

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Físico Matemáticas.
Licenciatura en Física.

Seminario de investigación
Proyecto de investigación

Proyecto de Investigación
**“Cálculo del exponente de Flory para polímeros flexibles a temperatura
theta”**

José Alejandro Alvarado Martínez
Diego Gerardo Gómez Pérez

Mayo del 2024

RESUMEN:

El exponente de Flory es un valor indicador de las interacciones entre fuerzas dentro de una solución de polímeros con un solvente para poder caracterizarlo según su calidad. Conocer la calidad del solvente nos permite identificar la estructura y distribución que tomará el polímero en el medio apuntando a un desempeño específico en aplicaciones como recubrimientos, filtros y caracterización de proteínas. Para el cálculo de este valor usamos un simulador de creación propia que nos permite variar el número de monómeros de la cadena de un polímero a una temperatura dada, variando las condiciones iniciales, de forma que da un promedio de valores del radio de giro para cada número de monómeros. Finalmente usando un análisis logaritmo-logaritmo calculamos el exponente de Flory a través de la pendiente de los datos. Los resultados de esta investigación sugieren el análisis de más factores que puedan influir en el resultado.

I. INTRODUCCIÓN:

El exponente de Flory nos da mucha información sobre la intensidad de interacción que tiene un polímero con algún solvente, permitiéndonos entre otras cosas predecir la forma que tomará la estructura del polímero. El conocer las propiedades de este exponente también se puede hacer el proceso inverso y a partir del valor necesario para la situación buscar una temperatura adecuada.

La calidad del solvente se puede clasificar en 3 categorías: malo, theta y bueno; donde theta es el solvente ideal, equivalente al polímero en solución. Para cada régimen corresponde un valor esperado de ν , en un mal solvente $\nu \approx \frac{1}{3}$, para un solvente bueno $\nu \approx \frac{3}{5}$ y para el solvente theta $\nu \approx \frac{1}{2}$.

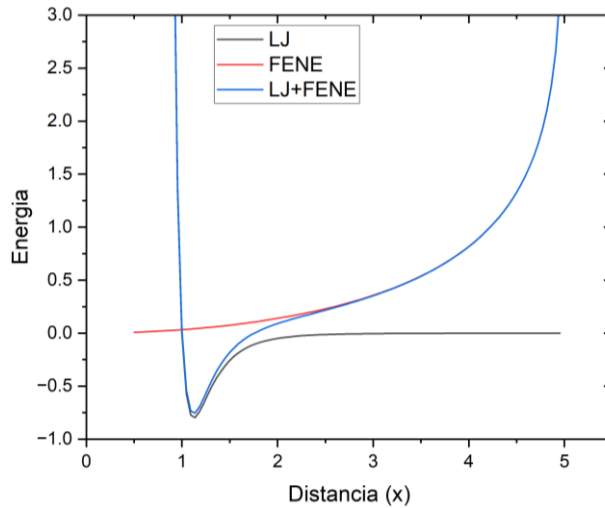
La simulación trabaja en base a 2 potenciales principales para enlaces moleculares: Lennard-Jones y FENE.

El potencial de Lennard-Jones^[1] es un potencial de interacción intermolecular que trabaja en base a la magnitud del potencial para cada distancia. Este hace dos consideraciones, por una parte, el principio de exclusión de Pauli que impone una gran barrera de potencial para distancias cercanas, alejando los cuerpos. Por otro lado, esta una suave fuerza de atracción representando las fuerzas de dispersión de London. De esta manera se induce un pozo de potencial a una distancia σ y de profundidad ε que intenta mantener los cuerpos en equilibrio. Esta descrito por la ecuación:

$$U_{ij}(r) = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

Además, podemos encontrar el potencial FENE^[2] (Finite Extensible Non-linear Elastic), el cual ajusta una fuerza de restitución para cadenas elásticas entre átomos o moléculas, este considera la fuerza de restitución como si fuera un resorte, por lo cual, le corresponde una constante de restitución. En el potencial se considera la distancia de reposo R_0 para a partir de ella medir el movimiento a la distancia r . Esta descrito por la ecuación:

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



Gráfica 1: Potencial Lennard-Jones (gris), potencial FENE (rojo) y potencial total LJ+FENE (azul)

