



**UNIVERSIDAD DE MURCIA  
FACULTAD DE QUÍMICA**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA**

**Conformación y dinámica de  
macromoléculas flexibles en disoluciones  
sometidas a flujos**

TESIS DOCTORAL

José Ginés Hernández Cifre

Murcia, Junio de 2000



**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA  
UNIVERSIDAD DE MURCIA**

Don JOSÉ GARCÍA DE LA TORRE, Catedrático de Universidad del Área de Química Física en el Departamento de Química Física **AUTORIZA:**

La presentación de la Tesis Doctoral titulada “CONFORMACIÓN Y DINÁMICA DE MACROMOLÉCULAS FLEXIBLES EN DISOLUCIONES SOMETIDAS A FLUJOS”, realizada por Don José Ginés Hernández Cifre, bajo mi inmediata dirección y supervisión, en el Departamento de Química Física y que presenta para la obtención del grado de Doctor por la Universidad de Murcia.

En Murcia a 5 de Mayo de 2000.

EL DIRECTOR

Fdo.: D. José García de la Torre.  
Catedrático de Química Física



**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA FÍSICA  
UNIVERSIDAD DE MURCIA**

Don JUAN VERA SÁNCHEZ, Profesor titular de Universidad del Área de Química Física y Director del Departamento de Química Física **INFORMA:**

Que la Tesis Doctoral titulada "CONFORMACIÓN Y DINÁMICA DE MACROMOLÉCULAS FLEXIBLES EN DISOLUCIONES SOMETIDAS A FLUJOS", ha sido realizada por Don José Ginés Hernández Cifre, bajo la inmediata dirección y supervisión de Don José García de la Torre y que el Departamento ha dado su conformidad para que sea presentada ante la Comisión de Doctorado.

En Murcia a 5 de Mayo de 2000.

Fdo.: Juan Vera Sánchez.  
Director del Departamento de Química Física

# Índice general

<b>1. Introducción</b>	<b>5</b>
1.1. Generalidades y antecedentes . . . . .	5
1.2. Objetivos del trabajo y organización. . . . .	9
<b>2. Fundamentos y metodología</b>	<b>13</b>
2.1. Estadística conformacional de macromoléculas . . . . .	13
2.1.1. Flexibilidad de cadena. Cadenas Gaussianas y FENE . . . . .	13
2.1.2. Interacciones de largo alcance. Efectos de volumen excluido . . . . .	21
2.2. Dinámica del modelo macromolecular . . . . .	25
2.2.1. Fuerzas en el modelo. Ecuación de Langevin . . . . .	25
2.2.2. Interacción hidrodinámica . . . . .	28
2.3. Propiedades experimentales en disolución . . . . .	30
2.3.1. Propiedades conformacionales . . . . .	30
2.3.2. Propiedades dinámicas . . . . .	34
2.4. Flujos . . . . .	35
2.4.1. Deformación y esfuerzo . . . . .	36
2.4.2. Flujo de cizalla simple . . . . .	39
2.4.3. Flujo elongacional . . . . .	41
2.4.4. Cálculo del tensor de esfuerzo y de propiedades relacionadas . . . . .	45
2.5. Metodología de simulación . . . . .	46
2.5.1. Dinámica Browniana . . . . .	46
2.5.2. Método de Monte Carlo y tratamiento de cuerpo rígido . . . . .	49
2.5.3. Tratamiento de la extensibilidad finita . . . . .	51
2.5.4. Propiedades adimensionales . . . . .	53
<b>3. Propiedades estacionarias en flujo elongacional</b>	<b>57</b>
3.1. Introducción . . . . .	57
3.2. Teoría, modelos y métodos . . . . .	60

3.2.1.	Modelos para el polímero y el flujo . . . . .	60
3.2.2.	Propiedades del polímero . . . . .	62
3.2.3.	Teorías existentes: combinación de la velocidad de deformación elongacional crítica y el tiempo de relajación más largo . . . . .	63
3.2.4.	Procedimientos de simulación . . . . .	65
3.3.	Resultados y discusión . . . . .	67
3.3.1.	Dependencia de las propiedades con la velocidad de deformación elongacional . . . . .	67
3.3.2.	Velocidad de deformación elongacional crítica: dependencia con la longitud de cadena y combinación con el tiempo de relajación más largo . . . . .	69
3.3.3.	Cantidades compuestas que involucran a la velocidad de defor- mación elongacional crítica y a la viscosidad intrínseca o al radio de giro . . . . .	73
3.3.4.	Comparación con resultados experimentales . . . . .	75
3.3.5.	Efecto de la calidad del disolvente: volumen excluido e interac- ciones intramoleculares . . . . .	77
3.4.	Conclusiones . . . . .	81
<b>4.</b>	<b>Dinámica elongacional</b> . . . . .	<b>83</b>
4.1.	Introducción . . . . .	83
4.2.	Metodología . . . . .	84
4.3.	Tiempos de transición . . . . .	87
4.3.1.	Estadística de los tiempos de transición . . . . .	87
4.3.2.	Cinética de transición . . . . .	94
4.4.	Evolución temporal . . . . .	101
4.4.1.	Escalón de flujo elongacional . . . . .	103
4.4.2.	Programa multiescalón. Ciclo de histéresis . . . . .	105
4.5.	Conclusiones . . . . .	106
<b>5.</b>	<b>Simulación del estiramiento del ADN</b> . . . . .	<b>109</b>
5.1.	Introducción . . . . .	109
5.2.	Metodología y Procedimiento . . . . .	110
5.2.1.	Parametrización . . . . .	112
5.2.2.	Procedimiento de simulación . . . . .	114
5.3.	Resultados . . . . .	116
5.4.	Conclusiones . . . . .	121

<b>6. Flujos elongacionales transitorios</b>	<b>123</b>
6.1. Introducción . . . . .	123
6.2. Modelo y método de simulación . . . . .	125
6.2.1. Dispositivo simulado. Flujo elongacional convergente . . . . .	125
6.2.2. Modelo para el poliestireno . . . . .	130
6.2.3. Parametrización del sistema simulado . . . . .	132
6.2.4. Procedimiento de simulación . . . . .	133
6.3. Resultados . . . . .	135
6.3.1. Propiedades conformacionales . . . . .	135
6.3.2. Fractura . . . . .	138
6.3.3. Leyes de potencia . . . . .	143
6.3.4. Revisión del procedimiento de simulación . . . . .	148
6.4. Conclusiones . . . . .	149
<b>7. Polímeros no lineales</b>	<b>151</b>
7.1. Introducción . . . . .	151
7.2. Metodología . . . . .	153
7.2.1. Modelos . . . . .	153
7.2.2. Simulación y propiedades . . . . .	156
7.3. Resultados . . . . .	159
7.3.1. Estrellas . . . . .	160
7.3.2. Anillos . . . . .	169
7.4. Conclusiones . . . . .	172
<b>8. Redes poliméricas</b>	<b>175</b>
8.1. Introducción . . . . .	175
8.2. Modelo y metodología . . . . .	178
8.2.1. Breve revisión de la teoría y los modelos existentes . . . . .	178
8.2.2. Modelo utilizado . . . . .	183
8.2.3. Procedimiento de simulación . . . . .	190
8.3. Resultados . . . . .	192
8.4. Conclusiones . . . . .	195
<b>9. Resumen y conclusiones</b>	<b>197</b>
<b>A. Glosario. Letras y símbolos usados en esta Tesis</b>	<b>201</b>
A.1. Letras latinas . . . . .	201

A.2. Letras griegas . . . . .	204
A.3. Símbolos . . . . .	206
A.4. Acrónimos y Siglas . . . . .	206
. <b>Bibliografía</b>	<b>207</b>

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Generalidades y antecedentes

La disolución diluida de un soluto polimérico en un disolvente sencillo es un sistema clásico y fundamental en Química Física Macromolecular. Las propiedades de la disolución diluida debidas a las macromoléculas que constituyen el soluto, reflejan las propiedades y comportamiento de una macromolécula aislada, no influida por su interacción con otras macromoléculas. Tales propiedades y comportamiento dependen de las características más básicas de la gran molécula de polímero, tales como su tamaño, conformación, y, en definitiva, su arquitectura molecular. Por ello, las propiedades en disolución diluida tienen una utilidad primaria para la caracterización de polímeros, esto es, para la determinación del peso molecular, tamaño medio, etc. Como dependen de manera muy directa de la estructura macromolecular, son una fuente primaria de información acerca de dicha estructura, y nos permiten conocer, por ejemplo, el grado de flexibilidad de la larga cadena macromolecular.

Por todo ello, el estudio de macromoléculas en disolución diluida es un problema que ha sido profusamente abordado a lo largo de los últimos cincuenta años, tanto experimentalmente como teóricamente. El tratamiento teórico de propiedades macromoleculares en disolución es notoriamente difícil, sobre todo cuando se estudian propiedades dinámicas. Los aspectos estadísticos (típicos de Termodinámica Estadística), debidos a la variabilidad conformacional que origina la flexibilidad de la cadena polimérica, están intrincadamente relacionados con los aspectos hidrodinámicos (típicos de Mecánica de Fluidos) que describen el rozamiento de los segmentos de la cadena con el disolvente y las interacciones hidrodinámicas entre segmentos. Por ello, en la última parte de ese período, particularmente en las dos últimas décadas, han cobrado mucho

auge los estudios computacionales, en los que las propiedades en disolución se simulan mediante algoritmos que implementan los principios más básicos de los diversos aspectos de la conformación y dinámica macromolecular. La presente Tesis Doctoral es una aportación más en el campo de la simulación de propiedades de macromoléculas en disolución.

Hay bastantes casos en los que la disolución macromolecular se encuentra en reposo; por ejemplo, en una determinación de tamaño molecular por esparcimiento estático de luz, o en una medida del coeficiente de difusión por esparcimiento dinámico. Sin embargo, existen otros casos en los que la disolución está sometida a algún tipo de flujo; un ejemplo trivial, aunque poco adecuado para nuestros propósitos, sería una sencilla determinación mediante viscosimetría capilar, en la cual la disolución macromolecular fluye a través de un conducto con el objeto de determinar la viscosidad de la misma. El exceso de viscosidad respecto al disolvente puro, es una propiedad característica que el polímero le confiere a la disolución. Decimos que este ejemplo es poco significativo desde el punto de vista del presente trabajo, porque el flujo que tiene lugar en ese experimento es lento, débil, y la macromolécula se mueve con el disolvente pero conservando la conformación, tamaño medio, etc., que tiene en reposo. Esto es, de hecho, deseable para la caracterización macromolecular que se pretende en esa medida.

Sin embargo, son importantes también las situaciones en las que el flujo es suficientemente intenso como para modificar la conformación y el tamaño medio de la cadena macromolecular. Es de esperar, y así se observa experimentalmente, que los segmentos de la cadena tiendan a orientarse en la dirección del flujo, y que la macromolécula adopte, en lugar del ovillo al azar propio del estado en reposo, conformaciones más estiradas. Hace años que se entiende que esto ha de suceder, y algunos autores aprovecharon esta característica para desarrollar una técnica experimental en la que se mide la birrefringencia de flujo que se genera como consecuencia de la orientación de los segmentos de la cadena (sobre esta técnica, véase algún texto de hace unos años, por ejemplo [1]). También, hace algún tiempo, el comportamiento de macromoléculas biológicas en flujos intensos estuvo en boga cuando Davidson descubrió que muchas desconcertantes dificultades en el manejo de ADN que se encontraban en laboratorios de Biología Molecular, eran debidas a que el flujo que ocurre, por ejemplo al pipetear una disolución, puede ser suficiente para, no sólo estirar, sino incluso romper una macromolécula tan larga como el ADN (véase, por ejemplo el texto de Bioquímica de Voet y Voet [2]).

Durante bastante tiempo, y por parte de ciertos autores, la influencia de flujos intensos en las propiedades de la disolución ha sido considerada, más bien, como pro-

blema a evitar en técnicas de caracterización y en manipulaciones de laboratorio. Sin embargo, el comportamiento de un fluido sometido a un flujo intenso es un aspecto de indudable interés práctico. Esto es así para cualquier fluido complejo (no Newtoniano), incluyendo no sólo disoluciones macromoleculares, sino también muchos otros sistemas: suspensiones coloidales, pastas, sólidos granulados, etc. El estudio de tales sistemas, sometidos a las deformaciones originadas por el flujo, es el objeto de la Reología, disciplina establecida y desarrollada, principalmente desde ámbitos de la ingeniería, durante la segunda mitad del pasado siglo. Dentro de ella, una parte importante es la Reología de disoluciones macromoleculares, dentro de la cual se enmarca la presente Tesis.

Distintos tipos de flujo producen muy distintos efectos en las macromoléculas en disolución. Un ejemplo de obligada mención es el que se da en regímenes turbulentos: añadiendo diminutas cantidades de un aditivo polimérico, se puede reducir notablemente el rozamiento y por tanto, la energía necesaria para transportar ciertos fluidos (fenómeno de *drag reduction*). No obstante, este fenómeno está fuera del ámbito de esta Tesis, en la que utilizamos unos tratamientos exclusivos de flujos laminares, a bajo número de Reynolds. De estos flujos hay, hablando en términos muy genéricos, dos clases, según sean (o predomine en ellos una componente) de cizalla o elongacionales. No sólo por su ocurrencia en situaciones prácticas, sino también por la facilidad de llevarlos a cabo en montajes de laboratorio, la Reología se ha ocupado más de los flujos de cizalla que de los elongacionales. Sin embargo, en flujos elongacionales de fluidos con compuestos poliméricos, se producen efectos realmente espectaculares, muy interesantes no ya como fenómenos físicos, sino también por sus repercusiones prácticas.

Las propiedades de una cadena macromolecular en un flujo de cizalla varían de una manera paulatina según se aumenta la intensidad de flujo. Sin embargo, en flujos elongacionales, las propiedades, tanto las macroscópicas de la disolución, como las microscópicas de las moléculas individuales, cambian de manera muy brusca: las propiedades son muy parecidas a las de la disolución en reposo para un amplio rango de velocidades de deformación, y cambian a un valor muy diferente cuando la velocidad de deformación supera un cierto valor. Pierre G. de Gennes (premio Nobel de Física, 1991) explicó, o mejor dicho, dada la escasez de información experimental en aquel momento, predijo este fenómeno en un trabajo clásico publicado en 1974 [3] (las ideas básicas se apuntaban en un trabajo anterior de Peterlin [4]). Este autor atribuyó el fenómeno a un súbito cambio o transición que experimentan las cadenas de polímero, después de estar sometidas durante cierto tiempo a un flujo de intensidad superior a cierto valor crítico, desde una conformación ovillada (*random coil*), propia de condicio-

nes en reposo, a una conformación bastante estirada (*stretched*) en la dirección del flujo; es lo que en la literatura en inglés se conoce como "*coil-stretch transition*". En ciertas condiciones, la macromolécula puede incluso romperse, en un lugar próximo a su punto medio, originando dos fragmentos de peso molecular parecido.

Desde la publicación del trabajo de de Gennes, el comportamiento de macromoléculas en flujo elongacional ha sido objeto de bastantes trabajos teóricos y computacionales. Los estudios experimentales no han sido muy abundantes, debido, quizás, a la dificultad de efectuar medidas cuantitativas en flujos elongacionales perfectamente controlados. No obstante, las predicciones de de Gennes fueron verificadas, al menos globalmente, en experimentos realizados por Keller, Odell y colaboradores [5, 6, 7] y extendidos después por otros investigadores. En el terreno teórico sí ha habido bastante actividad (como publicaciones relevantes, cabe citar las referencias [8, 9, 10, 11]). En los últimos años se ha extendido también el enfoque de la simulación en ordenador, siendo nuestro grupo uno de los pioneros en este aspecto, desarrollado ampliamente en la Tesis Doctoral de J.J. López Cascales (véanse las publicaciones [12, 13, 14, 15]).

El comportamiento de disoluciones en flujo elongacional tiene una gran importancia práctica, pues aparecen flujos con componente elongacional en numerosas situaciones técnicas, por ejemplo cuando un fluido pasa a través de una súbita contracción. Se suele mencionar en este sentido el problema de la recuperación residual de petróleo en lechos rocosos submarinos. Una de las técnicas empleadas consiste en inyectar en las rocas, para extraer el petróleo, agua de mar cuya viscosidad se ha intensificado mediante un aditivo polimérico disponible "a pie de obra": el polisacárido alginato, extraído de algas marinas. Como el flujo a través de la roca porosa es un continuo paso a través de estrechamientos, tienen lugar localmente flujos con componente elongacional muy intenso. Sin embargo, si la intensidad de flujo es excesiva, el polímero se puede romper, con la consiguiente disminución de viscosidad en la disolución y pérdida de eficacia en el proceso.

Un hito trascendental en el estudio de flujo elongacional en disoluciones macromoleculares ha ocurrido muy recientemente, durante los años en los que esta Tesis se ha llevado a cabo. A partir de 1994, Stephen Chu (premio Nobel de Física, 1997) y sus colaboradores [16, 17, 18] han sido capaces de visualizar la transición de moléculas individuales. Para ello, utilizaron una molécula biológica, muy larga, el ADN de bacteriófago  $\lambda$ , cuya longitud de contorno, de  $16.3 \mu\text{m}$ , sería suficiente para que fuese visible en un microscopio. Para conseguir ver el ADN, se había teñido previamente con un compuesto fluorescente. Estando sometidas las moléculas a un flujo elongacional, estos autores fueron capaces de ir viendo, molécula a molécula, cómo y cuándo se estiraban

en el flujo, caracterizando la conformación y la dinámica de moléculas, una por una. Este experimento y otros relacionados están teniendo un extraordinario impacto tanto en Ciencia de Materiales como en Biología Molecular, al ser posible el seguimiento de procesos para moléculas individuales, dando origen a las denominadas "single-molecule techniques".

Para esta Tesis Doctoral, nos propusimos objetivos relacionados prioritariamente con flujos elongacionales, aunque también hemos considerado ciertos problemas que tienen lugar en flujos de cizalla. En la siguiente sección describimos en qué han consistido dichos objetivos, y cómo los hemos desarrollado en los sucesivos capítulos de esta Tesis.

## 1.2. Objetivos del trabajo y organización de la presente Memoria

Tras este capítulo de Introducción, dedicamos el Capítulo II a una descripción básica de los fundamentos teóricos y metodológicos en los que se basa nuestro trabajo. Así, presentamos de forma muy elemental las características de una cadena macromolecular flexible, que están reflejadas en el modelo físico del polímero que nosotros manejamos. Describimos también los tipos de flujo a que se somete la disolución polimérica y las propiedades de la misma que vamos a calcular. Además, presentamos toda la metodología general de simulación, utilizada a lo largo de toda la Tesis, tanto en lo referente a los modelos como en lo relativo a los algoritmos dinámicos empleados.

En el Capítulo III se estudia el aspecto más primario del comportamiento de disoluciones de polímeros en flujos elongacionales, que estriba en los valores adoptados por las propiedades en régimen estacionario, cuando la disolución se somete a un flujo de cierta velocidad de deformación. La variación de las propiedades con dicha velocidad permite determinar el valor crítico de esta última. Es el punto de vista estacionario de la transición crítica *coil-stretch*. Un aspecto importante de este estudio es la influencia del disolvente en dicha transición.

Un aspecto más realista y, después de los experimentos de Chu y *col.*, más práctico de la transición, es de tipo dinámico, referente a la evolución temporal de moléculas individuales, las cuales necesitan períodos de tiempo para efectuar la transición que varían de unas a otras. En el Capítulo IV analizamos trayectorias individuales para detectar dicho tiempo de transición, y efectuamos un estudio de su distribución

estadística, teniendo en cuenta cómo depende del tamaño y otras características del polímero, y de la intensidad del flujo aplicado.

Otro aspecto dinámico, individualizado para cada molécula, de la transición se refiere a cómo cada molécula adopta, después de la transición, formas diversas; no sólo la completamente estirada, sino otras, como doblada en forma de horquilla, o bien estirada en una zonas y ovillada en otras, etc. En los experimentos de Chu y *col.* [17], lo más llamativo es la visualización de estas estructuras. En el Capítulo V (iniciado en los últimos años de realización de esta Tesis) hemos emprendido simulaciones de moléculas individuales de ADN, reproduciendo las condiciones de trabajo de esos experimentos, y los resultados provisionales son muy satisfactorios, pues predicen no sólo las formas visualizadas en el laboratorio, sino también resultados cuantitativos del experimento.

Cuando la disolución polimérica se hace pasar a través de una súbita contracción, se origina en las proximidades de la misma un flujo de tipo elongacional muy intenso, en el que el polímero puede llegar a romperse, como antes indicábamos. Existen experimentos de laboratorio [19, 20] en los que se ha estudiado, en condiciones controladas, la fractura del polímero. Hemos dedicado una parte amplia de nuestro trabajo, presentada en el Capítulo VI, a simular este fenómeno, introduciendo en las simulaciones tanto características de fractura en el modelo de polímero, como las características particulares de estos flujos, empleando datos reales de los dispositivos de laboratorio.

Los Capítulos III al VI tienen en común el tratar sobre polímeros de cadena lineal en flujos de tipo elongacional. Los flujos de cizalla, aunque más simples, tienen un obvio interés práctico. El comportamiento en flujos de cizalla de polímeros de cadena lineal es un tema profusamente estudiado. Hay otros tipos de polímeros de cadena no lineal, sino ramificada, como los que tienen una topología en "estrella", con varias cadenas o "brazos" flexibles que emanan de un nodo común. Estos polímeros están cobrando interés, y sus propiedades en disolución en reposo o en flujos débiles están relativamente bien estudiadas [21]. Otro ejemplo de topología no lineal lo presentan los polímeros circulares, con topología de "anillo" flexible. Como ejemplos extremos de configuraciones no lineales podemos citar los sistemas multicadena con entrecruzamientos, que originan una "red" macromolecular. Estos sistemas son muy importantes técnicamente, pues constituyen la estructura de los geles de polímeros.

En los estadios finales de esta Tesis, hemos iniciado estudios de simulación sobre estos sistemas de topología no lineal. En el Capítulo VII tratamos moléculas con forma de estrella o de anillo. Así, en flujo de cizalla, consideramos la deformación de la macromolécula y el comportamiento no Newtoniano.

En el Capítulo VIII se inicia un estudio sobre simulación de geles poliméricos en flujo

de cizalla. El sistema es, lógicamente, mucho más complejo que el de moléculas quasi-aisladas en disolución diluida, por lo que el enfoque, más que a un aumento de detalle o realismo en la simulación, se dirige a desarrollar una metodología simplificadora que haga viable la simulación de estos sistemas. El trabajo presentado en este Capítulo VIII ha sido realizado en el Departamento de Aerodinámica e Hidrodinámica de la Universidad Politécnica de Delft (Holanda) bajo la dirección del Prof. Ben H.A.A. van den Brule.



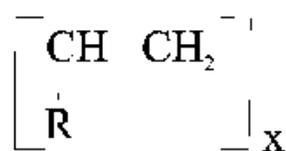
# Capítulo 2

## Fundamentos y metodología

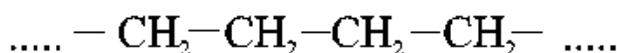
### 2.1. Estadística conformacional de macromoléculas

#### 2.1.1. Flexibilidad de cadena. Cadenas Gaussianas y FENE

Las macromoléculas están constituidas por largas cadenas moleculares en las que se repite una unidad química. Por ejemplo, la clase de polímeros denominados vinílicos, a la que pertenecen muchos de los plásticos más corrientes, está constituida por cadenas en las que se repite el grupo químico (I), variando de un polímero a otro el sustituyente lateral, R. Así R=-CH<sub>3</sub> en el polipropileno, R=-C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> en el poliestireno, R=-COO-CH<sub>3</sub> en el polimetacrilato de metilo, etc. El caso más sencillo es el del polietileno, más propiamente denominado polimetileno, con R=-H (II)



(I)



(II)

Así, el esqueleto de la macromolécula es una cadena de enlaces químicos entre átomos de carbono (en casos especiales, otros átomos pueden formar parte del esqueleto: por ejemplo, silicio en las siliconas). Estos enlaces son covalentes de tipo sigma. La longitud de enlace,  $l_e$ , y en ángulo de enlace,  $\theta_e$ , entre dos enlaces consecutivos, son casi invariables: 1.53 Å y 111° para cadenas de carbono. Por ello, existe una restricción fija entre enlaces primeros vecinos,  $i$  e  $i + 1$ , dada por el valor fijo de  $l_e$ , y otra entre segundos vecinos,  $i$  e  $i + 2$ , dada por el valor fijo de  $\theta_e$ . Los enlaces de tipo sigma tienen

una propiedad fundamental para el comportamiento de las macromoléculas, pues en ella se origina la flexibilidad de las cadenas macromoleculares. Esta propiedad consiste en que es posible la rotación interna (también llamada torsión) entorno a los enlaces. Por ello, si consideramos los átomos  $i$ ,  $i+1$  e  $i+2$  fijos en el espacio, la posición del  $i+3$  puede ser cualquiera dentro de un cono de rotación, como se ilustra en la figura 2.1. Lo mismo puede decirse para el átomo  $i+4$  respecto a los  $i+1$ ,  $i+2$  e  $i+3$ ; para cada posición del  $i+4$ , caben múltiples posiciones del  $i+5$  por rotación interna entorno al enlace entre  $i+3$  e  $i+4$ . Y así, sucesivamente. Podemos decir que hay una restricción entre terceros vecinos,  $i$  e  $i+3$ , para cualquier  $i$ , pero que no es fija como la que hay entre primeros y segundos vecinos, sino que admite una variedad de posiciones.

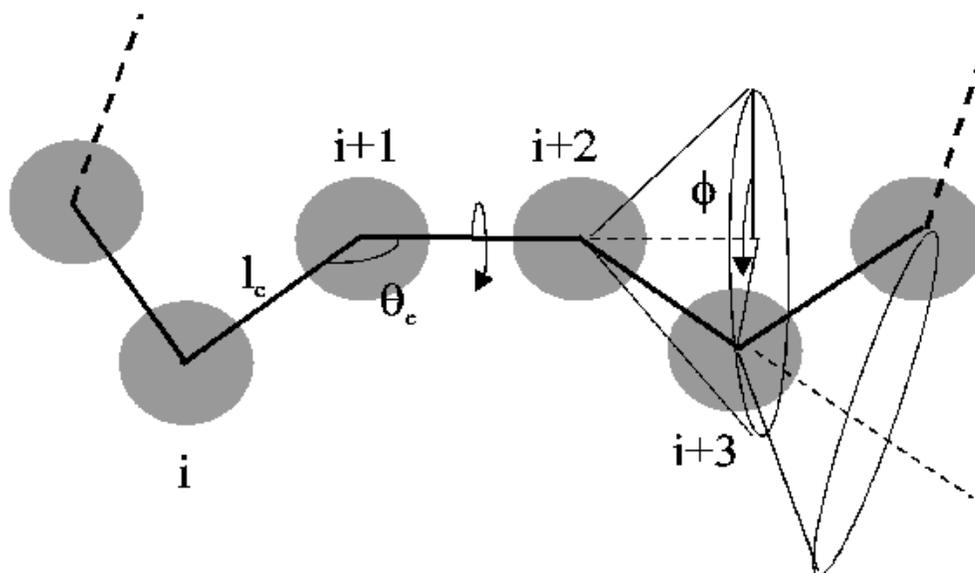


Figura 2.1: Rotación interna entorno a un enlace en una cadena macromolecular. Supuestos los átomos  $i$ ,  $i+1$  e  $i+2$  en un plano, en posiciones fijas determinadas por las distancias y ángulo de enlace, el siguiente átomo,  $i+3$ , puede adoptar una posición variable, caracterizada por un ángulo  $\phi$ , dentro de un cono de rotación cuyo eje es la prolongación del enlace entre  $i+1$  e  $i+2$ .

Siendo varias las posiciones rotacionales entorno a cada enlace, y como el número de enlaces,  $N_e$ , en un polímero es muy elevado ( típicamente,  $N_e = 10^3 - 10^5$ ), resulta que el número de conformaciones que una cadena macromolecular puede adoptar es inmenso. Si observásemos una macromolécula individual, estaría cambiando continuamente de una conformación a otra, comportándose pues, desde un punto de vista mecánico, como una cadena flexible. Así, estas macromoléculas de cadena flexible no tienen una forma y tamaño fijos, sino que por el contrario ambas características tienen una natu-

raleza estadística. La cadena adopta una disposición espacial tortuosa, aparentemente aleatoria, describible por el conocido modelo físico del camino al azar (*random walk*), como se ilustra en la figura 2.2.

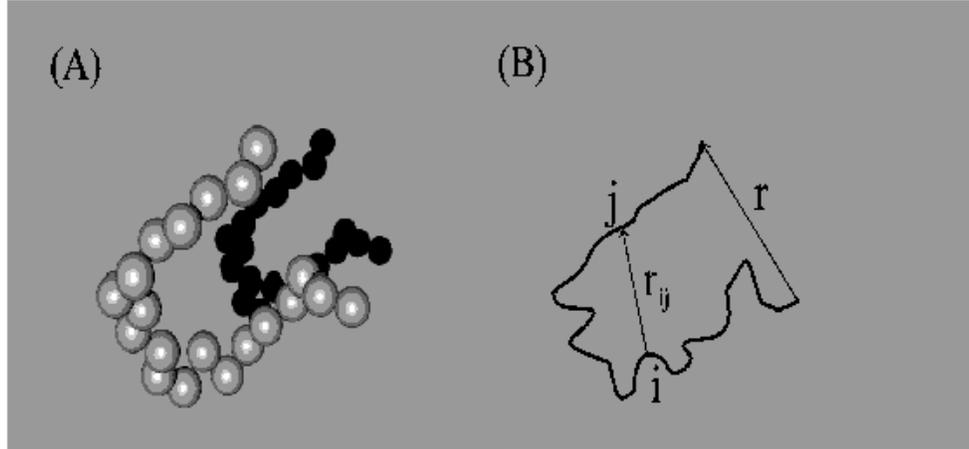


Figura 2.2: *Conformación instantánea de una cadena de polimetileno con  $N_e = 19$  enlaces (las cadenas reales tienen valores de  $N_e$  mucho mayores). En (A) se visualizan los grupos  $-CH_2-$  como esferas de van der Waals, y en (B) se visualiza la cadena de enlaces. Se indican los vectores extremo-extremo,  $\mathbf{r}$ , y entre dos eslabones,  $\mathbf{r}_{ij}$ , de esta conformación instantánea.*

Así, la distancia,  $r$ , entre los dos extremos de una cadena lineal, no ramificada, de  $N_e$  enlaces, es una propiedad estadística. Para una conformación individual, instantánea,  $r$  es el módulo del vector extremo-extremo,  $\mathbf{r}$ . La estadística que obedece este vector es una superposición de las estadísticas de probabilidad para cada una de las posibles posiciones en los conos de rotación interna de cada enlace. Se puede demostrar que, independientemente de los detalles de la estadística de rotación interna local, la estadística global de  $\mathbf{r}$  es Gaussiana, si la longitud de la cadena es suficientemente elevada, esto es, si  $N_e$  es bastante grande como de hecho ocurre con los polímeros habituales. Las componentes Cartesianas  $r_\alpha$ ,  $\alpha = x, y, z$ , del vector extremo-extremo, tienen una densidad de probabilidad dada por la función Gaussiana:

$$w(r_\alpha) = \left( \frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right)^{1/2} \exp \left[ -\frac{3r_\alpha^2}{2 \langle r^2 \rangle_0} \right] \quad (2.1)$$

o

$$W(\mathbf{r}) = w(r_x)w(r_y)w(r_z) = \left( \frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{3r^2}{2 \langle r^2 \rangle_0} \right], \quad (2.2)$$

de donde se obtiene que la densidad de probabilidad para el módulo de  $r$  es

$$P(r) = \left( \frac{3}{2\pi \langle r^2 \rangle_0} \right)^{3/2} 4\pi r^2 \exp \left[ -\frac{3r^2}{2 \langle r^2 \rangle_0} \right], \quad (2.3)$$

siendo, en estas dos expresiones,  $\langle r^2 \rangle_0$  el promedio del módulo cuadrático, o distancia extremo-extremo cuadrática media. El subíndice 0 en el promedio indica que la macromolécula no está deformada por ningún agente externo, o más concretamente que no hay flujo y la macromolécula se encuentra en una disolución en reposo. Puede demostrarse que este promedio viene dado por la sencilla expresión:

$$\langle r^2 \rangle_0 = C_{\infty} N_e l_e^2, \quad (2.4)$$

donde  $C_{\infty}$  es una constante numérica, que depende de la estadística de las posiciones de rotación interna, con valores típicos próximos a 10. Las ecuaciones 2.1-2.3 son las características básicas de este modelo macromolecular, llamado de "cadena Gaussiana", cuyas condiciones de validez son que  $N_e$  sea elevado, como antes comentábamos, y que las interacciones sean de corto alcance (este aspecto se discutirá extensamente en el siguiente apartado).

En la figura 2.3 se representan las funciones  $P(r)$  para cadenas reales de polimetileno [22] junto al resultado Gaussiano, ecuación 2.3, pudiendo apreciarse que ya para  $N_e = 49$  el acuerdo entre dicho resultado y la distribución real es bastante bueno.

Lo dicho para el vector que conecta los extremos es válido para el vector,  $\mathbf{r}_{ij}$ , que conecta dos átomos cualesquiera de la cadena,  $i$  y  $j$ ; entre ellos, el número de enlaces comprendidos es  $|i - j|$ , y las ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 se verifican poniendo  $|i - j|$  en lugar de  $N_e$ ; en particular,

$$\langle r_{ij}^2 \rangle_0 = C_{\infty} |i - j| l_e^2, \quad (2.5)$$

siendo esto válido, lógicamente, cuando  $|i - j|$  es grande, esto es, cuando  $i$  y  $j$  están suficientemente alejados.

La variabilidad de distancias en una cadena macromolecular flexible hace que estas cadenas puedan ser representadas mediante un modelo físico extremadamente intuitivo y útil: la cadena de muelles. Supongamos dos masas unidas por un muelle Hookeano con distancia de equilibrio nula, cuyo potencial es cuadrático, y cuya fuerza es lineal en la elongación,  $\mathbf{r}$ , viniendo dados por:

$$V(\mathbf{r}) = (1/2)Hr^2, \quad (2.6)$$

$$\mathbf{F}(\mathbf{r}) = -H\mathbf{r}, \quad (2.7)$$

siendo  $H$  la constante de fuerza (en la ley de Hooke) para el muelle.

En un medio a temperatura  $T$ , de acuerdo con los principios básicos de la termodinámica estadística, la densidad de probabilidad del vector  $\mathbf{r}$ , de elongación del muelle, viene dada por la exponencial de Boltzmann del potencial (ecuación 2.6), que es:

$$W(\mathbf{r}) = \left( \frac{H}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{Hr^2}{2k_B T} \right], \quad (2.8)$$

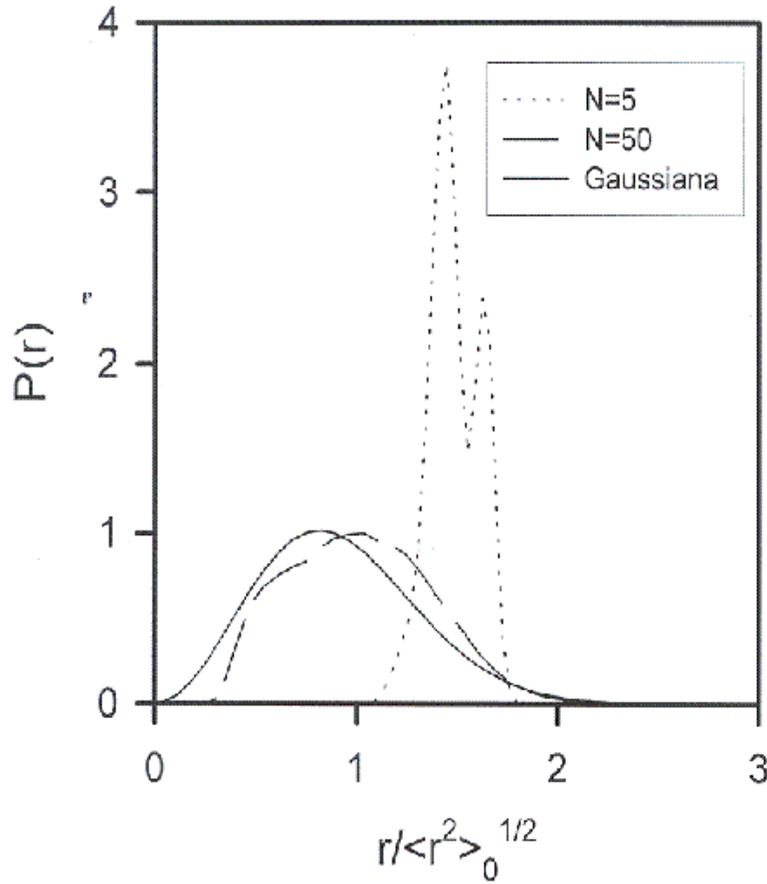


Figura 2.3: Funciones de distribución de la distancia extremo-extremo,  $P(r)$ , para cadenas de polimetileno con distintas longitudes de la cadena :  $N_e = 4$  y  $49$  junto a la representación de la función Gaussiana, ecuación 2.3.

siendo  $k_B$  la constante de Boltzmann. Comparando con la ecuación 2.2, vemos que son idénticas si identificamos

$$H = \frac{3k_B T}{\langle r^2 \rangle_0} = \frac{3k_B T}{C_{\infty} N_e l_e^2} \quad (2.9)$$

Obtenemos un resultado útil: la función de densidad de probabilidad de la distancia extremo-extremo de una cadena macromolecular flexible, en las condiciones antes mencionadas, es la misma que la función de densidad de probabilidad de la elongación de un muelle con una constante de fuerza dada por la ecuación 2.9. Aplicando este símil, podemos representar la cadena macromolecular como un par de bolas conectadas por un muelle Hookeano: éste es el llamado modelo de mancuerna (*dumbbell* en la literatura en inglés), que se ilustra en la figura 2.4.

El modelo de mancuerna es excesivamente simple en el sentido de concentrar toda la variabilidad conformacional de la cadena macromolecular en un único grado de libertad. Sin embargo, cabe la posibilidad de aplicar la misma idea a porciones de la cadena que sean suficientemente largas. Así, las ecuaciones 2.8 y 2.9 harían referencia a un trozo de la misma. Los  $N_e$  enlaces de la cadena pueden dividirse en  $N_s$  subcadenas, cada una de las cuales comprende un número de enlaces  $N_{es} = N_e/N_s$ . Si el número total de átomos es muy elevado, como corresponde a una especie realmente macromolecular, el número de subcadenas  $N_s$  puede ser bastante mayor de la unidad, siendo todavía el número de átomos de cada una,  $N_{es}$ , suficientemente elevado como para que se cumpla la estadística Gaussiana.

