0.62$, y el exponente de escalamiento es $\alpha = -1.25$ (línea roja), en una escala log – log, el cual es un indicativo de una transición de escala.

En la figura 10 presentamos los resultados de la razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos de cepillos poliméricos en unidades reducidas. El mismo comportamiento se presenta el cual las curvas se colapsan en una sola, el cual demuestra que hemos encontrado una ley de escalamiento.

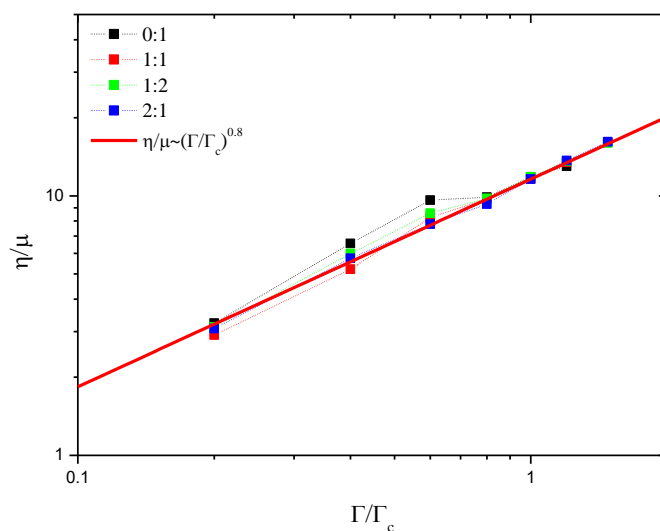


Figura 10. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 600 moléculas libres en buen solvente.

Cepillos poliméricos bajo condiciones de mal solvente

En esta sección abordaremos los resultados del COF y la viscosidad mediante el modelado de cepillos poliméricos (erucamida y estearil erucamida) bajo condiciones de mal solvente; de igual manera con un incremento gradual de moléculas libres (200, 400 y 600) al sistema, agentes que actúan como lubricantes para favorecer el coeficiente de fricción. En la figura 11 presentamos los resultados del COF como función de la densidad de injertos poliméricos por unidad de área.

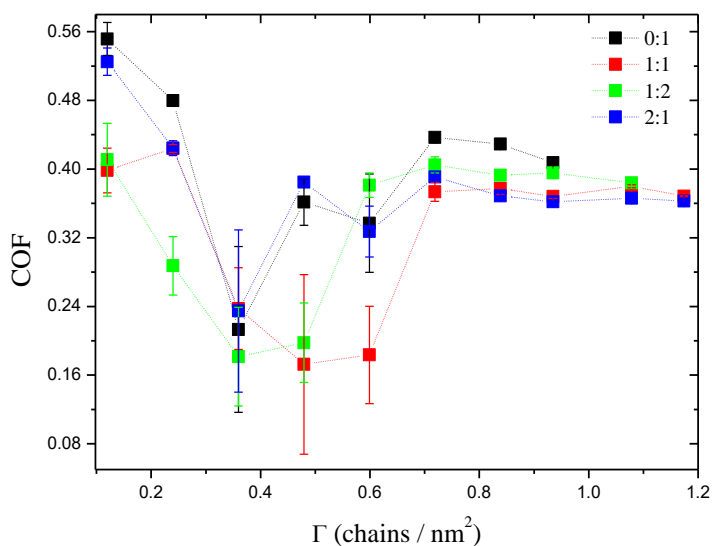


Figura 11. Coeficiente de fricción (COF) como función de la densidad de injertos por unidad de área con 200 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en mal solvente.

Observamos de la figura anterior que oscilaciones están presentes a densidad de injertos menores a 0.70 (cadenas/nm²) lo cual nos indica que el solvente no favorece a los cepillos poliméricos en el rozamiento, por tal motivo se presentan estas oscilaciones a concentraciones menores en el COF. Mientras que para densidades mayores a 0.7 el COF se estabiliza para las cuatro proporciones en 0.36.

En la figura 12 presentamos la gráfica de la viscosidad como función del incremento de la densidad de injertos sin unidades.

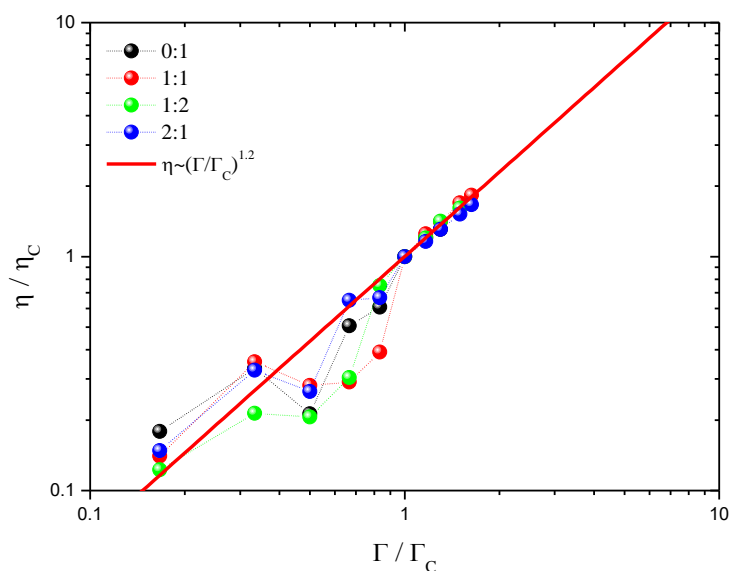


Figura 12. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 200 moléculas libres en mal solvente.

Observamos de la figura anterior que hay dos regímenes de análisis una menor a uno y otra mayor a uno; la primera nos representaría un régimen donde posiblemente los cepillos poliméricos no son favorecidos por la calidad del solvente y hace que se enrosquen formando lo que se le conoce en la literatura como “mushroom brushes” al igual por la distancia de separación entre cepillos es más grande. El segundo régimen se presenta cuando la concentración de injertos es mayor a la crítica, en esta situación la distancia de separación de los cepillos es más corta y esto hace que los cepillos estén apoyándose unos con otros favoreciendo a la viscosidad. El cual obedece a una ley de escalamiento con exponente 1.2

En la figura 13 presentamos la razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos sin unidades.

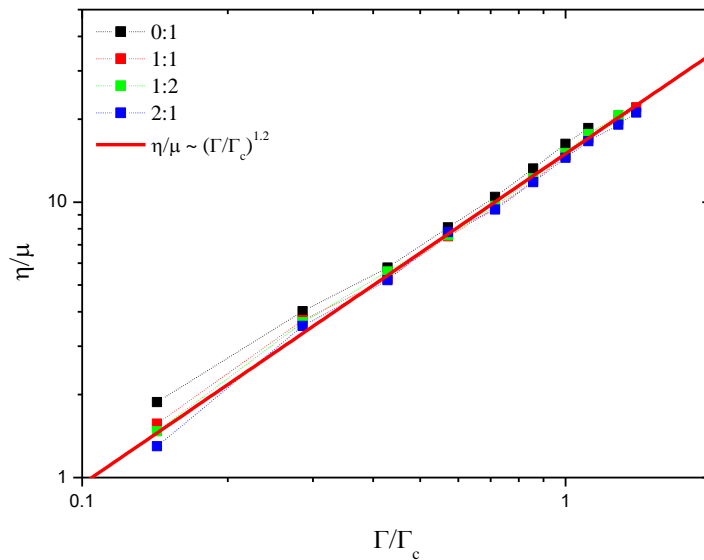


Figura 13. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos en sin unidades. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 200 moléculas libres en mal solvente.

Observamos de la figura anterior que las curvas se colapsan en una sola, el cual indica que hemos encontrado una ley de escalamiento a densidades de injertos mayores a la unidad.

Ahora presentamos los resultados de las propiedades reológicas como una función de la densidad de cepillos poliméricos injertados cuando el incremento de moléculas libres es de 400 cadenas. La figura 14 mostramos los resultados del COF como función de la densidad de injertos.

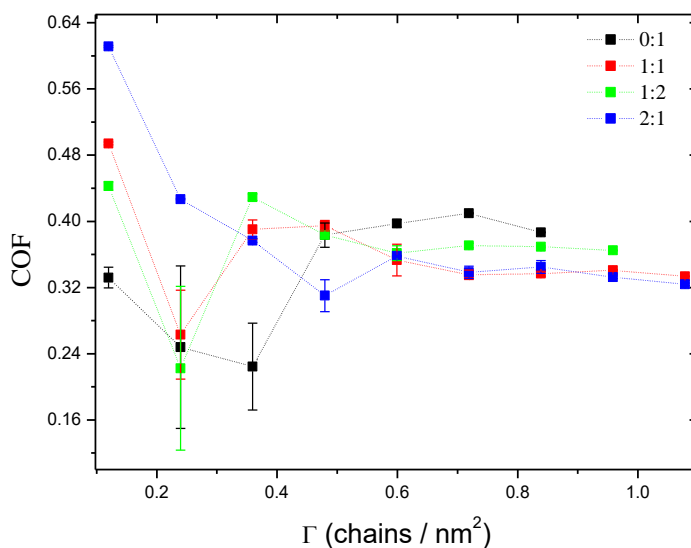


Figura 14. COF como función de la densidad de injertos por unidad de área con 400 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en mal solvente.

Observamos nuevamente en la gráfica anterior que están presentes las oscilaciones a densidad de injerto menores a 0.5, debido a la mala calidad del solvente que no favorece la reducción del COF. Más sin embargo, para injertos mayores a la unidad el COF presenta una mejor estabilización en aproximadamente 0.33 para las proporciones 1:1 y 2:1.

En la figura 15 presentamos los resultados de la viscosidad como función de la densidad de injertos en unidades reducidas. Se observa que nuevamente se tiene la presencia de dos regímenes el cual nos indica la formación de mushroom brushes a viscosidades menores a la unidad y a densidades de injertos mayores a uno, la tendencia es lineal el cual demuestra que obedece una ley de escalamiento.

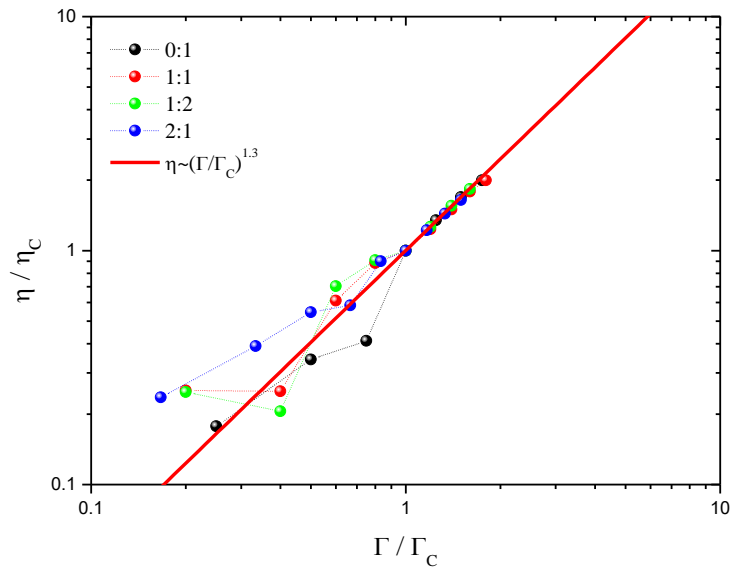


Figura 15. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 400 moléculas libres en mal solvente.

En la figura 16 presentamos los resultados de la razón de la viscosidad y el COF como función del número de injertos que obedece una ley de escalamiento. Se observa que todas las curvas colapsan en una sola.

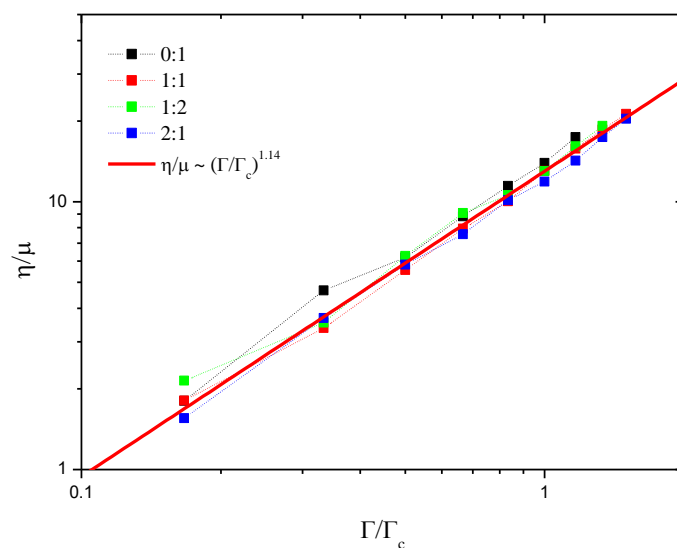


Figura 16. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos en sin unidades. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 400 moléculas libres en mal solvente.

Finalmente presentamos los resultados de las propiedades reológicas de los cepillos poliméricos (erucamida y estearíl erucamida) cuando el incremento de las moléculas libres es de 600 cadenas en condiciones de mal solvente. En la figura 17 presentamos el comportamiento del COF como función del número de injertos por unidad de área.