II. ANTECEDENTES DEL TEMA:

II.I Paul John Flory

Paul Flory fue un doctor en físico química que es recordado principalmente por sus aportaciones al estudio de las macromoléculas y los polímeros; en 1974 recibe el premio nobel de química por sus aportaciones a la rama, donde presento un avance en los mecanismos físicos dentro de los polímeros.^[10]

II.I.I Teoría de polímeros en solución

En los estudios del Dr. Flory sobre las macromoléculas y polímeros, presento un desarrollo sobre cómo se podrían describir los comportamientos que presentaban al estar sumergidos en una solución y las variaciones de características que se podían presentar y según se consideraran más elementos que agregan realismo al cálculo. Dentro de este estudio denomino un concepto llamado *temperatura theta* en el cual las interacciones del solvente y el polímero a una temperatura determinada serian equivalentes al polímero en su estado ideal.^[9]

II.I.I.I Volumen Excluido

Uno de los elementos trabajados y que ayudan a definir el polímero en simulaciones, son términos como el volumen excluido donde se propone que los monómeros que componen el polímero tienen una esfera de exclusión donde no deberían superponerse con otros, esto lleva a la expansión de la cadena y el valor del exponente de Flory $R \approx N^{\frac{3}{5}}$.^[4]

II.I.I.II Exponente de Flory y tipos de solvente^[9]

En el estudio del exponente de Flory (ν) consideramos que en las interacciones entre el solvente y polímero comprimen o permiten la expansión de la cadena antes mencionada. Esta variación está definida por el valor de ν donde para cadenas en 3 dimensiones el polímero varía entre $\nu = \frac{1}{3}$ para malos solventes donde las fuerzas del solvente aglutinan el polímero, $\nu = \frac{1}{2}$ para el polímero en solución donde las fuerzas de compresión y expansión del polímero y el solvente corresponden al polímero en estado ideal y finalmente $\nu = \frac{3}{5}$ donde las fuerzas de expansión se imponen, alargando el polímero.

II.II Pierre-Gilles de Gennes

Pierre de Gennes fue un doctor en física, ganador de un premio nobel en 1991 por sus aportaciones en la teoría de escalamiento de sistemas simples puede generalizarse a fenómenos complejos, particularmente a cristales líquidos y polímeros.^[11]

II.II.I Escalamiento

Gennes introdujo el escalamiento a los polímeros postulando que ciertas propiedades varían en potencias de otras como lo serian el número de monómeros (N) en función del exponente de Flory (ν). Confirmando de esta manera que en soluciones buenas $\nu \approx 0.5888 \approx \frac{3}{5}$ confirmando lo postulado por Flory.

III. JUSTIFICACIÓN:

Cuando se estudian los factores que influyen y modifican al comportamiento de un polímero para su aplicación en algún campo como la creación de materiales, es un factor decisivo poder reducir el costo de investigación, así como encontrar una manera de reducir la cantidad de desperdicio. Es aquí donde las simulaciones cobran importancia, pues estrechan el rango de pruebas necesarias para llegar a producto final.^{[7][8]}

En el entorno de una simulación para polímeros flexibles, el conocer factores como lo son el exponente de Flory, beneficia el análisis de los resultados, expone una relación conocida entre el radio de giro de un polímero y el número de monómeros de una cadena.^[6]

Los resultados de las pruebas en entornos donde se considera el exponente de Flory pueden indicarnos las características del solvente necesario para cada aplicación, así como el largo adecuado del polímero y algunas otras interacciones entre estos dos que se tengan como requisito para el producto final.

IV. OBJETIVO GENERAL:

Analizar la relación entre el radio de giro y el número de monómeros de un polímero flexible en simulaciones con fuerzas de Lennard-Jones y FENE para su aplicación en otros campos, a partir de una simulación de creación propia.

V. OBJETIVOS ESPECÍFICOS:

- Calcular el exponente de Flory.

- Calcular la temperatura theta.

VI. PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA:

En el contexto de las empresas que trabajan con cadenas poliméricas, surgen situaciones donde es esencial minimizar el desperdicio de material utilizado para el desarrollo de nuevos materiales o productos y acortar el proceso de experimentación para poder competir en el mercado, en estos casos propuestas como el desarrollo de simulaciones que a partir de la introducción de ciertas características, como el tipo de polímero que se usa y la temperatura de trabajo o aplicación, nos pueda acortar el espectro de búsqueda para el uso de soluto.