Representando cada subcadena mediante un muelle, tenemos un modelo formado por una cadena de  $N_s$  muelles, que conectarían  $N_s + 1$  masas (indicaremos  $N_s + 1 = N$ ). Por lo que se verá mas adelante, dichas masas se tomarán como partículas esféricas. El valor de la constante de los muelles vendría dado por la ecuación 2.9, si ponemos en la misma la distancia cuadrática media entre los extremos de la subcadena de  $N_{es}$  enlaces:

$$H = \frac{3k_B T}{\langle r_{N_{es}}^2 \rangle_0} = \frac{3k_B T}{C_{\infty} N_{es} l_e^2} \quad (2.10)$$

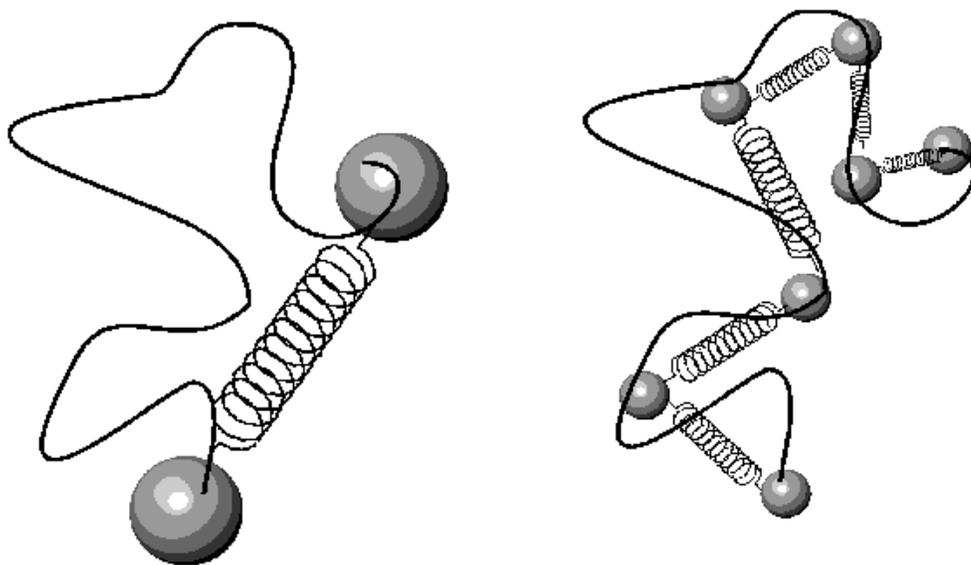


Figura 2.4: Representación de una cadena macromolecular mediante el modelo de mancuerna ( $N = 2$ ) y mediante el modelo de bolas y muelles, con  $N$  bolas y  $N - 1$  muelles.

Tenemos así el llamado modelo o "cadena de bolas y muelles" ("bead and spring chain"), que fue originalmente propuesto por Rouse [23]. El modelo de mancuerna es el caso particular correspondiente a  $N_s = 1$ , esto es, un muelle y dos bolas. El modelo

de bolas y muelles es mucho más útil por múltiples motivos; de entrada, hace posible variar la longitud de la cadena (equivalente al peso molecular del polímero) variando simplemente el valor de  $N$ . En la figura 2.4 se ilustran esquemáticamente estos modelos.

En la cadena de bolas y muelles, si llamamos  $\mathbf{Q}$  a la elongación instantánea de uno cualquiera de los muelles, podemos reescribir las ecuaciones anteriores como:

$$W(\mathbf{Q}) = \left( \frac{3}{2\pi \langle Q^2 \rangle_0} \right)^{3/2} \exp \left[ -\frac{3Q^2}{2 \langle Q^2 \rangle_0} \right], \quad (2.11)$$

siendo  $\langle Q^2 \rangle_0 = C_{\infty} N_{es} l_e^2$ . Cuando hace falta elegir una longitud característica del modelo, se puede tomar

$$b = \langle Q^2 \rangle_0^{1/2}. \quad (2.12)$$

La constante de fuerza de los muelles (ecuación 2.9) la escribimos como

$$H = \frac{3kT}{\langle Q^2 \rangle_0} = \frac{3kT}{b^2}, \quad (2.13)$$

y la fuerza y el potencial asociado a ellos son

$$\mathbf{F}^{(muelle)} = -H\mathbf{Q}, \quad (2.14)$$

$$V^{(muelle)} = \frac{1}{2}H\mathbf{Q}^2. \quad (2.15)$$

Al ser Gaussianas las subcadenas, la cadena global lo ha de ser también, con unas funciones de densidad de probabilidad dadas por las ecuaciones 2.1-2.3. La distancia extremo-extremo cuadrática media puede expresarse en términos del número de muelles y de la elongación cuadrática de los mismos. Se puede demostrar fácilmente que esa expresión es:

$$\langle r^2 \rangle_0 = (N-1)b^2 \simeq Nb^2. \quad (2.16)$$

Si  $N$  es suficientemente elevado se puede escribir simplemente  $\langle r^2 \rangle_0 \simeq Nb^2$ , aproximando  $N-1 \simeq N$ . Habiéndose establecido en la parametrización del modelo un valor fijo del número de enlaces por subcadena,  $N_{es}$ , entonces  $N_e = N_{es}N$ , y tenemos una relación de proporcionalidad  $N \propto N_e$ . Como además se da la proporcionalidad  $N_e \propto M$ , siendo  $M$  el peso molecular del polímero, concluimos que

$$\langle r^2 \rangle_0 \propto M. \quad (2.17)$$

El tamaño cuadrático medio de la cadena es proporcional al peso molecular de la macromolécula. Esto es así tanto si el tamaño cuadrático se expresa mediante  $\langle r^2 \rangle_0$  como si se expresa más adecuadamente en términos del radio de giro cuadrático medio (sección 2.3.1). Experimentalmente esto es correcto, al menos en unas condiciones

particulares de la disolución macromolecular, que serán especificadas en la próxima sección.

La representación de cadenas o subcadenas por muelles Hookeanos está basada en que la estadística del vector extremo es aproximadamente Gaussiana. Como se indicó en la figura 2.3, si las cadenas no son muy cortas, esto se cumple bien para valores de  $r$  que la cadena puede adoptar con probabilidad apreciable (valores de  $r$  no muy grandes). La función Gaussiana admite valores cualesquiera de  $r$ , entre 0 e  $\infty$ , con  $P(r) \rightarrow 0$  cuando  $r \rightarrow \infty$ . Sin embargo, para una cadena polimérica real, los posibles valores de la distancia extremo-extremo están limitados por un valor máximo,  $r_{\max}$ , que es el correspondiente a una cadena totalmente extendida, en forma de zig-zag (todas las rotaciones internas en posición *trans*), y que viene dado por

$$r_{\max} = N_e l_e \sin(\theta_e/2), \quad (2.18)$$

y para los muelles o subcadenas hay un  $Q_{\max}$ , dado por

$$Q_{\max} = N_{es} l_e \sin(\theta_e/2), \quad (2.19)$$

que es análoga a la 2.18 con  $N_{es}$  en lugar de  $N_e$ . Valores mayores que el máximo son imposibles; por ello,  $P(r)$  debería satisfacer que  $P(r) = 0$  para  $r > r_{\max}$ , mientras que la ecuación 2.3 nos da, sin embargo, valores muy pequeños pero no nulos. En circunstancias ordinarias, este defecto de la cadena Gaussiana, de muelles Hookeanos, no tiene ninguna importancia práctica; los valores de  $r$  próximos a  $r_{\max}$  son muy improbables, y el valor de  $P(r)$  o  $W(\mathbf{r})$  es irrelevante ya que, sea nulo o no nulo, es en cualquier caso muy pequeño.

Hay, sin embargo, situaciones, en las que las propiedades de la cadena polimérica dependen notablemente de su comportamiento para valores elevados de  $r$  y de las elongaciones  $Q$ . Esto ocurre particularmente cuando las macromoléculas se someten a agentes externos que tienden a deformarlas, estirándolas. Tal es el caso cuando se aplican campos eléctricos intensos a macromoléculas polares, y en el contexto de esta Tesis, cuando la disolución macromolecular se somete a un flujo intenso. Entonces, la extensibilidad finita de la cadena y la adecuación del modelo para elongaciones grandes cobra una gran importancia, y la cadena Hookeana-Gaussiana de Rouse no es un modelo adecuado. Para estas situaciones, una cadena de bolas y muelles más adecuada, propuesta por Warner [24] es la construida con muelles FENE. El potencial de este muelle viene dado por

$$V^{(\text{mue})}(Q) = -\frac{1}{2}H(Q_{\max})^2 \ln[1 - (Q/Q_{\max})^2], \quad (2.20)$$

y

$$\mathbf{F}^{(\text{muelle})}(\mathbf{Q}) = F(Q)(\mathbf{Q}/Q), \quad F(Q) = -\frac{HQ}{1 - (Q/Q_{\max})^2}. \quad (2.21)$$

Nótese como el muelle tiene una extensibilidad finita, no pudiéndose sobrepasar la elongación  $Q_{\max}$ : Si  $Q > Q_{\max}$  la fuerza y el potencial son infinitos y la probabilidad nula. Así, estos muelles son conectores elásticos pero no lineales, y la extensibilidad es finita. Por otra parte, para valores de la elongación bastante por debajo del máximo,  $Q \ll Q_{\max}$ , se comprueba fácilmente que las ecuaciones 2.20 y 2.21 del muelle FENE, se reducen a las del muelle Hookeano (ecuación 2.14 y 2.15). También es obvio que si  $Q_{\max}$  se hace infinito, las ecuaciones FENE se reducen a las Hookeanas para cualquier elongación.

El nombre de muelle FENE procede del acrónimo del término inglés *Finitely Extensible Nonlinear Elastic Spring*. En la figura 2.5, se comparan la fuerza, potencial y probabilidades de un muelle FENE y de un muelle Hookeano, notándose cómo, a valores bajos de  $Q$ , el muelle FENE se comporta como Hookeano. Para los muelles FENE, la longitud característica,  $b$ , se define como si fuesen Gaussianos; con referencia en la ecuación 2.13, se toma, por definición:

$$b = (3kT/H)^{1/2}, \quad (2.22)$$

pero ahora no es cierto que  $b^2$  sea  $< Q^2 >_0$ , como lo era (ecuación 2.12) para el muelle Hookeano. No obstante, la diferencia numérica no es grande, sobre todo si  $Q_{\max}$  no es muy pequeño.

En resumen, en esta Tesis se representarán las cadenas macromoleculares como cadenas de muelles y bolas (figura 2.4), bien con muelles Hookeanos o con muelles FENE. La descripción mecánica de estos modelos se hará mediante las fuerzas y potenciales de las ecs. 2.14 y 2.15 en un caso, o de las ecs. 2.20 y 2.21, en el otro.

### 2.1.2. Interacciones de largo alcance. Efectos de volumen excluido

El modelo de cadena polimérica descrito en el apartado precedente tiene un defecto, consistente en ignorar las interacciones de largo alcance entre elementos de la cadena que pueden estar muy separados a lo largo del contorno de la misma pero que, dado el tortuoso trazado de la cadena, pueden encontrarse próximos en el espacio. Es como si la cadena tuviese una naturaleza fantasma (se emplea en inglés el término *phantom chain*), al poder penetrar una parte de la misma a otra.

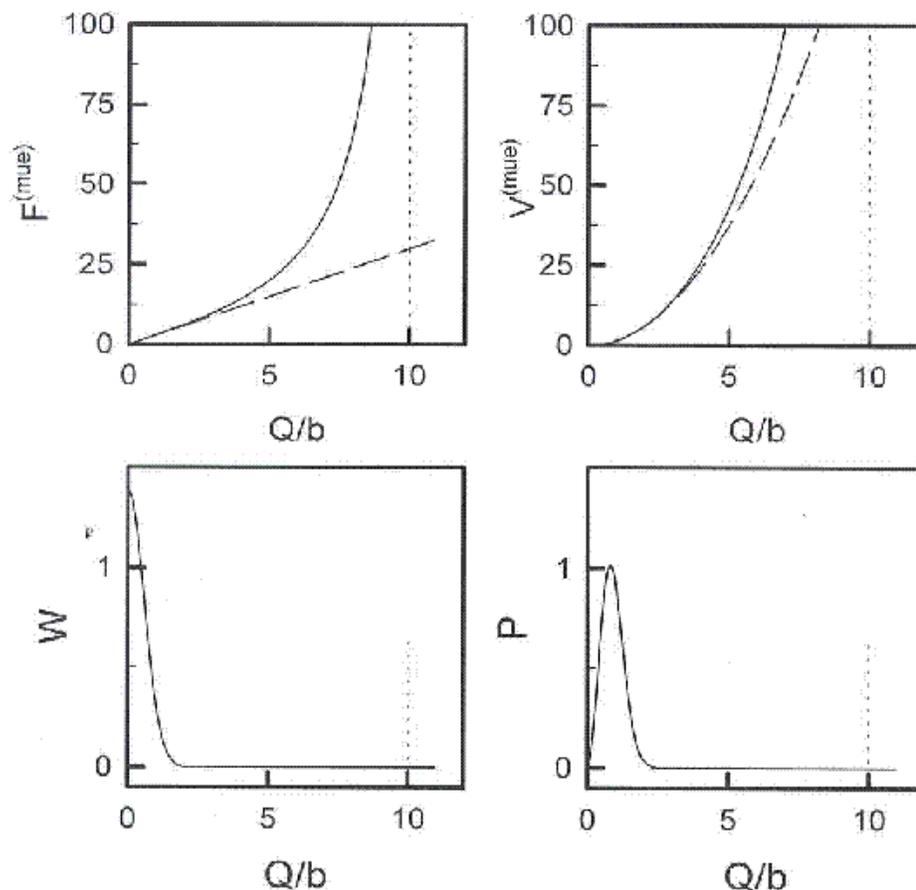


Figura 2.5: Fuerza, potencial y densidades de probabilidad:  $W$  y  $P$  de un muelle FENE (línea continua) con  $Q_{\max} = 10b$  y para un muelle Hookeano (línea discontinua). Para las funciones  $W$  y  $P$ , las curvas de ambos modelos son indistinguibles.

En las macromoléculas reales, en disolución, las interacciones de largo alcance existen, teniendo una parte atractiva y otra repulsiva. Las interacciones están reguladas termodinámicamente por el disolvente y la temperatura. En condiciones llamadas de "buen disolvente" (a temperaturas altas) predomina un efecto repulsivo, debido al volumen excluido que un eslabón de la cadena excluye de ser ocupado por cualquier otro eslabón. La cadena está expandida, y la relación de tamaño cuadrático medio a peso molecular es

$$\langle r^2 \rangle_0, \langle s^2 \rangle_0 \propto M^{\alpha_s}, \quad (2.23)$$

donde  $\alpha_s \approx 1,2$ . Nótese que la cadena ideal predice  $\alpha_s = 1$ .

Para un disolvente dado, hay una temperatura bien definida (por debajo del régimen de buen disolvente), denominada temperatura  $\Theta$  para la que  $\alpha_s = 1$ . Esto ocurre, no por

que la cadena se comporte como ideal, sin interacciones, sino porque las interacciones atractivas y repulsivas se balancean entre sí. Ocurre para esta temperatura de la disolución polimérica algo similar a lo que ocurre para un gas real a la temperatura de Boyle.

El régimen de temperaturas por debajo de  $\Theta$  es menos relevante desde un punto de vista práctico, pues unos pocos grados por debajo de ella, el polímero se hace insoluble y precipita. Cuando se consigue mantener en disolución, el polímero deja de comportarse como una cadena al azar, y se pliega en una conformación compacta, llamada glóbulo. La relación 2.23 posee un exponente próximo a  $2/3$ , propio de una geometría esférica. Sólo consideraremos este régimen en circunstancias especiales.

Para representar las interacciones intramoleculares de largo alcance en el modelo, es preciso introducir en él un potencial intramolecular entre elementos no enlazados cualesquiera de la cadena,  $i$  y  $j$  (se excluyen los pares ya enlazados por muelles), separados por una distancia  $r_{ij}$ . Como en otros ámbitos de Química Física, una elección muy adecuada es el potencial de Lennard-Jones:

$$V_{ij}^{(nen)} = 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.24)$$

donde  $\epsilon_{LJ}$  es la energía (negativa) mínima que se puede alcanzar y  $\sigma_{LJ}$  es la distancia a la que el potencial se hace cero. Aparte de esta interpretación, consideramos a  $\epsilon_{LJ}$  y a  $\sigma_{LJ}$  como parámetros del potencial a los que hay que dar valores apropiados que reproduzcan los diversos regímenes. Esto ha sido estudiado en una serie de trabajos de Rey y *col.* [25, 26, 27] para cadenas Gaussianas. Los resultados son también aplicables a cadenas FENE en flujos no muy intensos (en flujos muy intensos la cadena está desplegada y estirada y prácticamente no hay efectos de volumen excluido). En estos trabajos se encontró:

- Un valor de  $\sigma_{LJ} = 0,8b$  es válido en todos los casos.
- Según el régimen del sistema polímero/disolvente/temperatura, el otro parámetro valdrá:
  - $\epsilon_{LJ} = 0,3k_B T$  para el régimen theta [25]
  - $\epsilon_{LJ} = 0,1k_B T$  para el régimen de buenos disolventes [26]
  - $\epsilon_{LJ} > 0,3k_B T$  (hasta  $\epsilon_{LJ} = 1,0$ ) para el régimen globular, por debajo de la temperatura  $\Theta$  [27].

Estos valores de los parámetros satisfacen la condición de que el exponente  $a_s$  valga 1,2, 1 y  $\approx 2/3$ , según en qué régimen nos encontremos.

A distancias  $r_{ij}$  suficientemente largas, el valor de  $V_{ij}^{(nen)}$  es muy pequeño. Para ganar tiempo de CPU en las simulaciones, se introduce una distancia de corte,  $r_c$ , de manera que para  $r_{ij} > r_c$ ,  $V_{ij}^{(nen)} = 0$ . Según Rey y col. [26, 27] esta distancia para el potencial de Lennard-Jones vale  $r_c = 3b$ .

El potencial de Lennard-Jones tiene la ventaja de incluir interacciones atractivas y repulsivas, y se presenta la desventaja computacional de que para  $r_{ij} < \sigma_{LJ}$ , en la zona de predominio repulsivo, las repulsiones (predominantes en el régimen de buen disolvente), aumentan muy intensamente al disminuir  $r_{ij}$  (término de exponente 12 en la ecuación 2.24). Por ello las fuerzas (gradientes de potencial) son muy intensas en esta zona, y esto produce dificultades para la simulación. Para evitar esta dificultad, Rey y col. han propuesto también un potencial solamente repulsivo, válido por ello sólo para el régimen de buen disolvente, que es más "blando" en el sentido de que posee un menor gradiente [28, 29, 30]. El potencial blando es simplemente una repulsión que decrece exponencialmente con la distancia, con una distancia de corte:

$$V_{ij}^{(nen)} = \begin{cases} A \cdot e^{-\alpha r_{ij}} & r_{ij} < r_c \\ 0 & r_{ij} > r_c, \end{cases} \quad (2.25)$$

donde  $A$  y  $\alpha$  son dos constantes y  $r_c$  es una distancia de corte para no considerar repulsiones cuando la separación entre bolas excede esa determinada cantidad. En trabajos anteriores, Rey y col. [28, 31] han determinado los valores de los parámetros  $A = 75k_B T$ ,  $\alpha = 4$ , y  $r_c = 0,512b$ . Esta elección de los parámetros del potencial predice adecuadamente la dependencia de las dimensiones del polímero con la longitud de la cadena para el caso de volumen excluido:  $\langle r^2 \rangle_0 \propto N^{1,2}$  y  $\langle s^2 \rangle_0 \propto N^{1,2}$ .

En simulaciones de dinámica Browniana (tal como se describirá en la sección 2.5.1), las interacciones se manejan, no en términos de potencial, sino en términos de fuerza. Se puede ver fácilmente que dichas fuerzas vienen dadas, para el potencial de Lennard-Jones, por

$$\mathbf{F}_{ij}^{(nen)} = \frac{24\epsilon_{LJ}}{r_{ij}} \left( 2 \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ij}} \right)^6 \right) (\mathbf{r}_{ij}/r_{ij}), \quad (2.26)$$

y para el potencial blando, por:

$$\mathbf{F}_{ij}^{(nen)} = A\alpha e^{-\alpha r_{ij}} (\mathbf{r}_{ij}/r_{ij}) \quad (2.27)$$

donde  $\mathbf{r}_{ij}/r_{ij}$  es un vector unitario en la dirección de  $\mathbf{r}_{ij}$ .

## 2.2. Dinámica del modelo macromolecular

### 2.2.1. Fuerzas en el modelo. Ecuación de Langevin

La dinámica de una macromolécula en disolución resulta del balance entre tres tipos de fuerzas que actúan sobre los elementos de la cadena macromolecular. Si la molécula se representa mediante una cadena de bolas y muelles, las fuerzas que actúan sobre un elemento cualquiera,  $F_i$ ,  $i = 1, \dots, N$ , se corresponden concretamente a lo siguiente:

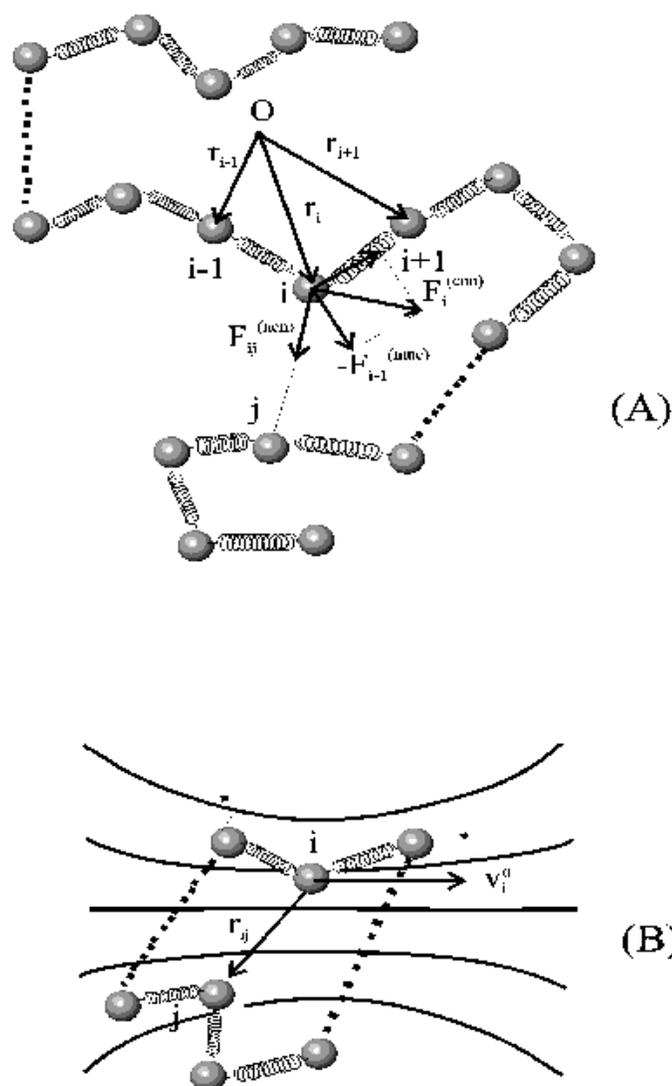


Figura 2.6: (A) Representación de las fuerzas que actúan sobre las bolas del modelo. (B) Vectores distancia entre bolas, que determinan las interacciones intramoleculares, y líneas de corriente y velocidades del flujo.

- Fuerzas intramoleculares,  $\mathbf{F}_i^{(int)} = \mathbf{F}_i^{(con)} + \mathbf{F}_i^{(nen)}$ , que incluyen tanto las debidas a los conectores (muelles),  $\mathbf{F}_i^{(con)}$ , como las de interacciones entre elementos no enlazados,  $\mathbf{F}_i^{(nen)}$ , que describen los efectos de volumen excluido. Si el elemento  $i$  está conectado con el  $i - 1$  y con el  $i + 1$ , entonces

$$\mathbf{F}_i^{(con)} = -\mathbf{F}_i^{(muelle)} + \mathbf{F}_i^{(muelle)}, \quad (2.28)$$

donde  $\mathbf{F}_i^{(muelle)} \equiv \mathbf{F}^{(muelle)}(\mathbf{Q}_i)$  es la fuerza asociada al muelle  $i$ , que une los elementos  $i$  e  $i + 1$ , cuya elongación instantánea viene dada por  $\mathbf{Q}_i = \mathbf{r}_{i+1} - \mathbf{r}_i$ , siendo  $\mathbf{r}_i$  el vector de posición de cada elemento respecto de un origen arbitrario,  $O$ . La otra componente de la fuerza intramolecular sería la resultante de las fuerzas de interacción de volumen excluido con todas los demás elementos,  $j$ , no enlazados con el  $i$ , que denominamos  $\mathbf{F}_{ij}^{(nen)}$ . Así, las fuerzas intramoleculares vienen dadas por:

$$\mathbf{F}_i^{(int)} = -\mathbf{F}^{(muelle)}(\mathbf{Q}_{i-1}) + \mathbf{F}^{(muelle)}(\mathbf{Q}_i) + \sum_{j(\text{no ent})} \mathbf{F}_{ij}^{(nen)}(r_{ij}). \quad (2.29)$$

Según usemos muelles Hookeanos o muelles FENE, las expresión para  $\mathbf{F}^{(muelle)}(\mathbf{Q}_i)$  sería la ecuación 2.14 o la ecuación 2.21. En cuanto a  $\mathbf{F}_{ij}^{(nen)}$  vendría dada por la ecuación 2.26 si empleamos el potencial de Lennard-Jones, o por 2.27 si empleamos el potencial blando. Estas fuerzas se ilustran en la figura 2.6.

- Fuerzas de fricción o rozamiento,  $\mathbf{F}_i^{(fric)}$ , debidas al rozamiento que experimentan los elementos, esto es, las bolas de la cadena, al moverse en un fluido (el disolvente) de viscosidad  $\eta_s$ . Las condiciones en las que ocurre esta dinámica corresponden a un número de Reynolds bajo, en régimen de flujo laminar. Según una descripción sencilla y aproximada, estas fuerzas vendrían dadas por el producto de un coeficiente de fricción por la velocidad de la bola,  $\mathbf{u}_i$ , relativa a la del fluido,  $\mathbf{v}_i$ :

$$\text{no-HI:} \quad \mathbf{F}_i^{(fric)} = -\zeta_i(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}_i), \quad (2.30)$$

donde  $\zeta_i$  es el coeficiente de fricción del elemento que, si es una esfera de radio  $\sigma_i$ , viene dado por la ley de Stokes:

$$\zeta_i = 6\pi\eta_s\sigma_i. \quad (2.31)$$

La cadena está compuesta por elementos idénticos, por lo cual  $\zeta_i$  y  $\sigma_i$  son los mismos para todas las bolas. En términos del vector de posición, la velocidad del elemento es obviamente  $\mathbf{u}_i = d\mathbf{r}_i/dt$ .

Sin embargo, esta descripción no se corresponde con la realidad, y ha de tomarse como una mera aproximación. Más concretamente, en virtud del llamado efecto

de interacción hidrodinámica (HI, en la literatura en inglés), la fuerza que experimenta la bola  $i$  depende también de las velocidades relativas de todas las demás bolas, y puede expresarse como:

$$\text{HI :} \quad \mathbf{F}_i^{(f\pi)} = - \sum_{j=1}^N \mathbf{C}_{ij} \cdot (\mathbf{u}_j - \mathbf{v}_j), \quad (2.32)$$

siendo  $\mathbf{C}_{ij}$  una matriz de resistencia que juega el papel de  $\zeta_i$  en la ecuación 2.30.

- Fuerzas que representan el movimiento Browniano de las bolas,  $\mathbf{F}_i^{(Bro)}$ . Este movimiento es la resultante de las colisiones, en múltiples direcciones, de moléculas de disolvente con la porción de macromolécula representada por una bola. De acuerdo con la Física Estadística, estas fuerzas tienen una naturaleza aleatoria y vienen dadas, para un sistema de partículas (nuestras bolas) con interacción hidrodinámica por [32]:

$$\mathbf{F}_i^{(Bro)} = \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \cdot \mathbf{f}_j. \quad (2.33)$$

Los  $\mathbf{f}$  son vectores aleatorios, que adoptan un valor para cada bola en cada instante,  $t$ , cuya media es cero,

$$\langle \mathbf{f}_i \rangle = \mathbf{0}. \quad (2.34)$$

y cuya covarianza entre valores para distintos instantes  $t$  y  $t'$ , vale

$$\langle \mathbf{f}_i \mathbf{f}_j \rangle = 2\delta_{ij} \delta(t - t') \mathbf{I}, \quad (2.35)$$

donde  $\delta_{ij}$  es la delta de Kronecker y  $\delta(\dots)$  la función delta de Dirac.

La ecuación de movimiento no es sino la expresión de la Ley de Newton incluyendo las tres clases de fuerzas:

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i^{(int)} + \mathbf{F}_i^{(f\pi)} + \mathbf{F}_i^{(Bro)}, \quad (2.36)$$

donde  $m_i$  es la masa de la bola en el modelo (o subcadena en la molécula), o más explícitamente,

$$m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \mathbf{F}_i^{(int)} - \sum_{j=1}^N \mathbf{C}_{ij} \cdot \left( \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} - \mathbf{v}_j \right) + \sum_{j=1}^N \alpha_{ij} \cdot \mathbf{f}_j \quad (2.37)$$

A la ecuación 2.36 o a la 2.37 se las denomina ecuación de Langevin (aquí generalizada para incluir los efectos de interacción hidrodinámica), que es simplemente una forma ampliada de la ley de Newton que incluye las fuerzas Brownianas.

En la dinámica macromolecular, los movimientos muy rápidos, de muy corto alcance (por ejemplo, la vibración de un enlace químico) no son de interés, pues son análogos a los experimentados por moléculas pequeñas. Nos interesan movimientos más amplios, que involucran a grandes porciones de la macromolécula, y que son más lentos que aquéllos, típicamente del orden de microsegundos. Un tiempo característico sería el tiempo de relajación más largo,  $\tau_1$ , descrito en el apartado 2.3.2. Se puede verificar que el cociente entre la masa y el coeficiente de fricción de las bolas,  $m_i/\zeta_i$ , que tiene unidades de tiempo, es mucho menor que los valores típicos de  $\tau_1$ ; en otras palabras,  $m_i \ll \zeta_i \tau_1$ . En estas condiciones, el término en el primer miembro de la ecuación 2.36, que representa la inercia, es prácticamente nulo. A esta situación se la denomina régimen viscoso, pues las fuerzas viscosas o de fricción son mucho mayor que la fuerza de inercia. Así, la ecuación 2.36 se reduce a

$$\mathbf{F}_i^{(int)} + \mathbf{F}_i^{(fri)} + \mathbf{F}_i^{(Bro)} = 0 \quad (2.38)$$

o, lo que es lo mismo,

$$\mathbf{F}_i^{(int)} + \mathbf{F}_i^{(Bro)} - \sum_{j=1}^N \mathbf{C}_{ij} \cdot \left( \frac{d\mathbf{r}_j}{dt} - \mathbf{v}_j \right) = 0. \quad (2.39)$$

### 2.2.2. Interacción hidrodinámica

Las matrices de resistencia,  $\mathbf{C}_{ij}$  en la ecuación 2.32 y siguientes son, como hemos indicado, las que dan lugar, de forma determinista, a las fuerzas de fricción asociadas al movimiento de las bolas. Si no hubiese interacción hidrodinámica entre ellas, tendríamos simplemente

$$\mathbf{C}_{ii} = \zeta_i \mathbf{I} \quad (2.40)$$

y  $\mathbf{C}_{ij} = \mathbf{0}$  para  $i \neq j$ . Estas matrices son de considerable interés en la hidrodinámica de sistemas multipartícula en disolución o suspensión. En estos estudios se suele trabajar, como alternativa, con matrices de movilidad,  $\mathbf{B}_{ij}$ , que vienen dadas por la relación inversa:

$$\mathcal{C} = \mathcal{B}^{-1} \quad \mathcal{B} = \mathcal{C}^{-1}, \quad (2.41)$$

donde  $\mathcal{C}$  y  $\mathcal{B}$  son supermatrices de dimensión  $3N \times 3N$  cuyas cajas o bloques  $i, j$  de dimensión  $3 \times 3$  son  $\mathbf{C}_{ij}$  y  $\mathbf{B}_{ij}$ , respectivamente. Si no hubiera interacción hidrodinámica, es evidente que tendríamos

$$\mathbf{B}_{ii} = (1/\zeta_i) \mathbf{I} \quad (2.42)$$

y  $\mathbf{B}_{ij} = \mathbf{0}$  para  $i \neq j$ . Según la forma en la que se trate la interacción hidrodinámica, tendremos expresiones de cierta complejidad para  $\mathbf{B}_{ij}$ . Una forma simplificada, estrictamente válida cuando la distancia entre los elementos  $i$  y  $j$ ,  $r_{ij}$ , es elevada, y que en cualquier caso podemos utilizar como una aproximación, es lo que se conoce como tensor de Oseen:

$$\mathbf{T}_{ij} = \frac{1}{8\pi\eta_0 r_{ij}} (\mathbf{I} + \mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}/r_{ij}^2), \quad (2.43)$$

de manera que  $\mathbf{B}_{ij} = \mathbf{T}_{ij}$  para  $i \neq j$ , pudiéndose escribir, para  $i$  y  $j$  cualesquiera:

$$\mathbf{B}_{ij} = \delta_{ij}(1/\zeta_i)\mathbf{I} + (1 - \delta_{ij})\mathbf{T}_{ij}. \quad (2.44)$$

En la descripción teórica del movimiento Browniano, y particularmente en los algoritmos empleados para su simulación (sección 2.5.1), juegan un papel fundamental las matrices de difusión  $\mathbf{D}_{ij}$ , que expresan la movilidad Browniana de las partículas (unas en presencia de otras). Un resultado fundamental de la teoría del movimiento Browniano es que estas matrices de difusión son las mismas que las matrices de movilidad determinista,  $\mathbf{B}_{ij}$ , que ya hemos introducido (ecuación 2.42-2.44), salvo un factor igual a la energía térmica  $k_B T$ :

$$\mathbf{D}_{ij} = k_B T \mathbf{B}_{ij}. \quad (2.45)$$

En todos los casos, para  $i = j$  se tiene

$$\mathbf{D}_{ii} = (k_B T/\zeta_i)\mathbf{I}. \quad (2.46)$$

Si la interacción hidrodinámica se trata mediante el tensor de Oseen, tendríamos, para  $i \neq j$ :

$$\mathbf{D}_{ij} = \frac{k_B T}{8\pi\eta_0 r_{ij}} \left( \mathbf{I} + \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} \right). \quad (2.47)$$

Rotne y Prager [33] y Yamakawa [34] propusieron un tensor de interacción hidrodinámica que modifica, mejorándolo, al de Oseen. La modificación de Rotne-Prager-Yamakawa, solamente válida para elementos  $i$  y  $j$  de igual tamaño, fue extendida por García de la Torre y Bloomfield [35] al caso de elementos no iguales, siendo los resultados:

$$\mathbf{D}_{ij} = \frac{k_B T}{8\pi\eta_0 r_{ij}} \left( \mathbf{I} + \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} + \frac{\sigma_i^2 + \sigma_j^2}{r_{ij}^2} \left( \frac{1}{3}\mathbf{I} - \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \right), \quad (2.48)$$

y, si los elementos  $i$  y  $j$  solapasen ( $r_{ij} < \sigma_i + \sigma_j$ ), se puede tomar

$$\mathbf{D}_{ij} = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 \sigma} \left( 1 - \frac{9}{32} \frac{r_{ij}}{\sigma} \right) \mathbf{I} + \frac{3}{32} \frac{\mathbf{r}_{ij}\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}\sigma}, \quad (2.49)$$

donde  $\sigma = \sigma_i = \sigma_j$  si las bolas son iguales, y si no, se puede tomar  $\sigma = (\sigma_i + \sigma_j)/2$  [36].

Si la interacción hidrodinámica se ignorase, para  $i = j$ ,  $\mathbf{D}_{ii}$  vendría dado por la ecuación 2.46, y para  $i \neq j$ , sería simplemente,  $\mathbf{D}_{ij} = \mathbf{0}$ .

Disponiendo de expresiones para los tensores de difusión  $\mathbf{D}_{ij}$  (ecuaciones 2.46-2.48), se pueden obtener de ellas (ecuaciones 2.41-2.45) los tensores de resistencia  $\mathbf{C}_{ij}$  que aparecen en la ecuación diferencial estocástica de Langevin (ecuaciones 2.37-2.39). El siguiente problema es cómo resolver esta ecuación. De eso nos ocupamos en una sección posterior dedicada a metodología de simulación (véase sección 2.5).

## 2.3. Propiedades experimentales en disolución

### 2.3.1. Propiedades conformacionales

En la sección 2.1.1 nos referíamos a la distancia extremo-extremo,  $r$ , como un indicador del tamaño (medio) de la cadena macromolecular. Sin embargo, no es ésta la mejor medida del tamaño; además, sólo tiene sentido para cadenas lineales, no pudiendo formularse para cadenas con otras topologías (circular, en estrella, etc.; véase Capítulo 7).

Las técnicas experimentales de esparcimiento (*scattering*) de la radiación electromagnética suministran, en las medidas a bajo ángulo, una magnitud indicadora del tamaño que es el radio de giro cuadrático (medio) de la cadena,  $\langle s^2 \rangle$  que viene dado por:

$$\langle s^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N s_i^2 \right\rangle, \quad (2.50)$$

siendo  $s_i^2$  el módulo cuadrático del vector que va desde el centro de masas de la cadena a la posición ocupada por el eslabón  $i$ , todo ello en una configuración instantánea. Como venimos indicando,  $\langle \dots \rangle$  indica el promedio sobre todas las conformaciones que la cadena puede adoptar. Aquí, el "eslabón" puede ser desde un átomo en la cadena real, a una bola en el modelo de bolas y muelles, siendo esto último lo que consideraremos en esta Tesis, a lo largo de los diversos cálculos que describiremos.

Existe una forma diferente pero equivalente de expresar el radio de giro, en términos de los vectores de distancia entre elementos

$$\langle s^2 \rangle = \left\langle \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N r_{ij}^2 \right\rangle, \quad (2.51)$$

en lugar de las distancias al centro de masas. La expresión 2.51 es más conocida, pero computacionalmente es más conveniente la 2.50.