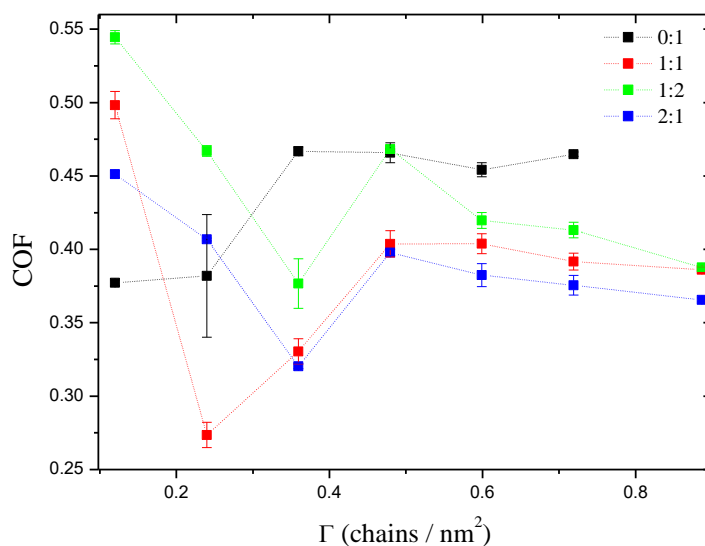


Figura 17. COF como función de la densidad de injertos por unidad de área con 600 moléculas libres de erucamida, para las proporciones 0:1, 1:1, 1:2 y 2:1 en mal solvente.

En la gráfica anterior se muestra que a concentraciones menores a 0.44 (cadenas/nm²) el COF presenta oscilaciones como en los dos casos anteriores, a pesar del incremento de 600 moléculas libres ya que el rol que juegan estas cadenas es el de lubricar para favorecer el COF entre ambas placas paralelas. Tal es el caso, que el solvente no favorece a los cepillos poliméricos, pero a medida que la densidad de injertos aumenta el COF se estabiliza ya que en su mayoría o totalidad el solvente ha sido desplazado por los cepillos poliméricos debido a la alta concentración tanto de cadenas libre como de injertos.

En la figura 18 presentamos la viscosidad como función de la densidad de injertos en unidades reducidas, de igual manera, la tendencia que arrojan los resultados cumplen con una ley de escalamiento a partir de la unidad. Los resultados menores a la unidad nos presentan

un régimen donde no es posible tener cepillos poliméricos, sino cepillos en forma de hongos debido a la distancia de separación de un injerto a otro que facilita tal situación.

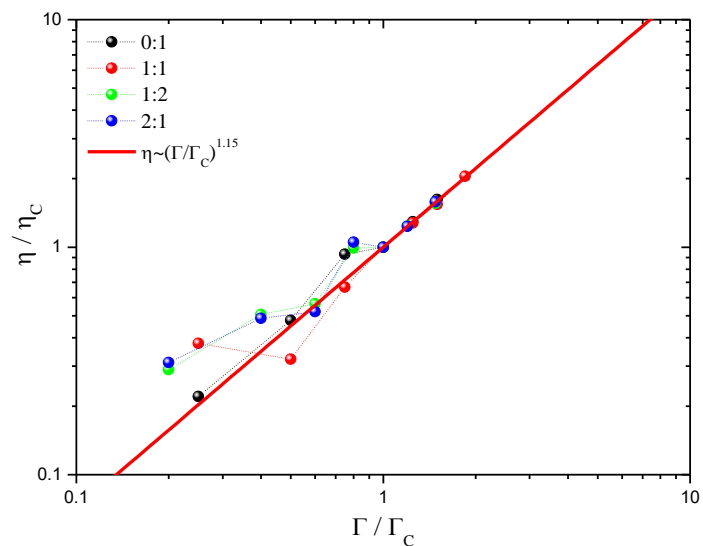


Figura 18. Viscosidad como función de la densidad de injertos sin unidades. La línea sólida roja y gris el ajuste que representa una ley de escalamiento. Para 600 moléculas libres en mal solvente.

Finalmente, presentamos en la figura 19 el comportamiento de la razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos. El cual podemos observar que todas las curvas colapsan en una misma a densidades de injertos mayores a la crítica.

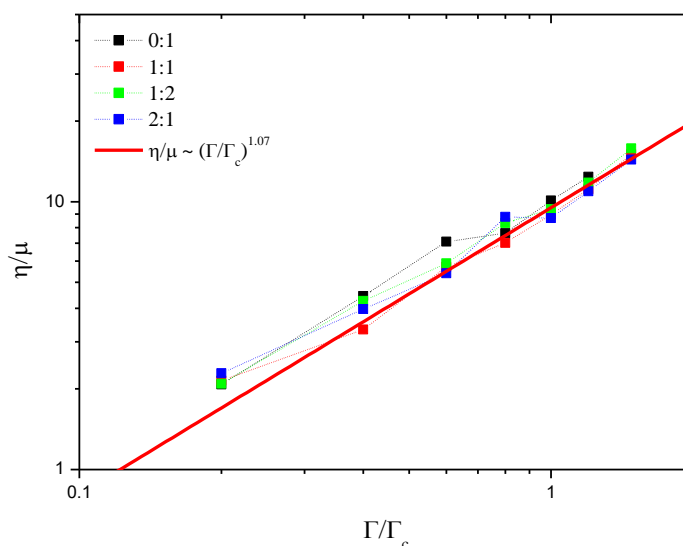


Figura 19. Razón de la viscosidad y el COF como función de la densidad de injertos en unidades adimensionadas. La línea roja representa el ajuste que denota una ley de escalamiento. Para 600 moléculas libres en mal solvente.

Conclusiones

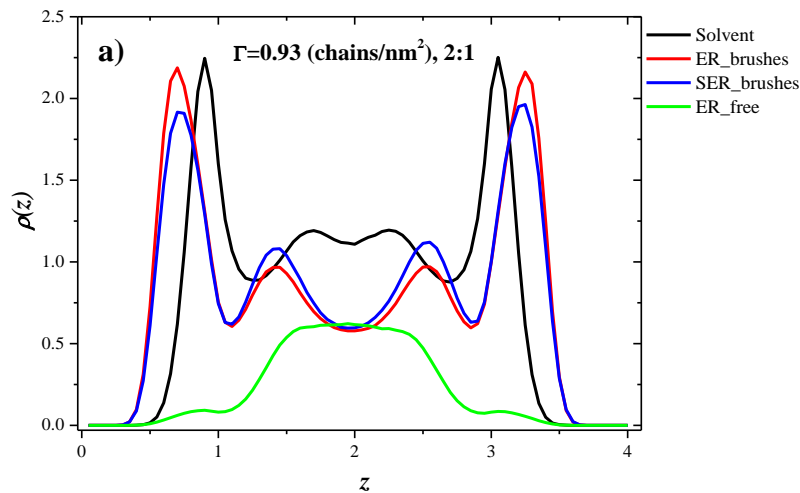
Es bien sabido el rol que juega la erucamida como agente deslizante en las matrices poliméricas y la facilidad de exudación de la molécula a la superficie, es tal la importancia de mantener los niveles bajos del COF para garantizar la duración de la misma, estos resultados se han reportado mediante simulaciones mesoscópica por A. Gama Goicochea y colaboradores [40], por esta razón se optó por modelar la mezcla de la erucamida con la estearil erucamida a diferentes porcentajes de concentración, con el propósito de prolongar la estabilización del COF por más tiempo en la superficie, además de incrementar gradualmente la concentración de moléculas libres en dos panoramas diferentes: en buen y mal solvente. Cabe destacar que los resultados de simulación observamos fácilmente que el comportamiento de la estearil erucamida es mucho más inestable que el de la erucamida quien mantiene un comportamiento con más estabilidad cuando llega a su punto mínimo. Concretamente se sabe de análisis experimentales en laboratorios que la mezcla de la

erucamida y la estearil erucamida reduce el COF a valores del orden de 0.09, lo cual hace de esta mezcla un caso de estudio de gran importancia, dado su posible impacto industrial. Emplear esta técnica de simulación nos permitió determinar el COF y la viscosidad (η) como funciones de la densidad de injertos sobre la superficie bajo la influencia del flujo Couette estacionario. El COF bajo condiciones de buen solvente se estabiliza en valores que varían entre 0.29 y 0.33 debido a la coexistencia de moléculas libres que interactúan con los cepillos poliméricos injertados en la superficie. Los valores encontrados del COF pueden ser puntos de comparación con resultados experimentales reportados. Por otro lado, los valores del COF bajo condiciones de mal solvente varían entre 0.17 y 0.27 cuando el coeficiente de fricción es mínimo, el cual muestra una estabilización a densidades (cadenas/nm²) mayores a pesar de la coexistencia con cadenas poliméricas libres en el sistema. Es imprescindible el rol que juega la calidad del solvente y las cadenas poliméricas moviéndose libremente ya que disminuyen y estabiliza el COF. La importancia de modelar estos tipos de agentes deslizantes fue con el propósito de predecir la duración del COF y determinar cualitativamente la cantidad de cepillos poliméricos desorbidos. Además, mostramos el espesor de las superficies que está relacionado proporcionalmente con el incremento la densidad de injertos, es decir, en el crecimiento de la viscosidad en ambos casos cuando se tiene buen y mal solvente. Por otro lado, el crecimiento monótono de la viscosidad concuerda con teorías de escalamiento.

Apéndice

Perfiles de densidad los cepillos poliméricos bajo condiciones de buen solvente

En la figura A1 (a), (b), (c) se muestran los perfiles de densidad de los casos cuando se incrementa gradualmente la concentración de moléculas libres (200, 400 y 600) bajo las condiciones de buen solvente. Los perfiles de densidad que se muestran son aquellos donde el COF es mínimo en cada uno de los casos. En la figura A1(a) mostramos los perfiles de densidad cuando el coeficiente de fricción es mínimo que corresponde a una densidad de injertos es de 0.93 cadenas/nm² en la proporción 2:1 como se muestra en la figura 2. La línea negra representa el perfil de densidad del solvente el cual penetra a los cepillos así como las cadenas libres (línea verde), aunque los picos de los perfiles de densidad de los cepillos poliméricos de erucamida (línea roja) y estearil erucamida (línea azul) compiten con la del solvente, debido a la alta densidad de injertos que corresponde a un COF de 0.32, para la proporción 2:1.



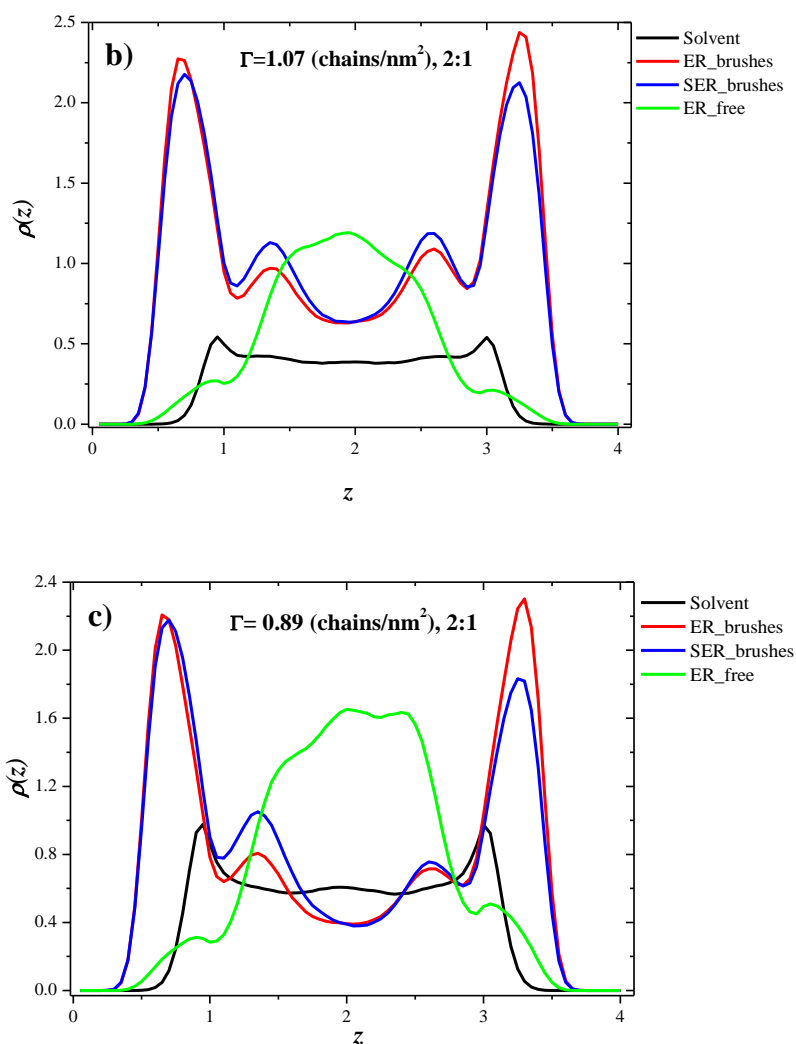


Figura A1 (a), (b), (c). Perfiles de densidad bajo condiciones de buen solvente para los casos donde se incrementa gradualmente la concentración de cadenas libres (200, 400, 600). Las líneas en negro corresponden al solvente, rojo-erucamida y azul-estearíl erucamida formando cepillos poliméricos; y en verde-cadenas libres de erucamida en buen solvente.

