

Simulaciones de conformaciones de polímeros con LATTICETM 6.0

Mathurin A. Choblet

Facultad de Física
USC

16 de enero 2020

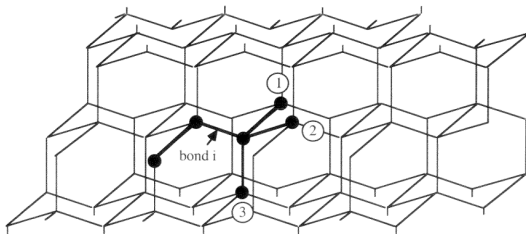
- 1 El programa LATTICE
- 2 Dimensiones características
 - Cadena de rotación libre
 - Cadena de rotación interna impedida
 - Cadena con enlaces interdependientes (efecto pentano)
- 3 La razón característica del polietileno
- 4 El porcentaje de enlaces trans
- 5 Polímeros vinilos
- 6 Conclusiones

El programa LATTICE 6.0

- Simulación sobre red tetraédrica (109.47°)
- Basado en el principio de Monte-Carlo:

$$P(\phi_i) = \frac{e^{-E(\phi_i)/RT}}{Z}$$

$$Z = \sum_{i=1}^n e^{-E(\phi_i)/RT}$$



1) *trans* 2) *gauche-* 3) *gauche+* (fuente: manual LATTICE)

Probabilidades relativas

enlaces independientes:

- $\exp(-0/RT) = 1$
- $\exp(-E_g/RT) = \sigma$

enlaces interdependientes (después de un paso gauche)

- $\exp(-0/RT) = 1$
- $\exp(-E_g/RT) = \sigma$
- $\exp(-(E_g + E_{g+/g-}/RT) = \sigma\omega$

Input para el programa:

- longitud de enlace (1.53 Å)
- numero de enlaces
- numero de cadenas (6000)
- temperatura (413K)
- $E_g, E_{g+/g-}$

La razón característica C

$$\langle r^2 \rangle = Cnl^2$$

C depende del modelo del polímero.

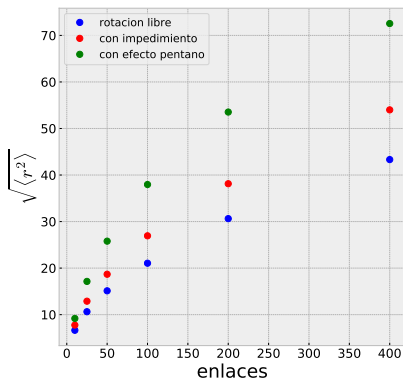
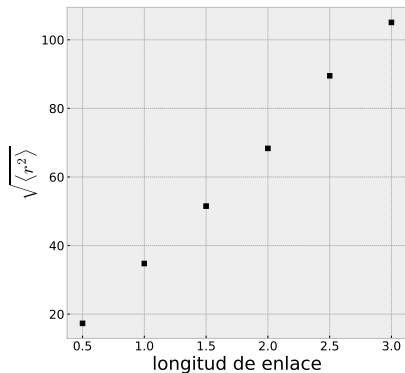
El radio de giro

$$\langle s^2 \rangle = \frac{\sum m_i (\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_0)^2}{M}$$

Masas iguales:

$$\langle s^2 \rangle = \frac{1}{2} N^{-2} \sum_i \sum_j \langle r_{ij}^2 \rangle \xrightarrow{N \rightarrow \infty} \langle s^2 \rangle = \frac{\langle r^2 \rangle}{6}$$

Comprobación $\langle r^2 \rangle = Cnl^2$

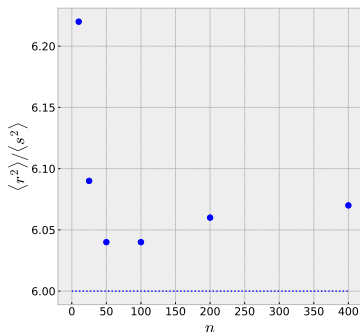
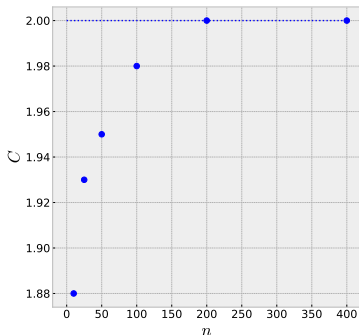