Por generalización de la ecuación 2.50, puede definirse un tensor de giro cuadrático medio, dado por

$$\langle \mathbf{G} \rangle = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i \mathbf{s}_i \right\rangle, \quad (2.52)$$

donde  $\mathbf{s}_i \mathbf{s}_i$  es una matriz simétrica con componentes  $(\mathbf{s}_i \mathbf{s}_i)^{(\alpha\beta)} = \mathbf{s}_i^{(\alpha)} \mathbf{s}_i^{(\beta)}$ ,  $\alpha, \beta = x, y, z$ . En términos de las distancias entre elementos, la otra definición, totalmente equivalente de este tensor es

$$\langle \mathbf{G} \rangle = \left\langle \frac{1}{2N^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij} \right\rangle. \quad (2.53)$$

Es fácil notar que el radio de giro cuadrático es la traza del tensor de giro cuadrático:

$$\langle s^2 \rangle = Tr(\langle \mathbf{G} \rangle) = \langle G \rangle^{(xx)} + \langle G \rangle^{(yy)} + \langle G \rangle^{(zz)}. \quad (2.54)$$

Si la macromolécula se encuentra libre en un medio isotrópico, en ausencia de agentes externos, como corresponde a una disolución en reposo, las tres direcciones del espacio son equivalentes, y se verifica que  $\langle G \rangle_0^{(xx)} = \langle G \rangle_0^{(yy)} = \langle G \rangle_0^{(zz)}$ , y por tanto:

$$\langle G \rangle_0^{\alpha\alpha} = \frac{1}{3} \langle s^2 \rangle_0 \quad (\alpha, \beta = x, y, z), \quad (2.55)$$

$$\langle G \rangle_0^{\alpha\beta} = 0 \quad (\alpha \neq \beta), \quad (2.56)$$

donde, como ya hemos indicado en la sección 2.1.1,  $\langle \dots \rangle_0$  indica el promedio conformacional en condiciones isotrópicas, en ausencia de flujos o perturbaciones externas.  $\langle s^2 \rangle_0$  es el radio de giro determinado experimentalmente en los experimentos convencionales de *scattering* que tienen por objeto determinar el tamaño y conformación global. Sin embargo, cuando la disolución se somete a un agente externo, en particular cuando está sometida a un flujo como en los estudios descritos en esta Tesis, el sistema deja de ser isotrópico, los componentes diagonales del tensor dejan de ser iguales, y los no diagonales pueden ser no nulos.

Otra magnitud útil para estudiar la conformación de macromoléculas sometidas a agentes direccionales (campos o flujos) es la birrefringencia,  $\Delta n$ , definida como la diferencia entre los índices de refracción de la disolución de los rayos de luz polarizados en la dirección del agente y en cualquier dirección perpendicular. Naturalmente, en ausencia de agentes externos, la disolución es completamente isótropa y  $\Delta n = 0$ . Pero en presencia de tales agentes, la macromolécula se deforma, y su contribución al índice de refracción de la disolución es diferente en una dirección que en otra, apareciendo la birrefringencia.

Esta magnitud viene dada por

$$\Delta n = \frac{2\pi(n^2 + 2)^2 c N_A}{9n M} \Delta \Gamma. \quad (2.57)$$

$c$  es la concentración de la disolución y  $N_A$  el número de Avogadro. En la ecuación 2.57,  $\Delta \Gamma$  es la diferencia de los valores (promediados conformacionalmente) de los componentes, en direcciones a lo largo del agente ( $z$ ) y perpendicular a él ( $x$ ), del tensor de polarizabilidad óptica de la macromolécula:

$$\Delta \Gamma = \langle \Gamma_{zz} \rangle - \langle \Gamma_{xx} \rangle. \quad (2.58)$$

De acuerdo con la aditividad de las polarizabilidades, la de la molécula completa puede expresarse en términos de las polarizabilidades de los enlaces químicos. Los tensores de polarizabilidad de enlaces tienen un valor propio  $\alpha_{\parallel,i}$  a lo largo del enlace, y un valor propio (doblemente degenerado)  $\alpha_{\perp,i}$  perpendicular a él. Entonces, se encuentra que la diferencia de polarizabilidades de la macromolécula es:

$$\langle \Gamma_{zz} \rangle - \langle \Gamma_{xx} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N_e} (\alpha_{\parallel,i} - \alpha_{\perp,i}) [(\hat{Q}_i^{(z)})^2 - (\hat{Q}_i^{(x)})^2] \right\rangle, \quad (2.59)$$

donde  $\hat{Q}_i^{(\alpha)} = Q_i^{(\alpha)} / Q_i$  es la coordenada  $\alpha$  del vector unitario a lo largo del enlace  $i$ .

De igual manera a como se pasa de una cadena molecular a una cadena de bolas y muelles en la descripción del tamaño molecular, un cambio similar de escala descriptiva puede hacerse en la teoría de la birrefringencia. Las subcadenas, o más concretamente los muelles que las representan, tendrían polarizabilidades  $\gamma_{\parallel,i}$  y  $\gamma_{\perp,i}$ , y una expresión análoga a la expresión 2.59 sigue siendo válida para la cadena de muelles, poniendo  $N$  en lugar de  $N_e$ :

$$\langle \Gamma_{zz} \rangle - \langle \Gamma_{xx} \rangle = \left\langle \sum_{i=1}^{N_e} (\gamma_{\parallel,i} - \gamma_{\perp,i}) [(\hat{Q}_i^{(z)})^2 - (\hat{Q}_i^{(x)})^2] \right\rangle. \quad (2.60)$$

Las polarizabilidades de los muelles deben depender de la elongación que instantáneamente éstos presenten. La teoría que liga las polarizabilidades de enlaces químicos con la de cadenas moleculares establece la siguiente relación:

$$(\gamma_{\parallel,i} - \gamma_{\perp,i}) = N_{es} (\alpha_{\parallel,i} - \alpha_{\perp,i}) f(\beta), \quad (2.61)$$

siendo  $\beta = Q / Q_{\max}$ , es decir, el cociente entre la longitud del conector y la longitud máxima que puede alcanzar y la función  $f(\beta)$  viene dada por

$$f(\beta) = 1 - \frac{3\beta}{\mathcal{L}^{-1}(\beta)}, \quad (2.62)$$

donde  $\mathcal{L}^{-1}(\beta)$  es la función inversa de Langevin, viniendo dada la función directa por:

$$\mathcal{L}(x) = \coth x - \frac{1}{x}. \quad (2.63)$$

Este tratamiento tiene en cuenta la extensibilidad finita de la macromolécula, y por tanto es aplicable a cadenas de muelles FENE. Al sustituir la ecuación 2.61 en la ecuación 2.60, y llevando el resultado a la ecuación 2.57, tenemos

$$\Delta n = \text{const} \cdot N_{es}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sum_{i=1}^N \langle [(\hat{Q}_i^{(z)})^2 - (\hat{Q}_i^{(x)})^2] f(\beta_i) \rangle, \quad (2.64)$$

donde *const* indica abreviadamente el grupo de constantes que liga  $\Delta\Gamma$  con  $\Delta n$  en la ecuación 2.57. El promedio en la ecuación 2.64, para cada muelle, ha de hacerse sobre su elongación y orientación, caracterizada esta última por ángulos polares  $\theta_i$  y  $\phi_i$ . El promedio sobre  $\phi_i$  puede hacerse analíticamente, resultando:

$$\Delta n = \text{const} \cdot \langle \Gamma_{zz} - \Gamma_{xx} \rangle = \text{const} \cdot N_{es}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sum_i \langle P_2(\cos \theta_i) f(\beta_i) \rangle \quad (2.65)$$

donde  $P_2(\cos \theta_i)$  es el segundo polinomio de Legendre ( $P_2(x) = (3x^2 - 1)/2$ ) del coseno del ángulo  $\theta_i$  comprendido entre la dirección del muelle y la del agente externo.

La función  $f(\beta)$  es muy complicada, pero su representación es sencilla: varía desde  $f(0) = 0$  para  $Q = 0$  hasta  $f(1) = 1$  para  $\beta = 1$ , cuando  $Q = Q_{\text{max}}$ . Por ello el valor máximo que la birrefringencia puede alcanzar, cuando la macromolécula se somete a un campo o flujo de intensidad extremadamente elevada, es  $(\Delta n)_{\infty} = \text{const} \cdot N_{es}(\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp})$ . Si se define una birrefringencia normalizada respecto a ese valor,  $\Delta n^* = \Delta n / (\Delta n)_{\infty}$ , el valor que adoptará para la cadena FENE es

$$\Delta n^* = \sum_{i=1}^N \langle P_2(\cos \theta_i) f(\beta_i) \rangle. \quad (2.66)$$

Una forma aproximada, pero extremadamente precisa de la función  $f(\beta)$ , válida para los cálculos es

$$f(\beta) = \frac{3}{5}\beta^2 + \frac{1}{5}\beta^4 + \frac{1}{5}\beta^6, \quad (2.67)$$

que es mejor que otra aproximación que ha sido empleada a veces,  $f(\beta) \simeq \beta^2$ . En la figura 2.7 se pueden apreciar cómo funcionan estas dos aproximaciones.

Para una cadena de muelles Hookeanos, como corresponde a un situación límite de la cadena FENE, se puede obtener un resultado para la birrefringencia tomando la forma límite de  $f(\beta)$  para valores bajos de  $\beta$ , que es lo que ocurre si  $Q$  es bastante inferior a  $Q_{\text{max}}$ , como sucede en reposo y en flujos no muy intensos. Según la ecuación

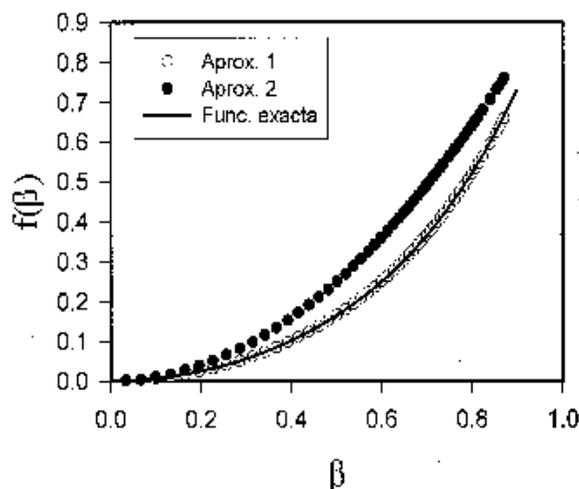


Figura 2.7: Función  $f(\beta)$  evaluada exactamente y según las aproximaciones (1)  $f(\beta) = \frac{3}{5}\beta^2 + \frac{1}{5}\beta^4 + \frac{1}{5}\beta^6$  y (2)  $f(\beta) = \beta^2$ .

2.67, este límite es  $f(\beta_i) = (3/5)\beta_i^2 = (3/5)(Q_i^2/Q_{\max}^2)$ , que sustituido en la ecuación 2.64 da lugar a

$$\Delta n = \text{const}' N_{es} (\alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp}) \sum_{i=1}^N \langle (Q_i^{(z)})^2 - (Q_i^{(x)})^2 \rangle, \quad (2.68)$$

donde  $\text{const}'$  engloba a  $\text{const}$  y al factor  $(3/5)Q_{\max}^2$ . La normalización de la birrefringencia no puede hacerse como en el caso anterior, pues la ecuación 2.68 no predice un valor límite superior. Se puede tomar ahora como birrefringencia normalizada:

$$\Delta n^{**} = \sum_{i=1}^N \langle (Q_i^{*(z)})^2 - (Q_i^{*(x)})^2 \rangle \quad (2.69)$$

donde  $Q_i^{*(\alpha)}$  es la coordenada  $\alpha$  ( $\alpha = x, y, z$ ) de  $\mathbf{Q}_i$ , normalizada como  $Q_i^{*(\alpha)} = Q_i^{(\alpha)}/b$ , donde  $b$  es la longitud característica del muelle Hookeano, dada por la ecuación 2.12.

### 2.3.2. Propiedades dinámicas

Muchas propiedades experimentales de las macromoléculas en disolución tienen que ver con su dinámica en el seno del disolvente. Tal es el caso de los coeficientes de difusión y sedimentación, la viscosidad intrínseca y los tiempos de relajación. Sobre los dos primeros coeficientes no trataremos en este trabajo, pues no corresponden a disoluciones en flujo.

La viscosidad intrínseca se define como el incremento relativo de viscosidad debido al soluto macromolecular, por unidad de concentración del soluto, a dilución infinita:

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c}, \quad (2.70)$$

donde  $\eta_s$  es la viscosidad del disolvente puro, y  $\eta$  es la viscosidad de una disolución de concentración  $c$ . En la práctica, el límite a  $c \rightarrow 0$  se determina extrapolando valores de  $(\eta - \eta_s)/(\eta_s c)$  para varias concentraciones. La determinación de la viscosidad se hace habitualmente en viscosímetros en los que la disolución se somete a un flujo de cizalla muy poco intenso, con un gradiente,  $\dot{\gamma}$  (sección 2.4.2) casi nulo. En estas condiciones, la macromolécula tiene una conformación y tamaño medio prácticamente iguales que en reposo, y entonces indicaremos la viscosidad intrínseca como  $[\eta]_0$ , para distinguirla de la que corresponde a flujos de cizalla mucho más intensos o a flujos elongaciones, que va a ser estudiada en diversas partes de esta Tesis.

Además de la viscosidad intrínseca y otras propiedades dinámicas sencillas (globales), hay técnicas más complicadas que monitorizan el comportamiento dinámico de las macromoléculas en disolución. Cabe mencionar las técnicas viscoelásticas (flujos oscilatorios), la aparición o desaparición de birrefringencia en campos eléctricos, y las funciones de correlación en dispersión dinámica de la luz. En la descripción teórica de todas estas técnicas, que no trataremos en la Tesis, aparece una serie discreta o "espectro" de magnitudes,  $\tau_1, \tau_2, \dots$  con dimensiones de tiempo que se denominan tiempos de relajación. Esas técnicas suministran uno o varios de estos tiempos, particularmente el primer (o más largo) tiempo de relajación,  $\tau_1$ . Existe una relación muy importante entre  $\tau_1$  y la viscosidad  $[\eta]_0$ :

$$\tau_1 = K_{\tau,\eta} \frac{M[\eta]_0 \eta_s}{N_A k_B T}, \quad (2.71)$$

donde  $N_A$  es el número de Avogadro, y  $K_{\tau,\eta}$  es una constante numérica cuyo resultado teórico más reciente es  $K_{\tau,\eta} = 0,5$  [37].

## 2.4. Flujos

Como ya hemos indicado, el tema general de esta Tesis es el estudio de las propiedades de la disolución macromolecular, no en reposo, sino cuando se somete a un flujo. Se trata de un tema perteneciente al ámbito de la Reología. Por brevedad, no podemos pormenorizar los aspectos de esta disciplina que constituyen la base de nuestro estudio.

El lector puede encontrarlos en monografías especializadas, como el texto general de Reología de Macosko [38], o la obra, más orientada a polímeros, de Bird y *col.* [39]. En cuanto a los símbolos empleados y nomenclatura en general, nos atenderemos a las recomendaciones de la Society of Rheology [40]. La denominación en castellano de los términos reológicos es, a veces, ambigua, pues en ocasiones, se traducen de forma distinta palabras tomadas de otros idiomas. Por ello, el Grupo de Reología de las Reales Sociedades Españolas de Química y Física propuso una terminología [41], que procuraremos seguir en esta Tesis.

Lo más necesario para establecer las bases de los capítulos posteriores es la descripción de las características más importantes de los dos tipos de flujo considerados por nosotros, el de cizalla y el elongacional, y cómo las propiedades de la disolución en ambos casos están influidas por el soluto polimérico. También tenemos que distinguir entre regímenes estacionarios y transitorios de estos flujos.

### 2.4.1. Deformación y esfuerzo

Supongamos una pequeña porción del material (el fluido), que suponemos que tiene la forma de un paralelepípedo por sencillez, y dos puntos próximos,  $P$  y  $Q$ , dentro de ella, siendo  $dx'$  el vector que une uno con otro, como se indica en la figura 2.8(a). Al cabo de un tiempo, como consecuencia del movimiento del fluido, esa porción se habrá deformado, los puntos  $P$  y  $Q$  se habrán movido, y el vector que los une habrá cambiado, pasando a ser  $dx$ . El denominado tensor de deformación,  $\mathcal{F}$  viene dado por:

$$\mathcal{F} = \frac{dx}{dx'} \quad \mathcal{F}^{(\alpha,\beta)} = \frac{\partial x^{(\alpha)}}{\partial x'^{(\beta)}}, \quad (2.72)$$

y tiene la propiedad de transformar un vector en otro:

$$dx = \mathcal{F} \cdot dx'. \quad (2.73)$$

El tensor de deformación caracteriza la deformación ocurrida en el material. Pero, desde un punto de vista dinámico, lo interesante es cómo esa deformación cambia con el tiempo. Para representar esto se emplea el tensor de gradiente de velocidad,  $\mathbf{L}$ :

$$\mathbf{L} = \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial t} = \dot{\mathcal{F}}. \quad (2.74)$$

El gradiente de velocidad es, concretamente  $\nabla \mathbf{v} = \mathbf{L}^T$ , con componentes:

$$(\nabla \mathbf{v})^{\alpha\beta} = \mathbf{L}^{\beta\alpha} = \frac{\partial v_\beta}{\partial x_\alpha}. \quad (2.75)$$

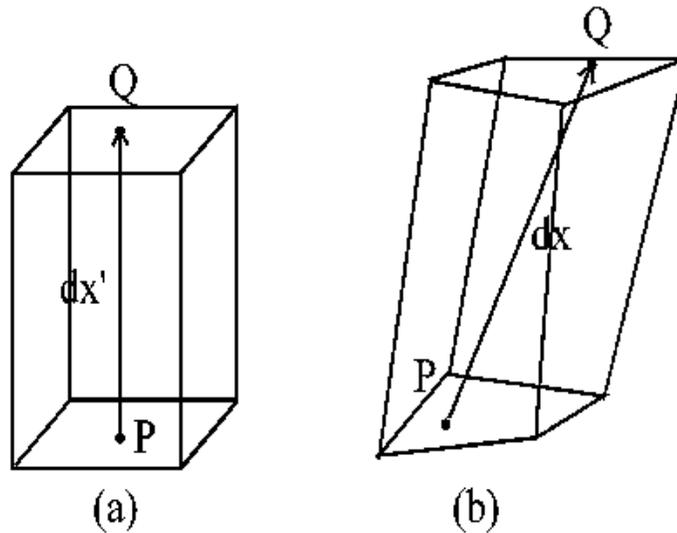


Figura 2.8: Una porción de un material, inicialmente con la forma (a), se deforma, transcurrido cierto tiempo, y adopta la forma (b). Dos puntos,  $P$  y  $Q$ , y el vector que los une, se desplazan.

Los tensores  $\mathcal{F}$  y  $\mathbf{L}$  no son simétricos. Si a un tensor, concretamente a  $\mathbf{L}$ , se le suma su transpuesta,  $\mathbf{L}^T$ , resulta un tensor simétrico, que es el llamado tensor de velocidad de deformación. Lo denominamos  $2\mathbf{D}$ :

$$2\mathbf{D} = \mathbf{L} + \mathbf{L}^T, \quad (2.76)$$

siguiendo la notación de Macosko [38] (Bird y *col.* [39] lo llaman tensor  $\dot{\gamma}$ ).

Al moverse un fluido, se originan unas fuerzas de rozamiento. En otras palabras, para que un fluido se mueva, ciertas fuerzas han de ser aplicadas sobre él. Habiendo descrito las magnitudes matemáticas que describen la deformación asociada al flujo, pasamos a describir las que describen esas fuerzas, en particular los llamados tensores de esfuerzo.

El esfuerzo  $\mathbf{t}_n$  que actúa sobre una superficie  $S$ , centrada en un punto  $P$ , es la fuerza (por ambas caras, igual salvo el signo) dividida por el área de esa superficie (figura 2.9). La superficie se caracteriza, además de por su área, por su orientación, dada por el vector unitario normal,  $\hat{\mathbf{n}}$ , al plano que la contiene. En muchos casos de interés, el esfuerzo en una determinada dirección no depende el punto de referencia, por lo que consideramos a  $\mathbf{t}_n$  como dependiente solamente de  $\hat{\mathbf{n}}$ . Esta dependencia se expresa mediante el llamado tensor de esfuerzo,  $\mathbf{T}$ , definido como la magnitud matricial que, operando sobre el vector  $\hat{\mathbf{n}}$ , da lugar al vector  $\mathbf{t}_n$ :

$$\mathbf{t}_n = \hat{\mathbf{n}} \cdot \mathbf{T}. \quad (2.77)$$

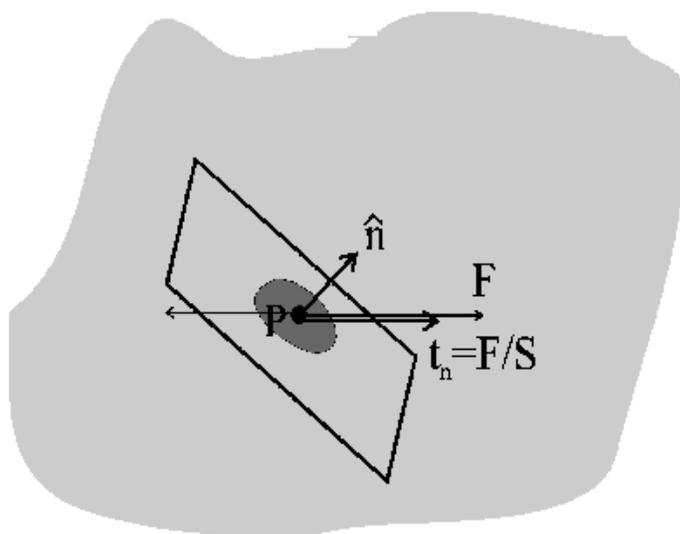


Figura 2.9: Vector esfuerzo y tensor esfuerzo, referidos a cierta superficie,  $S$ , que contiene cierto punto,  $P$ .

En un fluido en reposo, actúa un tensor de esfuerzo debido a la denominada presión hidrostática, que es uniforme en todo el fluido, y que adopta el valor  $-p\mathbf{I}$ , siendo  $p$  la presión hidrostática e  $\mathbf{I}$  el tensor unidad. Cuando el fluido fluye, además de esta contribución se tiene las de las fuerzas generadas por el flujo, dadas por un tensor de esfuerzo  $\tau$ , de manera que

$$\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \tau, \quad \tau = \mathbf{T} + p\mathbf{I}. \quad (2.78)$$

Obviamente, es el cálculo del tensor de esfuerzo debido al flujo,  $\tau$ , lo que nos interesa.

Una disolución macromolecular es un sistema homogéneo de dos componentes: disolvente y soluto macromolecular. Entonces, el tensor  $\tau$  total es una suma de dos componentes: una asociada al disolvente,  $\tau_s$ , que sería el esfuerzo en las mismas condiciones si el fluido fuese disolvente puro, y otra debida al polímero,  $\tau_p$ ,

$$\tau = \tau_s + \tau_p, \quad (2.79)$$

de manera que el esfuerzo total se puede escribir como

$$\mathbf{T} = \mathbf{T}_s + \tau_p, \quad (2.80)$$

donde  $\mathbf{T}_s = -p\mathbf{I} + \tau_s$  es la parte del tensor total debida al disolvente, incluyendo el término de la presión. Los tensores de esfuerzo,  $\mathbf{T}$ ,  $\tau$ ,  $\tau_s$ ,  $\tau_p$  son matrices  $3 \times 3$  simétricas.

El conocimiento de la relación que exista entre los tensores de esfuerzo,  $\mathbf{T}$ , y de velocidad de deformación,  $2\mathbf{D}$ , conocida como ecuación constitutiva, es uno de los

aspectos fundamentales de la Reología. El caso más sencillo es el que se verifica para los fluidos simples, los cuales obedecen como ecuación constitutiva la ley de Newton que, generalizada a tres dimensiones, es  $\mathbf{T} = \eta_s 2\mathbf{D}$ , donde  $\eta_s$  es la viscosidad del disolvente.

### 2.4.2. Flujo de cizalla simple

El flujo de cizalla simple corresponde a un movimiento laminar del fluido, en el que capas del mismo se desplazan con velocidades que varían de una a otra, de forma lineal con la separación de las mismas.

Un dispositivo experimental que se emplea para el estudio de fluidos de viscosidad moderada (particularmente, disoluciones diluidas de polímero), es el viscosímetro o reómetro de cilindros concéntricos, también llamado de Couette. En él, el fluido ocupa la zona comprendida entre dos cilindros, uno de los cuales se mueve (rotor) mientras el otro permanece fijo (estator). Si consideramos el fluido dividido en capas cilíndricas concéntricas, la capa que está en contacto con el rotor se mueve con la misma velocidad que éste, mientras que la que está en contacto con el estator tiene velocidad nula (figura 2.10). Hay, así, un gradiente de velocidad en la dirección perpendicular al movimiento.

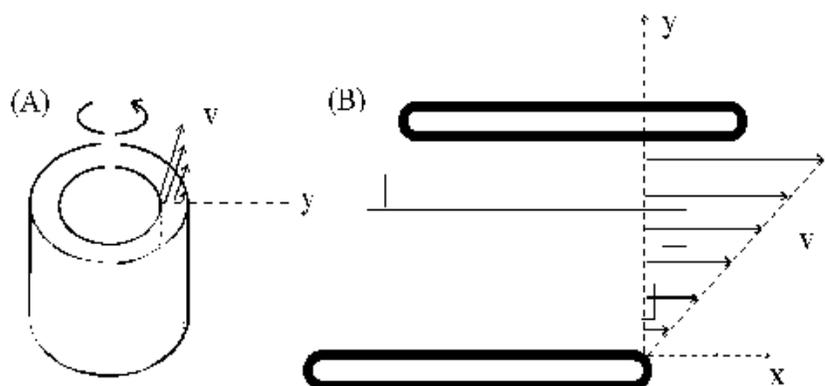


Figura 2.10: *Flujo de cizalla. (A) Reómetro de cilindros concéntricos, de Couette (B) Tratamiento esquemático de capas planas paralelas.*

El espacio que separa los cilindros (inferior a 1 mm) es bastante más pequeño que el radio de los mismos. A efectos prácticos, el comportamiento del fluido es casi como si estuviese entre dos placas planas paralelas, una móvil y otra fija (figura 2.10B). Los planos del material, paralelos a esas placas, se mueven en la dirección  $x$ ; la coordenadas  $y$  y  $z$  de cualquier punto material no varían. Si  $y$  es el eje perpendicular a esos planos, vemos cómo la coordenada  $x$  de un punto cambia como  $x = x' + \gamma y$ , donde  $\gamma$  es la

denominada deformación de cizalla. La velocidad con la que progresa esa deformación, o con la que se mueve el fluido, se obtiene fácilmente derivando respecto al tiempo: las capas de fluido se mueven con una velocidad

$$v^x = \dot{\gamma}y, \quad v^y = v^z = 0, \quad (2.81)$$

donde  $\dot{\gamma}$  es la velocidad de deformación en cizalla, que es constante, dada por  $\dot{\gamma} = d\gamma/dt = \gamma/t$ .

La descripción matemática del flujo de cizalla simple puede hacerse en términos de los diversos tensores antes descritos. En la tabla 2.1 se encuentran recogidas sus expresiones.

El disolvente en disoluciones macromoleculares suele ser un líquido simple con comportamiento típicamente Newtoniano, con una viscosidad constante, de manera que se puede escribir  $\mathbf{T}_s = \eta_s 2\mathbf{D}$  y, como en cizalla simple,  $2\mathbf{D}$  tiene sólo componentes  $xy$  e  $yx$  que son idénticas (tabla 2.1), resulta

$$\eta_s = T_s^{xy}/\dot{\gamma}. \quad (2.82)$$

Para la disolución macromolecular, la viscosidad  $\eta$  que medimos en un experimento es, como en la expresión 2.82, la relación entre esfuerzo y velocidad de deformación

$$\eta = T^{xy}/\dot{\gamma}, \quad (2.83)$$

y a la vista de las ecuaciones 2.80, 2.82 y 2.83, el exceso de viscosidad de la disolución respecto al disolvente, debido al soluto, puede escribirse como

$$\eta - \eta_s = \tau_p^{xy}/\dot{\gamma}, \quad (2.84)$$

que expresado como viscosidad intrínseca, en el límite de disolución muy diluida ( $c \rightarrow 0$ ), queda:

$$[\eta] = \frac{\tau_p^{xy}}{\dot{\gamma}\eta_s c} = \frac{N_A}{nM} \frac{\tau_p^{xy}}{\eta_s \dot{\gamma}}, \quad (2.85)$$

donde hemos relacionado la concentración  $c$  (masa por unidad de volumen) con  $n$  (número de moléculas por unidad de volumen) mediante la expresión  $c = nM/N_A$ , siendo  $N_A$  el número de Avogadro y  $M$  el peso molecular del polímero.

Cuando una disolución macromolecular se somete a un flujo de cizalla, las propiedades más importantes varían como se indica en la figura 2.11. El tamaño aumenta con  $\dot{\gamma}$  de una manera aproximadamente cuadrática. La viscosidad permanece constante a  $\dot{\gamma}$  pequeña (zona de comportamiento Newtoniano de la disolución), y cuando se rebasa cierto valor, se nota una suave disminución (comportamiento no Newtoniano). Dado

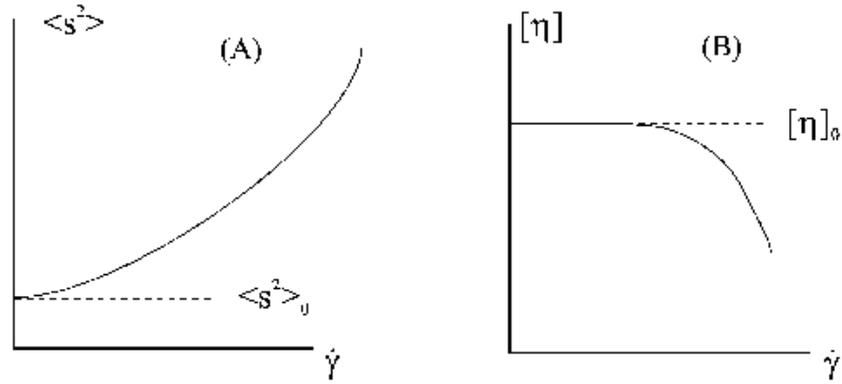


Figura 2.11: Forma típica de la variación de propiedades macromoleculares en flujo de cizalla, con la velocidad de cizalla. (A) Tamaño molecular (radio de giro cuadrático medio) (B) Viscosidad intrínseca.

que el disolvente es Newtoniano a cualquier  $\dot{\gamma}$ , resulta evidente que el comportamiento no Newtoniano está producido por el polímero.

Para un fluido Newtoniano, todos los componentes de  $\tau$ , excepto el  $xy$  son nulas porque son nulas las correspondientes componentes de  $2\mathbf{D}$ . Sin embargo, esto no es necesariamente así para la disolución de polímero, no Newtoniana. Concretamente, adoptan valores distintos de cero los componentes diagonales de  $\tau_p$ , lo cual da lugar a valores no nulos de los componentes diagonales de  $\tau$ . Las propiedades del material que se miden experimentalmente son los llamados primer y segundo coeficientes de esfuerzos normales:

$$\Psi_1 = \frac{T^{xx} - T^{yy}}{\dot{\gamma}^2} = \frac{\tau_p^{xx} - \tau_p^{yy}}{\dot{\gamma}^2}, \quad (2.86)$$

$$\Psi_2 = \frac{T^{yy} - T^{zz}}{\dot{\gamma}^2} = \frac{\tau_p^{yy} - \tau_p^{zz}}{\dot{\gamma}^2}. \quad (2.87)$$

La medida de estos esfuerzos requiere una instrumentación algo especial, y los valores resultantes son pequeños, por lo que, como propiedades reológicas poseen una importancia mucho menor que la de la viscosidad.

### 2.4.3. Flujo elongacional

Otro movimiento u otra deformación sencilla de un material es la extensión o elongación uniaxial (también llamada elongación o extensión tensora). Fijémonos en una porción del material, con forma de paralelepípedo, como se indica en la figura 2.12. El material se estira en la dirección  $x$ , cambiando su longitud según este eje de  $L'$  a  $L$ . El factor  $\epsilon = L/L'$  se suele denominar relación de extensión o elongación, y el nombre

oficial [40] es deformación de Hencky. Si el material es incompresible, como los fluidos aquí considerados (líquidos), para que el volumen de esa porción permanezca constante, el tamaño del paralelepípedo en las direcciones  $y$  y  $z$  se ha de acortar en un factor  $\epsilon^{-1/2}$ . Por ello, el tensor de deformación tiene la expresión que indicamos en la tabla 2.1.

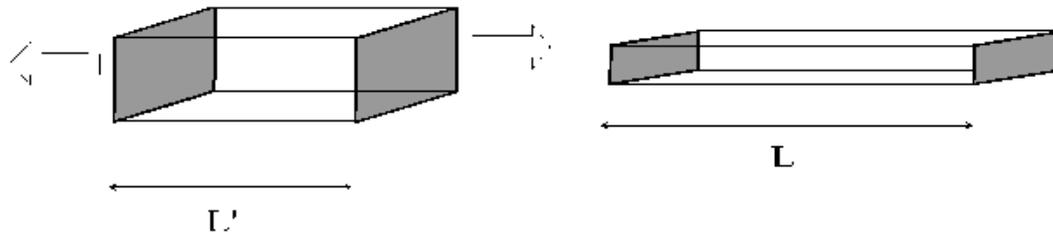


Figura 2.12: *Elongación uniaxial de una porción de material.*

Tensor	Flujo de cizalla	Flujo de elongación uniaxial
de deformación, $\mathcal{F}$	$\begin{pmatrix} 1 & \gamma & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \epsilon & 0 & 0 \\ 0 & \epsilon^{-1/2} & 0 \\ 0 & 0 & \epsilon^{-1/2} \end{pmatrix}$
de gradiente de velocidad, $\mathbf{L}$	$\begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon}/2 & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon}/2 \end{pmatrix}$
de velocidad de deformación, $2\mathbf{D}$	$\begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} 2\dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon} \end{pmatrix}$

Cuadro 2.1: *Tensores para los dos tipos de flujo.*

Una realización experimental de este flujo con líquidos se lleva a cabo en el laboratorio mediante un dispositivo consistente en dos boquillas muy próximas y enfrentadas, sumergidas en el fluido, a través de las cuales éste es succionado intensamente. El mon-

taje se ilustra en la figura 2.13.A. El eje de las boquillas ( $x$ ) es el eje a largo del cual ocurre la elongación. En la zona comprendida entre las boquillas (unos pocos mm), la deformación puede considerarse como puramente tensora y, partiendo del tensor  $\mathcal{F}$ , y calculando los tensores  $\mathbf{L}$  y  $\nabla v$  (2.72-2.75), se encuentra fácilmente que la velocidades del fluido vienen dadas por:

$$v^x = \dot{\epsilon}x; \quad v^y = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}y; \quad v^z = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}z, \quad (2.88)$$

donde  $\dot{\epsilon}$  es la velocidad de deformación elongacional, o velocidad de elongación, que es constante, dada por  $\dot{\epsilon} = d\epsilon/dt = \epsilon/t$ .

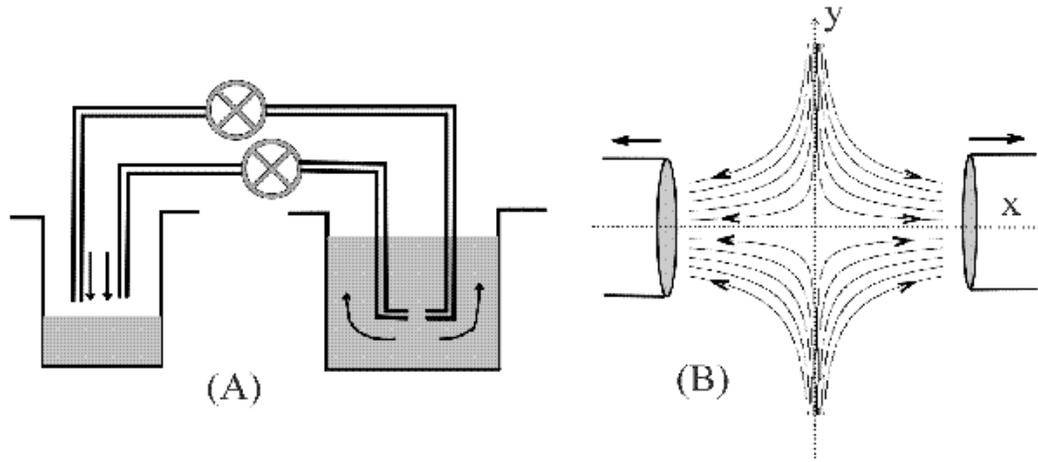


Figura 2.13: (A) *Dispositivo experimental para generar flujos elongacionales.* (B) *Líneas de corriente en cualquier plano que contenga al eje elongacional.*

Ejemplos de este montaje pueden encontrarse en la bibliografía [7, 42, 43]. No es éste el único dispositivo que produce un flujo de este tipo; hay otros que, por brevedad, no nos detenemos en describir.

El comportamiento de un fluido simple, como el disolvente puro, en flujo elongacional es muy sencillo, Newtoniano a cualquier  $\dot{\epsilon}$ . La viscosidad elongacional  $\eta^{(e)}$ , se define como

$$\eta^{(e)} = \frac{T^{xx} - T^{yy}}{\dot{\epsilon}}, \quad (2.89)$$

y para el disolvente en particular,

$$\eta_s^{(e)} = \frac{T_s^{xx} - T_s^{yy}}{\dot{\epsilon}}, \quad (2.90)$$

pudiendo demostrarse que se cumple para él la llamada fórmula de Trouton: la viscosidad elongacional es el triple de la viscosidad de cizalla  $\eta_s^{(e)} = 3\eta_s$ . Obviamente, la viscosidad elongacional del disolvente es constante para cualquier  $\dot{\epsilon}$ .

Para la disolución, la ecuación 2.89 define una viscosidad elongacional como cociente entre la diferencia  $T^{xx} - T^{yy}$  medida y el  $\dot{\epsilon}$  aplicado en un experimento o en una simulación (aunque el valor resultante, si la disolución es no Newtoniana, puede resultar dependiente de  $\dot{\epsilon}$ ).