En un entorno tan necesitado de soluciones polifacéticas, como podría ser pinturas, el rápido desarrollo de alternativas especializadas para ciertos usos aseguraría una ventaja en el mercado.

Campos de la ciencia como la biología buscan explicar comportamientos en interacciones dentro de diversos organismos que inician y/o terminan con la síntesis y asimilación de proteínas en las paredes celulares, para dar solución a esto se proponen teorías que necesitan ser probadas en entornos controlados, estos entornos pueden ser introducidos en una simulación de polímeros sumergidos en solutos y dejando que el tiempo fluya, de esta manera permitiendo la interacción y evolución del sistema.

Inclusive campos como la física pueden usar demostraciones visuales o con datos más cercanos a la realidad, como aplicaciones realistas de situaciones donde se pueda entender el comportamiento de las fuerzas y potenciales y su influencia en el mundo a diversas escalas.

VII. HIPÓTESIS:

Los valores del exponente de Flory encontrados en libros para una temperatura theta debe rondar el valor de 0.5. Para los valores que se han estudiado previamente, en otros estudios para esta simulación, el valor de la temperatura que concuerda con el valor buscado del exponente debe estar en una temperatura adimensional de 1.24

VIII. MÉTODO:

Primero analizamos los conceptos necesarios para la simulación y el funcionamiento de los polímeros en la misma. Se hace un proceso de búsqueda en libros, videos y diversos artículos.

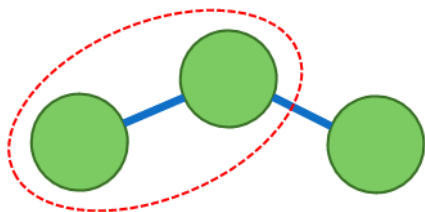


Ilustración 1: Área donde se aplican los potenciales intermoleculares

Para el modelado en la simulación se hizo en Fortran, consideramos la construcción del polímero como una cadena de monómeros puntuales y se enlazan usando la suma de dos potenciales, el potencial de LJ y FENE (Ilustración 1).

La construcción del polímero es lineal en forma zigzagueante (Ilustración 2), en el cual se inicia un ciclo que los va colocando sobre el plano YZ para posteriormente aplicarles el potencial unificado de LJ-FENE a cada unión monomérica para mantenerlos en su lugar y controlar las interacciones.



Ilustración 2: Ejemplo de cadena construida inicialmente para $n=10$ monómeros.

Dentro del programa se calcula el radio de giro, la energía cinética, energía potencial y la suma de las dos normalizada para cada monómero.

Se permite el libre movimiento del polímero sin restricciones espaciales y sin condiciones de red a tomar en cuenta.

Como buscamos una relación entre el número de monómeros y el radio de giro, usamos una variación de 10 a 110 monómeros en saltos de 10 en 10, además se usan 21 condiciones iniciales diferentes variando ligeramente las posiciones de inicio con el generador de números aleatorios incluido en Fortran.

Los resultados de las variaciones se colocan en carpetas que corresponden a cada número de monómeros ($n=10$ hasta $n=110$) y dentro de cada carpeta hay otras 21 carpetas con las 21 condiciones iniciales diferentes. Todo este proceso se automatizó con un archivo .sh en Linux

Se hace una gráfica de las energías para visualizar que cada ejecución se haya hecho de manera correcta y posteriormente se promedian los datos para cada número de monómeros y se hace un análisis logarítmico para obtener el valor del exponente de Flory.

Posteriormente se hizo una prueba de ejecución para cada número de monómeros para corroborar que en la cantidad de pasos postulada el sistema se estabiliza. La propuesta fue de 20 millones de pasos totales, con un tiempo de 2.5 millones de pasos para el equilibrio y así mismo medimos los tiempos de ejecución con fines meramente de comparación entre computadoras. Las ejecuciones fueron satisfactorias a excepción de un error puntual que se solucionó ejecutando otra vez la simulación y procedimos a ejecutar los scripts.

IX. MARCO CONCEPTUAL:

IX.I. Polímeros

Los polímeros son cadenas de pequeños eslabones llamados monómeros unidos por enlaces covalentes, químicamente pueden ser vistos como pequeñas moléculas que se unen para formar la cadena polimérica. El proceso de creación de un polímero se llama polimerización y es la creación de estos enlaces covalentes, definiendo así el grado de polimerización (n) según el número de monómeros asociados.