En las figuras A1 (b) y (c) observamos que los perfiles de densidad para la erucamida y la estearíl erucamida prevalecen los picos debido a la alta densidad de injertos en cada situación $\Gamma = 1.07$ (cadenas/nm²) y $\Gamma = 0.89$ (cadenas/nm²), respectivamente. Mientras que los perfiles de densidad del solvente son excluidos a medida que se incrementa la concentración de erucamida libres, como se hace notar en cada perfil de densidad (líneas verdes). Este

incremento en la concentración de cadenas libres favorece el mecanismo de lubricación a los cepillos poliméricos para reducir el COF que varía entre 0.29 y 0.33; en ambos casos en la proporción 2:1 donde el COF es mínimo como se muestran en las figuras 5 y 8, respectivamente.

Perfiles de densidad los cepillos poliméricos bajo condiciones de mal solvente

En la figura A2 (a), (b), (c) se muestran los perfiles de densidad de los casos cuando se incrementa la concentración de moléculas libres (200, 400 y 600) bajo las condiciones de mal solvente. Los perfiles de densidad que se muestran son aquellos donde el COF es mínimo en cada uno de los casos. En la figura A2 (a) mostramos los perfiles de densidad cuando el coeficiente de fricción es mínimo que corresponde a una densidad de injertos es de 0.48 cadenas/nm² en la proporción 1:1 como se muestra en la figura 11. La línea negra representa el perfil de densidad del solvente el cual penetra los poros de los cepillos así como las cadenas libres (línea verde), aunque los picos de los perfiles de densidad de los cepillos poliméricos de erucamida (línea roja) y estearil erucamida (línea azul) no compiten suficientemente con la del solvente, debido a la poca densidad de injertos que comprende un COF de 0.17, para la proporción 1:1.

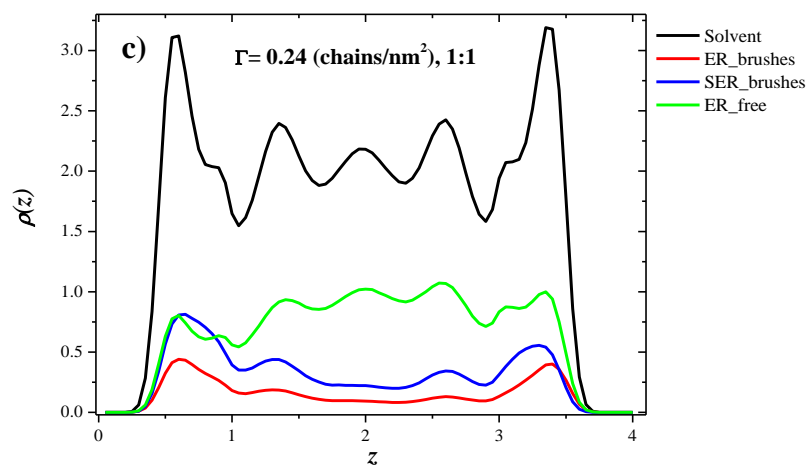
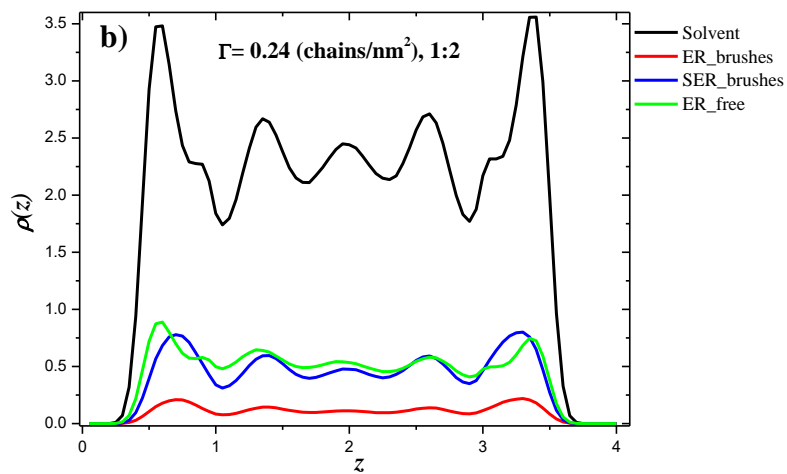
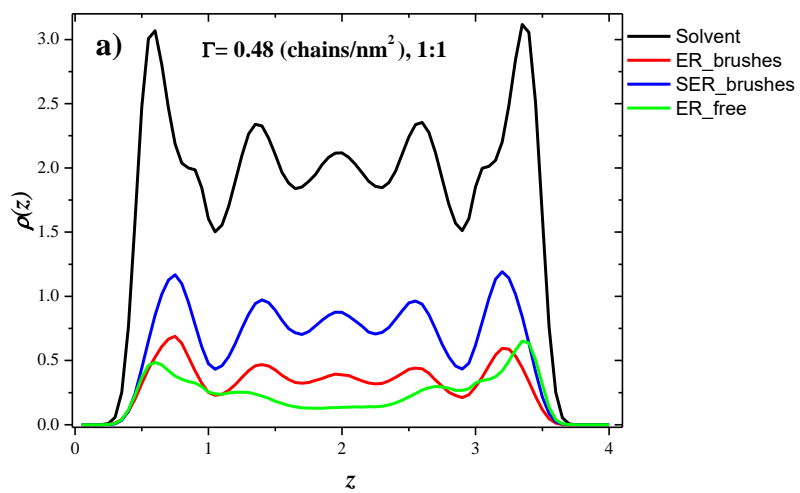


Figura A2 (a), (b), (c). Perfiles de densidad bajo condiciones de mal solvente para los casos donde se incrementa gradualmente la concentración de cadenas libres (200, 400, 600). Las líneas en negro corresponden al solvente, rojo-erucamida y azul-estearil erucamida formando cepillos poliméricos; y en verde- cadenas libres de erucamida en mal solvente.

En las figuras A2(b) y (c) observamos que los perfiles de densidad para la erucamida y la estearil erucamida los picos se atenúan debido a la baja densidad de injertos en cada situación $\Gamma = 0.24$ (cadenas/nm²) en ambos casos. Mientras que los perfiles de densidad del solvente se mantienen a pesar de que se incrementa la concentración de erucamida libres, como se hace notar en cada perfil de densidad (líneas verdes). Este incremento en la concentración de cadenas libres no favorece el mecanismo de lubricación a los cepillos poliméricos para reducir el COF que varía entre 0.22 y 0.27; en las correspondientes proporciones 1:2 y 1:1, donde el COF es mínimo como se muestran en las figuras 14 y 17, respectivamente.

Bibliografía

- [1] Bart, J. C. (2005). *Additives in polymers: Industrial analysis and applications*. John Wiley & Sons.
- [2] Cooper, I., & Tice, P. A. Migration studies on fatty acid amide slip additives from plastics into food simulants. *Food Additives & Contaminants*, **12**(2), 235-244 (1995).
- [3] Campen, S., Green, J., Lamb, G., Atkinson, D., & Spikes, H. On the increase in boundary friction with sliding speed. *Tribology letters*, **48**(2), 237-248 (2012).
- [4] Zahedi, A. R., Ranji, A., & Asiaban, S. Optimizing COF, blocking force, and printability of low density polyethylene. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **22**(3), 163-176 (2006).

- [5] Walp, L., & Tomlinson, H. Effect of erucic acid percentage on slip properties of erucamide. *Journal of Plastic Film & Sheeting*, **20**(4), 275-287 (2004).
- [6] Morris, B. A. (2016). *The Science and Technology of Flexible Packaging: Multilayer Films from Resin and Process to End Use*. William Andrew.
- [7] Kalyon, D. M., & Khemis, M. Role of slip additives in blown film extrusion of low density polyethylenes. *Plastics and rubber processing and applications*, **8**(3), 157-64 (1987).
- [8] Billingham, N. C. Physical phenomena in the oxidation and stabilization of polymers. *Oxidation inhibition in organic materials*, **2**, 249-97 (1990).
- [9] Wypych, G. (2005). *Handbook of antiblocking, release, and slip additives*. ChemTec Publishing.
- [10] Swanson, C. L., Burg, D. A., & Kleiman, R. Meadowfoam monoenoic fatty acid amides as slip and antiblock agents in polyolefin film. *Journal of Applied Polymer Science*, **49**(9), 1619-1624 (1993).
- [11] Ramirez, M. X., Walters, K. B., & Hirt, D. E. Relationship between erucamide surface concentration and coefficient of friction of LLDPE film. *Journal of Vinyl and Additive Technology*, **11**(1), 9-12 (2005).
- [12] Chen, J., Li, J., Hu, T., & Walther, B. (2007). Fundamental study of erucamide used as a slip agent. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, **25**(4), 886-892 (2007).

- [13] Ramírez, M. X., Hirt, D. E., & Wright, L. L. AFM characterization of surface segregated erucamide and behenamide in linear low density polyethylene film. *Nano Letters*, **2**(1), 9-12 (2002).
- [14] Har-Even, E., Brown, A., & Meletis, E. I. Effect of friction on the microstructure of compacted solid additive blends for polymers. *Wear*, **328**, 160-166 (2015).
- [15] Dhanvijay, P. U., Gharat, V. D., & Shertukde, V. V. Synthesis and characterization of slip additive functioning as an intercalating agent. *International Journal of Plastics Technology*, **18**(1), 100-112 (2014).
- [16] Coelho, F., Vieira, L. F., Benavides, R., da Silva Paula, M. M., Bernardin, A. M., Magnago, R. F., & da Silva, L. Synthesis and Evaluation of Amides as Slip Additives in Polypropylene. *International Polymer Processing*, **30**(5), 574-584 (2015).
- [17] Kalyon, D. M., & Khemis, M. Role of slip additives in blown film extrusion of low density polyethylenes. *Plastics and rubber processing and applications*, **8**(3), 157-64 (1987).
- [18] Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1987). Computer simulation of molecular liquids. Oxford University Press, Oxford.
- [19] Frenkel, D., & Smit, B. (2002). Understanding molecular simulation: From algorithms to applications. *Computational sciences series*, 1, 1-638.
- [20] Inn, Y., & Wang, S. Q. Hydrodynamic slip: Polymer adsorption and desorption at melt/solid interfaces. *Physical Review Letters*, **76**(3), 467 (1996).

- [21] Klein, J., Kumacheva, E., Mahalu, D., Perahia, D., & Fetters, L. J. Reduction of frictional forces between solid surfaces bearing polymer brushes. *Nature*, **370**(6491), 634-636 (1994).
- [22] Binder, K., Kreer, T., & Milchev, A. Polymer brushes under flow and in other out-of-equilibrium conditions. *Soft Matter*, **7**(16), 7159-7172 (2011).
- [23] Singh, M. K., Ilg, P., Espinosa-Marzal, R. M., Kröger, M., & Spencer, N. D. Polymer brushes under shear: molecular dynamics simulations compared to experiments. *Langmuir*, **31**(16), 4798-4805 (2015).
- [24] Grest, G. S. Grafted polymer brushes in polymeric matrices. *The Journal of Chemical Physics*, **105**(13), 5532-5541 (1996).
- [25] Grest, G. S. (1997). Computer simulations of shear and friction between polymer brushes. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **2**(3), 271-277 (1997).
- [26] Grest, G. S. Normal and shear forces between polymer brushes. *In Polymers in Confined Environments* (pp. 149-183) (1999). Springer Berlin Heidelberg.
- [27] Mendonça, A. C., Goujon, F., Malfreyt, P., & Tildesley, D. J.. Monte Carlo simulations of the static friction between two grafted polymer brushes. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **18**(8), 6164-6174 (2016).
- [28] Pastorino, C., Binder, K., Kreer, T., & Müller, M. Static and dynamic properties of the interface between a polymer brush and a melt of identical chains. *The Journal of Chemical Physics*, **124**(6), 064902 (2006).