Procediendo como en el apartado anterior, se puede formular el exceso de viscosidad elongacional debido al polímero,

$$\eta^{(e)} - \eta_s^{(e)} = \frac{\tau_p^{xx} - \tau_p^{yy}}{\dot{\epsilon}}, \quad (2.91)$$

y una viscosidad intrínseca elongacional, definida por analogía a la ecuación 2.70 como:

$$[\eta]^{(e)} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta^{(e)} - \eta_s^{(e)}}{\eta_s^{(e)} c} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta^{(e)} - 3\eta_s}{3\eta_s c}. \quad (2.92)$$

Por lo tanto,  $[\eta]^{(e)}$ , vendrá dada por

$$[\eta]^{(e)} = \frac{\tau_p^{xx} - \tau_p^{yy}}{3\eta_s c \dot{\epsilon}} = \frac{N_A}{3\eta_s n M} \frac{\tau_p^{xx} - \tau_p^{yy}}{\dot{\epsilon}}. \quad (2.93)$$

Cuando una disolución macromolecular se somete a un flujo elongacional, la variación de las propiedades con el gradiente  $\dot{\epsilon}$  es muy peculiar, diferente a como variaban en flujos de cizalla (figura 2.14). Ahora, las propiedades permanecen constantes hasta que se alcanza un cierto gradiente crítico,  $\dot{\epsilon}_c$ . En cuanto éste es rebasado, las propiedades cambian muy bruscamente: el tamaño molecular y la viscosidad parecen tender a infinito, como se aprecia en la figura 2.14. También cambia súbitamente, desde cero a un valor muy elevado, la birrefringencia, apareciendo una línea birrefringente entre las dos boquillas; de hecho es habitual detectar  $\dot{\epsilon}_c$  por medidas de birrefringencia.

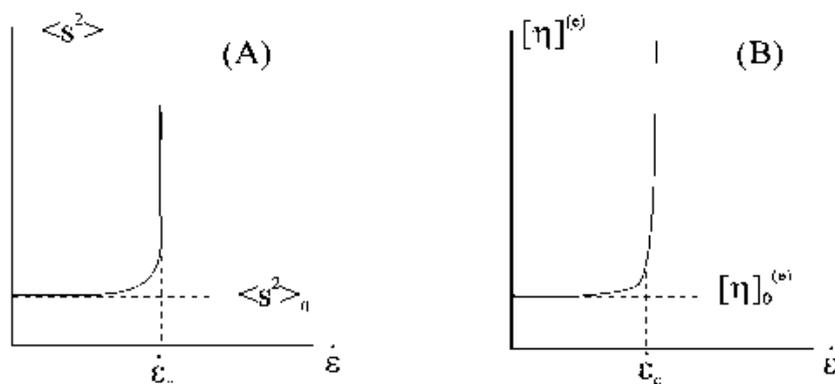


Figura 2.14: Forma típica de la variación de propiedades macromoleculares en flujo elongacional, con la velocidad elongacional. (A) Tamaño molecular (radio de giro cuadrático medio) (B) Viscosidad intrínseca.

### 2.4.4. Cálculo del tensor de esfuerzo y de propiedades relacionadas

Según las ecuaciones 2.85, 2.86, 2.87 y 2.93, el cálculo de la viscosidad y de los coeficientes de esfuerzos normales requiere el cálculo de las componentes de la parte del tensor de esfuerzo debido al polímero,  $\tau_p$ . Cuando se adopta como modelo del soluto macromolecular una cadena de bolas, la relación entre  $\tau_p$  y las fuerzas de distintos tipos que actúan en el modelo es la pieza básica para dicho cálculo. El estudio de esta expresión es un problema complicado, como puede notarse consultando el libro de Bird y *col.* [39]. Cuando los conectores en la cadena de bolas no son totalmente rígidos, sino que admiten cierta variabilidad, como en nuestras cadenas de bolas y muelles, la expresión adecuada es la que relaciona el esfuerzo con las fuerzas asociadas a esos conectores, denominada expresión de Kramers modificada:

$$\tau_p = n \sum_{i=1}^N \langle \mathbf{s}_i \mathbf{F}_i^{(con)} \rangle + n(N-1)k_B T I, \quad (2.94)$$

siendo aquí  $n$  el número de moléculas por unidad de volumen. En esta expresión aparecen las fuerzas sobre cada bola,  $\mathbf{F}_i^{(con)}$ , debidas a los conectores que soporta. Si la cadena es lineal, cada bola soporta dos conectores (excepto las terminales), y  $\mathbf{F}_i^{(con)}$  viene dada por la ecuación 2.28, pudiéndose demostrar que la ecuación 2.94 se convierte en

$$\tau_p = n \sum_{j=1}^{N-1} \langle \mathbf{Q}_j \mathbf{F}_j^{(muelle)} \rangle + n(N-1)k_B T I, \quad (2.95)$$

en la cual la sumatoria corre sobre los  $N-1$  muelles en la cadena lineal. Hay que notar que la ecuación 2.95 no sería válida para cadenas ramificadas, como algunas que estudiaremos en el Capítulo 7 de esta Tesis, por lo que debemos tomar como expresión más general la 2.94. No obstante, siguiendo con cadenas lineales, y si además los muelles son Hookeanos, entonces la expresión de  $\tau_p$  se reduce a

$$\tau_p = -nH \sum_{j=1}^{N-1} \langle \mathbf{Q}_j \mathbf{Q}_j \rangle + n(N-1)k_B T I. \quad (2.96)$$

En las expresiones 2.94-2.96,  $\langle \dots \rangle$  indica un promedio conformacional, como el que interviene en cualquier otra de las propiedades descritas en la sección 2.3, y el producto de vectores que contiene es tal que, para dos vectores cualesquiera  $\mathbf{a}$   $\mathbf{b}$ ,  $(\mathbf{ab})^{\alpha\beta} = a^\alpha b^\beta$  ( $\alpha, \beta = x, y, z$ ).

Empleando la ecuación 2.94 podemos evaluar  $\tau_p$  para cualquier cadena de bolas y muelles, lineal o ramificada, con muelles Hookeanos o FENE, y a partir de dicho tensor,

calcular las propiedades que de él dependen. Por ejemplo, la viscosidad intrínseca de cizalla, según las ecuaciones 2.85 y 2.96, vendrá dada por:

$$[\eta] = \frac{N_A}{\eta_s M \dot{\gamma}} \left\langle \sum_{i=1}^N s_i^T F_i^{(con)y} \right\rangle. \quad (2.97)$$

En una simulación de dinámica Browniana, para una conformación instantánea obtenemos el producto  $s\mathbf{F}^{(con)}$ , y los componentes necesarios para el cálculo de la viscosidad intrínseca o de los coeficientes normales.

## 2.5. Metodología de simulación

### 2.5.1. Dinámica Browniana

La ecuación de Langevin, tanto en su forma más general ecuación 2.36 o 2.37, como en la forma sin término inercial, ecuación 2.38 o la 2.39, representa un sistema de ecuaciones diferenciales que son de tipo estocástico, debido al carácter estadístico de las fuerzas Brownianas. La solución de estas ecuaciones se expresa en forma algorítmica: el tiempo se discretiza en intervalos o pasos de tiempo,  $\Delta t$ , y las posiciones de todos los elementos,  $\{\mathbf{r}_i\}$ , después de un paso, se calculan a partir de las posiciones antes del paso,  $\{\mathbf{r}_i^0\}$ , mediante las expresiones de las fuerzas, tensores de difusión, etc. El conjunto de todas las coordenadas de las bolas  $\{\mathbf{r}_i\}$  define una conformación instantánea de la cadena. La aplicación consecutiva del algoritmo da lugar a una sucesión de conformaciones instantáneas, que denominamos trayectoria de la cadena. La generación de una trayectoria del modelo mediante este procedimiento es lo que se denomina simulación de dinámica Browniana.

Una solución algorítmica de la ecuación de Langevin es la ecuación de Ermak-McCammon [44]. Estos autores dan una solución general para la ecuación de Langevin con inercia, y otra, que es la que nosotros adoptamos, cuando la inercia se ignora (en la ecuación 2.39), como hemos dicho que puede hacerse en nuestro caso. La ecuación de Ermak-McCammon es:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + \frac{\Delta t}{k_B T} \sum_{j=1}^N \mathbf{D}_{ij}^0 \cdot \mathbf{F}_j^{(int)(0)} + \Delta t \sum_{j=i}^N \left( \frac{\partial \mathbf{D}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \right)^0 + \mathbf{R}_i + (\Delta t) \mathbf{v}_i^0, \quad (2.98)$$

donde la fuerza  $\mathbf{F}_j^{(int)}$  es la fuerza intramolecular total (ecuación 2.29).

Las matrices  $\mathbf{D}_{ij}$  son las denominadas matrices o tensores de difusión, y  $\mathbf{R}_i$  es un vector aleatorio con distribución Gaussiana, de media y varianza-covarianza:

$$\text{Media: } \langle \mathbf{R}_i \rangle = \mathbf{0} \quad (2.99)$$

$$\text{Covarianza: } \langle \mathbf{R}_i \mathbf{R}_j \rangle = 2\mathbf{D}_{ij}\Delta t \quad i, j = 1 \dots N. \quad (2.100)$$

El superíndice 0, indica que las magnitudes son evaluadas antes de dar el paso de simulación, y que permanecen casi constantes durante el mismo, lo cual es razonable si  $\Delta t$  es bastante pequeño.

Las expresiones que dan los tensores de difusión  $\mathbf{D}_{ij}$ , según las distintas opciones acerca de la interacción hidrodinámica han sido descritas en la sección 2.2.2. Los términos  $\partial\mathbf{D}_{ij}/\partial\mathbf{r}_j$ , que representan el gradiente del tensor de difusión, adoptan cierto valor para el tensor de Oseen (ecuación 2.47), pero se anulan con el tensor modificado, (ecs. 2.44 y 2.49), con la consiguiente economía en los cálculos. Como, además, el tensor modificado aporta una mejor descripción de la interacción hidrodinámica, es el que se suele emplear en la práctica. Evaluar dicho tensor, y el correspondiente tensor de difusión en cada paso de la simulación supone un gran consumo de tiempo de simulación. Sin embargo, como de un paso a otro de la trayectoria, la variación en la conformación de la macromolécula es mínima, lo que se puede hacer es calcular y actualizar dichos tensores cada cierto número de pasos de simulación, asegurándose previamente de que tal procedimiento no varía el resultado final. Una forma adecuada de operar de este modo es actualizar los tensores cada 10 pasos Brownianos.

Para algunos propósitos (no para cálculos finales, pero sí para comprobaciones y comparaciones) puede interesar hacer simulaciones que ignoren la interacción hidrodinámica. Entonces, se tomaría  $\mathbf{D}_{ij} = \mathbf{0}$  para  $i \neq j$  y sólo intervendría  $\mathbf{D}_{ii}$ , dado por la ecuación 2.46. Así, el algoritmo de Ermak-McCammon se reduce a una forma más sencilla:

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + (\Delta t/\zeta_i)\mathbf{F}_i^{(int)(0)} + \mathbf{R}_i + (\Delta t)\mathbf{v}_i^0, \quad (2.101)$$

donde  $\langle \mathbf{R}_i \rangle = \mathbf{0}$  y  $\langle \mathbf{R}_i \mathbf{R}_i \rangle = 2(k_B T/\zeta_i)\mathbf{I}$ , siendo  $\langle \mathbf{R}_i \mathbf{R}_j \rangle = \mathbf{0}$  para  $i \neq j$ .

Cabe mencionar que el algoritmo de Ermak-McCammon se propuso originalmente para sistemas sin flujo; con flujo, la modificación consiste, simplemente, en añadir el término  $(\Delta t)\mathbf{v}_i$  en las ecs. 2.98 o 2.101. También, el algoritmo original contiene un término que depende del gradiente de los tensores de difusión,  $\partial\mathbf{D}_{ij}/\partial\mathbf{r}_j$ , que se anula cuando se emplea, como en nuestro caso, las representaciones de Rotne-Prager-Yamakawa y Bloomfield-García de la Torre para la HI (véase la sección 2.2.2).

La ecuación de Ermak-McCammon (ecuación 2.98) es una solución algorítmica de primer orden a la ecuación diferencial estocástica de Langevin (ecuación 2.39). Es

de primer orden de manera análoga a como la solución de Euler es, en el ámbito más cotidiano de las ecuaciones diferenciales ordinarias, un algoritmo numérico de primer orden. En ese ámbito, es sabido que una mejora a la solución de Euler para ecuaciones ordinarias, lo constituye el procedimiento de segundo orden de Runge-Kutta. Inspirándose en el procedimiento de Runge-Kutta, Iniesta y García de la Torre [45] propusieron, para la ecuación diferencial estocástica de Langevin, un procedimiento de "pseudo-segundo orden", de carácter predictor-corrector como el algoritmo de Runge-Kutta.

En el algoritmo de dinámica Browniana de Iniesta y García de la Torre [45], cada paso en la simulación Browniana se hace en dos etapas. En primer lugar se efectúa una etapa "predictora", de acuerdo con el algoritmo de primer orden de Ermak-McCammon; a partir de las posiciones iniciales,  $\mathbf{r}_i^0$ , y utilizando los valores de las fuerzas, tensores de difusión y velocidades, evaluados en dichas posiciones iniciales, esto es,  $\mathbf{F}_i^{(int)(0)}$ ,  $\mathbf{D}_{ij}^0$  y  $\mathbf{v}_i^0$ , se obtiene una estimación previa de las posiciones finales,  $\mathbf{r}'_i$ :

$$\mathbf{r}'_i = \mathbf{r}_i^0 + \frac{\Delta t}{k_B T} \sum_{j=1}^N \mathbf{D}_{ij}^0 \cdot \mathbf{F}_j^{(int)(0)} + \Delta t \sum_{j=i}^N \left( \frac{\partial \mathbf{D}_{ij}}{\partial \mathbf{r}'_j} \right)^0 + \mathbf{R}_i + (\Delta t) \mathbf{v}_i^0. \quad (2.102)$$

En esta posición estimada, se recalculan los valores de las fuerzas, tensores de difusión y velocidades,  $\mathbf{F}'_i^{(int)}$ ,  $\mathbf{D}'_{ij}$  y  $\mathbf{v}'_i$ . Tomando finalmente la media entre estos valores y los que procedían de la posición inicial, se repite el paso Browniano, con la misma posición inicial que antes, en una segunda etapa "correctora", alcanzándose unas posiciones finales definitivas,  $\mathbf{r}_i$ , dadas por

$$\begin{aligned} \mathbf{r}_i = & \mathbf{r}_i^0 + \frac{\Delta t}{k_B T} \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N (\mathbf{D}_{ij}^0 \cdot \mathbf{F}_j^{(int)(0)} + \mathbf{D}'_{ij} \cdot \mathbf{F}'_j^{(int)}) \\ & + \Delta t \frac{1}{2} \sum_{j=i}^N \left[ \left( \frac{\partial \mathbf{D}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \right)^0 + \left( \frac{\partial \mathbf{D}_{ij}}{\partial \mathbf{r}_j} \right)' \right] + \mathbf{R}'_i + \Delta t \frac{1}{2} (\mathbf{v}_i^0 + \mathbf{v}'_i). \end{aligned} \quad (2.103)$$

Los  $\mathbf{R}'_i$  son nuevos vectores, con media cero y una covarianza determinada por  $(1/2)(\mathbf{D}_{ij}^0 + \mathbf{D}'_{ij})$ , esto es

$$\langle \mathbf{R}_i \mathbf{R}_j \rangle = (\mathbf{D}_{ij}^0 + \mathbf{D}'_{ij}) \Delta t. \quad (2.104)$$

En el algoritmo predictor-corrector, el tiempo de CPU necesario para cada paso Browniano es aproximadamente el doble que en el algoritmo de Ermak-McCammon. Sin embargo, el nuevo algoritmo permite valores de la duración  $\Delta t$  mucho más grandes que el doble, por lo que el número de pasos necesarios para alcanzar una determinada duración final de la trayectoria es mucho menor que la mitad, y el tiempo de CPU necesario para la trayectoria total se reduce considerablemente. Esta mejora de eficacia

del algoritmo de Iniesta-García de la Torre respecto al de Ermak-McCammon ha sido notado por varios autores [45, 46, 47].

Si la interacción hidrodinámica se ignorase, el paso predictor del algoritmo de Iniesta-García de la Torre viene dado por la ecuación 2.101, y el paso corrector por

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{r}_i^0 + \frac{\Delta t}{\zeta_i}(\mathbf{F}_i^0 + \mathbf{F}'_i) + \mathbf{R}'_i + (\Delta t)\frac{1}{2}(\mathbf{v}_i^0 + \mathbf{v}'_i). \quad (2.105)$$

### 2.5.2. Método de Monte Carlo y tratamiento de cuerpo rígido

El método de simulación de dinámica Browniana con una rigurosa inclusión de la interacción hidrodinámica es muy completo y adecuado para obtener propiedades dinámicas y conformacionales de la macromolécula en disolución, pues puede aplicarse tanto en reposo como en flujo.

Para obtener propiedades no dinámicas sino de equilibrio, tales como  $\langle r^2 \rangle_0$  y  $\langle s^2 \rangle_0$  (y también magnitudes relacionadas con el esparcimiento de radiación electromagnética, no consideradas en esta Tesis), de una disolución en reposo (sin flujos), el método de simulación consiste en generar conformaciones de la cadena, mediante un procedimiento estadísticamente correcto. Para cada conformación se calculan las propiedades deseadas, y los valores finales de cada propiedad se obtienen como los promedios de los valores de esa propiedad para cada conformación. Hay dos maneras de generar esas conformaciones:

- Mediante una simulación de dinámica Browniana sin interacción hidrodinámica (no-HI). Es sabido que este método genera conformaciones con una estadística correcta tanto con como sin HI. Para este mero propósito, la opción no-HI es muy conveniente pues requiere mucho menos tiempo de ordenador. Típicamente, la simulación comprenderá muchos más pasos Brownianos que conformaciones; cada conformación estará separada de la siguiente por un buen número de pasos, para que sean realmente independientes.
- Mediante el Método de Monte Carlo, que describimos a continuación.

Para calcular propiedades hidrodinámicas de la macromolécula en reposo (coeficientes de sedimentación o difusión, no usados aquí) o en el límite de flujos muy débiles (la viscosidad intrínseca  $[\eta]_0$ , de gran interés en este trabajo), se puede utilizar una estrategia similar. Se generan conformaciones por uno de los dos procedimientos anteriores y, para cada una de ellas, se calculan propiedades hidrodinámicas sencillas usando

el tratamiento hidrodinámico que usamos para modelos de bolas de macromoléculas rígidas [48, 49], implementado en las subrutinas del paquete HYDRO [49, 50]. A esto se denomina tratamiento del cuerpo rígido para macromoléculas flexibles. Este tratamiento no es completamente correcto; como demostró Fixman [51] los valores que produce son estimaciones inferiores/superiores (*upper/lower bounds*, en la literatura en inglés). Afortunadamente, Rey y *col.* [31, 52, 53] han encontrado que la diferencia con los valores reales debe ser muy escasa.

El método de Monte Carlo de Metropolis y *col.* [54] consiste en un procedimiento en el que se van generando conformaciones sucesivas de la cadena. Partiendo de una conformación, en la que las coordenadas de los elementos (las bolas de la cadena) son  $\alpha_i^0$ ,  $i = 1, \dots, N$ , se genera una nueva conformación en un "paso de Monte Carlo", aplicando a cada coordenada un desplazamiento aleatorio:

$$\alpha_i = \alpha_i^0 + \delta, \quad (2.106)$$

donde  $\delta$  es un número aleatorio comprendido entre  $-\nabla/2$  y  $+\nabla/2$ . Los valores de  $\delta$  se generan como

$$\delta = (U - \frac{1}{2})\nabla, \quad (2.107)$$

donde  $U$  es un número aleatorio uniforme en el intervalo  $(0, 1)$ .

Para cada conformación se evalúa la energía potencial total, que viene dada por:

$$V = \sum_{i=1}^{N-1} V_i^{(muelle)} + \sum_i^N \sum_{j, no\ enl}^N V_{ij}^{(nen)}. \quad (2.108)$$

En la ecuación 2.108,  $V_i^{(muelle)}$  es la suma de los potenciales de todos los muelles a los que la bola  $i$  está enganchada, cada uno de ellos dado por la ecuación 2.15 o la ecuación 2.20, y  $V_{ij}^{(nen)}$  es el potencial de interacción de la bola  $i$  con cualquier otra bola  $j$  con la que no esté enlazada.

En el método de Monte Carlo, el aspecto básico es la decisión acerca de la nueva conformación. Se compara su potencial,  $V$ , con el de la conformación previa,  $V^0$ . Entonces:

- Si  $V < V^0$  (la energía potencial disminuye, la conformación es más estable que la anterior), la nueva conformación se acepta
- Si  $V > V^0$  (la energía potencial aumenta, la conformación es menos estable que la anterior), se decide si aceptarla o no de la siguiente manera: se genera un (nuevo) número aleatorio  $U$  uniforme en el intervalo  $(0, 1)$ ; entonces:

- Si  $U < \exp[(V^0 - V)/k_B T]$ , la nueva conformación se acepta
- Si  $U > \exp[(V^0 - V)/k_B T]$ , la nueva conformación se rechaza, y como nueva conformación se toma un duplicado de la previa.

De esta manera, paso a paso, se produce una colección constituida por un gran número de conformaciones de la cadena. Para el cálculo de propiedades sólo se elige una muestra menor, formada por conformaciones separadas entre sí por un elevado número de pasos de Monte Carlo, para así garantizar que esas conformaciones sean prácticamente independientes.

### 2.5.3. Tratamiento de la extensibilidad finita

Cuando se utiliza la técnica de simulación de dinámica Browniana aplicada a cadenas de bolas y muelles FENE, existe una cierta probabilidad, principalmente cuando el gradiente de flujo es elevado, de que en un paso Browniano, a pesar de utilizar incrementos de tiempo muy pequeños, la extensión del muelle exceda a la máxima elongación permitida,  $Q_{max}$ . Esto es debido a que en flujos fuertes los muelles se encuentran muy estirados y la contribución del término estocástico en un paso Browniano puede producir lo que se podría denominar sobreelongación del muelle. Para evitar este problema, nosotros usamos un procedimiento consistente en que, cuando la sobreelongación se produce, recolocamos las bolas de la cadena, artificialmente, a una posición adecuada, de modo que las longitudes de los muelles se modificarán de forma acorde a este reposicionamiento.

El método utilizado se adapta a la topología de la cadena, por lo que se pueden diferenciar tres procedimientos, para las tres topologías estudiadas en esta Tesis (cadenas lineales, anillos y estrellas), que difieren ligeramente uno de otro.

#### ■ Cadenas lineales:

En cada paso Browniano, antes de calcular el valor de la fuerza debida a los muelles FENE, que será utilizada en el algoritmo de simulación, comprobamos la extensión de cada muelle de la cadena. Cuando la longitud de un muelle sobrepasa cierto valor, que hemos establecido en  $0,9Q_{max}$ , la bola situada en el segundo extremo del muelle (para el muelle  $i$  sería la bola  $(i + 1)$ ) es desplazada una distancia  $\Delta Q$  a lo largo de la dirección de ese muelle. Esta distancia  $\Delta Q$  es igual al exceso de longitud respecto a la elongación de referencia  $0,9Q_{max}$ , de modo que la extensión del muelle pasa a ser  $0,9Q_{max}$ . Por lo tanto, si  $i$  es el muelle

sobreestirado,  $Q_i$  el vector del muelle (que unirá la bola  $i$  con la  $(i + 1)$ ) y  $\delta\mathbf{r}_{i+1}$  el vector desplazamiento para la bola  $(i + 1)$ , el algoritmo usado es

$$\delta\mathbf{r}_{i+1} = -\frac{Q_i - 0,9Q_{max}}{Q_i} Q_i = -\frac{\Delta Q}{Q_i} Q_i. \quad (2.109)$$

El resto de las bolas de la cadena, desde la  $(i + 2)$  hasta la  $N$  son desplazadas también la misma cantidad que la bola  $(i + 1)$ ,  $\delta\mathbf{r}_{i+1}$ , con el fin de que no varíen el resto de elongaciones de los muelles de la cadena y que la conformación mantenga el aspecto original.

A continuación se comprueba la elongación del siguiente muelle, y se vuelve a aplicar el procedimiento anterior en caso de que dicho muelle presentara sobreelongación. Este procedimiento de evaluación longitudes y desplazamiento de bolas en caso de que fuera necesario, se repite para todos los muelles de la cadena en cada paso Browniano.

- Cadenas en estrella:

Como se verá en el Capítulo 7, existen cadenas poliméricas que se pueden modelar como un núcleo central y una serie de cadenas o brazos que parten de él. Es lo que se denomina cadenas en estrella. El procedimiento utilizado para evitar el problema del sobreestiramiento es similar al expuesto en el punto anterior para cadenas lineales, puesto que cada brazo es, de hecho, una cadena lineal, y como tal se trata. La diferencia estriba en que cuando un muelle de un brazo de la estrella ha de ser modificado, habrá que recolocar todas las bolas, del modo que se explicó para cadenas lineales, comenzando por la correspondiente al extremo de ese muelle hasta la correspondiente al extremo del brazo al cual pertenece el muelle. El resto de brazos no se modifican en este proceso. Posteriormente se seguirán evaluando todos los muelles de todos los brazos de la cadena en estrella y el proceso se repetirá siempre que sea necesario.

- Cadenas en anillo:

Como también se verá en el Capítulo 7, algunos polímeros consisten en una cadena lineal cerrada a modo de anillo. Como en los casos anteriores, cada muelle de la cadena ha de ser evaluado en cada paso de la simulación para detectar posibles sobreelongaciones. Si esto ocurre, la bola perteneciente al extremo del muelle sobreestirado es desplazada utilizando el mismo criterio que en los puntos anteriores. Así, para el muelle  $i$ , la bola  $(i + 1)$  se desplaza una distancia  $\Delta Q$ , del

modo definido anteriormente, a lo largo de la dirección de dicho muelle. En el caso de anillos, el reposicionamiento de todas las bolas consecutivas a la desplazada en primer lugar, con el objeto de mantener las elongaciones de los muelles siguientes, no tiene sentido, ya que tras el último movimiento, el primer muelle modificado, es modificado de nuevo, y, posiblemente, sobreestirado artificialmente.

Para tratar todos los muelles de forma equivalente, hemos optado por mover sólo la bola extremo del muelle sobreestirado, digamos la  $(i + 1)$ , mediante el procedimiento seguido hasta ahora, lo que, evidentemente, modificará la longitud del muelle siguiente. Se continúa, entonces, evaluando las longitudes de los siguientes muelles, y cuando alguno haya de ser modificado, sólo la bola de su extremo es desplazada. En el ejemplo que estamos exponiendo, el siguiente muelle a evaluar es el que une las bolas  $(i + 1)$ , que presentará una localización nueva, con la bola  $(i + 2)$ , que continuará en su localización primitiva. Se comprueba su longitud, y si no presenta sobreelongación, la bola  $(i + 2)$  no es desplazada. En caso contrario se aplica el procedimiento de reposicionamiento ya conocido. En cualquier caso, a continuación se procede a evaluar el siguiente muelle, y así sucesivamente. De todos modos, en un anillo, este procedimiento de reposicionamiento de bolas podría conducir a un proceso cíclico muy largo, que haga inaceptable la duración del programa. Para prevenir esta situación, si el proceso se vuelve muy largo, el programa se para.

Aunque no los hemos explorado, mencionamos que existen otros procedimientos de enfrentarse al problema de la sobreelongación de los muelles FENE. Öttinger, en la página 219 de su libro "*Stochastic Processes in Polymeric Fluids*" [55], expone dos técnicas para evitar este problema:

- Un método consiste, simplemente, en rechazar aquellas conformaciones en las que se excede la extensión máxima. Öttinger sugiere un criterio de rechazo que depende del tamaño del incremento de tiempo usado en el paso Browniano.
- Otro método es usar un algoritmo implícito de tipo predictor-corrector. Este método permite utilizar incrementos de tiempo más largos, y es más eficiente.

#### 2.5.4. Propiedades adimensionales

Por simplicidad en el manejo de las diferentes variables durante las simulaciones, es conveniente introducir en nuestros programas de ordenador las magnitudes en forma

adimensional (indicadas con el símbolo \* como superíndice) iguales al cociente entre la magnitud y un valor de ella ("unidad") adecuadamente elegido. Para ello vamos a establecer nuestro propio sistema de unidades:

- Las distancias están normalizadas respecto a una distancia característica entre dos esferas consecutivas,  $b$ . Para el modelo Gaussiano,  $b^2$  es la longitud cuadrática media de los muelles (ecuación 2.12) y para el modelo FENE viene dado por la ecuación 2.22. Por tanto, si  $\mathbf{r}$  es el vector posición,

$$\mathbf{r}^* = \frac{\mathbf{r}}{b}. \quad (2.110)$$

- La energía, y particularmente los potenciales, se expresan en unidades de  $k_B T$ , donde  $k_B$  es la constante de Boltzmann y  $T$  la temperatura absoluta del sistema.

$$V^* = \frac{V}{k_B T}. \quad (2.111)$$

- Los coeficientes de fricción traslacional se normalizan respecto al coeficiente de fricción traslacional de una esfera en el fluido disolvente,  $\zeta_1$ . Este coeficiente, como se vió en la sección 2.2.1, ecuación 2.31, viene determinado por la ley de Stokes:  $\zeta_1 = 6\pi\eta_s\sigma_1$ , donde  $\eta_s$  es la viscosidad del disolvente y  $\sigma_1$  el radio de la esfera que se tome como referencia.

$$\zeta^* = \frac{\zeta}{\zeta_1} = \frac{\zeta}{6\pi\eta_s\sigma_1}. \quad (2.112)$$

En nuestras cadenas todas las bolas serán idénticas, con igual  $\sigma$ .

A partir de las anteriores magnitudes fundamentales, se obtienen las relaciones de normalización para otras magnitudes importantes del sistema.

- Cualquier coeficiente de difusión (o componente de un tensor de difusión) se expresará en unidades de  $k_B T/\zeta_1$ .

$$D^* = \frac{D}{k_B T/\zeta_1} = D \frac{6\pi\eta_s\sigma_1}{k_B T}. \quad (2.113)$$

- El tiempo se convertirá en adimensional a través del factor  $b^2\zeta_1/k_B T$ .

$$t^* = \frac{t}{b^2\zeta_1/k_B T} = t \frac{k_B T}{6\pi\eta_s\sigma_1 b^2}. \quad (2.114)$$

- Las fuerzas vendrán expresadas en unidades de  $k_B T/b$ .

$$\mathbf{F}^* = \frac{\mathbf{F}}{k_B T/b} = \mathbf{F} \frac{b}{k_B T}. \quad (2.115)$$

- En los casos de las velocidades de deformación de cizalla y elongacional, ambas magnitudes presentan unidades de inversa de tiempo, por lo que la normalización se llevará a cabo del siguiente modo:

$$\dot{\gamma}^* = \dot{\gamma} \frac{6\pi\eta_s\sigma_1 b^2}{k_B T}, \quad (2.116)$$

$$\dot{\epsilon}^* = \dot{\epsilon} \frac{6\pi\eta_s\sigma_1 b^2}{k_B T}. \quad (2.117)$$

Como ya se ha mencionado, en nuestras cadenas, todas las bolas son de idéntico tamaño, de manera que para todo  $i$ ,  $\sigma_i = \sigma_1 = \sigma$ . Se sabe de estudios previos que una representación correcta del efecto de interacción hidrodinámica tiene lugar cuando el tamaño de bola es  $\sigma = 0,257 \langle Q^2 \rangle_0^{1/2}$ . Como  $b^2 = \langle Q^2 \rangle_0$  para muelles Hookeanos, resulta  $\sigma^* = \sigma/b = 0,257$ . Para cadenas FENE esto no es estrictamente válido, pero como se sabe que el valor numérico de  $\sigma^*$  no es muy influyente, tomaremos el mismo que para cadenas Gaussianas. Por lo tanto, a lo largo de toda la presente Memoria utilizaremos como radio adimensional para todas las esferas de la cadena  $\sigma^* = 0,257$ .



## Capítulo 3

# Propiedades estacionarias en flujo elongacional

### 3.1. Introducción

Cuando las disoluciones diluidas de polímeros flexibles son sometidas a un determinado flujo, los ovillos macromoleculares, que es la conformación que presentan las cadenas en equilibrio, se deforman. Dicha deformación consiste tanto en el estiramiento de las cadenas de polímero como en su orientación en el flujo, lo que puede ser observado experimentalmente a través del cambio que sufren las propiedades que dependen del tamaño global del ovillo o de la orientación de sus segmentos. En algunos dispositivos específicos se puede considerar que la velocidad de deformación a la que está expuesta la macromolécula es aproximadamente constante en determinada región, en la cual la molécula reside un tiempo suficientemente largo como para considerar que se ha alcanzado el estado estacionario. El comportamiento en estado estacionario de cadenas de polímero en tales flujos homogéneos se puede caracterizar en términos de la dependencia de las propiedades del polímero con la velocidad de deformación del flujo.

En flujos de cizalla (véase Capítulo 2, sección 2.4.2), la dependencia de las propiedades poliméricas con la velocidad de deformación correspondiente, denominada de cizalla,  $\dot{\gamma}$ , es suave. Así, por ejemplo, el radio de giro cuadrático medio depende de dicha velocidad de deformación de forma cuadrática:  $\langle s^2 \rangle \propto \dot{\gamma}^2$ . Sin embargo, la dependencia es muy diferente en flujo elongacional (véase Capítulo 2, sección 2.4.3). Conforme la velocidad de deformación elongacional,  $\dot{\epsilon}$ , se incrementa, las propiedades permanecen casi inalteradas, mostrando los valores correspondientes a la ausencia de

flujo, hasta que se alcanza un cierto valor umbral, denominado velocidad de deformación elongacional crítica,  $\dot{\epsilon}_c$ . En la vecindad de dicho valor, las propiedades poliméricas experimentan un drástico incremento, pasando de los valores en ausencia de flujo, que corresponden a una conformación en ovillo, a valores correspondientes a una cadena totalmente o prácticamente estirada.

Esta transición desde una conformación ovillo a una estirada, a la que denominaremos a partir de ahora con la terminología anglosajona de *coil-stretch* por ser la de uso habitual en Reología, fue predicha en 1974 por de Gennes [3], quien mejoró y extendió un trabajo anterior de Peterlin [4]. Algunos detalles de la teoría de de Gennes, consecuencia de las aproximaciones matemáticas utilizadas en el trabajo, fueron aclarados con posterioridad [56]. Las interesantísimas características de este fenómeno promovieron el desarrollo de dispositivos en los que la transición se pudiera observar experimentalmente. Una revisión de los primeros estudios de este tipo se puede encontrar en un artículo de Keller y Odell de 1985 [6]. La teoría primigenia predecía una relación bastante simple entre la velocidad de deformación elongacional crítica y uno de los tiempos de relajación característicos de la macromolécula, el tiempo de relajación más largo de Rouse-Zimm,  $\tau_1$ :

$$\dot{\epsilon}_c \tau_1 \simeq 1. \quad (3.1)$$

Sin embargo, la teoría se basaba en el modelo, bastante simple, consistente en dos esferas unidas mediante un conector tipo muelle, denominado mancuerna o *dumbbell* (véase Capítulo 2, sección 2.1.1). Por ello, tanto los aspectos cualitativos como los resultados cuantitativos, como, por ejemplo, el valor exacto de  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$ , tuvieron que esperar al empleo de modelos de cadena más realistas. Un resultado a destacar es la expresión analítica propuesta por Bird y *col.* [8] para cadenas de tipo Rouse arbitrariamente largas. Denominamos cadenas de Rouse a un modelo de cadena consistente en bolas y muelles Gaussianos, en el que no se considera la existencia de interacción hidrodinámica entre los elementos de la cadena. Dicho modelo supone una mejor representación conformacional de la cadena polimérica que un simple *dumbbell*, aunque aún presenta importantes defectos: su extensibilidad infinita y, en particular, la omisión, ya comentada, de la interacción hidrodinámica.

En años recientes, la imposibilidad de elaborar teóricamente resultados analíticos para modelos de cadena realistas, tanto en flujos de cizalla como elongacionales, ha motivado el desarrollo de procedimientos de simulación por parte de un gran número de autores [20, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68]. Más específicamente, para simular modelos de cadena flexible con diversas características, nuestro grupo viene

empleando el algoritmo de dinámica Browniana expuesto en el Capítulo 2 de esta Memoria (sección 2.5.1), en el que se incluye interacción hidrodinámica fluctuante, es decir, calculada en cada paso de simulación. Dicha técnica ha sido aplicada para predecir propiedades macromoleculares en disolución diluida, en equilibrio [28, 69], en flujo de cizalla [30, 70] y en flujo elongacional, tanto estacionario [12, 13, 14] como transitorio [28, 71].

En el presente capítulo, centraremos nuestra atención en el problema del flujo elongacional homogéneo y estacionario, e intentaremos determinar de forma precisa la dependencia de la velocidad de deformación elongacional crítica con la longitud de cadena, incluyendo rigurosamente determinados efectos, tales como la interacción hidrodinámica fluctuante y el volumen excluido. La dependencia de la velocidad de deformación elongacional crítica,  $\dot{\epsilon}_c$ , con la longitud de cadena,  $N$ , o peso molecular,  $M$ , se puede expresar mediante una ley de potencia:

$$\dot{\epsilon}_c \propto N^a \propto M^a. \quad (3.2)$$

Para cadenas ideales, es decir, sin perturbar, en donde no existen interacciones polímero-disolvente ni polímero-polímero, se encuentra teóricamente que  $\tau_i \propto M^{3/2}$  y, por tanto, las ecuaciones 3.1 y 3.2 predicen un exponente  $a = -1,5$ . Experimentalmente, este comportamiento aparece cuando las cadenas se encuentran en condiciones theta,  $\Theta$ . En tal caso, al disolvente que las aloja se le denomina disolvente theta. Si la ecuación 3.2 fuera válida en condiciones de buen disolvente, en el que existen interacciones polímero-disolvente que hacen que la cadena se encuentra más expandida, y en donde se cumple la relación  $\tau_i \propto M^{3\nu}$  (con  $\nu = 0,59$  [72]), entonces se obtiene un valor para el exponente  $a \simeq -1,8$ . Desde los primeros trabajos experimentales con flujos elongacionales de disoluciones diluidas de polímeros [5, 7, 73, 74, 75] existe una gran controversia sobre el valor del exponente,  $a$ , de la ley de escala expresada en la ecuación 3.2. Dicha controversia persiste, incluso, tras los más recientes experimentos [42, 43, 76, 77]. Mientras varios autores han encontrado un valor de  $a = -1,5$ , independientemente de la calidad del disolvente, es decir, tanto para disolventes theta como para buenos disolventes [5, 6, 7, 42, 73, 76, 77], otros han determinado un valor de  $a \simeq -1,8$  en buenos disolventes [43, 74, 75]. Algunas consideraciones teóricas predicen un valor del exponente en buenos disolventes que varía desde  $a = -1,8$  [78] a  $a = -1,6$  [9]. Curiosamente, hay incluso una simulación de Monte Carlo que predice el anómalo resultado de  $a = -2,3$  [79]. Evidentemente, los resultados son conflictivos. Puesto que el volumen excluido, que es lo que representa la calidad del disolvente, se puede incluir fácilmente en la dinámica Browniana, otro de los objetivos del presente capítulo será arrojar al-

guna luz sobre esta controversia utilizando esta técnica de simulación. Esta posibilidad también ha sido desarrollada en un trabajo de Andrews y *col.* publicado recientemente [66].