Un ejemplo de esto puede ser el polietileno:

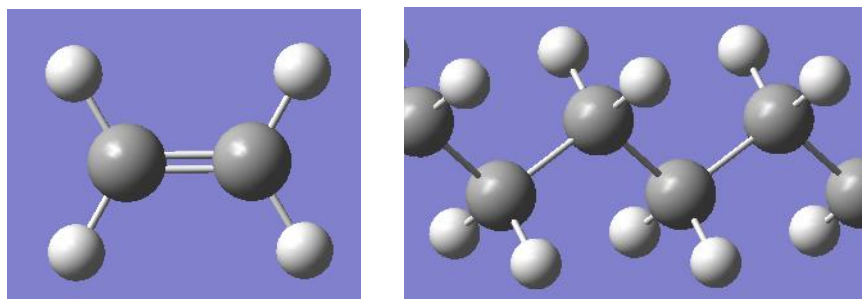


Ilustración 1: Etileno (izquierda) y Polietileno (derecha)

IX.I.I. Homopolímeros

Una subclasificación especial de los polímeros son los homopolímeros los cuales son una cadena polimérica en la cual todos los eslabones que la conforman son del mismo tipo de monómero, además dentro de los homopolímeros, se pueden encontrar variaciones en la microestructura, grado de polimerización o arquitectura.

IX.II. Potenciales intermoleculares

Dentro de las interacciones moleculares existen dos tipos: fuerzas intermoleculares y fuerzas intramoleculares, las segundas definen la estructura interna de la molécula y tienen mayor fuerza. Por otro lado, las fuerzas intermoleculares son más débiles, pero determinan las propiedades físicas de la molécula.

IX.II.I Atracción dipolo-dipolo o fuerza de Keesom

Una de las interacciones que se pueden dar surgen de moléculas dipolares permanentes, en donde, una molécula tiene iones parcialmente cargados, provocando que estos dipolos se alineen y a mayor escala cree un material más sólido por decir un ejemplo.

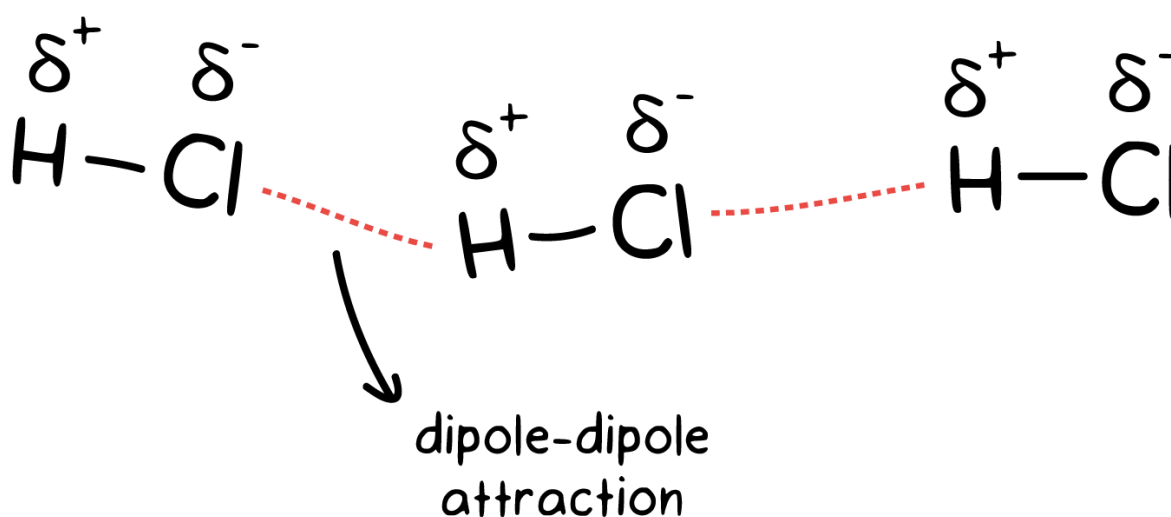


Ilustración 2: Ejemplificación de interacción dipolo-dipolo para 3 moléculas de HCl ^[5]

IX.II.II Fuerzas de dispersión de London o interacción dipolo inducido-dipolo inducido

Hay ocasiones en que, por un momento, el movimiento de los electrones dentro de una molécula hacia un lado de la molécula genera un pequeño dipolo temporal que a su vez puede interactuar con otros dipolos momentáneos, esta interacción puede llegar a inducir otros dipolos temporales en las moléculas cercanas.