- [29] Kreer, T. Polymer-brush lubrication: a review of recent theoretical advances. *Soft Matter*, **12**(15), 3479-3501 (2016).
- [30] Kröger, M. Simple models for complex nonequilibrium fluids. *Physics Reports*, **390**(6), 453-551 (2004).
- [31] Goujon, F., Malfreyt, P., & Tildesley, D. J. Mesoscopic simulation of entangled polymer brushes under shear: compression and rheological properties. *Macromolecules*, **42**(12), 4310-4318 (2009).
- [32] Goujon, F., Malfreyt, P., & Tildesley, D. J. Interactions between polymer brushes and a polymer solution: mesoscale modelling of the structural and frictional properties. *Soft Matter*, **6**(15), 3472-3481 (2010).
- [33] Irfachsyad, D., Tildesley, D., & Malfreyt, P. Dissipative particle dynamics simulation of grafted polymer brushes under shear. *Physical Chemistry Chemical Physics*, **4**(13), 3008-3015 (2002).
- [34] Qi, S., Klushin, L. I., Skvortsov, A. M., & Schmid, F. Polydisperse polymer brushes: internal structure, critical behavior, and interaction with flow. *Macromolecules*, **49**(24), 9665-9683 (2016).
- [35] Singh, M. K., Ilg, P., Espinosa-Marzal, R. M., Spencer, N. D., & Kröger, M. Influence of Chain Stiffness, Grafting Density and Normal Load on the Tribological and Structural Behavior of Polymer Brushes: A Nonequilibrium-Molecular-Dynamics Study. *Polymers*, **8**(7), 254 (2016).

- [36] Deng, M., Li, X., Liang, H., Caswell, B., & Karniadakis, G. E. Simulation and modelling of slip flow over surfaces grafted with polymer brushes and glycocalyx fibres. *Journal of Fluid Mechanics*, **711**, 192-211 (2012).
- [37] Espinosa-Marzal, R. M., Bielecki, R. M., & Spencer, N. D. Understanding the role of viscous solvent confinement in the tribological behavior of polymer brushes: a bioinspired approach. *Soft Matter*, **9**(44), 10572-10585 (2013).
- [38] Vyas, M. K., Schneider, K., Nandan, B., & Stamm, M. Switching of friction by binary polymer brushes. *Soft Matter*, **4**(5), 1024-1032 (2008).
- [39] Gama Goicochea, A., Balderas Altamirano, M. A., López-Esparza, R., Waldo-Mendoza, M. A., & Pérez, E. On the computational modeling of the viscosity of colloidal dispersions and its relation with basic molecular interactions. *European Journal of Physics*, **36**(5), 055032 (2015).
- [40] Gama Goicochea, A., López-Esparza, R., Balderas Altamirano, M. A., Rivera-Paz, E., Waldo-Mendoza, M. A., & Pérez, E. Friction coefficient and viscosity of polymer brushes with and without free polymers as slip agents. *Journal of Molecular Liquids*, **219**, 368-376 (2016).
- [41] Hoogerbrugge, P. J., & Koelman, J. M. V. A. Simulating microscopic hydrodynamic phenomena with dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, **19**(3), 155 (1992).

- [42] Groot, R. D., & Warren, P. B. Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation. *The Journal of Chemical Physics*, **107**(11), 4423-4435 (1997).
- [43] Vattulainen, I., Karttunen, M., Besold, G., & Polson, J. M. Integration schemes for dissipative particle dynamics simulations: From softly interacting systems towards hybrid models. *The Journal of Chemical Physics*, **116**(10), 3967-3979 (2002).
- [44] Español, P., & Warren, P. (1995). Statistical mechanics of dissipative particle dynamics. *EPL (Europhysics Letters)*, **30**(4), 191 (1995).
- [45] Gama Goicochea, A., Romero-Bastida, M., & López-Rendón, R. Dependence of thermodynamic properties of model systems on some dissipative particle dynamics parameters. *Molecular Physics*, **105**(17-18), 2375-2381 (2007).
- [46] Gama Goicochea, A., Balderas Altamirano, M. A., Hernández, J. D., & Pérez, E. The role of the dissipative and random forces in the calculation of the pressure of simple fluids with dissipative particle dynamics. *Computer Physics Communications*, 188, 76-81 (2015).
- [47] Catarino-Centeno, R., Bustamante-Rendón, R. A., Hernández-Fragoso, J. S., Arroyo-Ordoñez, I., Pérez, E., Alas, S. J., & Gama Goicochea, A. Surfactant chain length and concentration influence on the interfacial tension of two immiscible model liquids: a coarse-grained approach. *Journal of Molecular Modeling*, **23**(11), 306 (2017).
- [48] Macosko, C. W. (1994). Rheology: principles, measurements, and applications. Wiley-vch.

- [49] Mayoral, E., Klapp, J., & Gama Goicochea, A. Scaling features of the tribology of polymer brushes of increasing grafting density around the mushroom-to-brush transition. *Physical Review E*, **95**(1), 012505 (2017).
- [50] Gama Goicochea, A., Mayoral, E., Klapp, J., & Pastorino, C. Nanotribology of biopolymer brushes in aqueous solution using dissipative particle dynamics simulations: an application to PEG covered liposomes in a theta solvent. *Soft Matter*, 10(1), 166-174 (2014).
- [51] Allen, M. P., & Tildesley, D. J. (1987). *Computer Simulation of Liquids* Oxford Univ. Press.
- [52] P. G. de Gennes, (1979). *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, New York.
- [53] A. Galuschko, L. Spirin, T. Kreer, A. Johner, C. Pastorino, J. Wittmer and J. Baschnagel, *Langmuir*, **26**, 6418, 2010.

Conclusiones y Perspectivas

En el presente trabajo doctoral hemos presentado tres sistemas de estudio sobre materia condensada blanda, que nos ha permitido entender los diferentes puntos vista de sistemas mediante un enfoque computacional. El primer caso de estudio es un ejemplo específico tomado de la literatura de simulaciones de dinámica molecular (DM) (ver referencia [25], cap. 1) que nos permitió estudiar la termodinámica de sistemas coloidales para determinar la influencia de la densidad de injertos por unidad de área de coloide, el papel que juega la calidad del solvente y la temperatura en la estabilidad de una dispersión coloidal de dióxido de titanio (TiO₂); la mayor parte del análisis aquí descrito se basó en el potencial de fuerza media (PMF por sus siglas en inglés) (referencia [26], cap. 2). Otro de los métodos computacionales que empleamos para el desarrollo de este trabajo fue la técnica de simulación de dinámica de partículas disipativas (DPD) con el enfoque de grano-grosso (CG) que ha demostrado ser una herramienta indispensable para la predicción de fenómenos dinámicos en sistemas de la materia condensada blanda. Se mostró que la DPD ha sido una técnica de simulación a escala mesoscópica porque nos permite modelar sistemas para estudiar la tensión interfacial entre dos líquidos inmiscibles como función de la longitud de la cadena y la concentración de tensoactivos lineales (modelos), así como la predicción de la concentración micelar crítica (CMC) para todas las longitudes de los tensoactivos. Los resultados reportados pueden ayudar a interpretar y diseñar mejores experimentos en sistemas de tensoactivos [ver referencia [31], cap. 3]. Además, con este tipo de simulaciones realizamos estudios sobre propiedades reológicas de interés a nivel industrial como es el coeficiente de fricción (COF) de sistemas formados por cepillos poliméricos simulando

agentes deslizantes (erucamida y estearil erucamida) que fueron sometidos bajo un flujo estacionario del conocido flujo de Couette bajo condiciones de buen y mal solvente. A los sistemas se les agregó una fracción de cadenas libres para favorecer el mecanismo de lubricación entre los cepillos poliméricos y así encontrar los valores óptimos de estabilización del COF. Los resultados obtenidos predicen que la mezcla de cepillos poliméricos de ER con SER en la proporción 2:1 en todos los casos de estudio bajo las condiciones de buen solvente, el COF se estabiliza en valores que varían entre 0.29 a 0.33. Mientras que la viscosidad en las mismas condiciones presenta un crecimiento monótono que concuerda con teorías de escalamiento.

Una de las perspectivas de este trabajo es ir más allá de los modelados computacionales empleados en este trabajo, es decir, acceder a la nueva generación simulaciones a través de la computación acelerada por GPUs, el cual está transformando el mundo de la investigación y la ingeniería computacional para atender sistemas más complejos.

Otras de las perspectivas de este trabajo es sin duda el procesamiento de imágenes obtenidas por AFM o de simulaciones computacionales para describir las superficies mediante el análisis fractal y la lagunaridad para explicar sistemas con relevancia científica y tecnológica. Como una extensión del trabajo presentado en el apéndice A.

Apéndice A

Caracterización experimental de superficies estructuradas

Resumen

En el presente trabajo presentamos la medición de la dimensión fractal (D_f) en películas delgadas fabricadas a partir de la mezcla binaria de polímeros inmiscibles poliestireno (PS) y polibutilmetacrilato (PBMA) en buen solvente (tetrahidrofurano), empleando la técnica de spin-coating. Nuestro interés fue medir el grado mojado de las superficies mediante la medición experimental del ángulo de contacto estático (ACE), Así como analizar el efecto de la conmutación de la composición química sobre las superficies después de la remoción de la fase de PBMA mediante un solvente selectivo (ido acético) por medio de espectroscopia infrarroja (FTIR). Además, se caracterizaron las superficies por microscopia de fuerza atómica (AFM, por sus siglas en inglés) para evaluar la topografía de las superficies y medir la rugosidad cuadrática media (R_{rms}); mediante el software NanoScopeAnalysis v1.4 determinar la densidad espectral de potencia (PSD) para calcular la dimensión fractal de las superficies geométricas basándonos en teoría de Persson [32]. Encontramos que la mayor R_{rms} fue de $311.6 \pm 21.2 \text{ nm}$ después de remover la fase rica en PBMA en la razón de concentraciones 40/60 % $W_{PS/PBMA}$, con un ángulo de contacto estático de $139.4 \pm 1^\circ$, en la misma concentración y condiciones. La dimensión fractal (D_f) fue de 1.62 para nuestra superficie auto-afín para la concentración 40/60 % $W_{PS/PBMA}$ después de remover el PBMA, nuestra superficie muestra una geometría porosa, el cual no se puede considerar un fractal, es por ello que introducimos el concepto de lagunaridad para describir este tipo de

superficies. Una aplicación potencial de este tipo de experimentos es la mezcla de copolímeros para posibles estudios en la medicina para distinguir células cancerosas de células sanas mediante el análisis fractal.

Introducción

La ciencia de las superficies y las interfaces de polímeros ha surgido en los últimos veinte años como un tema crítico en campos que van desde la ciencia de los materiales y la química superficial hasta la investigación inspirada en la nanotecnología y la bioinspiración [1]. Se han dedicado un sinnúmero de estudios teóricos y experimentales a las aplicaciones de películas delgadas; las superficies poliméricas se han estudiado en procesos físicos y químicos para estabilizar las suspensiones coloidales, promover la lubricación y controlar la adhesión, y actuar como repelentes de agua y aceite [2]. La modificación superficial de cadenas injertadas en la superficie a partir de polímeros ha sido un enfoque simple, útil y versátil para mejorar las propiedades de la superficie. Las cadenas de polímero son fuertemente adsorbidas o adheridas a un extremo de una superficie o interfaz por la densidad del injerto lo suficientemente alta como para formar una estructura similar a un polímero [3]. Existe una fuerte dependencia entre el número de injertos (concentración) y la formación de estructuras, es decir, si tenemos una baja densidad de injerto se formarán panqueques [4, 5], a una concentración relativamente media formarán estructuras fúngicas [6]. A veces, el estiramiento o el colapso de las cadenas de polímero se debe a la calidad del solvente, ya sea bueno o malo [7, 8]. Si los polímeros injertados son incompatibles, cada cadena interactúa de forma muy diferente con el entorno, el cambio en la segregación de fases, las morfologías y la identidad del polímero en la parte superior del pincel mixto [9, 10]. En el caso de los cepillos poliméricos binarios, tanto la estructura como la química de la superficie pueden

alterarse, y la variedad de posibles morfologías superficiales se incrementa gradualmente. La composición de la superficie puede modificar las propiedades tales como la energía superficial, la adhesión, la elasticidad y la mojabilidad. De hecho, en el reciente desarrollo de los cepillos binarios de polímeros ha permitido aplicaciones mucho más diversas para analizar las morfologías de las superficies [1, 10, 11]. Con frecuencia se encuentra que las imágenes de superficies complejas, como las cubiertas por cadenas de polímeros, exhiben propiedades fractales, es decir, parecen ser invariantes bajo transformaciones de escala. En el trabajo llevado a cabo por A. Phinyomark et al. [12] exploraron la aplicación del análisis fractal para estudiar las características de textura de imágenes microscópicas utilizando el método de análisis de expresión crítica para mejorar la capacidad de clasificar estructuras histológicas en imágenes microscópicas autoinmunes de cáncer de mama que tiene una estructura compleja. El análisis fractal es comúnmente una herramienta matemática para caracterizar un sistema complejo; la complejidad y la auto-afinidad de estas estructuras secuenciales están determinadas por la llamada dimensión fractal [13, 14]. La introducción de la geometría fractal para el análisis cuantitativo y la descripción de la complejidad geométrica de los sistemas naturales ha sido un gran cambio de paradigma en las últimas décadas. Hoy en día, las neurociencias modernas admiten la prevalencia de propiedades fractales, como la auto-similitud en el cerebro en varios niveles de observación, desde la micro-escala hasta la macro-escala, en las perspectivas molecular, anatómica, funcional y patológica. La complejidad natural del cerebro, su estructura jerárquica y la arquitectura topológica sofisticada de las neuronas organizadas en redes micro y macro son factores que contribuyen a los límites de la aplicación de la geometría euclidiana y la dinámica lineal a las neurociencias. En el trabajo presentado por A. Di Leva et al. [15] presentan una visión holística de la geometría fractal del cerebro y revisan los conceptos básicos del análisis fractal

y sus principales aplicaciones a las neurociencias básicas. W. Bauer y C.D. Mackenzie [16] utilizó el enfoque de la dimensión fractal como un nuevo observable para caracterizar las células de diferentes tipos. Propusieron que es posible distinguir las células cancerosas de las células sanas con la ayuda de este nuevo enfoque. Estudios recientes en biología y medicina, los fractales están empezando a tener sus primeras aplicaciones [17, 18, 19]. Recientemente se ha estudiado la forma de las neuronas en los vertebrados del sistema nervioso central [20], el espectro de frecuencia en los latidos del corazón humano [21], el tracto vascular y respiratorio [22], la superficie del cerebro [23], el crecimiento tumoral [24] hueso trabecular [25], entidades patológicas tales como pólipos de color rectal [26] y en tejidos epiteliales en la cavidad oral [27]. En el año 2015 Sokolov I., hizo la siguiente pregunta: ¿los fractales son una nueva forma de diagnosticar y curar el cáncer? [28, 29, 30].