De la dependencia de  $\dot{\epsilon}_c$  con la longitud de cadena, se intentará determinar un valor preciso de la cantidad compuesta  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$  (ecuación 3.1), mediante la inclusión rigurosa de la interacción hidrodinámica. También se formulará y evaluará la combinación del  $\dot{\epsilon}_c$  con la viscosidad intrínseca y la combinación, propuesta por primera vez en este trabajo, de  $\dot{\epsilon}_c$  con el radio de giro sin perturbar,  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ . Se extraerán estimaciones para los valores de estas combinaciones a partir de los datos experimentales que aparecen en la literatura, y se compararán con nuestras predicciones.

## 3.2. Teoría, modelos y métodos

### 3.2.1. Modelos para el polímero y el flujo

Para el estudio de las propiedades estacionarias en flujo elongacional, consideraremos una disolución diluida de polímero con un campo de velocidad como el mostrado en la ecuación 2.88 de la sección 2.4.3 (Capítulo 2):

$$v^x = \dot{\epsilon}x \quad ; \quad v^y = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}y \quad ; \quad v^z = -\frac{1}{2}\dot{\epsilon}z, \quad (3.3)$$

el cual es una apropiada idealización del producido por el dispositivo de chorros en oposición propuesto por Keller, Odell y *col.* [6, 80]. Como se aprecia en la ecuación 3.3 que define este campo de velocidad, en nuestro programa de ordenador definimos el eje  $x$  como la dirección del flujo. Las moléculas de polímero se modelan como cadenas de bolas y muelles. Como ya se ha comentado, el modelo más simple es el de Rouse, compuesto de muelles Gaussianos, cuya expresión para la fuerza viene dada por la ley de Hooke, vista en la ecuación 2.14, sección 2.1.1, de la presente Memoria. La incapacidad de este tipo de cadenas para predecir extensibilidad finita se subsana con el modelo mejorado de cadena FENE, presentado también en la sección 2.1.1, ecuación 2.21, de esta Memoria.

Las interacciones intramoleculares, o de volumen excluido, en las cadenas poliméricas se simulan en dinámica Browniana introduciendo fuerzas de interacción entre bolas no vecinas, deducidas a partir de potenciales intramoleculares adecuados. La mejor elección para este potencial intramolecular es el de Lennard-Jones, cuya expresión se

vió en el Capítulo 2, sección 2.1.2, de esta Memoria (ecuación 2.24), y que, recordemos, depende de dos parámetros,  $\sigma_{LJ}$  y  $\epsilon_{LJ}$ , de la siguiente forma:

$$V = 4\epsilon_{LJ} \left[ \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ik}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{LJ}}{r_{ik}} \right)^6 \right]. \quad (3.4)$$

Computacionalmente este potencial tiene la desventaja de requerir una duración del tiempo del paso Browniano muy pequeña, debido a su variación tan brusca con la distancia entre bolas cuando ésta es inferior a  $\sigma_{LJ}$ . Dicha circunstancia ha sido resaltada por varios autores [28, 66]. Por ello, para tener en cuenta el efecto de volumen excluido en condiciones de buen disolvente, hemos empleado, en determinadas ocasiones, el potencial puramente repulsivo [28, 29, 30] al que denominamos "Suave", definido en la sección 2.1.2 de este trabajo (ecuación 2.25). Este potencial presenta la ventaja de presentar una variación a distancias cortas más suave que el de Lennard-Jones. Como ya se comentó en su momento, con una adecuada elección de los parámetros en él involucrados, se predicen adecuadamente las leyes de potencia que representan la dependencia de las dimensiones del polímero con la longitud de cadena.

Las cadenas de polímero en disoluciones theta se pueden, en principio, simular como cadenas "ideales" en las que las interacciones intramoleculares están, simplemente, ausentes. Las dimensiones de las cadenas y algunas propiedades de éstas en disolución se pueden predecir de forma bastante adecuada de esta manera [81, 82]. Sin embargo, una correcta descripción del estado theta requiere tener en cuenta el efecto simultáneo de las contribuciones atractivas y repulsivas, las cuales se compensan. Una interesante discusión a este respecto se encuentra en el artículo de Milchev y *col.* [83]. Así, Andrews y *col.* [66] emplearon un potencial tipo Morse como el propuesto por Milchev [83]. En este trabajo, nosotros hemos recurrido al potencial original de Lennard-Jones, aunque a costa de invertir un elevado tiempo computacional. La parametrización del potencial de Lennard-Jones para representar las diferentes condiciones en la calidad del disolvente ha sido descrito por Freire, Rey y *col.* [25, 26, 27]. Así, para buenos disolventes, los parámetros de volumen excluido toman los siguientes valores, en unidades adimensionales:  $\epsilon_{LJ}^* = 0,1$  y  $\sigma_{LJ}^* = 0,8$ . Estos valores reproducen de forma adecuada la dependencia de las dimensiones del polímero, de la viscosidad intrínseca y del coeficiente de difusión traslacional con la longitud de la cadena en un sistema en equilibrio:  $\langle s^2 \rangle \propto N^{1,2}$ ,  $[\eta] \propto N^{0,8}$  y  $D_t \propto N^{-0,6}$  [26]. El estado theta para cadenas de Lennard-Jones se puede caracterizar mediante los valores  $\epsilon_{LJ}^* = 0,3$  y  $\sigma_{LJ}^* = 0,8$  [25], lo que reproduce las leyes de proporcionalidad:  $\langle s^2 \rangle \propto N$ ,  $[\eta] \propto N^{0,5}$  y  $D_t \propto N^{-0,5}$ . En este trabajo también se ha incluido el caso de malos disolventes, en los que el predominio de las interacciones polímero-polímero hace que las cadenas se encuentren en una conformación colapsada.

o globular. Esta condición se describe mediante un potencial de Lennard-Jones cuyos parámetros toman los siguientes valores:  $\epsilon_{LJ}^* = 1,0$  y  $\sigma_{LJ}^* = 0,8$  [27].

### 3.2.2. Propiedades del polímero

A partir de las largas trayectorias generadas en nuestras simulaciones, se obtienen las propiedades del polímero como promedios sobre los valores que para las mismas presentan las conformaciones instantáneas de una cadena, muestreada a lo largo de la trayectoria. En particular, consideraremos el radio de giro, la viscosidad intrínseca y la birrefringencia, todas ellas descritas en el Capítulo 2 de esta Memoria. Las dos primeras se calculan a partir de expresiones perfectamente conocidas, definidas a partir de las ecuaciones 2.50 y 2.93, respectivamente. En concreto, las ecuaciones utilizadas para calcular los valores normalizados de estas magnitudes a partir de las variables adimensionales de la simulación son:

$$\langle s^2 \rangle^* = \left\langle \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathbf{s}_i^{2*} \right\rangle, \quad (3.5)$$

para el radio de giro cuadrático medio, y

$$[\eta]^{(\epsilon)*} = \left\langle -\frac{6\pi\sigma^*}{3\epsilon^*} \sum_{i=1}^N (F_i^{x*} s_i^{x*} - F_i^{y*} s_i^{y*}) \right\rangle, \quad (3.6)$$

para la viscosidad intrínseca elongacional. Para obtener la ecuación 3.6 hemos utilizado el tensor de esfuerzo de Kramers modificado (ecuación 2.94, sección 2.4.4). En la anterior expresión,  $F_i^{\alpha*}$  es la componente  $\alpha$  de la fuerza sobre la bola  $i$ , y  $s_i^{\alpha*}$  es la componente  $\alpha$  de la posición de la bola  $i$  respecto del centro de masas. Ambas magnitudes se encuentran en forma adimensional.

Para la birrefringencia,  $\Delta n$ , de cadenas FENE, que es la propiedad más comúnmente usada para monitorizar la transición *coil-stretch*, utilizamos el procedimiento descrito en el Capítulo 2, sección 2.3.1, con el que se tiene en cuenta la extensibilidad finita de las subcadenas que conforman la molécula. La anisotropía óptica de las subcadenas, debido al estiramiento de los muelles que las representan, alcanza un límite cuando la elongación de los muelles FENE llega a su máximo valor. Como consecuencia, la cadena, en conjunto, tiene un valor límite o máximo de birrefringencia, al que denotamos por  $\Delta n_{\infty}$ . En la relación entre anisotropía y elongación [84], la función inversa de Langevin juega un papel similar al jugado en la relación entre la fuerza y la elongación. En el último caso, cierta aproximación para la función inversa de Langevin conduce a

la ley de muelles FENE (ecuación 2.21). En concreto, se utiliza la segunda aproximación a la función  $f(\beta)$  expuesta en la sección 2.3.1 del capítulo anterior,  $f(\beta) \simeq \beta^2$ . Aunque algunos autores [85] han empleado una aproximación más precisa en la relación anisotropía-elongación (véase sección 2.3.1, ecuación 2.67), la coherencia entre los dos tratamientos, para las fuerzas y para la anisotropía, requiere el uso de la misma aproximación, resultando al final la siguiente expresión para la birrefringencia [86]:

$$\frac{\Delta n}{\Delta n_\infty} = \frac{1}{(N-1)Q_{\max}} \sum_{j=1}^{N-1} \langle (Q_j^x)^2 - (Q_j^y)^2 \rangle, \quad (3.7)$$

donde  $Q_j^\alpha$  hace referencia a la componente  $\alpha$  del vector definido por el muelle  $j$ . En realidad, esta expresión se utilizó en estudios previos de birrefringencia de cadenas de bolas y muelles [66, 67, 86]. Es conveniente hacer notar que la razón  $\Delta n/\Delta n_\infty$  es ya adimensional, por lo que los valores que se manejan en este trabajo son los obtenidos directamente de dicha expresión.

### 3.2.3. Teorías existentes: combinación de la velocidad de deformación elongacional crítica y el tiempo de relajación más largo

La descripción más simple en la que se desprecia la interacción hidrodinámica tiene la virtud de proporcionar resultados analíticos para el caso de cadena ideal Gaussiana. Así, la distancia extremo-extremo viene dada por la ecuación [8, 12]:

$$\frac{\langle r^2 \rangle}{Nb^2} = 1 + \frac{2\lambda_H^2 \dot{\epsilon}^2}{N(N+1)} \times \sum_{m=1, \text{impar}}^{N-1} \frac{\cos^2 M}{\sin^2 M (\sin^2 M + \lambda_H \dot{\epsilon}) (\sin^2 M - \lambda_H \dot{\epsilon})}, \quad (3.8)$$

donde  $M = m\pi/2N$ , siendo  $m$  un índice que recorre los muelles impares de la cadena, y  $\lambda_H$  es el tiempo de relajación de una mancuerna o *dumbbell* Gaussiano, cuyo valor es  $\lambda_H = \zeta/4H$ , que en forma adimensional resulta  $\lambda_H^* = 1/12$ . De esta expresión, se puede deducir fácilmente que  $\langle r^2 \rangle$  tiende a infinito cuando  $\dot{\epsilon}$  alcanza el valor crítico para este tipo de cadenas, que se puede calcular a partir de la expresión

$$\dot{\epsilon}_c = \lambda_H^{-1} \sin^2\left(\frac{\pi}{2N}\right), \quad (3.9)$$

la cual, para valores de  $N$  suficientemente elevados se puede aproximar por

$$\dot{\epsilon}_c = \frac{\pi^2 k_B T}{\zeta b^2} \frac{3}{N^2} \quad (\text{no-HI}), \quad (3.10)$$

que se puede convertir a forma adimensional mediante la utilización de la ecuación 2.117 de la sección 2.5.4, resultando, así, la expresión

$$\dot{\epsilon}_c^* = 3\pi^2/N^2 \quad (\text{no} - HI). \quad (3.11)$$

Desde los primeros estudios sobre disoluciones de polímero en flujo elongacional, es una práctica bastante común relacionar la velocidad de deformación elongacional,  $\dot{\epsilon}$ , con el tiempo de relajación más largo de la cadena,  $\tau_1$ , [6]. El producto  $\dot{\epsilon}\tau_1$  es una cantidad adimensional que es denominada en muchas ocasiones como número de Deborah.

Para el caso en que no se considera interacción hidrodinámica, y en el límite de  $N$  muy elevado, se tiene [39]:

$$\tau_1 = \frac{\zeta b^2 N^2}{6\pi^2 k_B T} \quad (\text{no} - HI) \quad (3.12)$$

o, en forma reducida según la ecuación 2.114,

$$\tau_1^* = \frac{N^2}{6\pi^2} \quad (\text{no} - HI). \quad (3.13)$$

Por tanto, de las ecuaciones 3.9 y 3.12 (o de sus equivalentes reducidas), se tiene que el valor crítico del producto conocido como número de Deborah es

$$\dot{\epsilon}_c \tau_1 = \frac{1}{2} \quad (\text{no} - HI). \quad (3.14)$$

Aunque en el análisis de datos experimentales, estos valores teóricos obtenidos obviando los efectos de la interacción hidrodinámica, pueden carecer de utilidad o ser, inclusive, engañosos, son de gran utilidad para comprobar el adecuado funcionamiento de los procedimientos de simulación mediante pruebas en casos no-HI. En cualquier caso, la aplicación a casos reales requiere que el efecto de la interacción hidrodinámica sea introducido de alguna manera. Una determinación teórica y cuantitativa del producto  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$  fue hecha por Magda y *col.* [10], empleando un procedimiento en el que la interacción hidrodinámica fluctuante era reemplazada por un promedio configuracional. Más aún, el valor de  $\tau_1$  que utilizan lo obtienen a partir de dicho método aproximado. Estos autores encontraron que la transición *coil-stretch* tiene lugar cuando  $\dot{\epsilon}/\lambda_0 \simeq 2$ , donde  $\lambda_0^{-1} \simeq 4\tau_1$ , siendo  $\tau_1$  el tiempo de relajación de Zimm, relacionado con medidas de la birrefringencia y de la viscoelasticidad. Los valores numéricos precisos de las cantidades antes mencionadas son  $\dot{\epsilon} = 2,17\lambda_0$  y  $\lambda_0^{-1} = 4,1\tau_1$ , lo que da como resultado un valor  $(\dot{\epsilon}_c \tau_1)_{pre} = 0,53$ , donde  $(\dots)_{pre}$  significa que el valor ha sido obtenido mediante el método consistente en prepromediar la interacción hidrodinámica sobre diversas configuraciones, como se mencionó anteriormente.

En la presentación y discusión de resultados para el producto  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$ , se debe ser cuidadoso, debido a la posible confusión en la nomenclatura de  $\tau_1$ . Desde hace tiempo es conocido [87, 88] que se pueden formular dos formas alternativas para los tiempos de relajación. Una se refiere a los tiempos de relajación determinados a partir de la relajación dieléctrica y que se denotan como  $\tau'_k$ , siguiendo la nomenclatura de Stockmayer [88], mientras que la otra involucra a la birrefringencia y la viscoelasticidad y se denota por  $\tau_k$ , siguiendo la nomenclatura de Zimm [87]. Lo que nosotros denominamos como  $\tau_1$  es el tiempo de relajación más largo relacionado con la birrefringencia/viscosidad. Los  $\tau'_j$  están relacionados con el decaimiento del polinomio de Legendre de primer orden del ángulo comprendido entre dos orientaciones sucesivas, separadas por un intervalo de tiempo dado, de algún vector característico de la macromolécula, mientras que los  $\tau_1$  están relacionados con el decaimiento del polinomio de Legendre de segundo orden. Como consecuencia se sigue que  $\tau'_1 = 2\tau_1$ . Es evidente que los dos tipos de tiempos de relajación se pueden confundir a causa de la notación. Esto sucede incluso en monografías de uso común. Así, Yamakawa [89] se adhiere a la notación de Zimm-Stockmayer que nosotros hemos utilizado, mientras que Doi y Edwards [90] emplean la notación  $\tau_1$  (sin prima) cuando se refieren a tiempos de relajación procedentes del decaimiento dieléctrico.

### 3.2.4. Procedimientos de simulación

El fuerte efecto de la transición *coil-stretch* en las propiedades de los polímeros significa que es fácil determinar  $\dot{\epsilon}_c$  mediante simulación en ordenador. El caso de cadenas Gaussianas es particularmente simple a causa de su extensibilidad infinita. En un experimento por ordenador, una cadena Gaussiana individual, que se encuentra inicialmente en una conformación ovillada, es sometida a un flujo elongacional con velocidad de deformación constante, y alguna propiedad, como la distancia extremo-extremo o el radio de giro, es monitorizada durante la simulación. Si  $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_c$  la cadena, tarde o temprano, experimentará la transición y aumentará en tamaño rápidamente y de forma ilimitada. En poco tiempo de simulación, las coordenadas cartesianas se incrementan tan drásticamente que las cantidades que se manejan sobrepasan la capacidad de la computadora y el programa aborta. Por tanto,  $\dot{\epsilon}_c$  puede ser acotado mediante una serie de experimentos de simulación con diferentes  $\dot{\epsilon}$ . Para refinar la determinación en las proximidades del  $\dot{\epsilon}_c$ , la simulación fue repetida unas cuantas veces con diferentes conformaciones iniciales, reduciendo así el intervalo en el que  $\dot{\epsilon}_c$  está localizado hasta

una anchura inferior al 5%.

Para cadenas FENE se puede emplear una estrategia similar, aunque en este caso el programa de ordenador no se para por sí mismo, puesto que las dimensiones y las coordenadas se mantienen por debajo de cierto límite. Por ello se debe imponer algún criterio práctico para detectar las transiciones *coil-stretch*. Por ejemplo, nosotros decimos que la transición tiene lugar si la distancia extremo-extremo,  $r$ , alcanza la mitad de su valor máximo para la cadena totalmente estirada,  $r_{max}/2 = (N-1)Q_{max}/2$ . También probamos con otro criterio de transición. Si la dimensión de las cadenas se considera en términos de orden de magnitud (en escala logarítmica), el criterio usado puede ser que  $\ln r^2$  alcance el valor medio entre  $\ln(N-1)b^2$  y  $\ln(N-1)^2Q_{max}^2$ . En la práctica, encontramos que los distintos criterios de transición daban los mismos resultados para  $\dot{\epsilon}_c$ , lo cual es de esperar dada la extrema agudeza de la transición.

Además de la determinación de  $\dot{\epsilon}_c$ , en una segunda etapa de nuestro estudio intentamos calcular la variación de las propiedades del polímero con  $\dot{\epsilon}$ , por debajo de  $\dot{\epsilon}_c$  y, para cadenas FENE, también sobre  $\dot{\epsilon}_c$ . Para este propósito, las propiedades de la cadena fueron monitorizadas durante simulaciones muy largas con  $\dot{\epsilon}$  constante. La primera porción de la trayectoria se rechazó con el objetivo de eliminar cualquier dependencia con la conformación inicial. Esta porción supone alrededor de un quinto de la trayectoria total y es suficientemente larga para asegurar que la molécula experimenta la transición al estado que corresponde al valor de  $\dot{\epsilon}$  al que se encuentra sometida. Para las conformaciones que presenta la molécula a lo largo del resto de la trayectoria, se calculan las propiedades del polímero y se promedian. En principio, si se cumple la hipótesis ergódica, en un régimen en el que se ha alcanzado el estado estacionario, el promedio sobre sucesivas conformaciones de una molécula individual debe ser equivalente al promedio instantáneo sobre una muestra de moléculas. Cuando la velocidad de deformación utilizada está próxima al valor crítico, como ocurre en este trabajo, la hipótesis ergódica es aplicable. Como veremos en capítulos posteriores, esto no parece cumplirse a velocidades de deformación elevadas, donde aparecen, en el estado estacionario, varios tipos de conformaciones, perfectamente diferenciadas, y en proporciones relativas también diferentes. No resultaría igual, por tanto, el promedio a lo largo de la trayectoria de una de esas moléculas, que el promedio sobre la muestra. De todos modos, en este trabajo, se puede aplicar dicho principio y, para evaluar los promedios de las propiedades que se presentan en las figuras 3.1-3.3, el número de conformaciones utilizadas fue de 50000. Las propiedades se determinaron con errores del 3% y del 5%, excepto la birrefringencia a baja velocidad de deformación, la cual al ser muy próxima a cero, no es importante (las barras de error no son apreciablemente más grandes que el

tamaño de los puntos que representan los datos, principalmente cuando la escala es logarítmica). Debido a la agudeza de la transición, tales errores no afectan a la detección de  $\dot{\epsilon}_c$ .

En algunas simulaciones con cadenas FENE, la conformación inicial no fue un ovillo. En cambio, la simulación se inició con conformaciones muy estiradas, generadas con los muelles casi alineados con la dirección elongacional del flujo y con la longitud de los muelles próxima a  $Q_{\max}$ .

El algoritmo de simulación utilizado fue el de Ermak y McCammon [44], con la modificación de segundo orden de Iniesta y García de la Torre [45] (véase sección 2.5.1, ecuación 2.104), en el que se incluye el término que tiene en cuenta la velocidad del fluido.

### 3.3. Resultados y discusión

#### 3.3.1. Dependencia de las propiedades con la velocidad de deformación elongacional

La figura 3.1 muestra los resultados para los valores del radio de giro cuadrático medio en estado estacionario en función de la velocidad de deformación elongacional aplicada, para cadenas de 20 bolas y con interacción hidrodinámica. Diversos casos se han incluido en dicha figura. Así, hemos considerado tanto cadenas FENE como Gaussianas, con el mismo  $\langle s^2 \rangle_0$  en ausencia de flujo. Obviamente, las cadenas Gaussianas no pueden ser estudiadas más allá de  $\dot{\epsilon}_c$ . La mayor parte de las simulaciones se iniciaron con la cadena en conformación ovillada, aunque también se llevaron a cabo algunas simulaciones en las que la cadena inicial se encontraba casi totalmente estirada. El aspecto más importante de la figura 3.1 es la inclusión de cadenas sin y con efectos de volumen excluido. El primer caso representa, de una forma aproximada, condiciones theta, de la cual se utilizará una representación más detallada con posterioridad. El segundo representa condiciones de buen disolvente, para el que se han considerado dos posibles potenciales representativos: Lennard-Jones y Suave (ecuaciones 2.24 y 2.25 respectivamente).

Desde el punto de vista estacionario, la transición *coil-stretch* se aprecia claramente en la figura 3.1 como un cambio muy drástico en  $\langle s^2 \rangle$ , el cual se incrementa varios órdenes de magnitud cuando la velocidad de deformación elongacional alcanza un valor crítico  $\dot{\epsilon}_c^* \simeq 0,133$ . La conclusión más importante que se obtiene de la figura es que  $\dot{\epsilon}_c$  es

el mismo para cadenas sin y con volumen excluido (ideales y en buen disolvente). En las cercanías de  $\dot{\epsilon}_c$ , las dos familias de datos convergen a una sóla. Para valores superiores a  $\dot{\epsilon}_c$ ,  $\langle s^2 \rangle$  no depende del efecto del volumen excluido, como es de esperar para una cadena que ha sido estirada por el flujo, aunque lo reseñable aquí es que la transición tiene lugar al mismo  $\dot{\epsilon}_c$ .

Más aún,  $\dot{\epsilon}_c$  es el mismo para cadenas Gaussianas, infinitamente extensibles, y para cadenas FENE, de extensibilidad finita. Aunque el comportamiento de los modelos cuando  $\dot{\epsilon}$  es superior a  $\dot{\epsilon}_c$  es determinado por su extensibilidad, el valor de éste último está gobernado por las propiedades de la cadena en el estado de ovillo (ausencia de flujo). También se observa que los valores del estado estacionario a ambos lados de  $\dot{\epsilon}_c$  son los mismos (como es de esperar) independientemente de que la cadena inicial se encontrara totalmente estirada o en conformación ovillada.

Figura 3.1: *Radio de giro cuadrático medio adimensional,  $\langle s^2 \rangle^*$ , vs. velocidad de deformación elongacional adimensional,  $\dot{\epsilon}^*$ , para cadenas de  $N = 20$  con HI. Las cadenas se inicializaron desde un estado de ovillo y desde un estado estirado. Los muelles fueron Gaussianos y FENE. El volumen excluido estuvo ausente (Ideal) o representado en condiciones de buenos disolventes por el potencial Suave, o por el potencial de Lennard-Jones (L-J).*

En la figura 3.2 se muestra la dependencia de la viscosidad intrínseca elongacional,  $[\eta]^{(e)}$ , con la velocidad de deformación. Se observa la existencia de un "plateau" Newtoniano en el que  $[\eta]^{(e)}$  es independiente de la velocidad de deformación del flujo. En otras palabras, el aspecto de la figura 3.2 es el mismo que presenta  $\langle s^2 \rangle$  en la figura 3.1. Nuestra figura 3.2 tiene el mismo aspecto que un resultado previo de Kobe y Wiest [86] para cadenas sin interacciones intramoleculares y que otro de Andrews y *col.* [66] para el caso de buen disolvente. Por último, la figura 3.3 muestra el resultado obtenido para la birrefringencia,  $\Delta n$ , normalizada al valor de la cadena totalmente estirada,  $\Delta n_\infty$ , (así, cuando  $\dot{\epsilon}$  tiende a infinito,  $\Delta n/\Delta n_\infty$  tiende a 1). Dejando aparte otras consideraciones, la principal característica de las figuras 3.1-3.3 es el drástico cambio experimentado en las propiedades cuando  $\dot{\epsilon}$  alcanza el valor crítico  $\dot{\epsilon}_c$ , el cual es el mismo para todas las propiedades.

La conclusión esencial de esta parte de nuestro trabajo es que la inclusión de interacciones intramoleculares no cambia  $\dot{\epsilon}_c$ , cuyo valor es el mismo para condiciones theta y para condiciones de volumen excluido o, lo que es lo mismo, de buenos disolventes. También es interesante comprobar que las dos maneras de implementar el efecto del volumen excluido, (los dos potenciales considerados), dan resultados equivalentes. Como se comentó en la introducción, existe una controversia relacionada con la ley de escala que relaciona la velocidad de deformación elongacional y el peso molecular del polímero. Algunos autores obtienen diferentes exponentes para dicha ley de escala,  $\alpha = -1,5$  para disolventes theta y  $-1,5 > \alpha > -1,8$  en buenos disolventes, mientras que otros obtienen el mismo valor,  $\alpha = -1,5$ , independientemente de la bondad del disolvente. Nuestras conclusiones apoyan a los segundos. Esta situación será estudiada con más detalle posteriormente.

### 3.3.2. Velocidad de deformación elongacional crítica: dependencia con la longitud de cadena y combinación con el tiempo de relajación más largo

Asumiendo que la velocidad de deformación elongacional crítica es prácticamente la misma para cadenas en condiciones de buen disolvente y para cadenas Gaussianas ideales, presentamos ahora los resultados de la dependencia con la longitud de cadena para el último caso, en el que nos encontramos en ausencia de interacciones intramoleculares.

Primeramente, llevamos a cabo simulaciones para determinar  $\dot{\epsilon}_c^*$  sin interacción

Figura 3.2: Variación de la viscosidad elongacional,  $[\eta]^{(e)*}$ , con  $\dot{\epsilon}^*$ . Mismo código que en la figura 3.1.

hidrodinámica, con el objeto de comparar el resultado con las predicciones teóricas disponibles. Los resultados, mostrados en la figura 3.4, proporcionan la siguiente ley de escala:

$$\dot{\epsilon}_c^* = (28,6 \pm 0,3)N^{2,005 \pm 0,011}, \quad (3.15)$$

la cual está en muy buen acuerdo con el resultado conocido para el caso de ausencia de interacción hidrodinámica, ecuación 3.11. Esta concordancia con la teoría concede validez a nuestros procedimientos de simulación. A continuación, llevamos a cabo simulaciones incluyendo interacción hidrodinámica. Los resultados para los diferentes  $\dot{\epsilon}_c^*$  están representados frente al número de bolas,  $N$ , en la misma figura 3.4. Un ajuste por mínimos cuadrados da como resultado

$$\dot{\epsilon}_c^* = (14,1 \pm 1,1)N^{(1,55 \pm 0,03)}, \quad (3.16)$$

lo cual está en concordancia con la ley de escala observada para cadenas de polímero en disolventes theta,  $\dot{\epsilon}_c \propto M^{3/2}$  [6, 91].

Figura 3.3: Variación de la birrefringencia normalizada,  $\Delta n/\Delta n_{\infty}$ , con  $\dot{\epsilon}^*$ . Mismo código que en la figura 3.1.

Desde los primeros estudios sobre disoluciones poliméricas sometidas a flujo elongacional, es una práctica común, como ya se ha comentado anteriormente, relacionar la velocidad de deformación elongacional,  $\dot{\epsilon}$ , con el tiempo de relajación más largo de la cadena,  $\tau_1$ , [6]. La cantidad  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$  puede ser completamente determinada a partir de nuestras simulaciones de dinámica Browniana. En un trabajo previo de nuestro grupo [37], el tiempo de relajación más largo se obtuvo mediante simulación por dinámica Browniana del decaimiento de la birrefringencia dieléctrica. En el caso en que la interacción hidrodinámica no era considerada, se obtuvo la relación  $\tau_1^* = C_\tau N^2$  con  $C_\tau = 0,0167$ , lo cual se ajusta muy bien con el resultado teórico  $C_\tau = 1/(6\pi^2) = 0,0169$  proveniente de la ecuación 3.13. En el presente trabajo, si al exponente de la longitud de la cadena se le fuerza a ser exactamente 2, nosotros obtenemos  $\dot{\epsilon}_c^* = C_\epsilon N^{-2}$ , con  $C_\epsilon = 28,8$ , en muy buen acuerdo con  $C_\epsilon = 3\pi^2 = 29,6$  según la ecuación 3.11. Combinando las dos simulaciones para el caso sin interacción hidrodinámica, obtenemos  $\dot{\epsilon}_c \tau_1 = 0,489$ , lo que concuerda perfectamente con los resultados teóricos suministrados por la ecuación 3.14. La bondad del acuerdo es particularmente relevante si uno considera los procedimientos, bastante complejos, requeridos para la simulación, y que están involucradas

Figura 3.4: Variación de la velocidad de deformación crítica elongacional adimensional,  $\dot{\epsilon}_c^*$ , con la longitud de cadena,  $N$ . Resultados para cadenas de muelles FENE sin volumen excluido (cadenas ideales).

simulaciones independientes para la determinación de las dos propiedades. Todo ello concede validez a nuestra metodología de simulación de dinámica Browniana.

La interacción hidrodinámica, tenida en cuenta de forma adecuada como se describió anteriormente, es de gran relevancia cuando se pretende realizar un uso práctico de esta metodología. Para este caso, de nuestras simulaciones de decaimiento de birrefringencia eléctrica [37], obtuvimos en su día  $\tau_1^* = C_\tau N^{3/2}$ , con  $C_\tau = 0,043$ . En este trabajo, estableciendo como ley de escala  $\dot{\epsilon}_c^* = C_\epsilon N^{-3/2}$  (en vez de  $-3/2$  nosotros obtuvimos  $-1,55$ ) obtenemos  $C_\epsilon = 11,7$ . Combinando los resultados de las dos simulaciones con interacción hidrodinámica, llegamos a  $\dot{\epsilon}_c \tau_1 = 0,50$  como resultado final.

El resultado comentado anteriormente obtenido por Magda y col.,  $(\dot{\epsilon}_c \tau_1)_{pre} = 0,53$ , en el que la interacción hidrodinámica es prepromediada, es muy próximo al obtenido de nuestras simulaciones, en las que se empleó interacción hidrodinámica fluctuante. Más aún, en ausencia de interacción hidrodinámica, el resultado fue  $(\dot{\epsilon}_c \tau_1)_{noHI} = 1/2$ . Es notable que aunque cada una de las dos propiedades,  $\dot{\epsilon}_c$  y  $\tau_1$ , depende fuertemente de la interacción hidrodinámica, como ponen de manifiesto los diferentes exponentes

asociados al peso molecular, su producto,  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$ , es prácticamente independiente de las interacciones hidrodinámicas entre los elementos de la cadena.

### 3.3.3. Cantidades compuestas que involucran a la velocidad de deformación elongacional crítica y a la viscosidad intrínseca o al radio de giro

Además de la combinación, comúnmente empleada de  $\dot{\epsilon}_c$  y  $\tau_1$ , se pueden formular otras cantidades compuestas que involucran a otras propiedades sencillas de la disolución. Una de ellas es la cantidad adimensional  $\nu$  [12] que combina  $\dot{\epsilon}$  y la viscosidad intrínseca del polímero a flujo cero  $[\eta]_0$ . Existe una relación sencilla entre la viscosidad intrínseca y el tiempo de relajación más largo,  $\tau_1$ . Esta relación es

$$\tau_1 = K_{\tau\eta} \frac{M\eta_s[\eta]_0}{N_A k_B T}, \quad (3.17)$$

donde  $K_{\tau\eta}$  es una constante numérica adimensional. Por tanto,  $\dot{\epsilon}$  y  $[\eta]_0$  pueden ser combinadas para formar la cantidad adimensional

$$\nu = \frac{M\eta_s[\eta]_0}{N_A k_B T} \dot{\epsilon} = \dot{\epsilon} \tau_1 / K_{\tau\eta}. \quad (3.18)$$

Si no se considera la interacción hidrodinámica, se obtienen las expresiones [39]

$$\tau_1 = \frac{6M[\eta]_0\eta_s}{\pi^2 N_A k_B T} \quad (\text{no} - HI) \quad (3.19)$$

y

$$[\eta]_0 = \frac{N_A \zeta b^2 N^2}{36\eta_s M} \quad (\text{no} - HI), \quad (3.20)$$

por lo que

$$K_{\tau\eta} = 6/\pi^2 \simeq 0,609 \dots \quad (\text{no} - HI). \quad (3.21)$$

Combinando las ecuaciones 3.18 y 3.21 y el resultado de la ecuación 3.14, correspondiente al caso de ausencia de interacción hidrodinámica, obtenemos

$$\nu_c = \pi^2/12 \simeq 0,82 \dots \quad (\text{no} - HI). \quad (3.22)$$

En un trabajo previo de nuestro grupo [37], el valor de la combinación entre el tiempo de relajación más largo y la viscosidad intrínseca fue obtenido mediante simulación por dinámica Browniana. Para el caso sin interacción hidrodinámica, obtuvimos  $K_{\tau\eta} = 0,60$ , lo que junto con el resultado obtenido en este trabajo de  $\dot{\epsilon}_c\tau_1 = 0,489$ , nos da  $\nu_c = 0,815$ , en perfecto acuerdo con los resultados teóricos proporcionados por la ecuación 3.22. De forma similar, de nuestras simulaciones con interacción hidrodinámica [37], obtuvimos  $K_{\tau\eta} = 0,50$  lo que combinado con el valor  $\dot{\epsilon}_c\tau_1 = 0,50$  procedente de las simulaciones con interacción hidrodinámica llevadas a cabo en este trabajo, nos lleva a  $\nu_c = 1,01$ . Es destacable, de nuevo, que al igual que en el caso de la combinación  $\dot{\epsilon}_c\tau_1$ , los resultados con y sin interacción hidrodinámica son bastante próximos entre sí.

En este trabajo, proponemos otra combinación adimensional de  $\dot{\epsilon}_c$  con una propiedad simple de los polímeros en disolución, el radio de giro promedio sin perturbar,  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ :

$$K_{\epsilon R} = \frac{RT}{\eta_s \langle s^2 \rangle_0^{3/2} \dot{\epsilon}_c}. \quad (3.23)$$

La definición se ha hecho por analogía con otras dos cantidades compuestas adimensionales, como son las combinaciones de  $\tau_1$  con  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$  y con  $[\eta]$ , que ya definimos en un trabajo anterior del grupo [37]:

$$K_{\tau R} = \frac{RT}{\eta_s} \frac{\tau_1}{\langle s^2 \rangle_0^{3/2}} \quad (3.24)$$

y

$$K_{\tau\eta} = \frac{RT}{\eta_s M} \frac{\tau_1}{[\eta]}. \quad (3.25)$$

La siguiente combinación de  $K_{\epsilon R}$  con otras cantidades compuestas se obtiene fácilmente:

$$K_{\epsilon R} = \frac{K_{\tau R}}{(\dot{\epsilon}_c\tau_1)} = \frac{6^{3/2}\Phi_0}{\nu_c} = \frac{K_{\tau R}}{K_{\tau\eta}\nu_c}, \quad (3.26)$$

donde  $\Phi_0$  es la constante de Flory, la más famosa cantidad compuesta adimensional y universal. Ésta combina la viscosidad intrínseca con el radio de giro.

$$\Phi_0 = \frac{M[\eta]}{6^{3/2} \langle s^2 \rangle_0^{3/2}}. \quad (3.27)$$

Hemos de hacer incapié en que la cantidad compuesta  $K_{\epsilon R}$ , a diferencia de otras combinaciones de propiedades, sólo tiene significado cuando se tiene en cuenta la interacción hidrodinámica. Con el valor de  $K_{\tau R}$  del artículo de Navarro y *col.* [37] y el resultado para  $\dot{\epsilon}_c\tau_1$  obtenido con anterioridad en este trabajo, se llega a que  $K_{\epsilon R} = 3,6 \times 10^{24}$ .

Los valores numéricos de las diversas constantes adimensionales empleadas o deducidas en el presente trabajo, tanto para el caso de interacción hidrodinámica como para el caso contrario, se encuentran listadas en la tabla 3.1.

Tabla I. Magnitudes adimensionales compuestas y constantes				
	No-HI	Preave.-HI	HI	Exptal.
$\epsilon_c \tau_1$	$\frac{1}{2} = 0,50\dots$		$0,50^{(a)}$	$1,5^{(c)}$
$\nu_c$	$\frac{\pi^2}{12} = 0,82\dots$		$1,01^{(a)}$	$4,4^{(c)}$
$K_{\tau\eta}$	$\frac{6}{\pi^2} = 0,609\dots$	$0,42^{(f)}$	$0,5^{(e)}$	
$K_{\tau R} \times 10^{24}$		1.76	$1,8^{(e)}$	
$\Phi \times 10^{-23}$		$2,82^{(g)}$	$2,53^{(b)}$	$2,5^{(b)}$
$K_{\epsilon R} \times 10^{-24}$			$3,6^{(a)}$	$2,3 \pm 0,8^{(d)}$ $0,95^{(c)}$

Cuadro 3.1: (a) Este trabajo; (b)[25, 92] y las referencias allí citadas ; (c)[43]; (d) [77]; (e) [37]; (f) [34, 87, 93]; (g) [34, 93]

### 3.3.4. Comparación con resultados experimentales

Todos nuestros resultados para el caso en que la interacción hidrodinámica no es tenida en cuenta son perfectamente comparables con los resultados provenientes de las teorías analíticas disponibles, lo que presta validez a nuestros procedimientos computacionales y de simulación. Por otro lado, hemos intentado comparar las predicciones teóricas para los valores numéricos de  $\epsilon_c \tau_1$ ,  $\nu_c$  y  $K_{\epsilon R}$  en el caso en el que se considera la interacción hidrodinámica con resultados experimentales disponibles. Nguyen y *col.* [43] han caracterizado la dependencia de  $\epsilon_c$  con el peso molecular para el caso de poliestireno en diversos disolventes, incluyendo el disolvente theta decalina. A partir de sus resultados obtienen  $\epsilon_c \tau_1' \simeq 3$ , lo cual difiere del resultado obtenido por Magda y *col.* [10] (el cual es bastante próximo a nuestros resultados de simulación, como ya comentamos con anterioridad). El análisis de Nguyen está, de alguna manera, afectado por la existencia, ya mencionada, de dos notaciones y tipos de tiempos de relajación. A partir de la ecuación 23 del artículo de Nguyen y *col.* [43] y de los valores numéricos usados en él, está claro que los autores combinan  $\epsilon_c$  con el tiempo de relajación dieléctrico  $\tau_1'$ . Por tanto, se tiene

$$\dot{\epsilon}_c \tau_1 = \frac{\dot{\epsilon}_c \tau_1'}{2} = 1,5, \quad (3.28)$$

para poliestireno en decalina, lo cual ha de ser comparado con el resultado teórico y de simulación  $\dot{\epsilon}_c \tau_1 = 0,50$ . La predicción es correcta en orden de magnitud y el acuerdo no es tan pobre como lo era el resultado sin transformar, pero aún así, carece de valor cuantitativo.