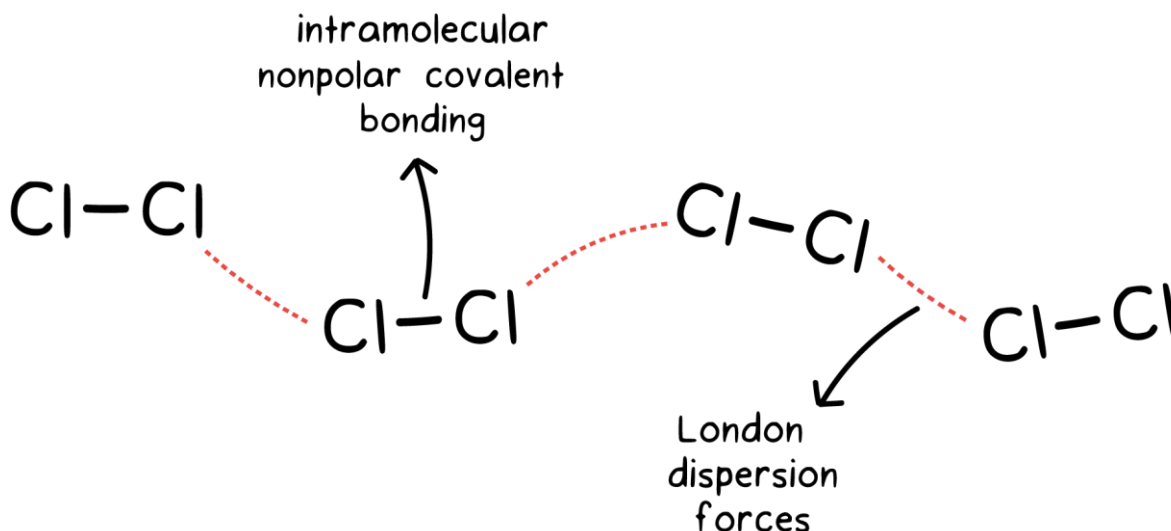


Ilustración 3: Ejemplificación de Fuerzas de London en 4 moléculas de Cl_2 ^[5]

IX.III. Radio de giro

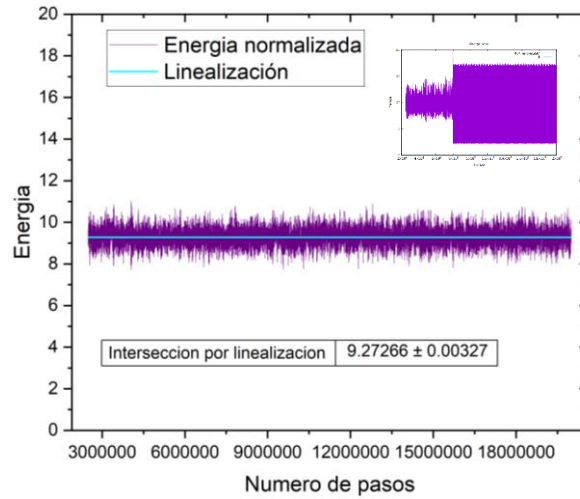
El radio de giro es una medida estadística para medir la extensión de un polímero similar a lo que podría ser la distancia de punta a punta, la ventaja del radio de giro radica en su forma de hacer esta medida pues está definido como:

$$R_g^2 = \frac{1}{n^2} \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n (\vec{r}_i - \vec{r}_j)^2 \quad (3)$$

De esta forma algunas estructuras y conformaciones de ciertos tipos de polímeros, como podrían ser, una forma ramificada o una forma circular, pueden ser medidas, ya que, estas estructuras no tienen un inicio y fin definido o no de manera tan sencilla.