En el presente trabajo hacemos el estudio experimental para explicar el fenómeno de mojado en superficies estructuradas con propiedades hidrófobas, ya que la rugosidad juega un papel importante para entender este tipo fenómenos. El concepto de superficies rugosas es mucho más general cuando las medidas tradicionales de la rugosidad, tales como la rugosidad cuadrática media (R_{rms}) son combinadas con la dimensión fractal para describir la topografía de superficies naturales. El diseño experimental se basó en la fabricación de películas delgadas a partir de la mezcla de dos polímeros inmiscibles de poliestireno (PS) y polibutylmetacrilato (PBMA) en buen solvente (tetrahidrofurano, THF) usando la técnica de spin-coating [31]. Se realizó un barrido de concentración en relación con el porcentaje de peso (0/100, 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 30/70, 35/65, 38/62, 40/60, 43/57, 45/55, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0 % $W_{PS/PBMA}$). Posteriormente, las películas delgadas se sometieron a un ataque químico en un solvente selectivo, ácido acético (AC) para eliminar

la fase de PBMA a temperatura ambiente, con el fin de incrementar la estructura de las superficies. Para evaluar la composición química en las películas de polímeros, se utilizó el análisis de espectroscopía infrarroja (FTIR), la medición del ángulo de contacto estático (SCA) nos permitió medir el grado de humectabilidad en superficies fractales relacionadas con el automóvil. La topografía de las películas se evaluó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) de forma intermitente para determinar el parámetro de amplitud de rugosidad cuadrática media (R_{rms}) de las películas delgadas y, finalmente, la dimensión fractal (D_f) se determinó mediante análisis estadístico de la potencia densidad espectral (PSD) usando el software NanoScope Analysis v1.40. El análisis fractal reportado en este trabajo es un enfoque para posibles aplicaciones de estudios de células cancerosas, siendo un tema de gran interés en la actualidad.

Metodología Experimental

Materiales y métodos

Los reactivos químicos fueron de Sigma-Aldrich (Múnich, Alemania) polibutylmetacrilato (PBMA, $(C_8H_{14}O_2)_n$ MW = 337000 g/mol), poliestireno (PS, PM = 192000 g/mol), tetrahidrofurano (THF, C_4H_8O , 99.9%) y ácido acético (CH_3COOH , 99.9%).

Fabricación de las películas poliméricas

Las películas poliméricas se prepararon a partir de la mezcla de dos polímeros incompatibles de poliestireno (PS) y polibutylmetacrilato (PBMA) en un solvente común, tetrahidrofurano (THF), con las siguientes relaciones de peso 0/100, 5/95, 10/90, 15/85, 20/80, 30/70, 35/65, 38/62, 40/60, 43/57, 45/55, 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 100 / 0, % $W_{PS/PBMA}$. La concentración de la solución de polímero fue del 5 wt%. Se empleó la técnica de spin-coating

para fabricar las películas delgadas ($\sim 2500 \text{ rpm}$) a temperatura ambiente (298 K), se tomaron $10 \mu\text{L}$ de la solución y se depositaron en un sustrato silanizado (con carga positiva) de $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Posteriormente, la fase de PBMA se eliminó por inmersión en el solvente selectivo AC durante 25 min y finalmente las muestras se dejaron secar a las 12 h a temperatura ambiente. El recubrimiento por rotación es una técnica ampliamente utilizada para la fabricación de películas delgadas de polímeros uniformes con el fin de lograr morfologías deseables [31].

Análisis de espectroscopia infrarroja (FTIR)

El análisis por espectroscopia infrarroja (FTIR) se realizó usando un espectrómetro Nicolet Nexus 470 FTIR (Nicolet, Madison, WI, EE. UU.). El rango espectral fue $4000\text{-}520 \text{ cm}^{-1}$ con una resolución de 2 cm^{-1} con 80 escaneos, registrados a temperatura ambiente. El procesamiento y análisis de las regiones de banda de los espectros se realizó usando el software OMNIC E.S.P.5.1 (Nicolet). La técnica FTIR se usó para investigar el efecto del solvente selectivo en el recubrimiento PS/PBMA.

Medición de ángulo de contacto estático (ACE)

Las mediciones del ángulo de contacto estático se realizaron en la topografía de la superficie de las películas después de la eliminación de la fase de PBMA. Los ángulos de contacto se midieron usando un goniómetro (DIGIDROP), se utilizó el software ImageJ v1.48 (Plugins) para el procesamiento de la imagen y el ángulo de contacto. El fluido utilizado para medir el ángulo de contacto fue agua destilada, se depositaron $5 \mu\text{L}$ de gotitas en diferentes superficies a temperatura ambiente.

Medición por microscopía de fuerza atómica (AFM)

La topografía de la superficie se caracterizó por un microscopio de fuerza atómica Bruker Dimension Edge. La topografía superficial se controló a temperatura ambiente usando una punta (modelo SCM-PIT) a una velocidad de exploración de 0.3 Hz, el área de exploración de la imagen fue de $20 \times 20 \mu\text{m}^2$. Las imágenes obtenidas fueron procesadas por el software Nanoscope Analysis v1.40 para obtener estadísticamente el parámetro de la amplitud de rugosidad (R_{rms}) y la densidad espectral de potencia (PSD).

Análisis Estadístico: Dimensión Fractal

Persson y colaboradores propusieron una teoría novedosa [32, 33, 34] basada en la mecánica de contacto para explicar la adhesión entre un sólido elástico y una superficie rugosa para comprender los fenómenos de fricción, deslizamiento y desgaste de los materiales. Esta teoría fue desarrollada para el estudio de superficies rugosas aleatorias con propiedades estadísticas. La aspereza de una superficie es un fenómeno en la escala de las micro-nanoestructuras, a veces puede alcanzar extensiones atómicas de gran importancia en muchas aplicaciones de ingeniería, por ejemplo, la tribología [35]. En investigaciones recientes sobre la rugosidad se ha utilizado una herramienta estadística y descriptiva para estudiar el mismo, esta herramienta estadística se conoce como densidad espectral de potencia (PSD); se basa en el análisis topográfico en 2D utilizando una transformada discreta de Fourier [36]. El espectro de potencia en el caso 2D para una superficie aleatoriamente rugosa donde las propiedades estadísticas son invariantes e isotrópicas está definido por [32, 34]:

$$C(\mathbf{q}) = \frac{1}{(2\pi)^2} \int d^2 x \langle h(\mathbf{x})h(\mathbf{0}) \rangle e^{-i \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}}, \quad (1)$$

Donde \mathbf{q} es el vector de onda, en una superficie la coordenada de alturas viene dada por $h(\mathbf{x})$ con $\mathbf{x} = (x, y)$ el vector bidimensional del plano y $\langle \dots \rangle$ es el promedio de los conjuntos [37]. Una superficie fractal auto-afín tiene la propiedad de que si parte de la superficie se magnifica, en general, es apropiadamente diferente en la dirección perpendicular a la superficie en comparación con las direcciones laterales, es decir, las propiedades estadísticas de la superficie son invariantes a la escala transformación [32]. En particular el exponente de Hurst (H) define el factor de escala (λ^H) a lo largo de la dirección- z para conservar las propiedades estadísticas. La superficie transformada $z = \lambda^H h(x/\lambda, y/\lambda)$, se ve exactamente como la original, cuando se tiene una superficie auto-similar como lo reporta Persson y colaboradores [32]. Es bien sabido que muchas de las superficies fabricadas en laboratorios tienden a la auto-afinidad fractal. Para una superficie auto-afín, el espectro de potencia obedece una ley de potencia descrita por:

$$C(q) \propto q^{-2(1+H)}. \quad (2)$$

Donde H es el exponente de Hurst, está directamente relacionado con la dimensión fractal D_f de la superficie a través de $D_f = 3 - H$ [32]. Un pequeño exponente de Hurst ($H \rightarrow 0$) tiene una gran dimensión fractal y una superficie más rugosa. Un exponente de Hurst más grande ($H \rightarrow 1$) tiene una dimensión fractal más baja y una superficie más lisa. El significado físico de la dimensión fractal es cuantificar la extensión del espacio cubierto por la superficie fractal, a valores más altos de D_f corresponden a perfiles más densos. Para las superficies isotrópicas, determinamos el D_f a partir de la pendiente del $\text{Log } C(q) - \text{Log } q$, la curva del espectro de potencia es como se muestra en la figura 1. La dimensión fractal de

la topografía de la superficie está correlacionada con la pendiente ($\alpha = -2(1 + H)$) de la línea recta que se ajusta a la curva $C(q)$ según la siguiente relación:

$$D_f = \frac{\alpha}{2} + 4. \quad (3)$$

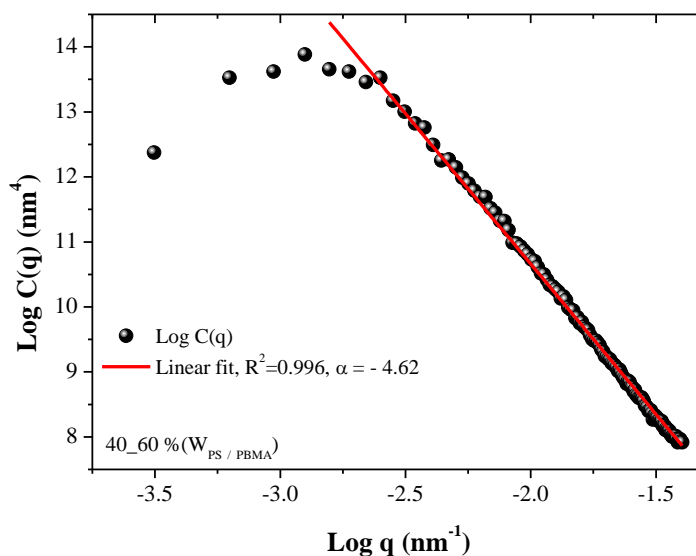


Figura 1. Densidad espectral de potencia (PSD) para la mezcla 40/60 (% $W_{PS/PBMA}$) después de eliminar la fase PBMA, la línea continua es el ajuste lineal del espectro de potencia. El coeficiente de correlación del ajuste lineal es $R^2 = 0.996$.

Resultados y Discusiones

Análisis de Transformada de Fourier Infrarroja (FTIR)

La técnica de espectroscopia FTIR es una herramienta útil para identificar y rastrear la presencia de diversos grupos funcionales en los polímeros [38, 39]; en la figura 2 presentamos los espectros infrarrojos del PS, PBMA y espectro infrarrojo después de eliminar la fase PBMA de la mezcla PS/PBMA por el solvente selectivo de ácido acético, esta medición se realizó solo para el 40/60 (% $W_{PS/PBMA}$) concentración como la concentración óptima, como se discutirá en las siguientes secciones del presente trabajo. El

espectro infrarrojo negro corresponde al PBMA, las bandas de absorción a 2958 y 1722 cm^{-1} se deben a las vibraciones de estiramiento asimétricas de un grupo metilo - CH_3 (alifático) y al estiramiento simétrico de un doble enlace de un carbonilo grupo $\text{C}=\text{O}$ respectivamente, este último es muy intenso. La banda vibratoria a 2873 cm^{-1} se debe a la tensión simétrica de un CH_3 . La banda de absorción a 1465 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de flexión asimétrica y de tijera de los grupos CH_3 y CH_2 , respectivamente. El pico a 1386 cm^{-1} es aparentemente debido a las vibraciones simétricas de doblar el sol de un grupo CH_3 . Las bandas a 1240 y 1143 cm^{-1} corresponden a los tramos de los enlaces simples PBMA $[\text{C}-\text{O}]$ y $[\text{C}-\text{C}-\text{O}]$. Se observa un estiramiento simétrico débil de los enlaces simples $[\text{C}-\text{O}-\text{C}]$ a 845 cm^{-1} . Las bandas a 748 y 705 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de flexión de los hidrógenos fuera del plano del anillo de benceno [31]. La señal infrarroja en rojo corresponde a PS, las bandas de absorción estimadas en 3024 y 2922 cm^{-1} se deben al estiramiento simétrico y asimétrico de un grupo CH_2 , respectivamente. A 1600 y 1451 cm^{-1} se observan las bandas de estiramiento características del anillo de benceno $[\text{C}-\text{C}]$ y la vibración en el modo de grupo de paraguas $[\text{CH}_2]$, respectivamente. Las bandas a 754 y 696 cm^{-1} se deben a la curvatura fuera del plano de los $[\text{CH}]$ hidrógenos de un anillo aromático y un anillo de vibración de flexión de $[\text{CH}]$, respectivamente, este último indica la presencia de un anillo de benceno mono-sustituido en PS, recientemente en el trabajo de R. Patiño-Herrera et al. [31], realizaron un análisis riguroso de la composición química de estos polímeros. Finalmente, la línea azul muestra el espectro infrarrojo de la mezcla PS/PBMA después de llevar a cabo la eliminación de la fase PBMA usando el solvente selectivo ácido acético, vemos el mismo espectro del PS excepto para la banda a 1728 cm^{-1} debido a una banda de vibración característica y una pequeña capa de PBMA anclada a la superficie del sustrato

silanizado cuando realizamos la preparación de la superficie, este enlace vibratorio corresponde al estiramiento del doble enlace [C=O] [31, 40].