De los experimentos de Nguyen y *col.* hemos intentado estimar  $\nu_c$ . Usando sus datos en el disolvente theta decalina, con  $\eta_s = 2,39 \text{ mPa}\cdot\text{s}$  y  $[\eta] = 2,34 \times 10^{-3} M^{0,53} \text{ m}^3 \text{Kg}^{-1}$  ( $M'$  en  $\text{Kg/mol}$ ), hemos calculado  $[\eta] = 310 \text{ cm}^3/\text{g}$  para  $M = 10^7 \text{ g/mol}$ . De su gráfico de la dependencia de  $\dot{\epsilon}_c$  con el peso molecular  $M$ , obtenemos (tras la corrección por ellos indicada de  $\dot{\epsilon}_c(\text{app})$  con el factor 0.7) el valor  $\dot{\epsilon}_c = 1470 \text{ s}^{-1}$  para el mismo peso molecular. Sustituyendo estos resultados en la ecuación 3.18, llegamos al resultado  $\nu_c = 4,4$ , en contraste con el resultado de simulación  $\nu_c = 1,01$ .

Para llevar a cabo un análisis similar de  $K_{eR}$ , tomamos las dimensiones sin perturbar del poliestireno procedentes de la compilación de Kurata y Tsunashima (1988) [94]. La constante  $R_0/M^{1/2}$ , donde  $R_0 \equiv \langle r^2 \rangle_0^{1/2}$  es la raíz de la distancia extremo-extremo cuadrática media, toma valores que dependen fuertemente de la fuente. Nuestro valor estimado es  $R_0/M^{1/2} = (700 \pm 50) \times 10^{-4} \text{ nm}$ , lo que conduce a escribir  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2} = 2,85 \times 10^{-9} M^{1/2} \text{ cm}$ . De nuevo, para el sistema theta poliestireno/decalina, a partir de la Figura 15 del trabajo de Nguyen y *col.* [43], que muestra una pendiente de  $-1,5$ , obtenemos gráficamente  $\dot{\epsilon}_c(\text{app}) = 6,7 \times 10^{13} M^{1,5} \text{ s}^{-1}$ , que se convierte en  $\dot{\epsilon}_c = 4,7 \times 10^{13} M^{1,5} \text{ s}^{-1}$  al aplicar el factor de corrección 0.7 (ecuación 9 del trabajo de Nguyen y *col.* [43]). La viscosidad del disolvente decalina es  $\eta_s = 0,0239 \text{ poise}$ . Sustituyendo estos datos en la ecuación 3.23 se llega a  $K_{eR} = 0,95 \times 10^{24}$ .

Menasveta y Hoagland [77] midieron  $\dot{\epsilon}_c$  del poliestireno en un buen disolvente, tolueno, encontrando  $\dot{\epsilon}_c \propto M^{-1,47 \pm 0,03}$ , lo que esta en acuerdo con nuestro hallazgo de que la ley de escala es independiente de la calidad del disolvente. Si fijamos  $-3/2$  como exponente en la ley de escala, los datos de estos investigadores (Tabla I en [77]), con los valores de  $\dot{\epsilon}_c$  y  $M$  determinados en su laboratorio, se ajustan a la ley  $\dot{\epsilon}_c = (9,3 \pm 0,4) \times 10^{13} M^{-3/2}$ . Al combinar este resultado con la dependencia del peso molecular de  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ , obtenemos  $K_{eR} = (2,0 \pm 0,5) \times 10^{24}$  de la ecuación 3.23.

Al juzgar el acuerdo entre nuestros resultados de simulación para  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$ ,  $\nu_c$  o  $K_{eR}$  y los estimados a partir del trabajo experimental, se debe tener en cuenta que estas cantidades compuestas acumulan las posibles deficiencias experimentales, teóricas o computacionales en varias propiedades,  $\dot{\epsilon}_c$ ,  $\tau_1$ ,  $[\eta]$  y  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ , cada una de las cuales es el resultado final de elaborados procesos computacionales o experimentales. Así,

encontramos que los valores obtenidos de la simulación concuerdan con los derivados de los datos experimentales sólo en el orden de magnitud, pero no cuantitativamente. Desde el punto de vista experimental, es muy importante que todas las magnitudes involucradas,  $\dot{\epsilon}_c$ ,  $\tau_1$ ,  $[\eta]$  y  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ , sean medidas en el mismo laboratorio, con el mismo sistema polímero/disolvente/temperatura, etc. La disponibilidad de datos numéricos para las cantidades adimensionales suministradas en este trabajo puede estimular tales mediciones.

### 3.3.5. Efecto de la calidad del disolvente: volumen excluido e interacciones intramoleculares

Como se apuntó en la introducción de este capítulo, una de las intenciones del trabajo es arrojar luz sobre la controversia existente sobre el exponente  $\alpha$  de la relación entre  $\dot{\epsilon}_c$  y  $M$  (ecuación 3.2). Como venimos comentando, algunos autores encuentran que el exponente es el mismo,  $\alpha = -1,5$ , para disolventes theta y para buenos disolventes [5, 6, 7, 42, 73, 77, 76], mientras que otros aseguran que en buenos disolventes el exponente es diferente,  $\alpha \simeq -1,8$ , [43, 74, 75]. Según nuestros resultados de simulación descritos con anterioridad, la velocidad de deformación crítica reducida  $\dot{\epsilon}_c^*$  es la misma, y sigue una dependencia proporcional a  $N^{-1,5}$ , independientemente de la introducción de interacciones de volumen excluido adecuadas para simular condiciones de buen disolvente, lo que apoya los resultados del primer grupo de autores. El hallazgo, usando simulación por ordenador, de que el exponente  $\alpha$  es el mismo para buenos disolventes y para disolventes theta no es, de hecho, exclusivo de nuestro trabajo: en un artículo reciente Andrews y *col.* [66] llevaron a cabo simulaciones sin interacción hidrodinámica, obteniendo  $\alpha = -2$  en buenos disolventes, que es el exponente predicho por la teoría básica de la cadena ideal, como se puede apreciar en la ecuación 3.10 [8], mostrada anteriormente. Por lo tanto, aunque su valor numérico está influido por la no consideración de interacción hidrodinámica, es claro que dicho valor es el mismo en las dos condiciones.

De todos modos, la importancia de este problema nos impulsó a realizar un estudio más profundo de algunos aspectos. En nuestros cálculos previos, el estado theta de las moléculas de polímero fue representado por una cadena ideal, en la que las interacciones intramoleculares están, sencillamente, ausentes. Sin embargo, el estado theta, realmente corresponde al equilibrio entre interacciones simultáneas atractivas y repulsivas [27, 83]. Otro aspecto es el relativo al comportamiento de cadenas en malos disolventes, por

debajo del estado theta, donde el polímero adopta la llamada conformación colapsada o globular. La información sobre esta situación es escasa; Andrews y *col.* [66] han llevado a cabo algunas simulaciones sin interacción hidrodinámica, y puede ser interesante complementar su trabajo con el nuestro.

Para los dos propósitos, la inclusión de interacciones intramoleculares a través del potencial de Lennard-Jones es eficaz. En el capítulo dedicado a la metodología, se describió cómo este potencial es útil para describir todos los casos con independencia de la calidad del disolvente: buen, theta y mal disolvente, con  $\epsilon_{LJ}^* = 0.1, 0.3$  y  $1.0$  respectivamente, siendo  $\sigma_{LJ}^* = 0.8$  en todos los casos. Por ello, invertimos una notable cantidad de tiempo de computación en llevar a cabo simulaciones de dinámica Browniana para cadenas de Lennard-Jones con los distintos valores del parámetro relativo a la calidad del disolvente mencionados antes.

Se llevaron a cabo nuevas determinaciones de  $\dot{\epsilon}_c^*$  variando el número de bolas  $N$ , con  $\epsilon_{LJ}^* = 0.1$  y  $0.3$ , con y sin interacción hidrodinámica. Los resultados se presentan en la figura 3.5. Las series de puntos con  $\epsilon_{LJ}^* = 0.3$ , correspondientes al estado theta, se superponen bien con los datos para la cadena ideal. Esto demuestra que, al menos para el propósito que aquí nos ocupa, no hay diferencia entre las dos formas de representar los polímeros en disolventes theta. Los resultados para la condición de buen disolvente,  $\epsilon_{LJ}^* = 0.1$ , se superponen también a los otros dos conjuntos de puntos, siguiendo la misma dependencia con  $N$ . Esto confirma que la dependencia de  $\dot{\epsilon}_c^*$  con  $N$  es la misma, y por lo tanto, el exponente  $a$  debe ser el mismo para buenos disolventes y para disolventes theta.

En nuestra representación de las interacciones intramoleculares seguimos la práctica común [25, 26, 27, 66, 83, 95] de cambiar la calidad del disolvente variando el parámetro del potencial que da la parte atractiva,  $\epsilon_{LJ}$  en nuestro caso. Los anteriores resultados indican que la velocidad de deformación crítica elongacional es prácticamente insensible a  $\epsilon_{LJ}$  para valores bajos o moderados de este parámetro. A continuación procedimos a llevar a cabo más simulaciones con valores más altos de  $\epsilon_{LJ}$ , llegando a un valor  $\epsilon_{LJ}^* = 1.0$ , representativo de conformaciones colapsadas en malos disolventes. Los resultados, representados en la figura 3.6, proporcionan una clara visión de la influencia del parámetro de la calidad del disolvente en  $\dot{\epsilon}_c^*$ , el cual permanece casi inalterado en una amplia región que cubre los casos de buen disolvente y disolvente theta, pero que se incrementa notablemente más allá de dicha región, hasta alcanzar valores, para el caso de mal disolvente, que son remarcablemente mayores que para buenos disolventes. Esta tendencia es también observada en los resultados sin interacción hidrodinámica de Andrews y *col.* [66].

Figura 3.5: Valores de la velocidad de deformación crítica elongacional adimensional,  $\dot{\epsilon}_c^*$ , según la longitud de cadena,  $N$ , para diversos casos: con y sin HI, y para cadenas sin potencial intramolecular (ideales) y con valores de los parámetros del potencial intramolecular correspondientes a buenos disolventes y a disolventes theta.

Para finalizar con esta discusión, retomemos la combinación de la velocidad de deformación elongacional crítica con el tiempo de relajación más largo, en la forma del producto adimensional  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$ , donde  $\tau_1$  es el tiempo de relajación más largo de la cadena (tiempo de Rouse, sin interacción hidrodinámica, y tiempo de Zimm, con interacción hidrodinámica prepromediada o un valor similar obtenido con interacción hidrodinámica fluctuante).  $\tau_1$  es el más largo de una serie de tiempos que caracterizan la dinámica de una cadena de polímero en su conformación de ovillo al azar (como se visualiza, por ejemplo, mediante la técnica de esparcimiento dinámico de luz de una disolución en reposo), o de conformaciones ligeramente deformadas producidas por agentes externos débiles (flujos de cizalla o campos eléctricos). Todos los investigadores, incluidos nosotros, estamos de acuerdo en que los efectos de volumen excluido en condiciones de buen disolvente producen una dependencia de  $\tau_1$  con el peso molecular de  $\tau_1 \simeq M^{1.8}$ . Esto es, de hecho, predicho por la Teoría de Grupos de Renormalización [72], y obtenido por simulación de dinámica Browniana de relajación molecular de esparcimiento dinámico de luz [53].

Por otra parte, a la relación  $\dot{\epsilon}_c \tau_1 \simeq 1$  (ahora sabemos que el producto es aproxi-

Figura 3.6: Velocidad de deformación crítica elongacional adimensional,  $\dot{\epsilon}_c^*$ , para cadenas de  $N = 37$  bolas y para diferentes valores del parámetro  $\epsilon_{LJ}^*$  del potencial de Lennard-Jones. Dichos valores cubren el rango de condiciones de buen a mal disolvente.

madamente 0.5) se le ha dado validez universal, así que algunos autores identifican el recíproco de  $\dot{\epsilon}_c$  con  $\tau_1$  en todos los casos. Bajo tales premisas, sería de esperar que  $\dot{\epsilon}_c \propto M^{-1.8}$ , es decir,  $a \simeq -1.8$ , y el resultado  $a \simeq -1.5$  encontrado por varios investigadores experimentales y en nuestras simulaciones, sería considerado contradictorio.

En nuestra opinión, la debilidad de tal razonamiento está en el empleo del tiempo de relajación más largo de Rouse, Zimm o Zimm mejorado, como el tiempo característico para definir un número de Deborah para el flujo elongacional. Matemáticamente, la combinación funciona bien en condiciones theta, porque en tal caso  $\dot{\epsilon}_c \propto M^{-1.5}$ , y  $\tau_1 \propto M^{1.5}$ , con la consecuencia obvia de que  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$  es constante. Sin embargo, en el terreno físico,  $\tau_1$  puede no ser un tiempo característico adecuado en flujo elongacional. En los últimos años, la transición *coil-stretch* se considera principalmente como un fenómeno dinámico y dependiente del tiempo [11, 59]. El típico tiempo de residencia en flujo elongacional requerido para que una molécula dada de polímero vaya de la conformación ovillo a la estirada es mucho mayor que el tiempo de relajación de Rouse-Zimm,  $\tau_1$ ; esto ha sido observado computacionalmente [13, 68] y en los destacables experimentos

de Chu y *col.* [17, 18]. También, el decaimiento de las propiedades desde los valores correspondientes al estado estirado hasta aquéllos característicos de la conformación ovillada, está gobernado por la dinámica de la cadena en las conformaciones más o menos estiradas, para las cuales  $\tau_1$  no es significativo. En resumen,  $\tau_1$  no proporciona una escala de tiempo adecuada para los procesos de *coil-stretch* en flujo elongacional. Por lo tanto, la relevancia que se le ha dado a veces a la combinación  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$  es, al menos, dudosa, y su uso en las predicciones puede ser engañoso.

### 3.4. Conclusiones

En este trabajo hemos empleado simulaciones de dinámica Browniana para caracterizar el comportamiento en estado estacionario de cadenas de polímero en flujo elongacional. Describimos el cálculo de varias propiedades del polímero, incluyendo la viscosidad extensional y la birrefringencia óptica. Se comprueba que la velocidad de deformación elongacional crítica,  $\dot{\epsilon}_c$ , es la misma para cadenas en condiciones de buen disolvente y para cadenas en estado theta. Se ha determinado la dependencia de  $\dot{\epsilon}_c$  con la longitud de cadena, y se ha mostrado la importancia de incluir interacción hidrodinámica (HI) en los cálculos para obtener predicciones realistas. Tras la determinación de dicha ley de escala, hemos sido capaces de obtener valores precisos para  $\dot{\epsilon}_c \tau_1$  y otras cantidades adimensionales compuestas.

Deberíamos señalar que la transición *coil-stretch*, además del aspecto estacionario que tratamos en este capítulo, tiene aspectos dinámicos, relacionados con el modo en que las propiedades responden al comienzo y al cese del flujo. Esto incluye, no sólo la dependencia con el tiempo de las propiedades de la disolución en conjunto [11, 13, 59], sino también la respuesta individual de cada cadena de la muestra [17, 96]. La metodología de dinámica Browniana empleada en este trabajo es una herramienta útil para simular tales aspectos dinámicos, como se pondrá de manifiesto en el siguiente capítulo.



# Capítulo 4

## Dinámica elongacional

### 4.1. Introducción

En el capítulo anterior se puso de manifiesto que cuando una disolución de polímero de cadena flexible se somete a un flujo de tipo elongacional, cuya velocidad de deformación excede cierto valor crítico,  $\dot{\epsilon}_c$ , los valores de las propiedades sufren un brusco cambio debido a la súbita transición de las cadenas desde un estado de ovillo al azar a uno estirado. Esta transición, que designábamos con el término anglosajón *coil-stretch* fue predicha teóricamente, como ya se comentó en ese mismo capítulo, por de Gennes [3] y observada en diversos trabajos experimentales como los de Keller, Odell y *col.* [6, 80] y Fuller, Leal y *col.* [73, 91]. En ese capítulo nos centrábamos en el estudio de las propiedades una vez alcanzado el estado estacionario. Sin embargo, hay que reseñar que la transición no es instantánea al aplicar el flujo, sino que hay una cierta demora en la respuesta observada. Este lapso de tiempo que tardan las moléculas en responder al flujo no es, además, el mismo para todas las moléculas de la muestra. Tanto los experimentos de laboratorio como la descripción teórica del fenómeno presentan dificultades, y, por lo tanto, muchos aspectos permanecen todavía oscuros, particularmente en lo referente a la evolución temporal de las propiedades de las cadenas poliméricas individuales. Recientes experimentos llevados a cabo por Chu y *col.* [17, 18], sobre los que profundizaremos en el siguiente capítulo, han mostrado que las diferentes moléculas de una muestra monodispersa de un determinado polímero experimentan la transición *coil-stretch* de modo particular. Es decir, que existe lo que se podría denominar un individualismo molecular [97]. Así, aunque para un determinado tipo de polímero la velocidad de deformación crítica (recordemos que es la velocidad de deformación mínima a la que hay que someter el fluido para que las cadenas empiecen a sufrir el proceso

de transición) posea un valor concreto, como se puso de manifiesto en el capítulo anterior, una vez alcanzado éste, todas las cadenas de una muestra de ese polímero no experimentarán la transición al mismo tiempo ni siguiendo la misma dinámica de estiramiento. En general, cada cadena debe permanecer en el flujo un período de tiempo particular para experimentar la transición, aunque cuando ésta se produce es bastante rápida.

Adicionalmente al trabajo experimental y teórico, una tercera vía de estudio es la simulación por ordenador. Nuestro grupo ha sido pionero en utilizar la simulación por dinámica Browniana de disoluciones diluidas de polímeros en flujos [98], donde se incluye interacción hidrodinámica fluctuante, es decir, evaluada en cada paso de la simulación. Esta técnica ha sido ya empleada por nosotros para estudiar polímeros en flujo elongacional [12, 13, 14, 71, 99].

En este capítulo nos centramos en la respuesta temporal de la conformación y propiedades del polímero cuando se aplica un flujo elongacional. Una ventaja de la simulación por ordenador es la posibilidad de visualizar las trayectorias individuales de las cadenas durante el tiempo de aplicación del flujo. Utilizando esta técnica, hemos sido capaces, por un lado, de evaluar la evolución de las propiedades promedio cuando se hace un barrido de flujo elongacional, primero en el sentido de intensidad creciente hasta un máximo determinado y luego en el sentido inverso, volviendo a la intensidad de flujo de partida. Por otro, a través de simulaciones en las que desde el inicio se impone una velocidad de deformación del fluido determinada, se ha podido caracterizar el instante de tiempo en que cada cadena de la muestra experimenta la transición, al que denominaremos tiempo de transición,  $t_{trans}$ , lo que nos permitió realizar un análisis estadístico de los diferentes valores que éste alcanza para un conjunto de moléculas, así como un estudio de la cinética del proceso de transición.

En resumen, la observación conforme avanza la simulación de la evolución temporal de cada cadena de la muestra, así como de las propiedades promedio sobre todas las cadenas, permite una comprensión más profunda de la transición *coil-stretch*.

## 4.2. Metodología

La metodología y modelos utilizados en el estudio de la dinámica elongacional serán los mismos que ya se describieron en el capítulo anterior. Así, se considera una disolución diluida de polímero sometida a un flujo elongacional estacionario cuyo campo de velocidad viene descrito por la ecuación 2.88, que se puede generar utilizando disposi-

tivos experimentales como el de chorros opuestos” (*opposed jets*) [6, 80] (véase la figura 2.13). Las moléculas de polímero se modelan como cadenas de bolas y muelles FENE (ecuación 2.21) de  $Q_{\max} = 10b$ , con el fin de tener en cuenta la elongación finita de los muelles y poder detectar, así, cuándo se alcanza el estado estacionario de conformación estirada.

Para la simulación de la dinámica de las cadenas se utilizó el algoritmo de dinámica Browniana de Ermak y McCammon [44] modificado por Iniesta y García de la Torre [45] (ecuación 2.104 de la presente Memoria).

Se mostrarán resultados obtenidos con simulaciones en presencia y ausencia de interacción hidrodinámica, que pondrán de manifiesto la influencia de su utilización sobre los resultados finales. Los resultados presentados en la siguiente sección fueron obtenidos utilizando cadenas ideales. También se llevaron a cabo algunas simulaciones incluyendo interacciones intramoleculares a través de los potenciales de Lennard-Jones (ecuación 2.24) y Suave (ecuación 2.25), que se comentarán en la sección de resultados. Como en casos anteriores se trabaja con magnitudes adimensionales.

Como ya se indicó en la introducción, se llevaron a cabo dos tipos fundamentales de experimentos. Por un lado se realizaron experimentos para determinar el valor de los tiempos de transición de las cadenas y estudiar la cinética de transición. En ellos se sometió a las moléculas, desde el comienzo de la simulación, a una determinada velocidad de deformación elongacional superior a la crítica. Las cadenas se generaron una a una y, cuando una determinada cadena experimentaba la transición, la trayectoria se detenía, se registraba el valor del tiempo y se generaba una nueva cadena. Por otro lado, se llevaron a cabo experimentos en los que se estudió la elevación y decaimiento de las propiedades, promedio o individuales, en el flujo. Para ello se aplicaron flujos de tipo escalón, es decir, que en el inicio son inferiores y luego superiores al crítico.

Los experimentos para determinar tiempos de transición se realizaron para cadenas con diferente número de elementos,  $N$ , y para diferentes valores de la velocidad de deformación elongacional, para poder llevar a cabo un estudio de la influencia que estas variables poseen sobre los tiempos de transición.

Adelantándonos a la sección de resultados, y con el propósito de dotar de una mayor claridad a los conceptos que desarrollaremos con posterioridad, expondremos a continuación el resultado fundamental obtenido de nuestras simulaciones. Cuando se visualizan las trayectorias individuales a lo largo del tiempo, se observa cómo las cadenas experimentan un súbita transición desde la conformación de equilibrio (ovillo al azar) a una conformación estirada. Esto ocurre después de que haya transcurrido un cierto tiempo,  $t_{trans}$ , desde el inicio del flujo, tiempo que es diferente para cada

cadena de la muestra. Las trayectorias se pueden visualizar fácilmente través de la representación de la evolución del valor de una determinada propiedad, como puede ser el radio de giro cuadrático. Esto se ilustra en la figura 4.1, en donde se proporciona una idea visual de lo que es el tiempo de transición. El caso representado corresponde a una situación en la que las cadenas se generan en ausencia de flujo y tras un período de tiempo,  $t^* = 100$ , se impone un flujo elongacional. Es posible que, durante el período de tiempo que las moléculas residen en el flujo, no todas las cadenas experimenten la transición. Esto se puede apreciar en la línea base de la figura 4.1, que corresponde a la trayectoria de una cadena que, tras el tiempo transcurrido, aún continúa en estado de ovillo.

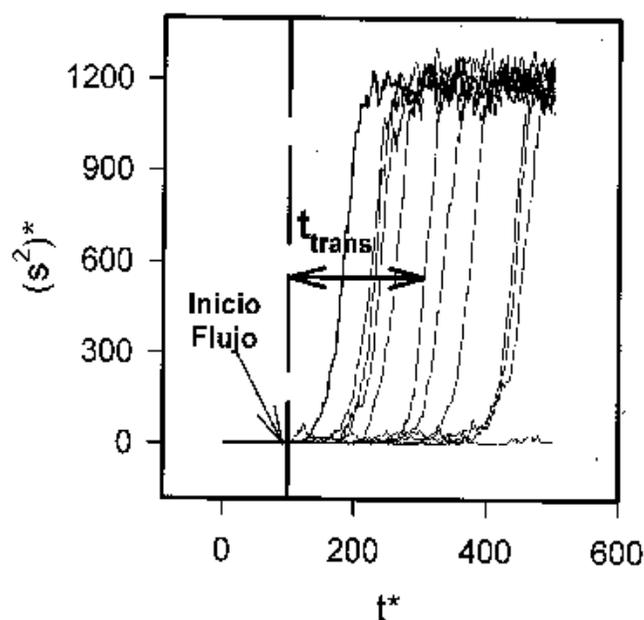


Figura 4.1: Evolución con el tiempo del radio de giro cuadrático de cadenas individuales de  $N = 20$ , con muelles FENE ( $Q_{\max} = 10b$ ), y en un flujo con  $\dot{\epsilon} > \dot{\epsilon}_c$ . La simulación se llevó a cabo con interacción hidrodinámica y sin potenciales intramoleculares (sin volumen excluido).

Para caracterizar numéricamente el valor del tiempo de transición, es necesario definir algún criterio con el que determinar el instante en que la transición tiene lugar. El criterio adoptado por nosotros está basado en el valor instantáneo que posee el radio de giro de una cadena, que es una medida más representativa del tamaño macromolecular que la distancia extremo-extremo. Así, consideramos que las cadenas experimentan la transición cuando:

$$\ln s = \frac{\ln s(\text{ovillo}) + \ln s(\text{estirada})}{2}, \quad (4.1)$$

donde  $s$  es el radio de giro de la macromolécula. Este es un valor intermedio, concretamente el punto medio en una escala logarítmica. *Ovillo* y *estirada* hacen referencia a los valores del radio de giro en la conformación ovillo (equilibrio) y en la totalmente estirada,  $s = (N - 1)Q_{\max}/\sqrt{12}$ . Es decir, en cada instante de tiempo se evalúa el radio de giro de la macromolécula, y cuando su valor alcanza el valor de referencia definido anteriormente, el valor del tiempo es registrado.

El uso de un criterio logarítmico es recomendable por dos motivos. Por un lado, se alcanza antes la condición de transición que cuando se toman los valores del radio de giro directamente, con el consiguiente ahorro en tiempo de simulación. Esto, lógicamente, afectará al valor concreto que tome  $t_{\text{trans}}$ , pero no a las conclusiones finales derivadas del análisis estadístico de los tiempos de transición. Por otro lado, el valor del tiempo asignado se hace más independiente de la conformación que presente la cadena durante el proceso de estiramiento, ya que no todas las cadenas alcanzan la misma conformación estirada final, como se pondrá de manifiesto en el capítulo siguiente. Para tener una buena representación estadística, se llevaron a cabo simulaciones con muestras de 2000 moléculas. El incremento de paso Browniano utilizado fue de  $\Delta t = 0,001$ .

### 4.3. Tiempos de transición

#### 4.3.1. Estadística de los tiempos de transición

Una parte de nuestro estudio consistió en el análisis de los tiempos de transición de las diferentes cadenas. Un parámetro estadístico adecuado y sencillo para este propósito es el tiempo de transición promedio de una determinada muestra de moléculas  $\langle t_{\text{trans}} \rangle$ . El estudio más inmediato consiste en el análisis de la evolución de estos  $\langle t_{\text{trans}} \rangle$  con la velocidad de deformación aplicada.

Como se ilustra en la figura 4.2A, que es un diagrama doble logarítmico para el caso de cadenas ideales de 20 bolas con interacción hidrodinámica, conforme la velocidad de deformación se aproxima a su valor crítico, el tiempo de transición, en promedio, aumenta dramáticamente, tendiendo a infinito. En este tipo de gráficas se observa que, a velocidades de deformación suficientemente elevadas, aparece una región lineal. Se observa, sin embargo, que la linealidad puede extenderse a valores menores de  $\dot{\epsilon}$  cuando se representa  $\langle t_{\text{trans}} \rangle^*$  frente a  $(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)$ , como se ilustra en la figura 4.2B.

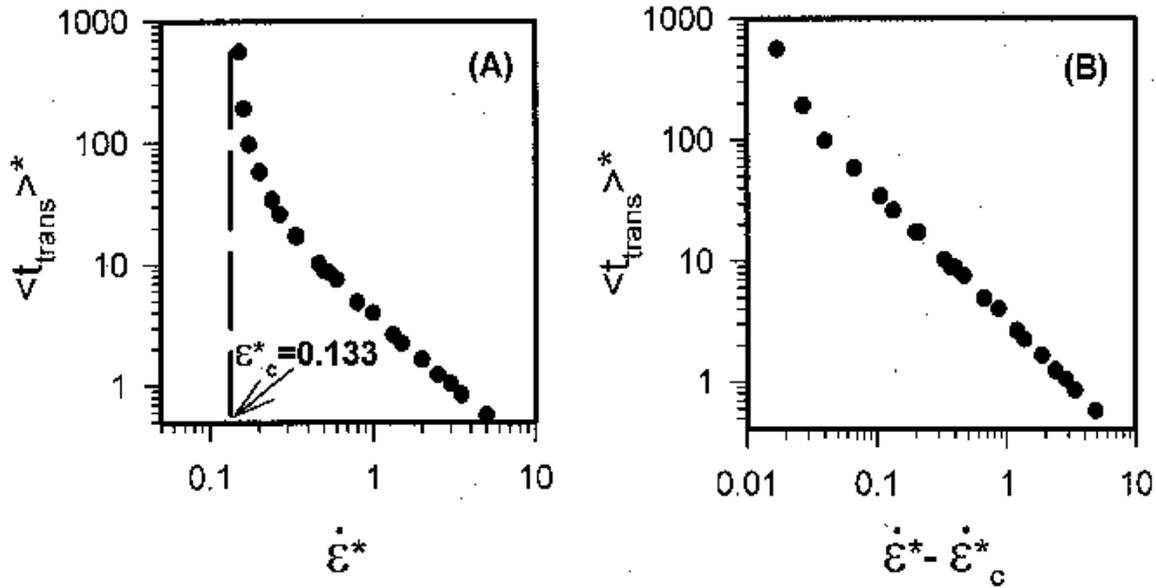


Figura 4.2: (A) Variación de  $\langle t_{trans} \rangle^*$  con  $\dot{\epsilon}^*$ . (B) Variación de  $\langle t_{trans} \rangle^*$  con  $(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)$ . En ambos casos se trabajó con una muestra de cadenas ideales, FENE ( $Q_{max} = 10b$ ),  $N = 20$ , HI.

En la figura 4.3, se representan los resultados obtenidos para cadenas con diferente número de bolas,  $N$ . Lo que se aprecia al utilizar la variable  $(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)$ , es que la curva resultante sigue un comportamiento universal, independiente del valor de  $N$ .

Estos diagramas doble logarítmicos muestran una dependencia lineal de pendiente -1. Esto sugiere la existencia de una ley universal, válida para todo tipo de cadenas (al menos cadenas lineales), del tipo

$$\langle t_{trans} \rangle^* = Q(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)^{-1}. \quad (4.2)$$

Del ajuste por mínimos cuadrados de las rectas correspondientes a los diferentes valores de  $N$  se obtiene el valor de la constante  $Q$  con su error:  $Q = 3,23 \pm 0,04$ . Esto indica que  $\langle t_{trans} \rangle^* (\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*) \simeq 3$ , es decir, la deformación promedio que alcanzan las cadenas en la transición es, aproximadamente, una constante, independiente de la longitud de cadena.

Para poder estudiar cómo afecta la longitud de cadena,  $N$ , al valor del tiempo de transición promedio, independientemente del flujo aplicado, definimos lo que denominamos *intensidad de flujo equivalente*. Las cadenas con diferente número de elementos poseen diferente valor de  $\dot{\epsilon}_c$ , por lo que no son comparables los resultados obtenidos con el mismo valor de la velocidad de deformación para dos cadenas de  $N$  diferente. Deci-

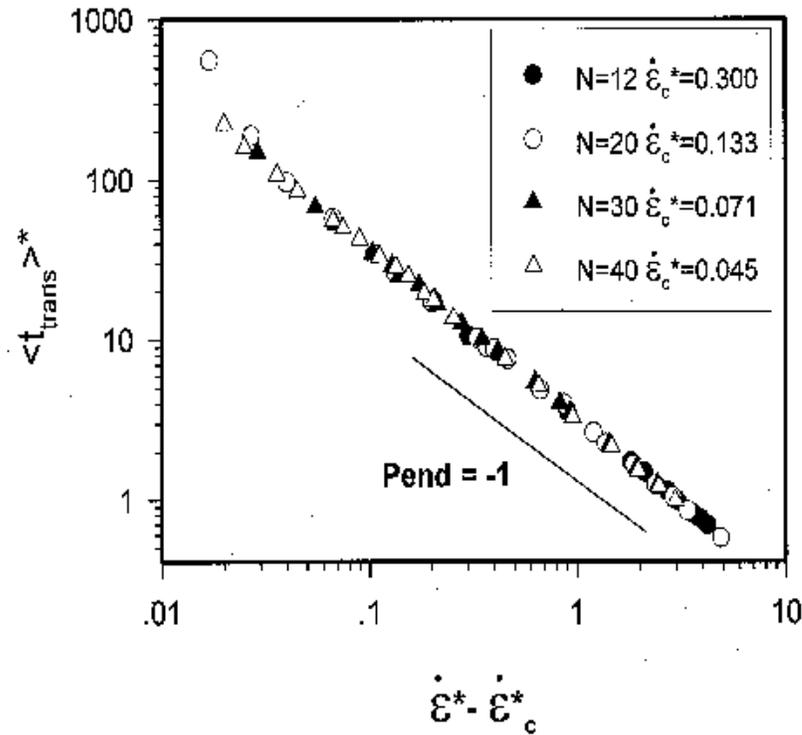


Figura 4.3: Variación de  $\langle t_{trans} \rangle^*$  con  $(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)$  para cadenas ideales con diferente  $N$  y con HI.

mos, por tanto, que dos flujos poseen la misma *intensidad de flujo equivalente* cuando presentan la misma razón  $\dot{\epsilon}/\dot{\epsilon}_c$  o, lo que es igual, el mismo cociente  $(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)/\dot{\epsilon}_c$ , y de este modo mantenemos la variable  $(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)$  como la de trabajo. Si comparamos los resultados de tiempos de transición promedio obtenidos para diferentes cadenas en función de la intensidad de flujo equivalente, gráfica 4.4, se aprecia cómo, para un valor determinado de  $(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)/\dot{\epsilon}_c^*$ , cuanto mayor es la cadena, mayor es el tiempo que, en promedio, tarda en experimentar la transición. Esto era de esperar pues cuanto más larga es la cadena, mayor es su tiempo de relajación, por lo que mayor tiempo tardará en responder al flujo. Dicho de otro modo, cuanto más larga es la cadena mayor diferencia habrá entre la conformación en ovillo y la totalmente estirada.

Por otro lado, la dependencia observada en la gráfica 4.4 es una consecuencia de la ecuación 4.2. De dicha ecuación se sigue que

$$\langle t_{trans} \rangle^* = Q(\dot{\epsilon}^*)^{-1} \left( \frac{\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*}{\dot{\epsilon}_c^*} \right)^{-1}. \quad (4.3)$$

Como  $(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)/\dot{\epsilon}_c^*$  es constante en la gráfica 4.4, y, según hemos mostrado en el capítulo anterior (ecuación 3.16)  $\dot{\epsilon}_c^* \propto N^{-3/2}$ , se ha de verificar la siguiente ley potencial

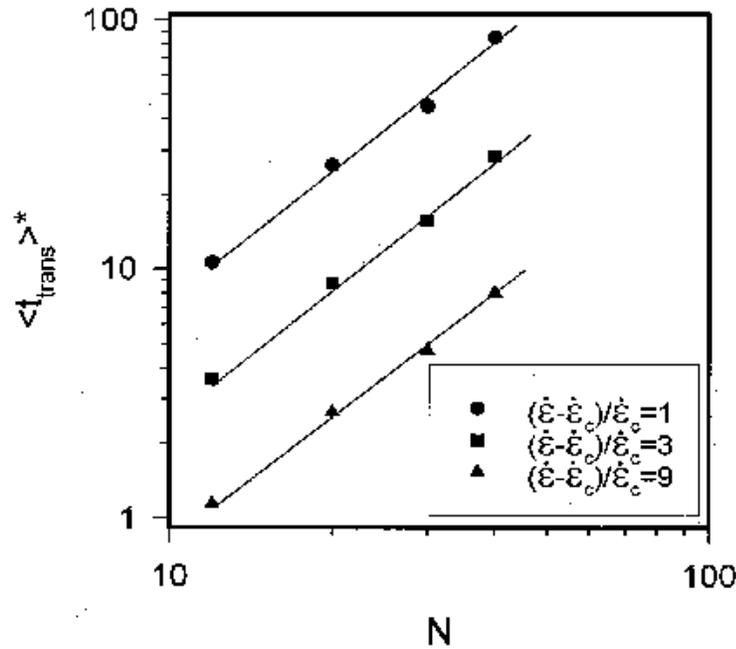


Figura 4.4: Dependencia de los tiempos de transición promedio con la longitud de cadena, manteniendo fija la intensidad de flujo equivalente. Cadenas ideales, FENE ( $Q_{max} = 10b$ ), HI,  $N = 12, 20, 30, 40$ .

$$\langle t_{trans} \rangle^* \propto N^{3/2}. \quad (4.4)$$

Del ajuste de las rectas de la figura 4.4, la pendiente resultante es aproximadamente 1.6.

La importancia de la interacción hidrodinámica en la determinación de los tiempos de transición se puede dilucidar a través de gráficas como la de la figura 4.5. Como se puede apreciar, la presencia o no de interacción hidrodinámica no tiene influencia en la ley de escala que relaciona los  $\langle t_{trans} \rangle^*$  con la variable  $(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)$ . Esto es así porque a las intensidades de flujo tan elevadas ( $\dot{\epsilon} > 2\dot{\epsilon}_c$ ) empleadas para alcanzar la región lineal, cuando la cadena experimenta la transición, el efecto de interacción hidrodinámica ha dejado de ser significativo al encontrarse los elementos que constituyen la cadena suficientemente alejados unos de otros. Sólo cuando los valores de la velocidad de deformación son muy próximos al crítico empiezan a divergir los resultados obtenidos. Esto, en cierto modo, está de acuerdo con los resultados del capítulo anterior, en el que se mostró la influencia de la interacción hidrodinámica sobre la velocidad de deformación crítica.