X. PROPUESTA DE SOLUCIÓN:

Se inicio analizando las gráficas de energías normalizadas



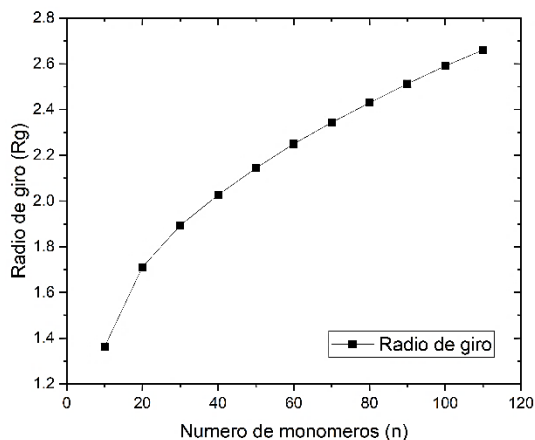
Gráfica 2: Energía normalizada (E_n) para $n=110$ monómeros. En la esquina superior derecha se muestra una ejecución fallida para $n=10$ monómeros

Donde según aumenta el número de monómeros la energía normalizada se ajusta más al valor de $E_n \approx 9.27$. Estas graficas estaban todas correctas y solo tuvimos un error en las pruebas de inicio.

A continuación, extrajimos el radio de giro (R_g) calculado y lo promediamos, esto para cada carpeta de monómeros (n).

n	R_g	$v * \log n$	$\log R_g$
10	1.36288	1	0.13446
20	1.71089	1.30103	0.23322
30	1.89346	1.47712	0.27726
40	2.02617	1.60206	0.30668
50	2.14394	1.69897	0.33121
60	2.24989	1.77815	0.35216
70	2.34306	1.8451	0.36978
80	2.42963	1.90309	0.38554
90	2.51266	1.95424	0.40013
100	2.59025	2	0.41334
110	2.66051	2.04139	0.42497

Tabla 1: Resultados de Radio de giro promedio (R_g) para su correspondiente número de monómeros (n) y sus valores logarítmicos correspondientes ($v * \log n$ y $\log R_g$) a $T=1.24$



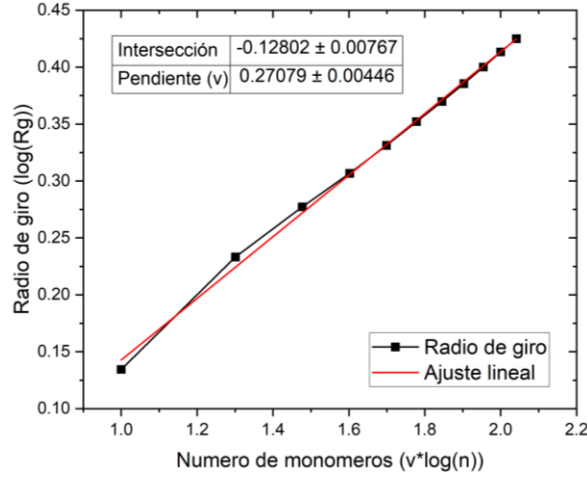
Gráfica 3: Resultados de Radio de giro (R_g) vs Numero de monómeros (n) a $T=1.24$

Donde como indica la relación:

$$R_g \approx n^v \quad (4) \quad [4]$$

$$\Rightarrow \log R_g \approx v * \log n \quad (5)$$

Por lo tanto, aplicando la linealización logarítmica a los datos obtenidos de la simulación obtendremos el valor del exponente de Flory como un aproximado de la pendiente en la recta linealizada.



Grafica 4: Resultados linealizados en OriginLab $\log R_g$ vs $v * \log n$ a $T=1.24$

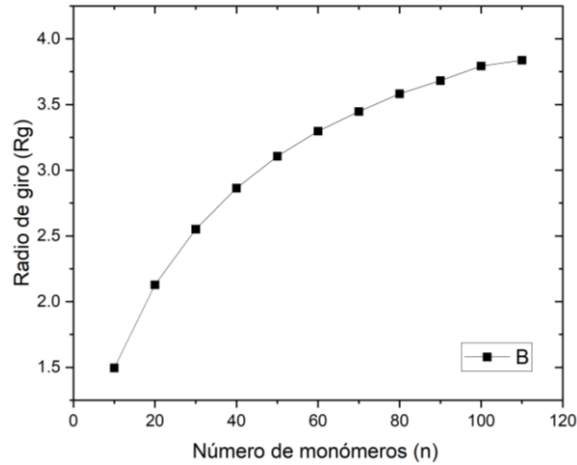
Este ajuste lineal nos da una pendiente de $v \approx 0.27079$, debajo del valor esperado de $v \approx 0.5$ para el polímero en solución a temperatura theta.