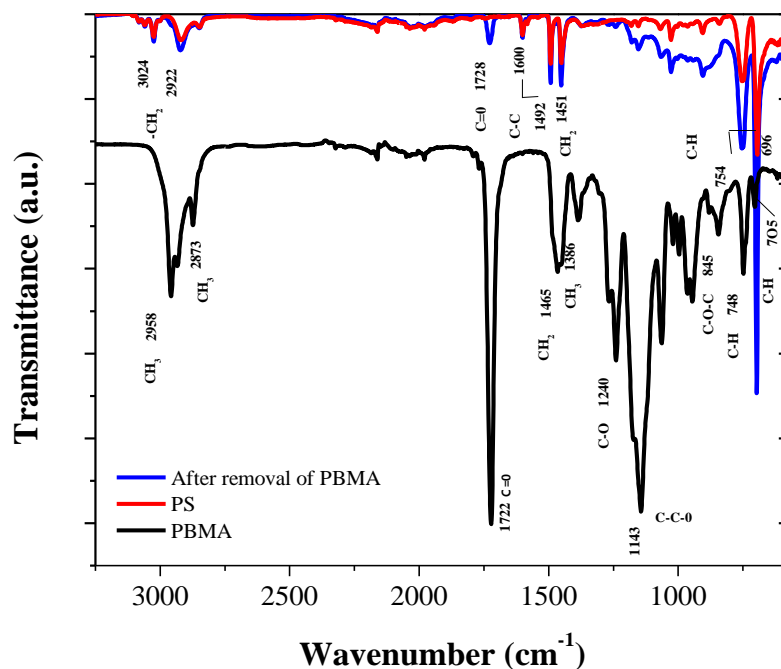


Figura 2. Espectros FTIR de PS (línea roja), PBMA (línea negra) y PS (línea azul) después de eliminar la fase de PBMA mediante el solvente selectivo ácido acético a temperatura ambiente.

Medición de ángulo de contacto estático (ACE)

En la figura 3, presentamos el ángulo de contacto estático de las películas delgadas en función de la relación porcentual en peso (%W_{PS/PBMA}), antes y después de la eliminación de la fase PBMA. Se depositó una gota de 10 μ L de agua destilada sobre las superficies porosas autoafirmadas para medir el grado de humectabilidad en estas superficies. Encontramos que el ángulo de contacto máximo antes de la eliminación de la fase PBMA fue $95.2 \pm 0.2^\circ$ para la concentración de peso de 40/60 %W_{PS/PBMA}, ver símbolos rojos), esta superficie se considera una superficie hidrófoba, es bien sabido que una superficie es hidrófoba si su

ángulo de contacto es superior a 90° [41]. PBMA se secreta en la interfaz aire/superficie debido a la baja energía superficial en comparación con PS [40, 42], PBMA tiene la propiedad de ser un polímero hidrófilo (una superficie se considera hidrófila si su ángulo de contacto es inferior a 90°) De nuestros resultados experimentales encontramos que el SCA experimental del PBMA es de $79.2 \pm 0.6^\circ$ cuando solo tenemos la presencia de la fase PBMA (0/100, % $W_{PS/PBMA}$). Por otro lado, también estimamos experimentalmente el ángulo de contacto estático de PS (100/0, % $W_{PS/PBMA}$) aproximadamente $94.3 \pm 0.6^\circ$, en la literatura reportan que el ángulo de contacto del PS es 93° [43], este polímero se considera hidrofóbico para la naturaleza. Los símbolos en rojo representan el ACE con su desviación estándar respectiva antes de que se elimine la fase del PBMA. En símbolos azules, graficamos las mediciones de ACE en función de la exploración de concentración después de eliminar la fase de PBMA por el solvente selectivo (ácido acético) durante 25 minutos, luego se deja secar a 12 h a temperatura ambiente. También observamos que el ángulo máximo de contacto estático era $139.4 \pm 1^\circ$ para la película de polímero en la proporción 40/60 (% $W_{PS/PBMA}$), (símbolos azules, ver figura 3), la razón física por la que ACE es mayor debido a la crecimiento de microestructuras (rugosidad) en las películas de polímero a medida que la fase rica en PS aumenta (0/100 a 40/60) y la morfología de la red es más abierta y esto permite aire atrapado debajo de la gota de agua $\sim 2.1 \pm 0.7 \mu m$ con una profundidad de $\sim 930 \pm 50 nm$ (40/60, % $W_{PS/PBMA}$); después de esta concentración óptima, el crecimiento de estas microestructuras disminuye porque la superficie de la película, los poros están más cerrados $\sim 490 \pm 75 nm$ con una profundidad $\sim 150 \pm 66 nm$ para la concentración 70/30 (% $W_{PS/PBMA}$) y por lo tanto, el SCA también disminuye y las superficies del polímero se vuelven hidrófilas. En el trabajo de Di Fabrizio E. et al. [44], hicieron películas de nano-

poros de silicona y obtuvieron un ángulo de contacto aparente de 140° en superficies fractales para explicar su aumento hidrofóbico.

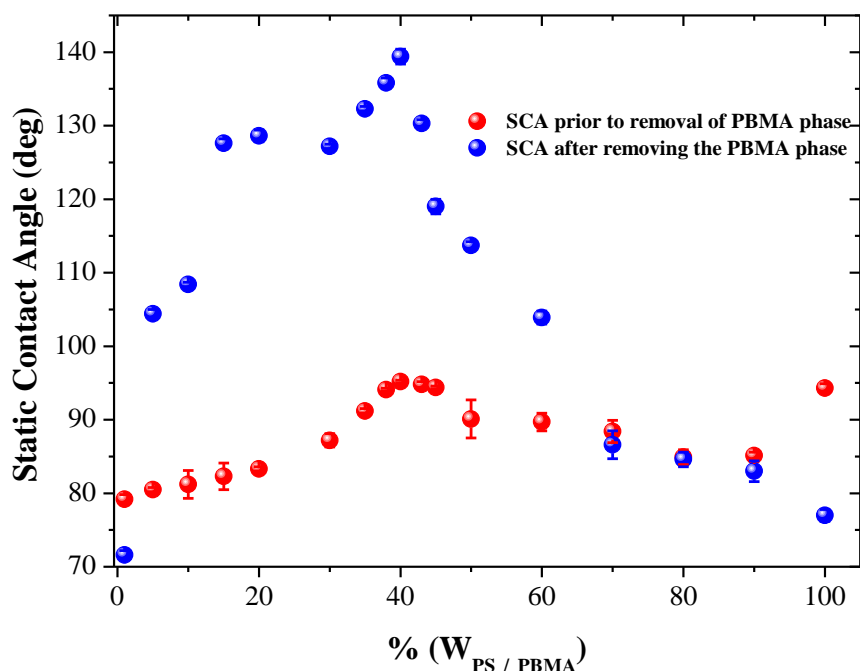


Figura 3. Medición del ángulo de contacto estático (ACE) en la interfaz con la película de polímero PS / PBMA anterior (símbolos rojos) y después de la separación de fases del PBMA con ácido acético (símbolos azules).

Caracterización de la morfología de las superficies fractales auto-afines por AFM

En la figura 4, presentamos las películas de polímero delgadas de PS, PBMA y las superficies poliméricas después de la eliminación del PBMA con ácido acético a partir de las mezclas preparadas en diferentes porcentajes en peso ($\%W_{PS/PBMA}$); presentamos seis imágenes obtenidas de AFM para analizar las diferentes morfologías de las superficies fractales auto-afines. Las figuras 4(a) y (f) muestran las fases ricas en PBMA y PS que presentan una superficie lisa y homogénea con particularidades en la superficie. La rugosidad media de la raíz cuadrada (R_{rms}) de las películas fue: $3.2 \pm 1.2 \text{ nm}$ (PBMA) y $9.8 \pm 3.2 \text{ nm}$ (PS),

respectivamente. Las mediciones se realizaron en un área de exploración de $20 \mu m \times 20 \mu m$. En la figura 4(b) presentamos la eliminación de PBMA en la composición de polímero 30% PS y 70% de PBMA, la superficie tiene una morfología granular rica en PS, sin descartar la presencia de impurezas de PBMA. El tamaño de los gránulos es de aproximadamente $2.6 \pm 1.2 \mu m$ y por encima de la superficie. Para la composición 40/60 (% $W_{PS/PBMA}$) después de la eliminación de la fase PBMA, presenta una morfología de red con geometría irregular, es decir, una superficie heterogénea, los poros tienen una estructura amplia y poco profunda con un diámetro promedio de aproximadamente $2.1 \pm 0.7 \mu m$ con una profundidad de $930 \pm 50 nm$, como se muestra en la figura 4(c), formando una superficie porosa. En la relación 50/50 (% $W_{PS/PBMA}$) después de eliminar la fase rica en PBMA, se presenta una estructura porosa como se muestra en la figura 4(d), observamos que los poros de la superficie están cerrados, el diámetro y la profundidad de los poros es aproximadamente $793 \pm 68 nm$ y $472 \pm 75 nm$, respectivamente. En la figura 4(e) presentamos la morfología 70/30 (% $W_{PS/PBMA}$) después de la eliminación de la fase PBMA, observamos que en la superficie hay dos tipos de poros, algunos más pequeños que otros, el diámetro y la profundidad es de aproximadamente $490 \pm 75 nm$ y $150 \pm 66 nm$, respectivamente. Estas superficies se consideran superficies fractales auto-afines. En las mezclas de polímeros, se logra la situación en la que la separación de fases se completa y tenemos dos dominios macroscópicos de las dos fases separados por una sola interfaz. Más bien, la lenta dinámica de los polímeros significará que no se alcanzará esta estructura de equilibrio y habrá una morfología más complicada que consistirá en dominios mucho más pequeños de las dos fases que, aunque no en equilibrio completo, pueden ser estables para fines prácticos [45].