Cadena de rotación libre

Suponemos que el ángulo de enlace τ es constante

$$C = \left[1 + \frac{2 \cos(180 - \tau)}{1 - \cos(180 - \tau)} - \frac{2 \cos(180 - \tau)}{n} \frac{(1 - \cos(180 - \tau))^n}{(1 - \cos(180 - \tau))^2} \right]$$
$$\approx \left[\frac{1 + \cos(180 - \tau)}{1 - \cos(180 - \tau)} \right]$$

$$\tau = 109.47^\circ \rightarrow C \approx 2$$



Cadena de rotación interna impedida

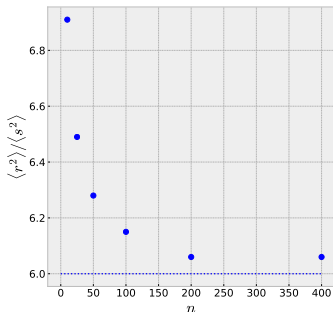
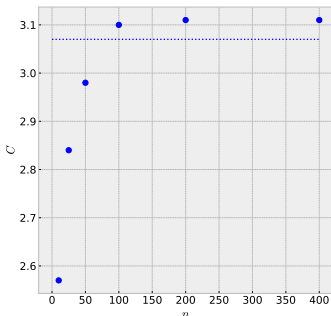
Estados gauche y trans con energías diferentes

$$C = \left[\frac{1 + \cos(180 - \tau)}{1 - \cos(180 - \tau)} \right] \left[\frac{2 + \sigma}{3\sigma} \right]$$

→ $\langle r^2 \rangle$ varia con la temperatura:

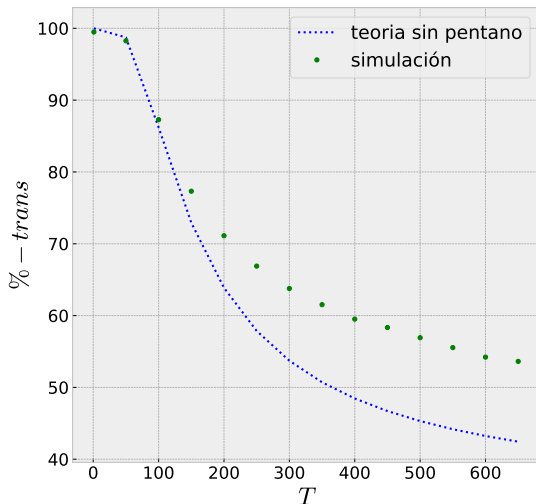
$$\sigma = e^{-E_g/RT}$$

Para $T = 413K$, $E_g = 2.1kJ/mol$: $C \approx 3.12$

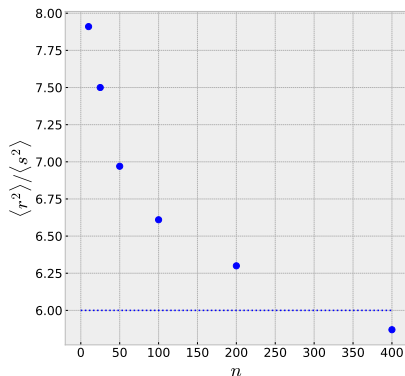
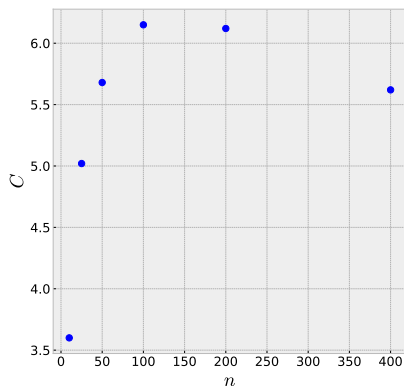


Cadena con enlaces interdependientes (efecto pentano)

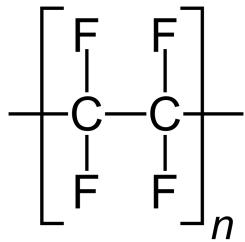
- Teoría más compleja, matriz de peso estadístico



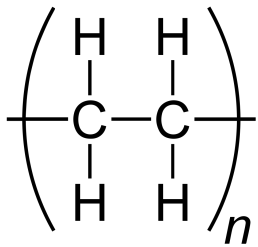
Cadena con enlaces interdependientes (efecto pentano)