Hicimos un ajuste a la temperatura duplicándola ($T = 1.24 \rightarrow T = 2.48$), con esto se espera sobrepasar el régimen de mal solvente y llegar al buen solvente.

Se vuelven a hacer las mismas 21 ejecuciones con la nueva temperatura, dando como resultado:

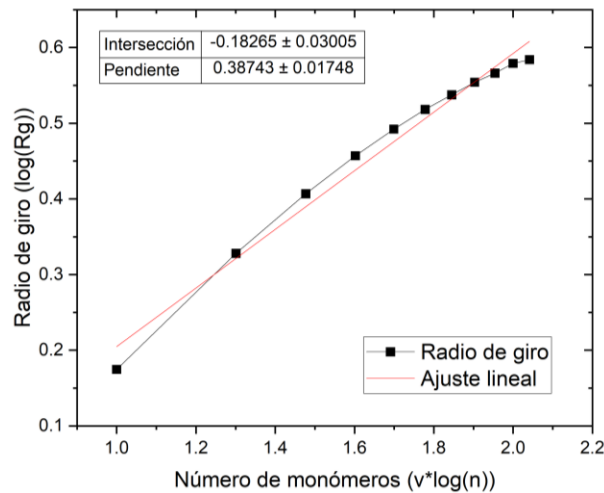
n	R_g	$v * \log n$	$\log R_g$
10	1.49516	1	0.17469
20	2.12781	1.30103	0.32793
30	2.5515	1.47712	0.4068
40	2.86389	1.60206	0.45696
50	3.10626	1.69897	0.49224
60	3.29763	1.77815	0.5182
70	3.44729	1.8451	0.53748
80	3.58228	1.90309	0.55416
90	3.68249	1.95424	0.56614
100	3.7929	2	0.57897
110	3.83727	2.04139	0.58402

Tabla 2: Resultados de Radio de giro promedio (R_g) para su correspondiente número de monómeros (n) y sus valores logarítmicos correspondientes ($v * \log n$ y $\log R_g$) a $T=2.48$



Grafica 5: Resultados de Radio de giro (R_g) vs Numero de monómeros (n) a $T=2.48$

De igual manera se linealiza para encontrar la pendiente y por consecuencia el exponente de Flory.



Grafica 6: Resultados linealizados en OriginLab $\log R_g$ vs $v \cdot \log n$ a $T=2.48$

Se observa que el valor de la pendiente $v \approx 0.38743$ esta debajo del valor esperado y la diferencia $\delta v \approx 0.11664$ no es suficiente para abarcar el cambio de régimen propuesto, por lo tanto, se considera que otros factores afectan este valor.

XI. CONCLUSIONES:

El análisis final posterior a las correcciones que se pudieron hacer en el tiempo restante nos indica un polímero en suspensión por debajo de la temperatura theta resultando en aglutinamiento del polímero.

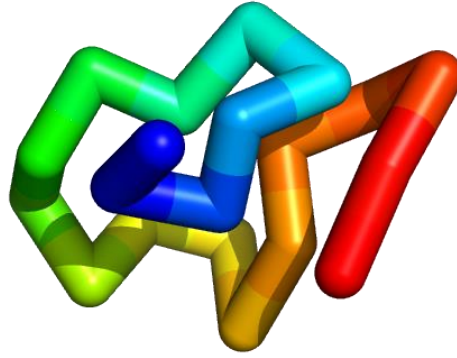


Ilustración 3: Polímero de $n=20$ monómeros obtenido de los datos de salida de posición en $T=1.24$.

Se considera a futuro considerar un mayor tamaño de la cadena polimérica ($n \geq 150$) buscando un número mínimo de monómeros como restricción de la condición en la ecuación 4.

Los cambios en el exponente de Flory indican que la temperatura theta, con las condiciones dadas inicialmente, se encuentra por arriba de $T = 2.48$, por lo que el camino a seguir por este lado no debería tardar mucho para llegar a una conclusión satisfactoria.