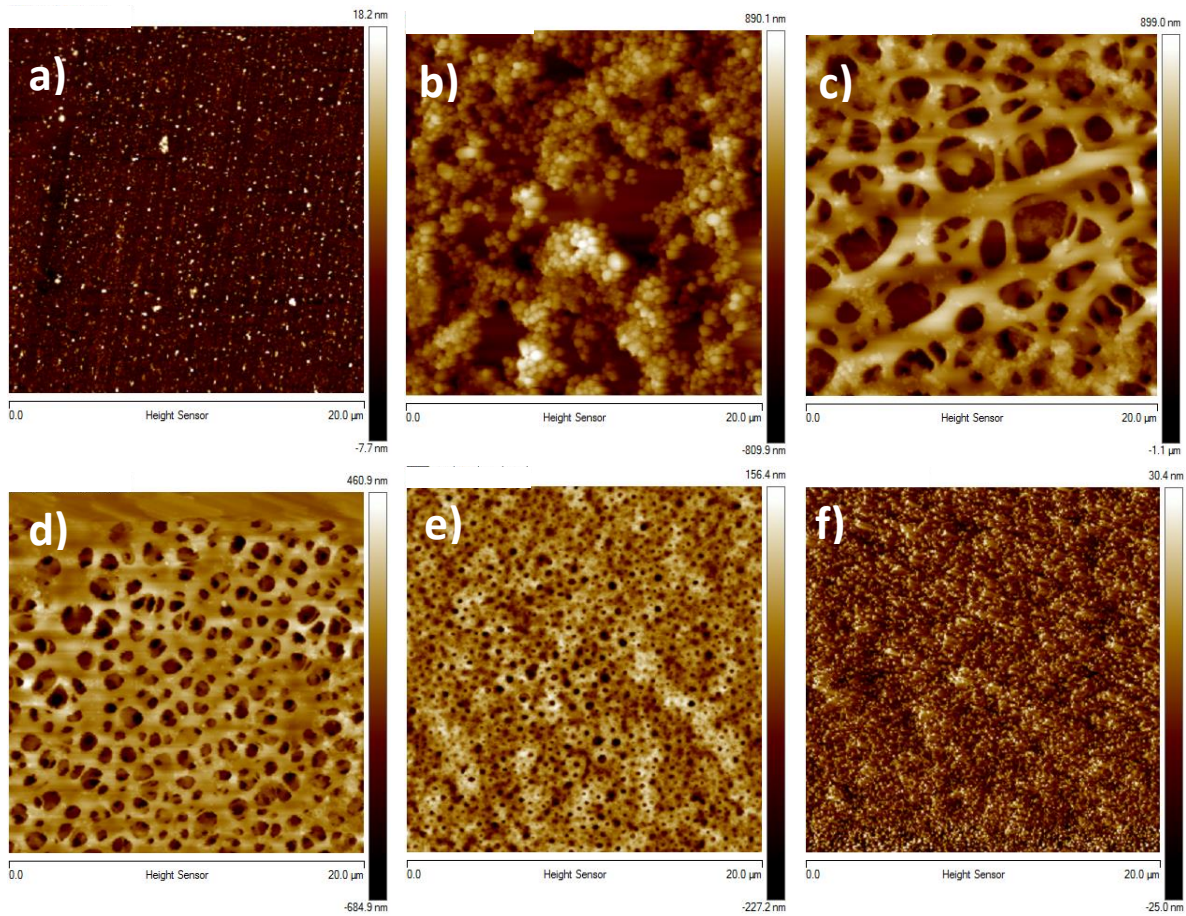


Figura 4. Imágenes de AFM. Patrones de fase después de la eliminación de PBMA utilizando el modo de tapping, el área de exploración fue de $20\ \mu\text{m} \times 20\ \mu\text{m}$. La relación en peso fue: a) 0/100, b) 30/70, c) 40/60, d) 50/50, e) 70/30 y f) 100/0, (% W_{PS}/P_{BMA}). La escala de colores indica niveles de altura.

En la actualidad, se han implementado nuevas técnicas computacionales para modelar la dinámica de una punta de AFM para medir las propiedades reológicas de los cepillos poliméricos según reportan en el trabajo de Hernández-Velázquez, J.D et al. [46]. Esto facilitará el análisis de las superficies de manera cuantitativa y reducirá el costo experimental.

En la figura 5(a) presentamos el papel desempeñado por el parámetro de amplitud de rugosidad cuadrada media (R_{rms}) en función de la concentración antes y después de la eliminación de la fase de PBMA.

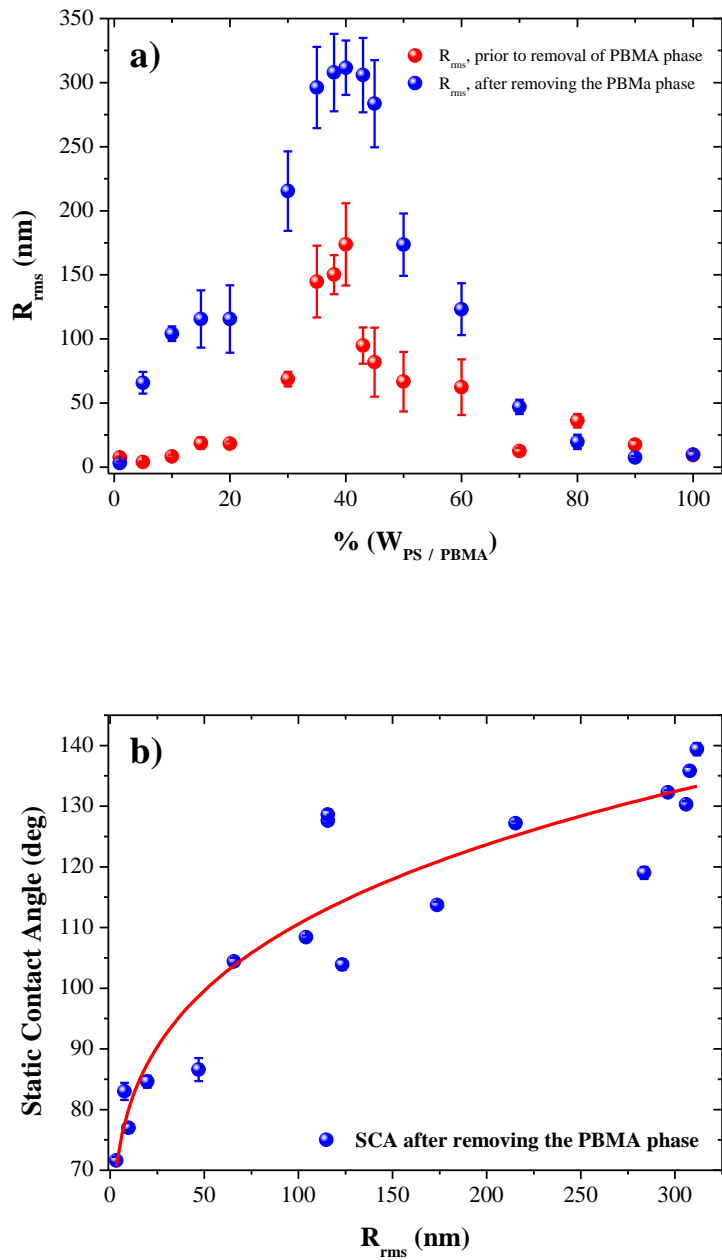


Figura 5. a) Variación de rugosidad (R_{rms}) en función de la concentración (% $W_{PS/PBMA}$). Los símbolos en rojo y azul representan la rugosidad antes de hacer y después de realizar la eliminación de la fase PBMA. b) Ángulo de contacto estático en función de la rugosidad (R_{rms}) de las superficies fractales auto-afines después de eliminar la fase rica en PBMA, la línea continua en rojo es solo una guía para el ojo.

Encontramos que la máxima rugosidad se obtiene para la concentración de 40/60 (% $W_{PS/PBMA}$) antes y después de la separación de fases de la PBMA, en ambos casos, la

rugosidad (R_{rms}) es $173.8 \pm 3 \text{ nm}$ y $311.6 \pm 21.2 \text{ nm}$, respectivamente. La rugosidad antes mencionada (R_{rms}) coincide con los ángulos de contacto estáticos ($95.2 \pm 0.2^\circ$ y $139.4 \pm 1^\circ$) medidos experimentalmente debido a la formación de las estructuras. La variación de la rugosidad depende del porcentaje de concentración antes y después de la eliminación de PBMA. El aumento del ángulo de contacto estático es proporcional al aumento de la rugosidad de las superficies fractales auto-afines como se muestra en la figura 5(b), la línea roja continua es solo una guía visual. El papel desempeñado por la formación de estructuras en las superficies rugosas auto-afines, favorece significativamente el comportamiento hidrofóbico en las superficies.

Análisis estadístico de la dimensión fractal (D_f)

En la figura 6 presentamos la dimensión fractal como una función del porcentaje de concentración después de la eliminación de la fase de PBMA. Las superficies auto-afines fractales se analizan para cuantificar la extensión de las superficies. Encontramos que en superficies blandas con rugosidad (R_{rms}) entre 3-10 nm, tienen una dimensión fractal alta que oscila entre 2.9; para el caso de los extremos en las proporciones 0/100-100/0 (% $W_{PS/PBMA}$). Mientras que para superficies con una mayor rugosidad ($R_{rms} = 311.6 \text{ nm}$) se obtiene una dimensión fractal de 1.62 para el caso cuando la relación de peso es 40/60 (% $W_{PS/PBMA}$). Para superficies autoafirmadas con una dimensión fractal inferior a 2, representan superficies similares a las estructuras histológicas del cáncer de mama informadas por Phinyomark, A. et al. [12], encontraron una dimensión fractal de 1.66. Generalmente, un valor alto en la dimensión fractal indica tener una estructura más homogénea, por otro lado, tener un valor bajo en la dimensión fractal indica tener una estructura heterogénea.

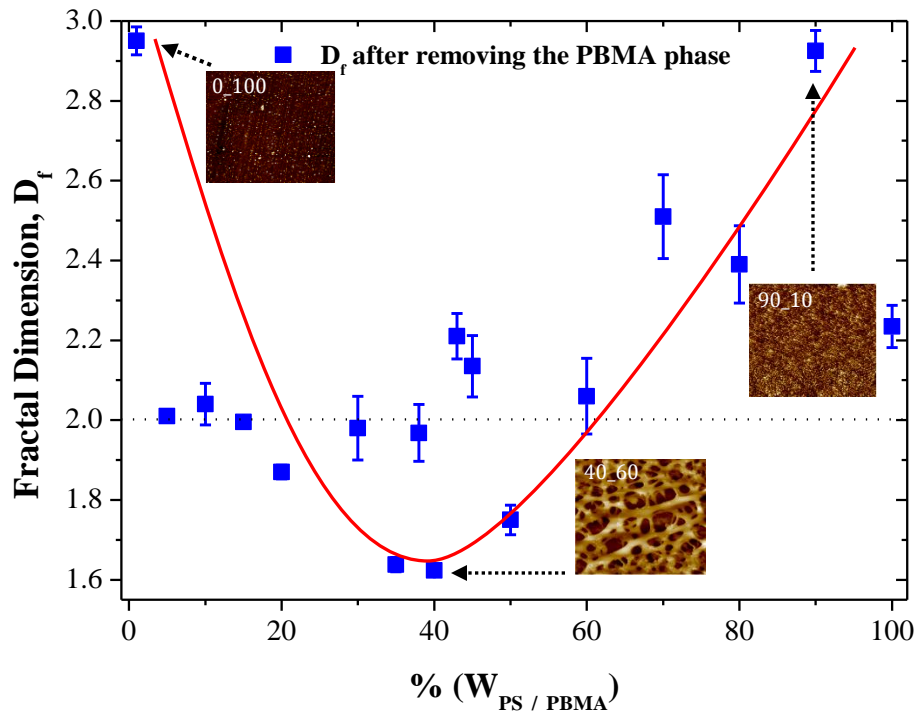


Figura 6. Dimensión fractal en función de la concentración. Las instantáneas son imágenes tomadas de AFM de la Figura 4. Las instantáneas representan una superficie homogénea en los extremos, mientras que en la proporción 40/60 % W_{PS}/PBMA tenemos una superficie heterogénea. La línea roja es solo una guía para el ojo.

De la figura 6 podemos observar que podemos delimitar las superficies fractales automáticamente como lo marca la línea punteada, podemos enumerar que son 11 las superficies estructuradas que poseen la propiedad, además, de que su dimensión fractal oscila entre 2 y 3, respectivamente. Mientras que el resto de las superficies, no hay esta propiedad de auto-afinidad por presentar una heterogeneidad en sus estructuras, ya que su dimensión fractal oscila entre 1 y 2, respectivamente. En literatura que ha encontrado que existe una medida que permite describir este tipo de estructuras, la conocida "lagunaridad". Físicamente, la lagunaridad es una medida de cómo el fractal llena el espacio, si el fractal es denso, la lagunaridad es pequeña, la lagunaridad aumenta con la heterogeneidad [45].

Conclusiones

El ángulo de contacto, la rugosidad cuadrática media y la dimensión fractal se midieron experimentalmente en superficies estructuradas que fueron fabricadas mediante la formación de copolímeros de PS y PBMA en buen solvente, además de remover una de las fases (PBMA) mediante un solvente selectivo para generar superficies con propiedades hidrófobas. Se encontró que el mayor ángulo de contacto estático fue de $139.4 \pm 1^\circ$ justo donde la R_{rms} es máxima en $311.6 \pm 21.2 \text{ nm}$ cuando se hizo la remoción de la fase rica en PBMA en la proporción 40/60 % $W_{PS/PBMA}$. Esto da indicios que superficies rugosas favorece la hidrofobicidad o super-hidrofobicidad de las superficies, debido a las geometrías obtenidas al fabricar películas delgadas. Mostramos que la rugosidad y el ángulo de contacto estático están relacionadas proporcionalmente. Por otro lado, el rol que juega la rugosidad en las superficies es importante para definir superficies fractales auto-afines el cual permite describir mediante la dimensión fractal (D_f) la topografía obtenida de las imágenes por AFM. La D_f y la R_{rms} están relacionadas mediante el análisis estadístico de las superficies por la densidad espectral de potencias (PSD). Del análisis fractal realizado a nuestras imágenes de AFM, encontramos que la D_f varía entre 1 y 3, por lo cual, las superficies con dimensión fractal entre 2 y 3 cumplen con la teoría propuesta por Persson et al. [32]. Para las superficies con dimensión fractal entre 1 y 2, no se pueden considerar como superficies fractales, pero mediante la lagunaridad podemos describir físicamente este tipo de superficies que presenta una alta porosidad. Nuestras conclusiones pueden ser igualmente útiles para otros sistemas aplicados a la medicina [12] donde se pretenda distinguir células cancerosas de células sanas mediante el análisis fractal, además de implementar nuevas técnicas de simulación computacional para modelar la dinámica de una punta de AFM para medir propiedades

reológicas de cepillos poliméricos [46]. Esto facilitará el análisis de las superficies de manera cuantitativa y reducirá el costo experimental.