Comparación del teflon y del polietileno

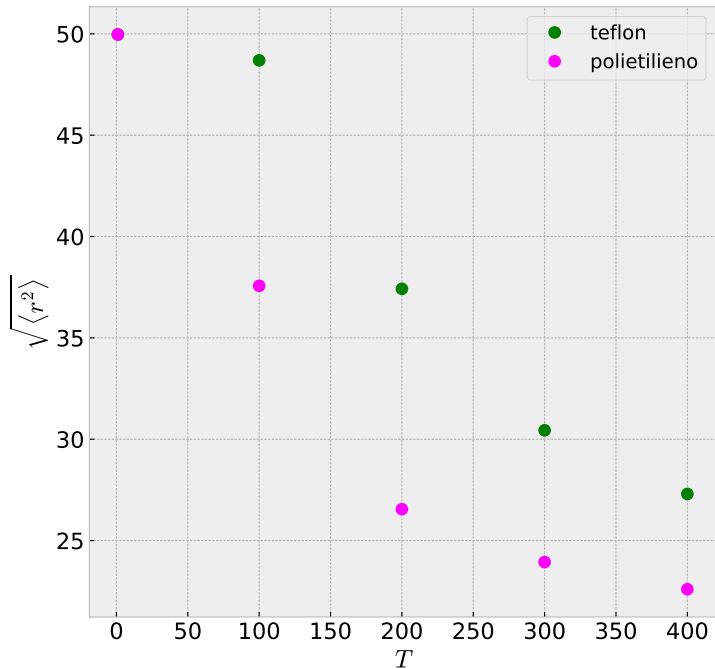


$$E_g = 4600, E_{g+/g-} = 100000$$



$$E_g = 2100, E_{g+/g-} = 8400$$

fuelle imagenes: wikipedia

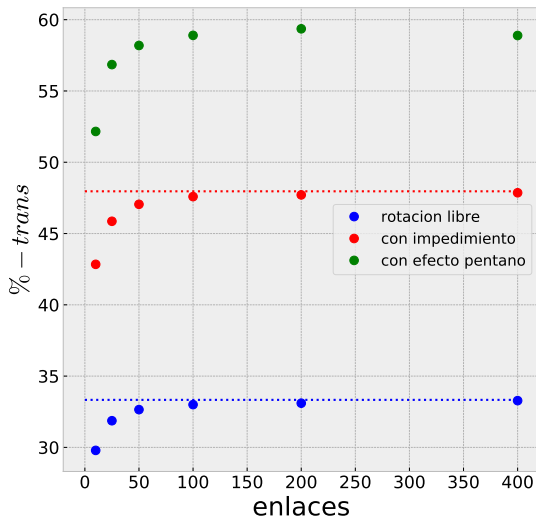


La razón característica del polietileno

Valor experimental $C = 6.7$ a $T = 413K$

modelo	parametros	C
Cadena de rotacion libre		2.0
Cadena impedida	$E_g = 2.5$	3.49
	$E_g = 2.1$	3.12
Cadena impedida + volumen excluido	$E_g = 2.5$ (1)	4.93
	$E_g = 2.5$ (2)	5.38
	$E_g = 2.1$ (1)	4.74
	$E_g = 2.1$ (2)	5.10
Cadena impedida + pentano	$E_g = 2.5, E_{g+/g-} = 5.4$	5.75
	$E_g = 2.1, E_{g+/g-} = 8.4$	6.08
Cadena impedida + pentano + volumen excluido	$E_g = 2.5, E_{g+/g-} = 5.4$ (1)	6.95
	$E_g = 2.5, E_{g+/g-} = 5.4$ (2)	9.27
	$E_g = 1.1, E_{g+/g-} = 8.4$ (1)	7.51
	$E_g = 2.1, E_{g+/g-} = 8.4$ (2)	8.39

El porcentaje de enlaces trans



Simulaciones con polipropileno → centro asimétrico

Valor de $C=6$ según literatura

- simulacion normal 6.07
- simulacion con volumen excluido: 5.95

¿No debería ser muchísima más inexacta esta simulación?

- simulaciones rápidas con varias opciones
- metas más pedagógicas del programa
- faltan maneras de extraer datos (por ejemplo de los histogramas)

- Manual LATTICE – John A. Nairn
- Polymer Physics – Ulf W. Gedde
- The Science of Polymer Molecules – R. H. Boyd and P. J. Phillips