XII. BIBLIOGRAFÍA:

- 1- Bhattacharjee, S. M., Giacometti, A., & Maritan, A. (2013b). Flory theory for polymers. *Journal Of Physics. Condensed Matter*, 25(50), 503101. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/25/50/503101>
- 2- Biografía de Paul John Flory. (s. f.). <https://www.biografiasyvidas.com/biografia/f/flory.htm>
- 3- Dünweg, B., & Kremer, K. (1993b). Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution. *Journal Of Chemical Physics Online/The Journal Of Chemical Physics/Journal Of Chemical Physics*, 99(9), 6983-6997. <https://doi.org/10.1063/1.465445>
- 4- Gawade, R. P., Chinke, S. L., and Alegaonkar, P. S. (2020). Chapter 17 - polymers in cosmetics. In AlMaadeed, M. A. A., Ponnamm, D., and Carignano, M. A., editors, *Polymer Science and Innovative Applications*, pages 545–565. Elsevier.
- 5- Intramolecular and intermolecular forces (article) | Khan Academy. (n.d.). Khan Academy. <https://www.khanacademy.org/science/physical-chemistry-essentials/x98cdf762ed888601:gaseous-state/x98cdf762ed888601:intermolecular-forces/a/intramolecular-and-intermolecular-forces>
- 6- Jenkins, T., Persaud, B. D., Cowger, W., Szigeti, K., Roche, D. G., Clary, E., Slowinski, S., Lei, B., Abeynayaka, A., Nyadjro, E. S., Maes, T., Thornton Hampton, L., Bergmann, M., Aherne, J., Mason, S. A., Honek, J. F., Rezanezhad, F., Lusher, A. L., Booth, A. M., Smith, R. D. L., and Van Cappellen, P. (2022). Current state of microplastic pollution research data: Trends in availability and sources of open data. *Frontiers in Environmental Science*, 10.
- 7- Libretexts. (2023, 15 abril). Lennard-Jones potential. *Chemistry LibreTexts*. [https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_\(Physical_and_Theoretical_Chemistry\)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/Lennard-Jones_Potential](https://chem.libretexts.org/Bookshelves/Physical_and_Theoretical_Chemistry_Textbook_Maps/Supplemental_Modules_(Physical_and_Theoretical_Chemistry)/Physical_Properties_of_Matter/Atomic_and_Molecular_Properties/Intermolecular_Forces/Specific_Interactions/Lennard-Jones_Potential)
- 8- National Academy of Sciences. (2002). *Biographical Memoirs: PAUL JOHN FLORY* (1.a ed., Vol. 82) [PDF]. <https://www.nasonline.org/publications/biographical-memoirs/memoir-pdfs/flory-paul.pdf>
- 9- Rubinstein, M., & Colby, R. H. (2003). *Polymer Physics*. OUP Oxford.
- 10- The Nobel Prize in Physics 1991. (n.d.). NobelPrize.org. <https://www.nobelprize.org/prizes/physics/1991/summary/>
- 11- Wolf, B. A. (2010). Making Flory–Huggins Practical: Thermodynamics of Polymer-Containing Mixtures. En *Advances in polymer science* (pp. 1-66). https://doi.org/10.1007/12_2010_84
- 12- Gerardo, D. (2023). Evolución de los diagramas de fase de la adsorción de un polímero sobre superficies atractivas en función de su flexibilidad y la calidad del solvente. [Tesis de doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León]. <https://eprints.uanl.mx/26046/1/1080312574.pdf>

XIII. CRONOGRAMA:

Enero-Junio 2024

José Alejandro Alvarado Martínez - Cálculo del Exponente de Flory para polímeros flexibles

Cronograma de Actividades

El trabajo se repartirá entre 12 semanas con flexibilidad para adaptarse a los requerimientos de la estudiante y el proyecto.

Semana 1	Semana 2	Semana 3	Semana 4	Semana 5	Semana 6
a) Lectura de polímeros. b) Lectura de potenciales.	a) Características del potencial de LJ. b) Gráfica del potencial de LJ.	Prueba del código de fortran.	Implementación de las simulaciones en forma para el problema.	Medición del Radio de giro (Rg).	Corridas sistemáticas de la simulación.
Semana 7	Semana 8	Semana 9	Semana 10	Semana 11	Semana 12
a) Tratamiento de resultados. b) Cálculo de promedios.	Gráficas de Rg.	Gráficas de la derivada de Rg.	Gráficas de Rg vs N para calcular el exponente de Flory.	Presentación de resultados 1.	Presentación de resultados 2.
Semana 13	Semana 14	Semana 15			
Revisión 1.	Revisión 2.	Revisión 3.			