Bibliografía

[1] LeMieux, M. C., Usov, D., Minko, S., Stamm, M., & Tsukruk, V. V. Local Chain Organization of Switchable Binary Polymer Brushes in Selective Solvents. *Polymer Brushes: Synthesis, Characterization, Applications*, 427-440 (2005).

[2] Kato, K., Uchida, E., Kang, E. T., Uyama, Y., & Ikada, Y. Polymer surface with graft chains. *Progress in Polymer Science*, **28**(2), 209-259 (2003).

[3] Milner, S. T. Polymer brushes. *Science*, **251**(4996), 905-914 (1991).

[4] Klein, J. Shear, friction, and lubrication forces between polymer-bearing surfaces. *Annual review of materials science*, **26**(1), 581-612 (1996).

[5] S. Granick, in *Physics of Polymer Surfaces and Interfaces* (Ed.: I. Sanchez), Manning, New York, (1993).

[6] Sperling, L. H. (2005). *Introduction to physical polymer science*. John Wiley & Sons.

[7] Wittmer, J., Johner, A., & Joanny, J. F. Some dynamic properties of grafted polymer layers. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **86**, 85-89 (1994).

[8] Catarino-Centeno, R., Pérez, E., & Gama Goicochea, A. On the potential of mean force of a sterically stabilized dispersion. *Journal of Coatings Technology and Research*, **11**(6), 1023-1031 (2014).

- [9] Marko, J. F., & Witten, T. A. Phase separation in a grafted polymer layer. *Physical Review Letters*, **66**(11), 1541 (1991).
- [10] Sidorenko, A., Minko, S., Schenk-Meuser, K., Duschner, H., & Stamm, M. Switching of polymer brushes. *Langmuir*, **15**(24), 8349-8355 (1999).
- [11] Zhao, B., & Brittain, W. J. Polymer brushes: surface-immobilized macromolecules. *Progress in Polymer Science*, **25**(5), 677-710 (2000).
- [12] Phinyomark, A., Jitaree, S., Phukpattaranont, P., & Boonyapiphat, P. Texture analysis of breast cancer cells in microscopic images using critical exponent analysis method. *Procedia Engineering*, **32**, 232-238 (2012).
- [13] Timbo, C., da Rosa, L. A. R., Goncalves, M., & Duarte, S. B. Computational cancer cells identification by fractal dimension analysis. *Computer Physics Communications*, **180**(6), 850-853 (2009).
- [14] Landini, G. Fractals in microscopy. *Journal of Microscopy*, **241**(1), 1-8 (2011).
- [15] Di Leva, A., Grizzi, F., Jelinek, H., Pellionisz, A. J., & Losa, G. A. Fractals in the neurosciences, part I: general principles and basic neurosciences. *The Neuroscientist*, **20**(4), 403-417 (2014).
- [16] Bauer, W., & Mackenzie, C. D. Cancer detection on a cell-by-cell basis using a fractal dimension analysis. *Acta Physica Hungarica A) Heavy Ion Physics*, **14**(1), 43-51 (2001).
- [17] West, B. J. (2012). *Fractal physiology and chaos in medicine* (Vol. 16). World Scientific.
- [18] Bunde, A., & Havlin, S. (Eds.). (2013). *Fractals in science*. Springer.

- [19] Bassingthwaite, J. B., Liebovitch, L. S., & West, B. J. (2013). *Fractal physiology*. Springer.
- [20] Smith, T. G., Marks, W. B., Lange, G. D., Sheriff, W. H., & Neale, E. A. A fractal analysis of cell images. *Journal of Neuroscience Methods*, **27**(2), 173-180 (1989).
- [21] Peng, C. K., Mietus, J., Hausdorff, J. M., Havlin, S., Stanley, H. E., & Goldberger, A. L. Long-range anticorrelations and non-Gaussian behavior of the heartbeat. *Physical Review Letters*, **70**(9), 1343 (1993).
- [22] Gan, R. Z., Tian, Y., Yen, R. T., & Kassab, G. S. Morphometry of the dog pulmonary venous tree. *Journal of Applied Physiology*, **75**(1), 432-440 (1993).
- [23] Priebe, C. E., Solka, J. L., Lorey, R. A., Rogers, G. W., Poston, W. L., Kallergi, M., & Clark, R. A. The application of fractal analysis to mammographic tissue classification. *Cancer Letters*, **77**(2-3), 183-189 (1994).
- [24] Ahmed, E. Fractals and chaos in cancer models. *International Journal of Theoretical Physics*, **32**(2), 353-355 (1993).
- [25] Buckland-Wright, J. C., Lynch, J. A., Rymer, J., & Fogelman, I. Fractal signature analysis of macroradiographs measures trabecular organization in lumbar vertebrae of postmenopausal women. *Calcified tissue international*, **54**(2), 106-112 (1994).
- [26] Cross, S. S., Bury, J. P., Silcocks, P. B., Stephenson, T. J., & Cotton, D. W. Fractal geometric analysis of colorectal polyps. *The Journal of Pathology*, **172**(4), 317-323 (1994).

- [27] Landini, G., & Rippin, J. W. Fractal dimensions of the epithelial-connective tissue interfaces in premalignant and malignant epithelial lesions of the floor of the mouth. *Analytical and Quantitative Cytology and Histology*, **15**(2), 144-149 (1993).
- [28] Dokukin, M. E., Guz, N. V., Gaikwad, R. M., Woodworth, C. D., & Sokolov, I. Cell surface as a fractal: normal and cancerous cervical cells demonstrate different fractal behavior of surface adhesion maps at the nanoscale. *Physical Review Letters*, **107**(2), 028101 (2011).
- [29] Sokolov, I. (2015). Fractals: a possible new path to diagnose and cure cancer?
- [30] Dokukin, M. E., Guz, N. V., Woodworth, C. D., & Sokolov, I. Emergence of fractal geometry on the surface of human cervical epithelial cells during progression towards cancer. *New Journal of Physics*, **17**(3), 033019 (2015).
- [31] Patiño-Herrera, R., Catarino-Centeno, R., González-Alatorre, G., Gama Goicochea, A., & Pérez, E. Enhancement of the hydrophobicity of recycled polystyrene films using a spin coating unit. *Journal of Applied Polymer Science*, **134**, 40 (2017).
- [32] Persson, B.N.J., Albohr, O., Tartaglino, U., Volokitin, A.I., & Tosatti, E.: On the nature of surface roughness with application to contact mechanics, sealing, rubber friction and adhesion. *J. Phys. Condens. Matter*, **17**(1), R1 (2004).
- [33] Persson, B. N. J. Contact mechanics for randomly rough surfaces. *Surface Science Reports*, **61**(4), 201-227 (2006).

- [34] Carbone, G., Lorenz, B., Persson, B. N. J., & Wohlers, A. Contact mechanics and rubber friction for randomly rough surfaces with anisotropic statistical properties. *The European Physical Journal E*, **29**(3), 275-284 (2009).
- [35] Persson, B. N. J. Theory of rubber friction and contact mechanics. *The Journal of Chemical Physics*, **115**(8), 3840-3861 (2001).
- [36] Czifra, Á. & Barányi, I. Fractal Characterisation of Worn Surfaces. *Óbuda University e-Bulletin*, **2**, 1, (2011).
- [37] Persson, B. N. J. On the fractal dimension of rough surfaces. *Tribology Letters*, **54**(1), 99-106 (2014).
- [38] Banwell, C. N., & McCash, E. M. (1994). *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Tata McGraw-Hill, New Delhi, IV Ed.
- [39] Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. (2014). *Spectrometric identification of organic compounds*. John Wiley & Sons.
- [40] Vignaud, G., Gibaud, A., Grübel, G., Joly, S., Ausserre, D., Legrand, J. F., & Gallot, Y. Ordering of diblock PS-PBMA thin films: An X-ray reflectivity study. *Physica B: Condensed Matter*, **248**(1), 250-257 (1998).
- [41] Erbil, H. Y. The debate on the dependence of apparent contact angles on drop contact area or three-phase contact line: a review. *Surface Science Reports*, **69**(4), 325-365 (2014).
- [42] Lauter-Pasyuk, V., Lauter, H. J., Ausserre, D., Gallot, Y., Cabuil, V., Hamdoun, B., & Kornilov, E. I. Neutron reflectivity studies of composite nanoparticle–copolymer thin films. *Physica B: Condensed Matter*, **248**(1), 243-245 (1998).

- [43] Di Mundo, R., Bottiglione, F., & Carbone, G. Cassie state robustness of plasma generated randomly nano-rough surfaces. *Applied Surface Science*, **316**, 324-332 (2014).
- [44] Gentile, F., Battista, E., Accardo, A., Coluccio, M.L., Asande, M., Perozziello, G., Das, G. Liberale, C., De Angelis, F., Candeloro, P., Decuzzi, P. & E. Di Fabrizio. Fractal structure can explain the increased hydrophobicity of nanoporous silicon films. *Microelectronic Engineering*, **88**, 2537–2540 (2011).
- [45] Hashimoto, T. (1993). Structure of polymer blends. *Materials science and technology*.
- [46] Hernández Velázquez, J. D., Mejía-Rosales, S. & Gama Goicoechea, A. Nanorheology of poly - and monodispersed polymer brushes under oscillatory flow as models of epithelial cancerous and healthy cell brushes. *Polymer* **129**, 44-56 (2017).
- [47] Fabio, D. A., Reis, A., & Riera, R. Lacunarity calculation in the true fractal limit. *Journal of Physics A: Mathematical and General*, **27**(6), 1827 (1994).

Apéndice B

Artículos publicados

En este apartado se listan los trabajos publicados, los trabajos enviados y los que se encuentran en revisión.

1. **Catarino-Centeno R.**, E. Pérez and A. Gama Goicochea. On the potential of mean force of a sterically stabilized dispersion. *J. Coat. Technol. Res.* **11**, 1023 (2014). DOI: 10.1007/s11998-014-9600-0.
2. **Catarino-Centeno, R.**, Bustamante-Rendón, R. A., Hernández-Fragoso, J. S., Arroyo-Ordoñez, I., Pérez, E., Alas, S. J., & Gama Goicochea, A. Surfactant chain length and concentration influence on the interfacial tension of two immiscible model liquids: a coarse-grained approach. *Journal of Molecular Modeling*, **23**(11), 306 (2017). DOI: 10.1007/s00894-017-3474-x.
3. **Catarino-Centeno R.**, Balderas-Altamirano M.A., E. Pérez & Gama Goicochea A. Reduction of the friction coefficient between sliding agents: erucamide and stearyl erucamide under conditions of good and poor solvent: a coarse-grained approach. *En proceso*.
4. **Catarino-Centeno R.**, Sánchez-Balderas, G., E. Pérez & Gama Goicochea A. Measurement the Dimension Fractal on Surfaces Self-Affines: Thin Films of Polystyrene and Poly-butyl-methacrylate. *En proceso*.

En colaboración:

5. Patiño-Herrera, R., **Catarino-Centeno, R.**, González-Alatorre, G., Gama Goicochea, A., & Pérez, E. Enhancement of the hydrophobicity of recycled polystyrene films using a spin coating unit. *Journal of Applied Polymer Science*, **134**(40) (2017). DOI: 10.1002/app.45365.
6. R. Patiño-Herrera, **Catarino-Centeno R.**, M. Robles-Martínez, Ma. Guadalupe Moctezuma-Zárate, J.C. Flores-Arriaga, E. Pérez. Antimycotic activity of zinc oxide

decorated with silver nanoparticles against Trichophyton Mentagrophytes. *Powder Technology* (2018). DOI: 10.1016/j.powtec.2018.01.004.

7. Patiño-Herrera, R., **Catarino-Centeno, R.**, Rico-Martínez, R., Robles-Martínez, M., Gama Goicochea, A., & Pérez, E. Friction coefficient between a hydrophobic soft solid surface and a fluid: determined by QCM-D. Enviado a *Chemical Physics* (2018).
8. Miguel A. Waldo-Mendoza, Blanca E. Castillo-Reyes, **Catarino-Centeno R.**, Zoe V. Quiñones-Jurado & E. Pérez. The role of TiO₂ coating in suppressing the UV degradation of LLDPE/TiO₂ composites. Enviado a *Journal of Applied Polymer Science* (2018).

Dirección de tesis de licenciatura

“*Microscopia de Fuerza Atómica: Un Enfoque Estadístico de Superficies Rugosas*” tesis de licenciatura en Física de Gregorio Sánchez Balderas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Co-dirigida por el Dr. Elías Pérez López (IF-UASLP). Finalizada el 21 de Julio del 2017.