El comportamiento universal que aparece en las gráficas anteriores también se mani-

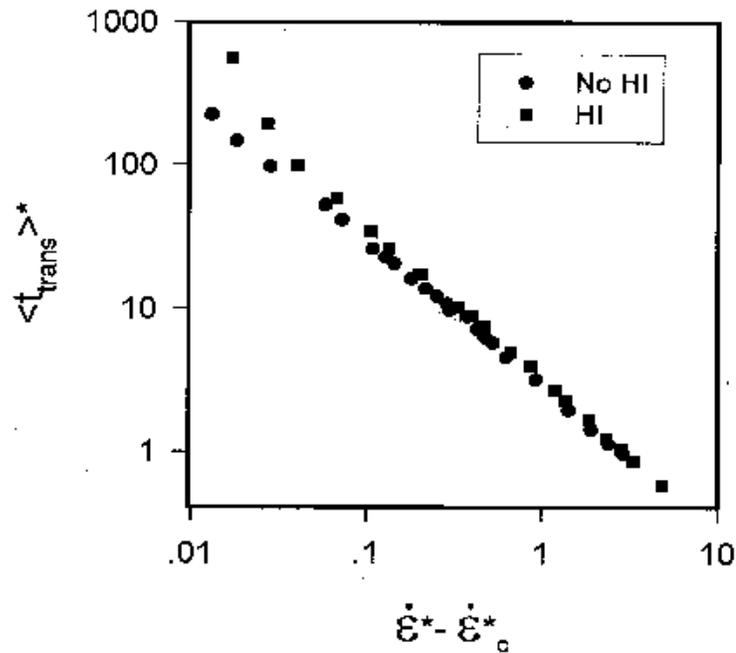


Figura 4.5: Variación del tiempo de transición promedio con la velocidad de deformación elongacional para una cadena de  $N = 20$  con y sin HI.

fiesta en los histogramas correspondientes a la distribución de los tiempos de transición, tal como se muestra en las figuras 4.6A y 4.6B. Estos histogramas están realizados para un mismo valor de intensidad de flujo equivalente y diferentes valores de  $N$ . En todos los casos la probabilidad se encuentra normalizada para que el área bajo la curva sea siempre la unidad. Como se puede apreciar, de nuevo aparece una cierta superposición cuando la variable utilizada para caracterizar el flujo es la variable adimensional  $t_{trans}^*(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*) = t_{trans}(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)$ , que podríamos considerar como la deformación acumulada por la macromolécula, en vez de considerar simplemente  $t_{trans}^*$ .

En la figura 4.6A se puede apreciar perfectamente lo que comentábamos unas líneas más arriba, esto es, que conforme más larga es la cadena (mayor  $N$ ), el tiempo que en promedio tarda en experimentar la transición es mayor, así como también lo es el instante de tiempo en que es más probable que se produzca dicha transición. A la vez se observa que las distribuciones son más anchas, es decir, la respuesta ocurrirá en un rango de tiempos mayor. Esto es debido a que también aparece una mayor variabilidad conformacional en el estado ovillado.

Si, en vez de considerar diferentes longitudes de cadena, consideramos una determinada longitud de cadena,  $N = 20$ , y variamos la intensidad de flujo,  $\dot{\epsilon}$ , continúa apareciendo cierta superponibilidad cuando se utiliza la variable  $t_{trans}(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)$  y veloci-

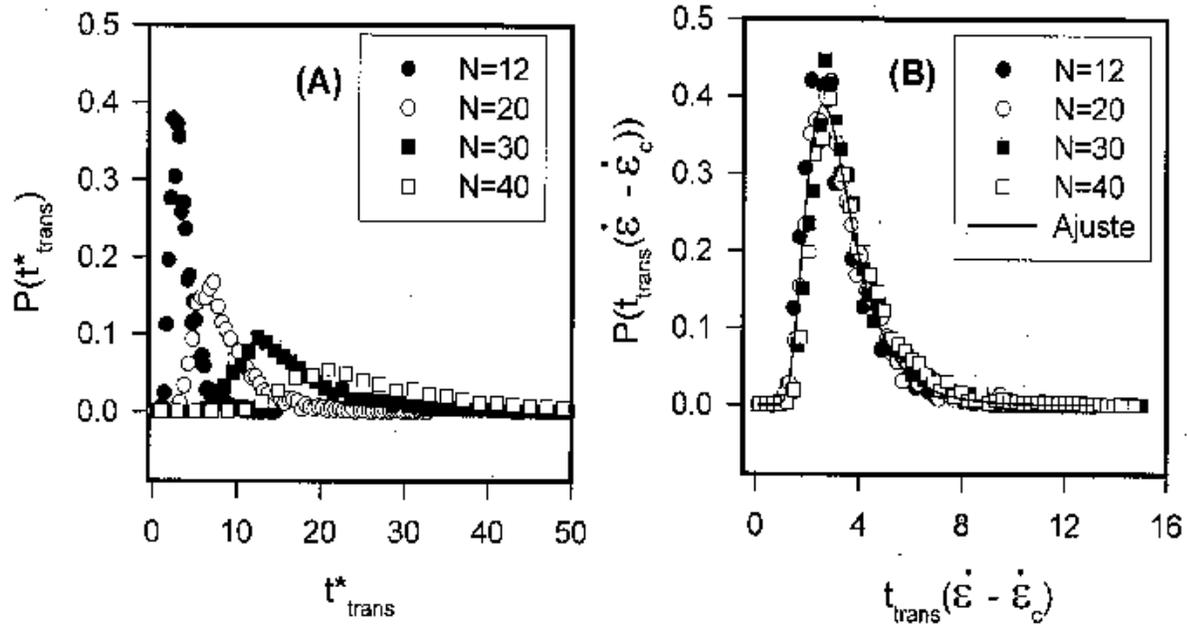


Figura 4.6: Histogramas que representan la probabilidad de transición en cada instante de tiempo para cadenas con diferente  $N$ , con un mismo valor de la intensidad de flujo equivalente  $(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)/\dot{\epsilon}_c = 3$ . (A) La variable es el valor del tiempo en el instante de la transición,  $t_{trans}^*$ . (B) La variable es la deformación acumulada en el momento de la transición  $t_{trans}(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)$ .

dades de deformación suficientemente alejadas de la crítica. Esto se ilustra en la figura 4.7. La universalidad en las curvas de distribución de la deformación acumulada en el momento de la transición (independencia con los valores de  $N$  y  $\dot{\epsilon}$  utilizados) aparecerá siempre que la velocidad de deformación aplicada sea suficientemente grande en relación a su valor crítico, de modo que  $t_{trans}(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c) \simeq t_{trans}\dot{\epsilon}$ . Como se ilustra en la propia figura 4.7, si el valor de  $\dot{\epsilon}$  es muy próximo al crítico, la superponibilidad se pierde, aunque el máximo de la distribución y el comienzo de la transición se encuentran en la misma posición que en el resto de las curvas.

Hemos intentado encontrar una función analítica sencilla que describa adecuadamente la función de probabilidad de transición. Se ha empleado la utilidad de ajuste de curvas del programa SigmaPlot, que permite analizar un buen número de funciones. La más satisfactoria que encontramos fue

$$P(x) = ax^{-b}e^{-c/x}, \quad (4.5)$$

donde  $x = t_{trans}(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)$ . En la tabla 4.1 se muestran valores ajustados de los parámetros

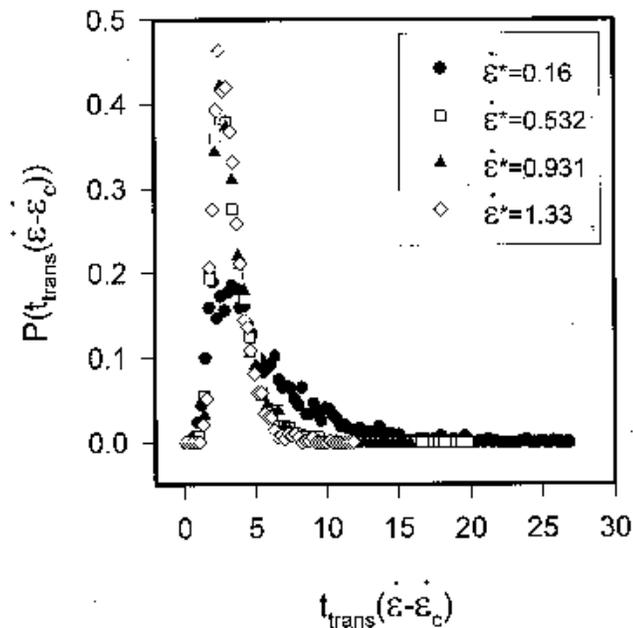


Figura 4.7: Probabilidad de transición frente a la deformación acumulada de una cadena ideal de  $N = 20$  con HI, para diferentes valores de la velocidad de deformación.

$a$ ,  $b$  y  $c$  en algunos casos. En la figura 4.6B aparece gráficamente el resultado del ajuste para el caso de  $N = 20$ . Más adelante, en la figura 4.12, se mostrará de nuevo el resultado de utilizar la ecuación 4.5 para ajustar el caso allí expuesto.

Aun con esta función, se aprecian desviaciones sistemáticas entre los valores ajustados y los reales y, sobre todo, la función es poco propensa para cálculos analíticos. Por tanto, no hemos seguido investigando esta función.

Los resultados anteriores fueron obtenidos para cadenas ideales, es decir, sin considerar ningún tipo de potencial intramolecular. También se llevaron a cabo algunas simulaciones con potencial de Lennard-Jones, tanto con los parámetros correspondientes a buen disolvente como a condiciones theta, y con potencial Suave. En principio, se observa una ligera diferencia con los resultados anteriores cuando la intensidad de flujo es próxima a la crítica, que es cuando el efecto de estos potenciales es apreciable. En general, la inclusión de potenciales de interacción de largo alcance provoca una disminución en el valor de los tiempos de transición promedio y en la anchura de las distribuciones de los tiempos de transición. Pero este es un tema en el que no profundizamos y que ha de ser estudiado más a fondo.

			Parámetros de la func. de distrib. $P(x) = ax^{-b}e^{-c/x}$		
$N$	$\dot{\epsilon}^*$	$\dot{\epsilon}^*/\dot{\epsilon}_c^*$	$a \times 10^{-5}$	$b$	$c$
12	1.2	4	$9 \pm 5$	$7.8 \pm 0.3$	$18.9 \pm 0.7$
20	0.266	2	$5.4 \pm 1.6$	$7.34 \pm 0.15$	$18.7 \pm 0.4$
20	0.532	4	$70 \pm 30$	$8.6 \pm 0.2$	$22.1 \pm 0.6$
20	1.33	10	$833 \pm 6$	$9.710 \pm 0.016$	$25.49 \pm 0.05$
40	0.09	2	$23 \pm 11$	$7.7 \pm 0.2$	$22.0 \pm 0.7$
40	0.18	4	$270 \pm 160$	$8.9 \pm 0.3$	$25.1 \pm 0.8$

Cuadro 4.1: Algunos ejemplos del valor de los parámetros  $a$ ,  $b$  y  $c$  de la función de distribución ajustada de los tiempos de transición.

### 4.3.2. Cinética de transición

A partir de las simulaciones se puede cuantificar la cinética de la transición *coil-stretch* en términos de la fracción de cadenas iniciales que permanecen en estado de ovillo después de que haya transcurrido un tiempo  $t$ . Recordemos que se entiende por estados ovillo y estirado aquellas conformaciones que tengan un radio de giro inferior o superior, respectivamente, al valor de cruce dado por la ecuación 4.1. A la fracción de cadenas en estado ovillo la denominaremos  $c(t)$ . Es decir,

$$c(t) = \frac{n_{\text{ovillo}}(t)}{n_{\text{total}}(t)},$$

haciendo referencia  $n(t)$  al número de cadenas en un determinado instante de tiempo. Este valor está relacionado con la función de distribución del tiempo de transición para el tipo de cadena que estamos considerando por la relación

$$c(t) = 1 - \int_0^t P(t_{\text{trans}}) dt_{\text{trans}}. \quad (4.6)$$

Esto es así pues la fracción de cadenas que en un determinado instante,  $t$ , han experimentado la transición *coil-stretch* serán todas aquellas que lo han hecho en un tiempo igual o inferior a dicho instante, lo cual vendrá determinado por

$$\frac{n_{\text{estirada}}}{n_{\text{total}}} = \int_0^t P(t_{\text{trans}}) dt_{\text{trans}}. \quad (4.7)$$

Y la fracción que permanece en estado de ovillo será la unidad menos la fracción que ha evolucionado al estado estirado.

El aspecto de la variación de  $c(t^*)$  con el tiempo reducido,  $t^*$ , se ilustra en las gráficas semilogarítmicas de la figura 4.8. La gráfica 4.8A ilustra las magnitudes que se manejan en el estudio de la cinética y en la gráfica 4.8B se representan diferentes casos estudiados para su comparación. En dicha figura se aprecian dos características interesantes. Por una lado, parece haber un cierto tiempo, más o menos largo dependiendo del tipo de cadena y de la velocidad de deformación aplicada, durante el cual prácticamente todas las cadenas permanecen en el estado ovillo, con lo que  $c(t^*) \simeq 1$ . Posteriormente,  $c(t^*)$  decae, aproximadamente, de forma exponencial.

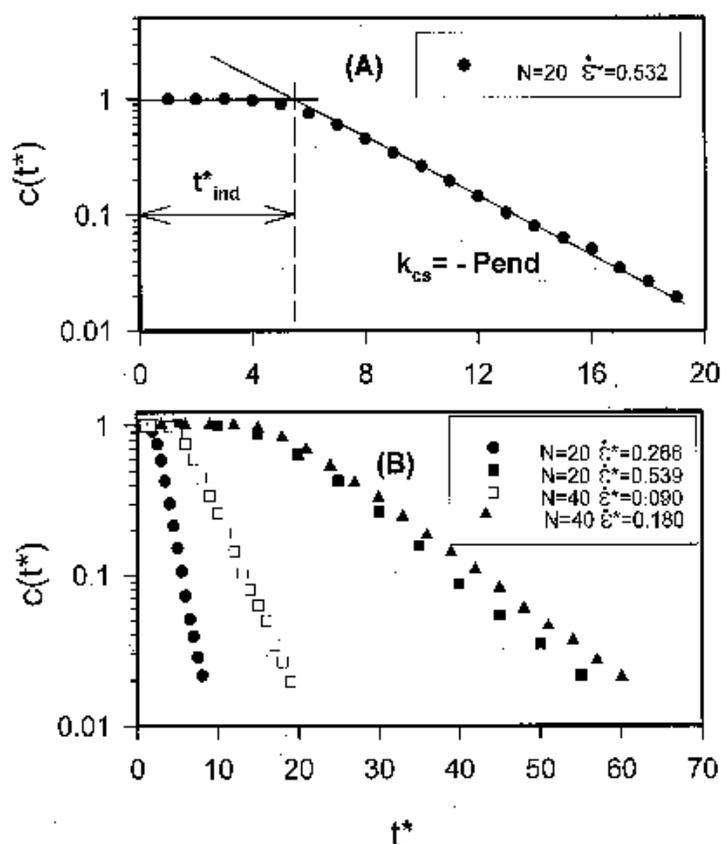


Figura 4.8: Fracción de cadenas en estado de ovillo conforme pasa el tiempo. (A) Gráfica que ilustra los parámetros que caracterizan la cinética. (B) Curvas obtenidas para diferentes valores de  $N$  y  $\dot{\epsilon}$ .

Esta observación nos invita a proponer un mecanismo idealizado de la transición, en el cual la transición *coil-stretch* es un proceso entre dos estados, la conformación ovillada ( $C$ ) y la estirada ( $S$ ). La formación de  $S$  sigue una cinética similar a la de una reacción química de primer orden. Es lógico que la cinética sea de primer orden pues el proceso

que está teniendo lugar es unimolecular. La transición que cada cadena experimenta es individual y depende sólo de ella misma. La particularidad del mecanismo es que  $S$  se forma, no a partir de  $C$ , sino de una forma "activada"  $C^*$ :



La primera etapa, es decir, la adquisición de un estado activado, requiere que transcurra un cierto tiempo que denominaremos tiempo de inducción  $t_{ind}$ . La pendiente de la región lineal que corresponde al proceso de transición *coil-stretch* la denominaremos constante cinética de transición  $k_{cs}$ , y nos informa sobre la velocidad de dicho proceso de transición. El tiempo de inducción es, por tanto, el tiempo mínimo necesario para que algunas cadenas de la muestra alcancen el estado activado (se correspondería, aproximadamente, con el mínimo del conjunto de tiempos de transición). El valor que se asigna al tiempo de inducción es el valor del tiempo correspondiente al punto de intersección entre las dos rectas características de la representación gráfica: la correspondiente al período de inducción y la del proceso de primer orden. De este modo, la cinética puede ser descrita por la ecuación,

$$c(t) = \begin{cases} 1 & t < t_{ind} \\ e^{-k_{cs}(t - t_{ind})} & t > t_{ind}, \end{cases} \quad (4.9)$$

ecuación con la que se puede trabajar indistintamente en forma adimensional o en unidades físicas.

Evidentemente los valores de los tiempos de inducción y de la constante cinética de transición dependen de la longitud de cadena y de la velocidad de deformación aplicada, como se aprecia en la propia gráfica 4.8B. Los tiempos de inducción disminuyen al aumentar la intensidad del flujo, como es de esperar, tendiendo a infinito conforme la velocidad de deformación se aproxima al valor crítico. Sin embargo, cuando representamos los valores de  $c(t^*)$ , correspondientes a distintos valores de  $N$  y a distintas velocidades de deformación,  $\dot{\epsilon}^*$ , frente a la variable adimensional  $t^*(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)$  o, lo que es igual,  $t(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)$ , las curvas se agrupan, al igual que pasaba con las gráficas estudiadas en las secciones anteriores, y el valor del tiempo de inducción expresado en esa forma adimensional presenta un valor universal, independiente de  $N$  y  $\dot{\epsilon}^*$ . Hemos encontrado que

$$t_{ind}(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c) = 2,22 \pm 0,15, \quad (4.10)$$

lo que significa que hay una deformación umbral mínima que han de alcanzar las cadenas más favorables al proceso de transición para que éste comience, y que el valor

de dicha deformación es universal. Esto se ilustra en la gráfica 4.9. Este hecho también puede apreciarse en los histogramas 4.6B y 4.7, donde se observa que las transiciones, para todo tipo de cadena e intensidad de flujo, comienzan para un mismo valor de la deformación acumulada por la macromolécula  $t_{trans}(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)$ .

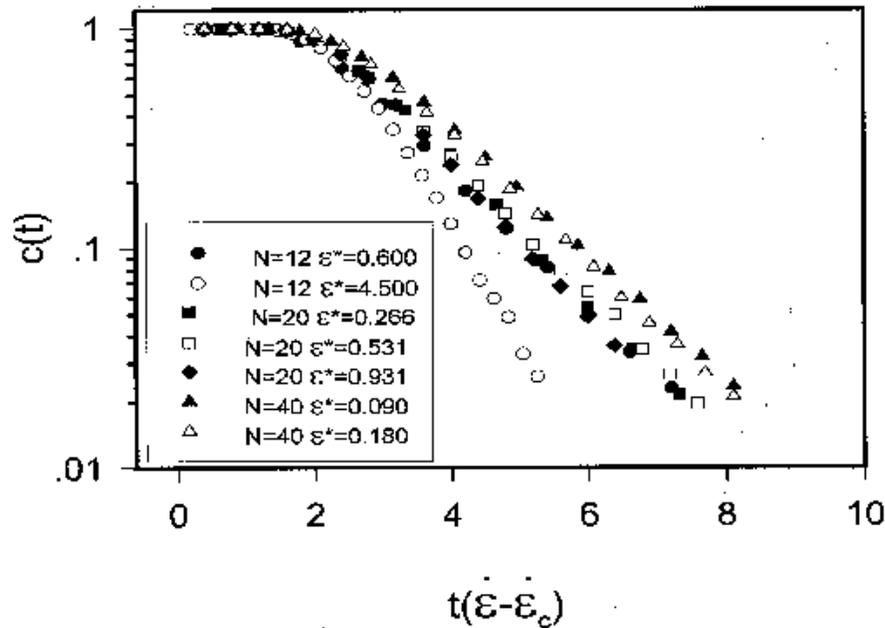


Figura 4.9: Cinética de transición utilizando como variable la deformación acumulada por la macromolécula,  $t(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)$ .

De la igualdad 4.10, se deduce que los tiempos de inducción,  $t_{ind}$ , presentan una dependencia con  $(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)$  análoga a la que poseían los  $\langle t_{trans} \rangle$ , es decir, una ley potencial de exponente -1. No es de extrañar, pues los tiempos de inducción son un caso particular de tiempos de transición. Por el mismo motivo, se sigue que, para una misma intensidad de flujo equivalente, el tiempo de inducción aumenta al aumentar la longitud de cadena, ya que las cadenas más largas necesitan un tiempo de estancia en el flujo mayor para adquirir suficiente energía y comenzar a responder al flujo. Dicho de otro modo, como la deformación mínima que han de alcanzar las moléculas para comenzar la transición es la misma para todas ellas, cuanto mayor sea su tamaño, más tiempo tardan en conseguirla, pues más "ovillada" será su conformación en el equilibrio. No obstante, insistimos en que este mecanismo con una etapa de activación es una mera idealización del proceso real, como se discutirá después.

Como se aprecia en la propia figura 4.9, las pendientes de las rectas, es decir, la constante de la cinética de transición, no posee un valor universal cuando la variable

utilizada es  $t(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)$ . Para determinar los valores de la constante cinética de los diferentes casos estudiados recurriremos a las representaciones de  $c(t^*)$  frente al tiempo,  $t^*$ , como las de la figura 4.8. Para calcular las pendientes utilizamos los puntos que cumplen la condición:  $0,02 < c(t^*) < 0,6$ . De este modo despreciamos los primeros puntos en los que empieza a producirse la transición y los puntos finales en los que casi todas las cadenas han evolucionado ya al estado estirado, pues estos puntos son los más sujetos a error. El número de puntos considerados fue, típicamente, de 15 a 25. Si se representa el valor de  $k_{cs}^*$  así obtenido frente a la velocidad de deformación elongacional,  $\dot{\epsilon}^*$ , en un diagrama doble logarítmico, se obtienen gráficas como las de la figura 4.10A. En ella se aprecia que a velocidades de deformación bajas, la curva se aparta de la linealidad. En cambio, al igual que pasaba con otras magnitudes características del proceso, la linealidad puede extenderse cuando la variable utilizada es  $(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)$ , como se ilustra en la figura 4.10B.

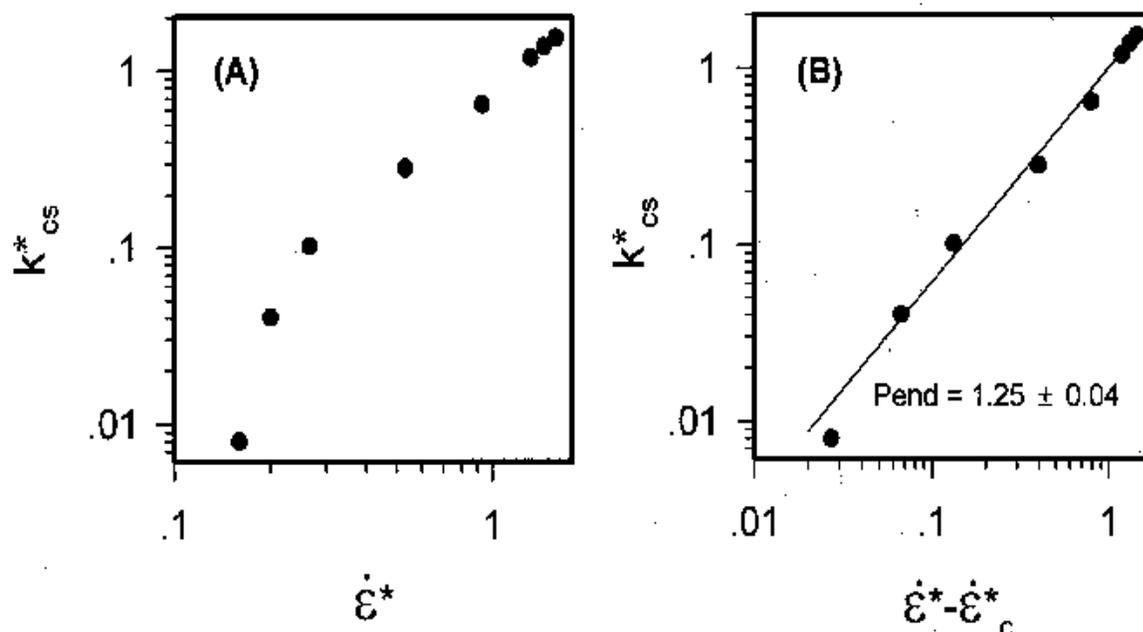


Figura 4.10: Variación de la constante cinética de transición con la velocidad de deformación para una cadena ideal de  $N = 20$  con HI. (A) La variable independiente es  $\dot{\epsilon}^*$ . (B) La variable independiente es  $(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)$ .

Una característica que se aprecia de inmediato es que para un determinado valor de  $N$ , el valor de  $k_{cs}^*$  aumenta al hacerlo la velocidad de deformación elongacional, como es de esperar, pues la transición es cada vez más rápida. Gráficas como la 4.10B sugieren la existencia de una ley de escala del tipo,

$$k_{cs}^* \propto (\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)^{a_\epsilon}. \quad (4.11)$$

De la pendiente de las rectas obtenidas a partir de gráficas como la 4.10, se obtiene el valor del exponente,  $a_\epsilon = 1,25 \pm 0,04$ . Si a la constante de proporcionalidad en la ecuación 4.11 le suponemos una dependencia con cierta potencia de  $N$ , escribiríamos

$$k_{cs}^* = C(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)^{a_\epsilon} N^{a_N}, \quad (4.12)$$

donde  $a_\epsilon = 1,25$ . O, escrito de otro modo,  $k_{cs}^* (\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)^{-1,25} = CN^{a_N}$ .

Si dicha suposición es cierta, la representación doble logarítmica de  $k_{cs}^* (\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)^{-1,25}$  frente a  $N$  ha de ser una línea recta cuya pendiente y ordenada en el origen son  $a_N$  y  $\ln C$  respectivamente. Dicha representación se ilustra en la figura 4.11.

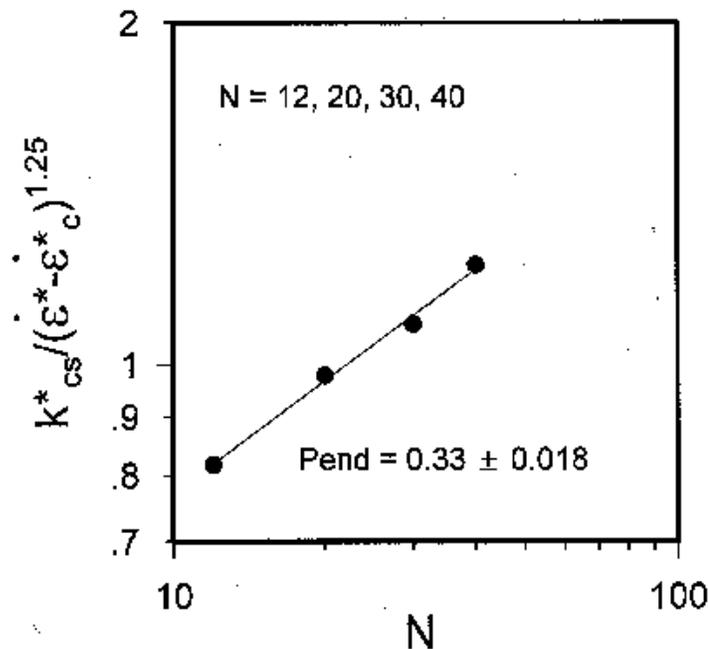


Figura 4.11: Estudio de la dependencia de la constante cinética de transición con la longitud de cadena. Los casos representados corresponden a cadenas ideales de  $N = 12, 20, 30, 40$  con HI.

De dicha representación gráfica se obtiene que la pendiente es  $a_N = 0,33 \pm 0,02$  y la ordenada en el origen es  $-1,01 \pm 0,06$ , de donde  $C = 0,36$ . Por lo tanto, nuestro resultado empírico es

$$k_{cs}^* = 0,36(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)^{1,25} N^{0,33}. \quad (4.13)$$

La ecuación anterior fue obtenida trabajando con unidades adimensionales. A continuación trataremos de encontrar una forma válida de dicha ecuación con la que trabajar en unidades físicas. Como tanto  $k_{cs}^*$  como  $(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)$  son magnitudes reducidas inversas del tiempo, una combinación natural de ambas sería su cociente, que junto con la ecuación 4.13 resulta

$$\frac{k_{cs}^*}{(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)} = \frac{k_{cs}}{(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)} = C(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)^{a_c - 1} N^{a_N} = C \left( \frac{\dot{\epsilon}^*}{\dot{\epsilon}_c^*} - 1 \right)^{a_c - 1} (\dot{\epsilon}_c^*)^{a_c - 1} N^{a_N} \quad (4.14)$$

Como se expuso en el capítulo anterior (ecuación 3.16), existe la siguiente relación entre la velocidad de deformación crítica y el número de bolas  $\dot{\epsilon}_c^* = C_c N^{-3/2}$ , donde  $C_c = 14,1 \pm 1,1$ . Se ha utilizado la relación obtenida con interacción hidrodinámica, que es la acorde con los resultados experimentales. De aquí se deduce que el producto  $(\dot{\epsilon}_c^*)^{a_c - 1} N^{a_N}$  será una constante si

$$a_N = \frac{3}{2}(a_c - 1) ; \quad a_c = \frac{2a_N}{3} + 1. \quad (4.15)$$

Nuestros resultados para los valores de los exponentes  $a_c = 1,25 \pm 0,05$  y  $a_N = 0,33 \pm 0,02$  son bastante compatibles con la anterior predicción. En concreto, dicha predicción es satisfecha por la pareja de valores  $a_N \simeq 0,33 \simeq 1/3$  y  $a_c \simeq 1,22 \simeq 11/9$ . Asumiendo los anteriores valores para los exponentes, se obtiene

$$(\dot{\epsilon}_c^*)^{a_c - 1} N^{a_N} = C_c^{a_c - 1} \underbrace{N^{3/2(a_c - 1)} N^{a_N}}_{N^0} = C_c^{a_c - 1} = C_c^{0,22}, \quad (4.16)$$

por lo que

$$\frac{k_{cs}}{(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)} = C C_c^{0,22} \left( \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_c} - 1 \right)^{0,22}. \quad (4.17)$$

El factor constante que aparece en la ecuación anterior,  $C C_c^{0,22}$ , podría calcularse directamente pues, con anterioridad, se determinaron los valores de las dos constantes que en él intervienen:  $C = 0,36$  y  $C_c = 14,1$ . De modo que el producto  $C C_c^{0,22} = const \simeq 0,64$ . Como, por otro lado, dicha constante ha de ser siempre

$$const = \frac{k_{cs}^*}{(\dot{\epsilon}^* - \dot{\epsilon}_c^*)} \left( \frac{\dot{\epsilon}^*}{\dot{\epsilon}_c^*} - 1 \right)^{0,22} = \frac{k_{cs}}{(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)} \left( \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_c} - 1 \right)^{0,22}, \quad (4.18)$$

hemos optado por asignarle el valor promedio calculado a partir de los resultados obtenidos con nuestros datos de  $\dot{\epsilon}^*$  y  $k_{cs}^*$ . Se consigue, así, un valor de  $const = 0,60 \pm 0,07$ , más ajustado a nuestros datos de simulación. Despejando el valor de la constante cinética de transición,  $k_{cs}$ , se tiene

$$k_{cs} = (0,60 \pm 0,07)(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c) \left( \frac{\dot{\epsilon}}{\dot{\epsilon}_c} - 1 \right)^{0,22}. \quad (4.19)$$

Reescribiendo la anterior ecuación obtenemos, finalmente, que la relación que se cumple cuando se trabaja con unidades físicas es

$$k_{cs} = (0,60 \pm 0,07)(\dot{\epsilon} - \dot{\epsilon}_c)^{1,22} \dot{\epsilon}_c^{0,22}. \quad (4.20)$$

La anterior ecuación proporciona predicciones de  $k_{cs}$  que presentan una desviación respecto de los valores obtenidos mediante simulación del orden del 10 %.

La ecuación 4.20 permite la predicción de  $k_{cs}$  conociendo tan sólo  $\dot{\epsilon}_c$ . Esto tiende un puente entre los aspectos (y los experimentos) estacionarios y dinámicos de la transición *coil-stretch*. Conocido  $\dot{\epsilon}_c$  de experimentos en régimen estacionario, es posible calcular la constante básica de la cinética elongacional,  $k_{cs}$ . Viceversa, a partir de dicha constante se puede estimar  $\dot{\epsilon}_c$ , que puede ser útil para una diversidad de aplicaciones.

El mecanismo idealizado de la transición con la etapa de activación, ecuación 4.8, que da lugar a la ecuación cinética 4.9 en términos de  $t_{ind}$  y  $k_{cs}$  no es realmente correcto. En las curvas de  $c(t)$  ya se aprecia que el tránsito del tramo inicial horizontal a la caída exponencial es suave. Por ello,  $C^*$  y  $t_{ind}$  son meras idealizaciones ( $k_{cs}$  y el decaimiento exponencial sí parecen tener existencia real).

Como se puede razonar fácilmente, para que  $c(t)$  viniese dado por la ecuación 4.9, según la ecuación 4.6 la función de probabilidad de  $t_{trans}$  habría de ser

$$P(t_{trans}) = \begin{cases} 0 & t < t_{ind} \\ k_{cs}^{-1} e^{-k_{cs}(t - t_{ind})} & t > t_{ind}, \end{cases} \quad (4.21)$$

Como se puede apreciar en la figura 4.12, donde se utilizan directamente los valores de  $t_{trans}^*$ , esta forma de  $P(t_{trans})$  es una aproximación poco adecuada para valores de  $t_{trans}$  intermedios; únicamente los valores elevados se ven bien representados.

En otras palabras, para valores elevados de  $t_{trans}$ ,  $P(t_{trans})$  tiene un comportamiento asintótico exponencial. En resumen, la aproximación que origina la ecuación 4.9 y la ecuación 4.21 puede tener cierta utilidad para describir las partes finales de las curvas  $c(t)$  y  $P(t_{trans})$ , que están determinadas por la constante  $k_{cs}$ . El otro parámetro,  $t_{ind}$ , parece menos válido.

## 4.4. Evolución temporal

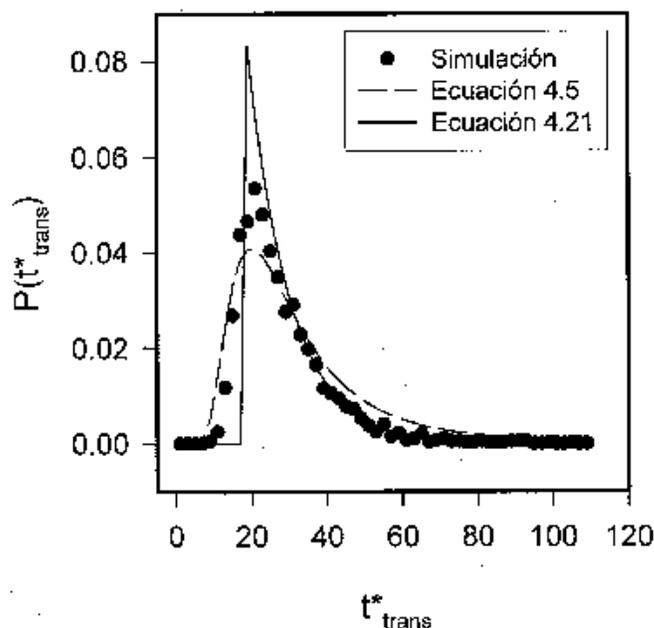


Figura 4.12: Comparación entre las funciones de distribución de  $t_{trans}$  para una cadena ideal de  $N = 40$  con  $HI$  y  $\epsilon^* = 0,18$ , obtenidas (A) Por simulación, (B) mediante la ecuación 4.5 y (C) mediante la ecuación 4.21.

En la sección anterior nos hemos centrado, básicamente, en la identificación y el estudio de ciertos parámetros que nos han servido para caracterizar globalmente la dinámica de un conjunto de macromoléculas que están experimentando el proceso de transición *coil-stretch*, sin prestar atención a la evolución temporal que experimentan las propiedades, individuales o promedio, de dicho conjunto de moléculas. Así, existen ciertas magnitudes, a las que hemos denominado  $\langle t_{trans} \rangle$ ,  $t_{ind}$  y  $k_{cs}$ , que están asociadas al proceso de transición que está teniendo lugar en el sistema estudiado, pero que son independientes de la variable tiempo. Por eso, la sección anterior se dedicó al estudio de la dependencia de estas magnitudes con las variables que caracterizan al sistema: la intensidad de flujo y la longitud de cadena.

En esta sección hemos pretendido, de un modo preliminar y meramente descriptivo, mostrar un aspecto más dinámico del proceso de transición, incorporando explícitamente la variable tiempo en la descripción de este fenómeno. Para ello diseñamos y llevamos a cabo experimentos computacionales en los que se hizo un seguimiento de la dependencia con el tiempo de las propiedades del polímero.

### 4.4.1. Escalón de flujo elongacional

Una situación simple pero ilustrativa es aquella en la que la disolución se somete a un pulso de velocidad de deformación elongacional superior al valor crítico. La simulación consistió primero en un período de "calentamiento" durante 100 unidades adimensionales de tiempo, en los que la velocidad de deformación del fluido se mantiene inferior al valor crítico:  $\dot{\epsilon}_{bajo} \simeq 0,8\dot{\epsilon}_c$ . A esto le siguió un salto instantáneo a un valor de la velocidad de deformación en torno a un 20% superior al valor crítico,  $\dot{\epsilon}_{alto} \simeq 1,2\dot{\epsilon}_c$ , el cual se mantuvo durante 400 unidades de tiempo, para terminar con otro salto al valor inicial de la velocidad de deformación  $\dot{\epsilon}_{bajo}$ , que se mantuvo durante 400 unidades de tiempo más.

Este esquema de flujo se aplicó a cada molécula de una muestra de  $N_{mol} = 20$  moléculas con 20 bolas cada una, cuyas conformaciones iniciales fueron generadas como ovillos al azar. Las propiedades de cada cadena individual se monitorizaron en función del tiempo y para cada instante de tiempo se evaluaron los promedios de las propiedades sobre todas las cadenas. La propiedad más ilustrativa es el radio de giro cuadrático,  $s^2$ . Para flujos extensionales es preferible el radio de giro a la distancia extremo-extremo puesto que la última presenta valores bajos no sólo para ovillos al azar, sino también para conformaciones extendidas con forma de horquilla que se pueden presentar en flujos de esta tipo.

La figura 4.13 muestra los valores individuales del radio de giro cuadrático,  $s^2$ , para cada cadena de la muestra en función del tiempo para dos experimentos, con y sin interacción hidrodinámica. Durante el período de "calentamiento" a  $\dot{\epsilon}_{bajo}$ , los valores individuales de  $s^2$  muestran fluctuaciones similares a las que se observan en disoluciones en equilibrio, en torno al valor en ausencia de flujo:  $\langle s^2 \rangle_0^* \simeq (N-1)/6 \simeq 3$ . Estos valores parecen estar muy próximos a cero en la figura 4.13 y siguientes, como consecuencia del rango que ha de ser cubierto en el eje de ordenadas. La ausencia de deformación a flujos bajos próximos a  $\dot{\epsilon}_c$  pero inferiores a él es una conocida característica de los flujos elongacionales, puesta de manifiesto en el capítulo anterior.

Después del salto a  $\dot{\epsilon}_{alto}$ , se observa la repentina transición *coil-stretch* de las cadenas individuales. Una característica sobresaliente es que existe una variabilidad, de molécula a molécula, en el instante de tiempo en el que ocurre la transición. Antes o después, la mayoría de las cadenas alcanzan una conformación estirada en la que  $s^2$  fluctúa en torno a un valor bien definido.

Cuando  $\dot{\epsilon}$  disminuye repentinamente al valor original,  $\dot{\epsilon}_{bajo}^*$ ,  $s^2$  decae al valor inicial, pero a diferencia de lo que ocurre con el paso correspondiente a la elevación, el

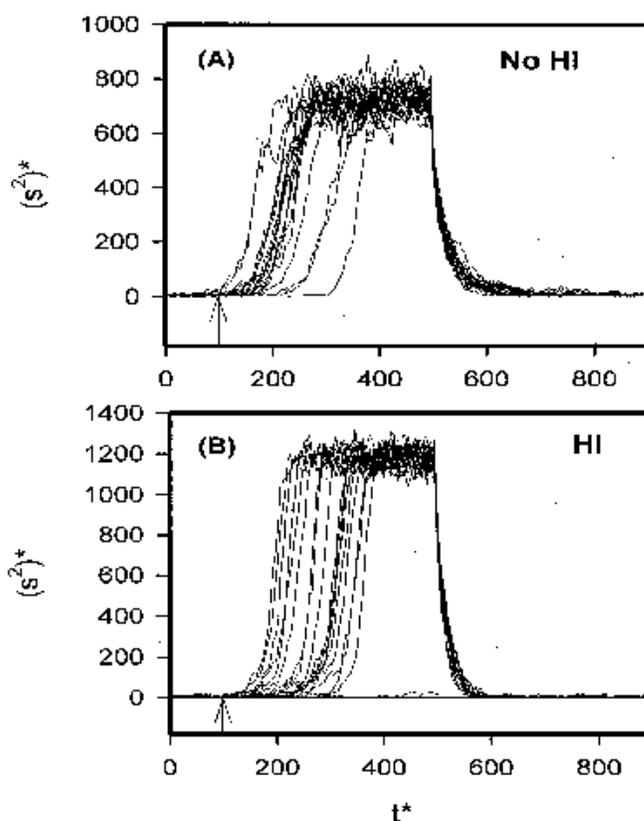


Figura 4.13: Resultados para un experimento de tipo escalón de flujo. La flecha indica el instante,  $t^* = 100$ , en el que  $\dot{\epsilon}$  es incrementado desde  $\dot{\epsilon}_{\text{bajo}}$  a  $\dot{\epsilon}_{\text{alto}}$ . Los valores de  $(s^2)^*$  de las cadenas individuales se representan frente al tiempo. Datos:  $N_{\text{mol}} = 20$ ,  $N = 20$ ,  $Q_{\text{max}} = 10b$ . (A) Sin HI,  $\dot{\epsilon}_c^* = 0,072$ ,  $\dot{\epsilon}_{\text{bajo}}^* = 0,065$ ,  $\dot{\epsilon}_{\text{alto}}^* = 0,100$ . (B) Con HI,  $\dot{\epsilon}_c^* = 0,133$ ,  $\dot{\epsilon}_{\text{bajo}}^* = 0,110$ ,  $\dot{\epsilon}_{\text{alto}}^* = 0,160$ .

decaimiento es inmediato y simultáneo para todas las cadenas de la muestra. No hay intervalo de respuesta y la traza del decaimiento es la misma para todas las moléculas. El tiempo requerido para que una molécula individual experimente la transición *stretch-coil* es similar al requerido para la *coil-stretch* (medido desde que comienza a pegar el salto, es decir, el tiempo que transcurre desde que la propiedad se aparta del valor del ovillo hasta que alcanza el valor de la conformación estirada; no confundir con  $t_{\text{trans}}$ ). Ambos son varias veces el tiempo de relajación más largo, pero próximos a él en orden de magnitud.

Un aspecto clave en la transición *coil-stretch* es el papel de la interacción hidrodinámica (HI). Si se comparan las figuras 4.13A y 4.13B, se observa que el comportamiento es cualitativamente similar, tanto en la elevación como en el decaimiento. Sin embargo, las transiciones en el caso HI son más bruscas y agudas, y la distribución de los tiempos

necesarios para que se produzca la transición *coil-stretch* es, de algún modo, más ancha.

#### 4.4.2. Programa multiescalón. Ciclo de histéresis

También se llevaron a cabo experimentos con un programa de flujo más elaborado en el que  $\dot{\epsilon}$  se elevó y se disminuyó entre valores de  $\dot{\epsilon}$  inferiores y superiores al  $\dot{\epsilon}_c$ . Esto se realizó mediante un procedimiento de "multiescalón", con la duración de cada escalón mucho mayor que el tiempo de relajación más largo de las cadenas. La velocidad de deformación elongacional se varió desde un valor  $\dot{\epsilon}_{bajo} < \dot{\epsilon}_c$  a un valor  $\dot{\epsilon}_{alto} > \dot{\epsilon}_c$ , en escalones de 100 unidades de tiempo, excepto para el escalón de valor más elevado a  $\dot{\epsilon}_{alto}$ , que se mantuvo durante 400 unidades de tiempo. El programa de flujo descendente fue simétrico al ascendente.

Los resultados de esta simulación se representan en la figura 4.14. Como en el experimento previo, se observa que la transición *coil-stretch* de las cadenas individuales ocurre en instantes de tiempo bastante diferentes, y por tanto, a diferentes  $\dot{\epsilon}$  (todos superiores al crítico, evidentemente). Por otra parte, los trazos descritos por las moléculas en el camino descendente son análogos entre sí:  $s^2$  empieza a decrecer inmediatamente después de que  $\dot{\epsilon}$  decrezca, sin ningún tiempo de inducción.

En los experimentos de laboratorio, lo que uno realmente observa, son promedios sobre toda la muestra. Así, nosotros calculamos  $\langle s^2 \rangle$  sobre todas las moléculas de la muestra en cada escalón, lo que a su vez se promedió sobre varias observaciones al mismo valor de  $\dot{\epsilon}$ , es decir, a lo largo de dicho escalón. La variación resultante de  $\langle s^2 \rangle^*$  con  $\dot{\epsilon}^*$  se representa en la figura 4.15. En el proceso ascendente, un incremento de  $\langle s^2 \rangle^*$  sobre  $\langle s^2 \rangle_0^*$  se observa cuando  $\dot{\epsilon}$  excede suficientemente del valor  $\dot{\epsilon}_c$ . Una vez alcanzado el valor de  $\langle s^2 \rangle^*$  correspondiente a la cadena estirada, la representación de  $\langle s^2 \rangle^*$  frente a  $\dot{\epsilon}^*$  en el tramo descendente sigue un camino distinto, lo que da lugar al típico ciclo de histéresis.

En lo concerniente a los efectos de la interacción hidrodinámica, hemos de hacer notar que en la figura 4.14 los tiempos para la transición *coil-stretch* son más largos y están más ampliamente distribuidos en la simulación con HI que sin ella. El tiempo de decaimiento de  $s^2$  en el caso no-HI es, en grandes rasgos, lineal y sigue la misma tendencia que el decrecimiento de  $\dot{\epsilon}$ . Para el caso HI, la parte inicial del decaimiento es más lenta, aunque al final de la simulación, a  $\dot{\epsilon}_{bajo}$ , todas las cadenas vuelven a la conformación ovillada. Estas diferencias se manifiestan claramente en el ciclo de histéresis, figura 4.15, el cual muestra un efecto más pronunciado (área del ciclo mayor)

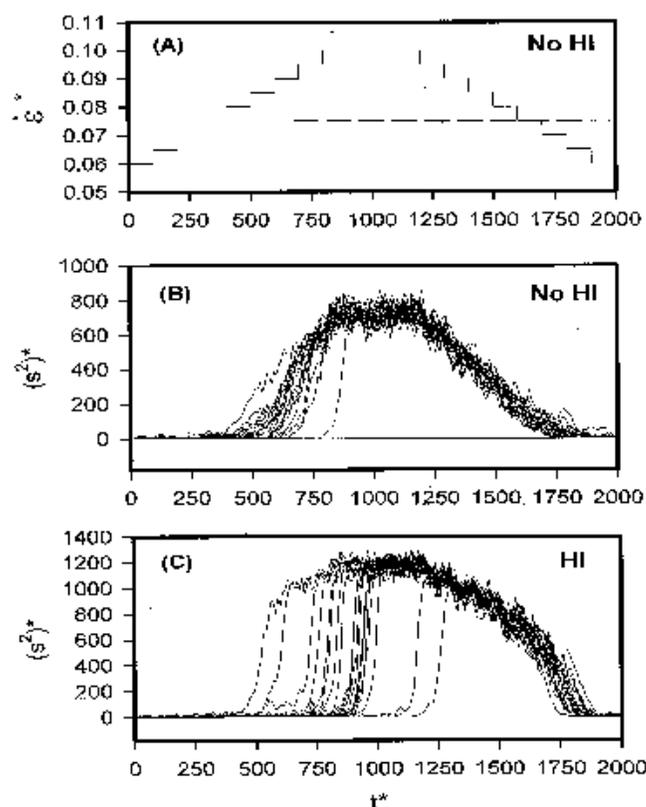


Figura 4.14: (A) Programa de flujo de la simulación "multiescalón". Para el caso no-HI,  $\dot{\epsilon}_{bajo}^* = 0,060$  y  $\dot{\epsilon}_{alto}^* = 0,100$ . La línea discontinua marca el valor crítico,  $\dot{\epsilon}_c^* = 0,072$ . Para la simulación con HI el programa de flujo es similar, con  $\dot{\epsilon}_{bajo}^* = 0,110$ ,  $\dot{\epsilon}_{alto}^* = 0,160$  y  $\dot{\epsilon}_c^* = 0,133$ . (B,C) Evolución temporal de los valores individuales de  $(s^2)^*$ . Datos:  $N_{mol} = 20$ ,  $N = 20$  y  $Q_{max} = 10b$ .

en la simulación que incluye HI.

## 4.5. Conclusiones

La dinámica de la transición *coil-stretch*, tal como ha sido simulada en nuestro experimento con resolución temporal, tiene cierta semejanza con las predicciones del clásico trabajo de de Gennes [3]. Así, observamos una demora en la respuesta de las moléculas después de que  $\dot{\epsilon}$  haya superado  $\dot{\epsilon}_c$ , y las representaciones de las propiedades frente a  $\dot{\epsilon}$  muestran un ciclo de histéresis como el predicho en esa teoría.

De la observación de la transición de las cadenas individuales, se infiere la existencia de lo que se califica como individualismo molecular [97], es decir, cada molécula

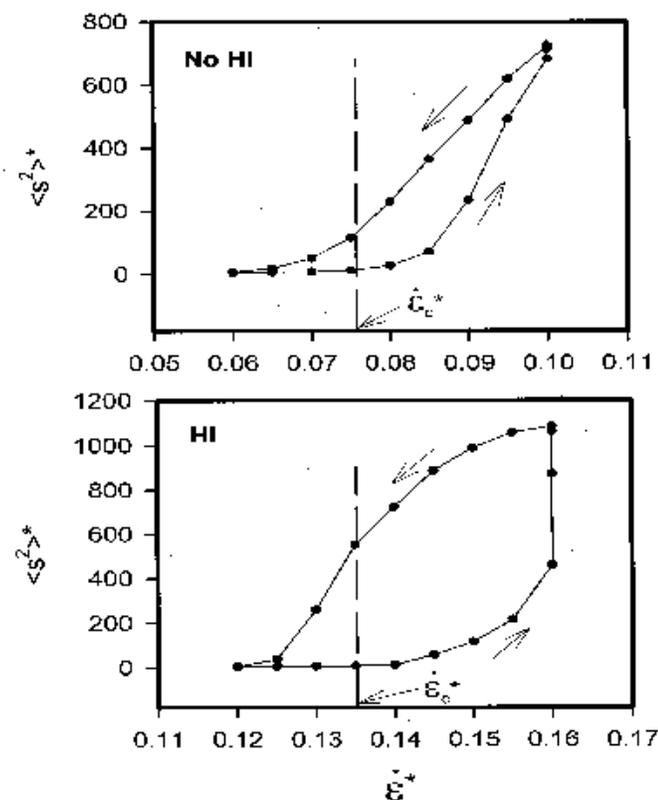


Figura 4.15: Variación de  $\langle s^2 \rangle^*$  con  $\epsilon^*$  en un experimento de incremento y disminución del flujo, mostrando ciclos de histéresis, con y sin HI.

experimenta la transición en un instante y de un modo particular. La variabilidad en los tiempos de transición se puede atribuir a la rica diversidad de conformaciones que presenta lo que, genéricamente, se denomina ovillo al azar. Al llevar a cabo un análisis estadístico de los tiempos de transición de las distintas cadenas de la muestra, utilizando como magnitud representativa el tiempo de transición promedio sobre las moléculas, aparece una relación potencial entre éste y la variable  $(\epsilon - \epsilon_c)$ , que es independiente de la longitud de cadena. Por otro lado, se observa que la transición *coil-stretch* sigue una cinética de primer orden, como corresponde a un proceso unimolecular, y aparece cierta universalidad en los parámetros que la caracterizan cuando la variable utilizada para estudiarla es la deformación acumulada,  $t(\epsilon - \epsilon_c)$ .

En una serie de trabajos recientes, Chu y *col.* [17, 18] han visualizado en el laboratorio la transición *coil-stretch* de moléculas individuales de ADN, observando tiempos de transición que varían enormemente de una cadena a otra, como ocurre en nuestros experimentos. Además, detectaron diferentes caminos en el desenrollamiento de las cadenas. Por ello, el capítulo siguiente lo dedicamos específicamente al estudio del estiramiento

de moléculas de ADN, utilizando simulaciones en la línea de las aquí iniciadas.

# Capítulo 5

## Simulación del estiramiento del ADN

### 5.1. Introducción

Como se ha expuesto en el Capítulo 3 de esta Memoria, las cadenas macromoleculares flexibles, al ser sometidas a un flujo elongacional estacionario de intensidad superior a cierto valor umbral, dependiente del tipo de cadena estudiado, experimentan una transición desde el estado de equilibrio, en el que la conformación es un ovillo estadístico, a un estado estirado [3]. Esta transición ocurre, como se mostró en el Capítulo 4, para cada cadena de la muestra de un modo particular. Tanto la dinámica de estiramiento, como el instante de tiempo en que la cadena experimenta la transición difieren de una cadena a otra del sistema, aun siendo todas ellas de idéntica naturaleza e idéntico peso molecular. Esto es lo que se conoce como individualismo molecular [97]. Este hecho parece estar fuertemente relacionado con la conformación inicial que presente la cadena en el momento en que es sometida al flujo, así como con la evolución conformacional que siga la misma en esos primeros instantes debido a las fuerzas estocásticas Brownianas.

Para mostrar este individualismo molecular de forma experimental Chu y *col.* han llevado a cabo experimentos en los que han conseguido visualizar y estudiar la evolución de cadenas individuales de ADN sometidas a flujo elongacional gracias a técnicas de fluorescencia [17, 18]. Una ventaja de trabajar con ADN es que se pueden obtener muestras monodispersas. En concreto, estos investigadores trabajaron con ADN de bacteriófago lambda, al que denominaremos  $\lambda$ -ADN, cuya longitud es suficientemente

elevada como para considerar que nos hallamos en presencia de una macromolécula flexible cuyo estado de equilibrio es el ovillo al azar que sigue una estadística Gaussiana.

El propósito de nuestro trabajo ha sido reproducir mediante la técnica de simulación de dinámica Browniana los resultados obtenidos por estos autores, lo que resaltaría aún más el valor de esta técnica de simulación.

## 5.2. Metodología y Procedimiento

Para reproducir lo más fielmente posible el sistema experimental en nuestra simulación no sólo habrá que utilizar un modelo adecuado, sino que también habrá que ajustar los parámetros del modelo a las características del sistema real, para lo que es necesaria la parametrización del modelo. Además, como se mostrará en la siguiente sección, todos nuestros resultados aparecerán, no en forma adimensional o reducida, sino en las correspondientes unidades físicas, para que sean comparables con los resultados experimentales. Como nuestros programas trabajan en forma adimensional, es necesario determinar los factores de normalización de las diferentes magnitudes físicas.

Por tanto, el primer paso consiste en tener una idea precisa del sistema físico con el que estamos tratando. A continuación se exponen las características del sistema utilizado por Chu y *col.* en sus experimentos:

- **Datos experimentales:**

El  $\lambda$ -ADN es una molécula anular con  $48,5 \times 10^3$  pares de base, la cual es convertida en una molécula lineal, que es la utilizada en los experimentos, mediante tratamiento térmico. En los experimentos de Chu y *col.* [17, 18, 100] se visualizan las cadenas mediante microscopia de fluorescencia, tras marcar las moléculas de ADN con la molécula fluorescente TOTO-1. La consecuencia inmediata de este marcaje es que la longitud de contorno del ADN se incrementa, pasando de una longitud en estado nativo de  $16.3 \mu\text{m}$  a tener alrededor de  $22 \mu\text{m}$ . Estos autores midieron previamente el coeficiente de difusión traslacional,  $D_t$ , de este ADN, junto con otras muestras de ADN de diferente longitud, a través de trayectorias Brownianas observadas microscópicamente [100]. Para las cadenas lineales de  $\lambda$ -ADN obtuvieron un valor  $D_t = 0,47 \pm 0,03 \mu\text{m}^2/\text{s}$ , del cual estimaron el radio de giro (que será una magnitud promedio por tratarse de una macromolécula flexible)  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2} = 0,73 \mu\text{m}$ , utilizando la relación entre  $D_t$  y  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$  de Zimm.

La longitud de la cadena de este ADN, o longitud de contorno,  $L = 22 \mu\text{m}$  (correspondiente al ADN marcado, que es el usado en los experimentos), asegura el carácter

flexible de esta macromolécula. La molécula de ADN puede presentar diferente grado de flexibilidad dependiendo del tamaño de la misma. Así, cadenas muy cortas, de sólo algunos pares de base, se comportan como varillas rígidas, pero, al aumentar la longitud, el ADN se va curvando y gana en flexibilidad. Una forma de medir este grado de flexibilidad es a través de la longitud de persistencia,  $P$ . Este parámetro proporciona una estimación de la longitud de cadena hasta la cual una determinada macromolécula se puede considerar rígida. En el caso del ADN, éste es un valor característico  $P = 500$  Å. Cuanto mayor sea la longitud total o longitud de contorno en relación a la de persistencia, mayor flexibilidad presentará la macromolécula. En el caso del  $\lambda$ -ADN, esta relación es  $L/P \simeq 440$ , que es lo suficientemente elevada para asegurar que la cadena se comporta como un ovillo al azar en el estado de equilibrio.

Los experimentos de estiramiento los llevaron a cabo en disoluciones en las que la viscosidad se encontraba regulada mediante la adición de determinados azúcares, presentando ésta un valor  $\eta_s = 41$  cP, a una temperatura de  $22,7$  °C. El valor de la viscosidad elegido está pensado para hacer que la dinámica de estiramiento sea lo suficientemente lenta como para poder detectar la evolución de las moléculas en el dispositivo de medida.

- **Tipo de flujo:**

El dispositivo utilizado por Chu y *col.* genera un flujo elongacional plano, caracterizado por el siguiente campo de velocidades:

$$v^x = \dot{\epsilon}x \quad v^y = 0 \quad v^z = -\dot{\epsilon}z, \quad (5.1)$$

que será el utilizado por nosotros en nuestras simulaciones.

- **Modelo de cadena:**

El modelo que hemos adoptado para simular la molécula de ADN es el de una cadena lineal de  $N$  bolas unidas por  $N - 1$  muelles de extensibilidad finita y no lineal, es decir, muelles FENE, descritos en el Capítulo 2 de esta Memoria (ecuación 2.21). Estos muelles permiten describir bien las dos situaciones límite que sufre la cadena durante el desarrollo experimental, esto es, el límite de cadena Gaussiana cuando la extensión es pequeña, y la limitación de la longitud de contorno cuando se alcanza la máxima extensión. Como ya se ha expuesto a lo largo de esta Memoria, la expresión para el módulo de la fuerza de los muelles FENE es:

$$F = \frac{HQ}{1 - (Q/Q_{\max})^2}. \quad (5.2)$$

La longitud máxima de la cadena viene determinada por la longitud de contorno de la

molécula de ADN, de modo que  $L = (N - 1)Q_{\max}$ .

### 5.2.1. Parametrización

El número de muelles,  $N - 1$ , de la cadena de bolas y muelles es el único parámetro que se asigna de forma arbitraria. Si éste es suficientemente alto, los resultados deben ser independientes del valor elegido. Por otro lado, el tiempo de CPU de una simulación de dinámica Browniana en la que se considera de forma rigurosa la interacción hidrodinámica crece de forma dramática con  $N$ , por lo que no es aconsejable elegir valores de  $N$  muy elevados. Como ya se ha puesto de manifiesto en capítulos anteriores, un valor de  $N = 20$  describe bastante bien el límite de cadena larga, y es compatible con tiempos de simulación razonables. El requisito de  $L = 22 \mu\text{m}$  determina uno de los parámetros del modelo:  $Q_{\max}$ . En este caso, como  $L = 19Q_{\max}$ , se obtiene  $Q_{\max} = 1,16 \mu\text{m}$ .

Es necesario determinar la unidad de longitud con respecto a la cual se normalizarán las longitudes involucradas en el modelo simulado, ya que nuestro algoritmo de simulación trabaja con unidades adimensionales. Esta será, como ya se expuso en el Capítulo 2 en el apartado correspondiente a normalización y unidades, la raíz cuadrada de la longitud cuadrática media de equilibrio de los muelles de una cadena Gaussiana,  $b = \langle Q^2 \rangle_0^{1/2} = (3k_B T/H)^{1/2}$ . Si  $Q_{\max}$  es suficientemente grande, para elongaciones pequeñas (ausencia de flujo), los muelles FENE poseen un carácter Hookeano, por lo que el radio de giro cuadrático medio es, cuando  $N$  es suficientemente elevado,

$$\langle s^2 \rangle_0 \simeq \frac{Nb^2}{6}, \quad (5.3)$$

lo que en el caso de  $N = 20$ , conduce a un valor del radio de giro cuadrático medio adimensional de  $\langle s^2 \rangle_0^* = \langle s^2 \rangle_0 / b^2 = 3,3$ . En el caso de nuestra molécula de  $\lambda$ -ADN, para la que Chu y *col.* determinaron un radio de giro en equilibrio  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2} = 0,73 \mu\text{m}$ , se tiene que  $\langle s^2 \rangle_0 = 0,73^2 = 0,53 \mu\text{m}^2$ . Con este valor de  $\langle s^2 \rangle_0$  y considerando  $N = 20$  y que la cadena en equilibrio es Gaussiana, se puede utilizar la ecuación 5.3 para determinar el valor de  $b$ :  $b^2 = 0,16 \mu\text{m}^2$ , por lo que  $b = 0,40 \mu\text{m}$ . Por lo tanto, si se normaliza el valor de  $Q_{\max} = 1,16 \mu\text{m}$  obtenido anteriormente, se obtiene  $Q_{\max}^* = 2,9$ .

Sin embargo, el procedimiento anterior es un tanto burdo, puesto que descansa en la validez de las dos aproximaciones mencionadas anteriormente, esto es, que el valor de  $Q_{\max}$  es suficientemente elevado como para que los muelles, a bajas elongaciones, puedan considerarse Gaussianos, y que el valor de  $N$  es también lo bastante grande

como para que la fórmula aplicada al radio de giro sea válida. Para refinar el valor de  $b$ , utilizamos un procedimiento alternativo. Realizamos varias simulaciones con varios valores de  $Q_{\max}^*$  en torno al valor estimado anteriormente de 2,9, para las cuales se obtuvieron los correspondientes valores de  $\langle s^2 \rangle_0^*$ , como se ilustra en la figura 5.1.

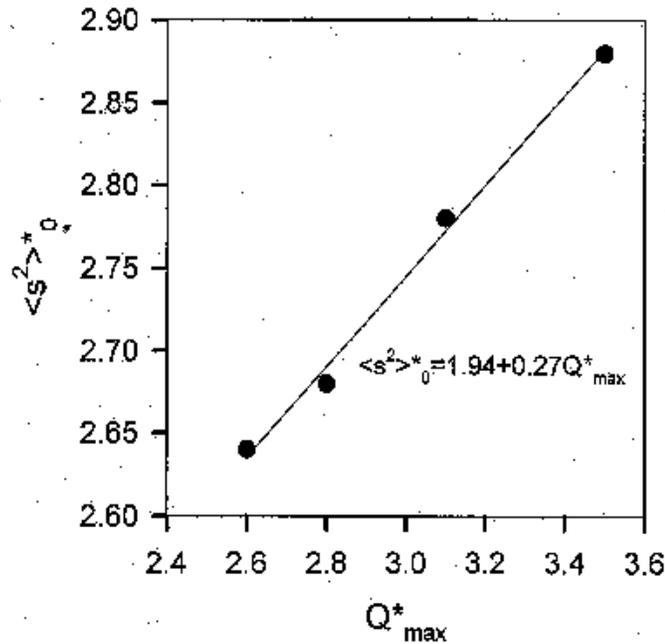


Figura 5.1: Variación del  $\langle s^2 \rangle_0^*$  de una cadena de muelles FENE de  $N = 20$  al variar  $Q_{\max}^*$ . Las simulaciones se llevaron a cabo sin volumen excluido.

En un intervalo pequeño en torno al valor  $Q_{\max}^* = 2,9$ , los valores resultantes se ajustan mediante la ecuación

$$\langle s^2 \rangle_0^* = 1,94 + 0,27Q_{\max}^*. \quad (5.4)$$

A partir de este resultado, se pueden determinar fácilmente los valores de  $Q_{\max}^*$  y  $b$  que satisfacen los datos experimentales del radio de giro,  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$ , y de la longitud de contorno,  $L$ ,

$$\frac{L}{\langle s^2 \rangle_0^{1/2}} = \frac{22}{0,73} = 30,1 = \frac{L^*}{(\langle s^2 \rangle_0^{1/2})^*} = \frac{(N-1)Q_{\max}^*}{[1,94 + 0,27Q_{\max}^*]^{1/2}}. \quad (5.5)$$

Sustituyendo  $N - 1 = 19$  en la expresión anterior y resolviendo la ecuación de segundo grado en  $Q_{\max}^*$  que se genera, se obtiene  $Q_{\max}^* = 2,57 \approx 2,6$ . El radio de giro cuadrático medio adimensional en equilibrio correspondiente al anterior valor será, aplicando la

ecuación 5.4,  $\langle s^2 \rangle_0^* = 2,63$ . Por lo tanto, tras aplicar el criterio de normalización, se obtiene:

$$2,63 = \frac{\langle s^2 \rangle_0}{b^2} = \frac{0,53}{b^2}, \quad (5.6)$$

lo que conduce a un valor de  $b^2 = 0,20 \mu\text{m}^2$ . Por lo que  $b = 0,448 \mu\text{m}$ .

Para normalizar los valores de los de los tiempos y de las velocidades de deformación que aparecen en los trabajos de Chu y *col.* y convertirlos en las magnitudes sin dimensiones con las que trabajan nuestros programas de simulación, se utilizan las ecuaciones 2.114 y 2.117 expuestas en el Capítulo 2 de esta Memoria, así,

$$\dot{\epsilon}^* = \dot{\epsilon} \frac{6\pi\eta_s\sigma b^2}{k_B T}, \quad (5.7)$$

y

$$t^* = t \frac{k_B T}{6\pi\eta_s\sigma b^2}. \quad (5.8)$$

Donde  $\eta_s$  es la viscosidad del disolvente y  $\sigma$  es el radio hidrodinámico de las bolas.

El factor de normalización se calcula sustituyendo las variables que en él aparecen por los valores que presentan en el sistema considerado. Como se indicó con anterioridad, el sistema consiste en una disolución de  $\lambda$ -ADN con las siguientes características:  $T = 22,7 \text{ }^\circ\text{C} = 295,7 \text{ K}$ ,  $\eta_s = 41 \text{ cP}$ ,  $b = 0,448 \mu\text{m}$ . Además,  $\sigma = \sigma^* b$ , donde  $\sigma^* = 0,26$  en nuestras simulaciones. De este modo obtenemos un factor de normalización:

$$\frac{6\pi\eta_s\sigma b^2}{k_B T} = 4,43 \text{ s}. \quad (5.9)$$

### 5.2.2. Procedimiento de simulación

Para reproducir los experimentos de estos investigadores, llevamos a cabo simulaciones en las que se sometía a una muestra de cadenas a un flujo elongacional plano, como el especificado en el conjunto de ecuaciones 5.1. El diseño del flujo era de tipo escalón, esto es, se inicia la simulación sin flujo para, en un instante dado, aplicar una determinada intensidad de flujo durante cierto tiempo y después eliminar este flujo y dejar que la muestra se relaje. Un esquema del flujo aplicado se muestra en la figura 5.2.

Con nuestros programas podemos estudiar tanto la evolución de las cadenas individuales como la evolución de los promedios de las propiedades sobre la muestra a lo largo

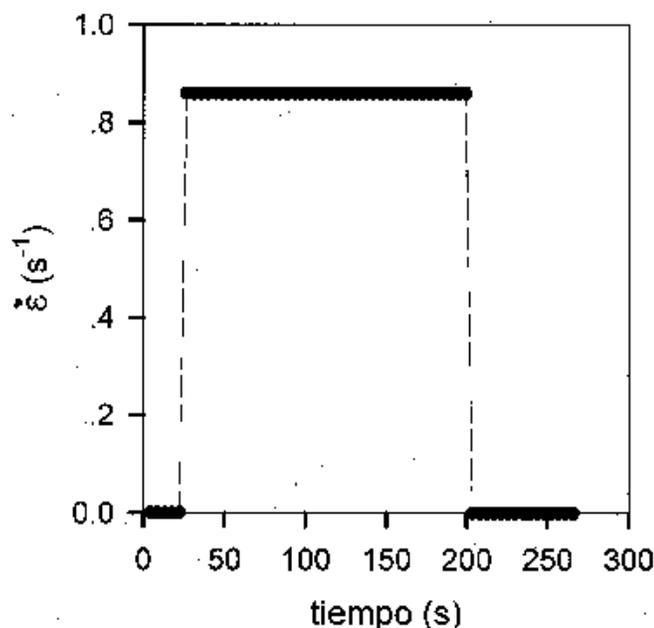


Figura 5.2: Ejemplo de escalón de flujo, que es el esquema aplicado en nuestras simulaciones.

del tiempo. Todas nuestras simulaciones se llevaron a cabo teniendo en cuenta interacción hidrodinámica fluctuante y sin considerar potenciales intramoleculares de largo alcance. Esta última consideración es razonable pues estamos simulando un sistema en condiciones theta, y aunque sea más realista considerar un potencial de Lennard-Jones con una elección de parámetros adecuada, como se puso de manifiesto en el Capítulo 3, por motivos de tiempo decidimos utilizar cadenas ideales.

Se simularon flujos con velocidades de deformación muy elevadas ( $\dot{\epsilon} \simeq 8\dot{\epsilon}_c$ ), para reproducir las mismas intensidades con las que trabajaron Chu y *col.* en sus experimentos. Por lo tanto, el incremento de paso Browniano hubo de ser suficientemente pequeño para asegurar la hipótesis de que las fuerzas implicadas en la simulación se mantienen constantes en cada paso. De este modo se trabajó con  $\Delta t^* = 0,001$ , equivalente a 4.43 ms.

La propiedad principal que analizan Chu y *col.* en sus trabajos es la extensión de las cadenas en la dirección del flujo. Por tanto nosotros hemos estudiado también esta propiedad, que hemos definido como la diferencia entre las componentes de los vectores posición de las bolas del modelo máxima y mínima en la dirección del flujo (dirección  $x$ ).

### 5.3. Resultados

Como ya se ha mencionado con anterioridad, la novedad de los trabajos de Chu y *col.* [17, 18] consiste en que fueron capaces de estudiar experimentalmente la evolución de las moléculas individuales, pudiendo medir la extensión y el tiempo de residencia de cada molécula en la región del dispositivo experimental destinada a tal efecto. Así, pudieron percatarse de que algunas moléculas se deformaban sólo ligeramente, mientras que otras alcanzaban rápidamente un estado totalmente estirado. Además, pudieron caracterizar la conformación de cada macromolécula de la muestra, encontrando que aparecen una serie de conformaciones tipo bien diferenciadas. Así, se pueden encontrar cadenas totalmente estiradas, en horquilla, en forma de mancuerna (dos ovillos unidos por un largo filamento), etc. También se percataron de que las cantidades porcentuales de las diferentes conformaciones tipo que aparecen en el desarrollo del experimento dependían de la intensidad de la velocidad de deformación elongacional a la que se sometía la muestra. Además, cada una de estas conformaciones experimentaba una dinámica de estiramiento diferente. En concreto, para el máximo valor de la velocidad de deformación utilizada ( $\dot{\epsilon} = 0,86 \text{ s}^{-1}$ , siendo  $\dot{\epsilon}_c \simeq 0,103 \text{ s}^{-1}$ , [17]), estos autores encontraron que un 24% de las moléculas adoptaban una conformación en horquilla o plegada (*folded* en inglés). Cuando nosotros llevamos a cabo simulaciones con un esquema de flujo como el expuesto en el apartado anterior, con un valor de  $\dot{\epsilon} = 0,86 \text{ s}^{-1}$  y representamos la variación de la extensión individual de cada cadena en función del tiempo, obtenemos gráficas como las de la figura 5.3. El número de cadenas simuladas fue de 1500, el cual es suficientemente representativo a la hora de hacer estadísticas.

En ella se aprecia, al igual que ya vimos en el capítulo anterior, el individualismo molecular, pero además, se observa que no todas las cadenas alcanzan las mismas dimensiones (representadas en este caso por la extensión) cuando se alcanza el estado estacionario. Esto es debido a que las conformaciones que presentan las cadenas en el estado estacionario difieren de unas a otras. En concreto se observan dos niveles de estiramiento. El de valor mayor corresponde a cadenas que se han estirado totalmente y el otro a las cadenas que poseen una conformación en horquilla (con cadenas de  $N = 20$  bolas no es posible obtener otros tipos de conformaciones). Cuando se hace una estadística para averiguar el número de cadenas que permanecen en horquilla, se obtiene que éste corresponde a un 24% del total de cadenas de la muestra, lo que está en perfecto acuerdo con los datos experimentales.

Además, es interesante apreciar cómo algunas cadenas experimentan una doble tran-

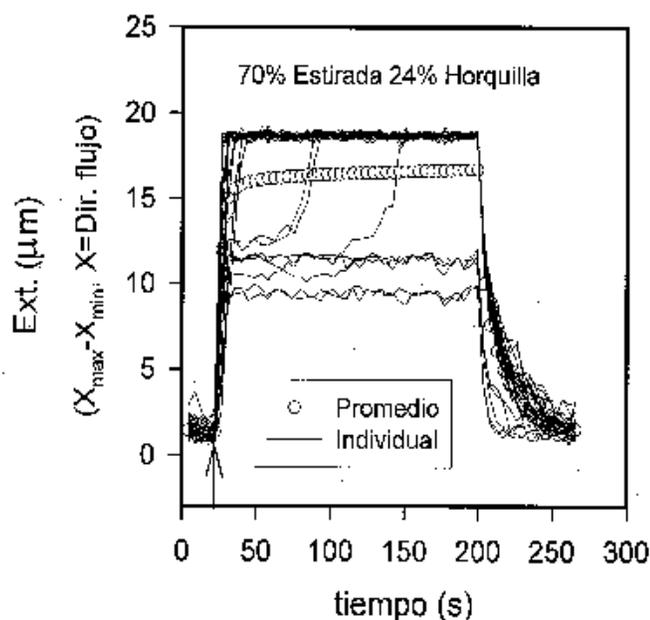


Figura 5.3: Evolución de la extensión de las cadenas individuales con el tiempo en un experimento de tipo escalón con  $\dot{\epsilon} = 0,86 \text{ s}^{-1}$ . De las 1500 cadenas se ha representado una muestra de 20. La flecha indica el comienzo del flujo.

sición, lo que sugiere que, aunque en principio alcancen una conformación en horquilla, pueden seguir evolucionando en el flujo hasta alcanzar la conformación completamente estirada. Esto se puede apreciar porque el tiempo de simulación puede hacerse suficientemente largo. En los trabajos experimentales el tiempo de residencia de las moléculas en la región de observación es limitado, por lo que estos efectos no son apreciables. Para llevar a cabo una mejor comparación de nuestros resultados con los experimentales, es preciso limitar nuestras simulaciones al mismo rango de tiempo que el alcanzado en los experimentos. Tras hacer esto, se obtienen gráficas como las de la figura 5.4, en la que hemos representado la evolución de la extensión de cadenas individuales frente al tiempo de residencia, en el mismo rango de tiempo que los que se muestran en los trabajos de Chu y *col.* En concreto, nuestra gráfica se compara bastante bien con la gráfica 1A del trabajo [17], la cual se muestra anexa a la obtenida en nuestras simulaciones.

Otro estudio que realizamos con los resultados de nuestras simulaciones fue la evolución a lo largo del tiempo,  $t$ , (o lo que es equivalente, de la deformación acumulada por el flujo,  $\dot{\epsilon}t$ ) del histograma que representa la distribución de la extensión de las cadenas macromoleculares. Este resultado puede ser comparado con la gráfica 1B del trabajo [17], comprobándose una perfecta concordancia entre ambos. Ambas gráficas se muestran en la figura 5.5.

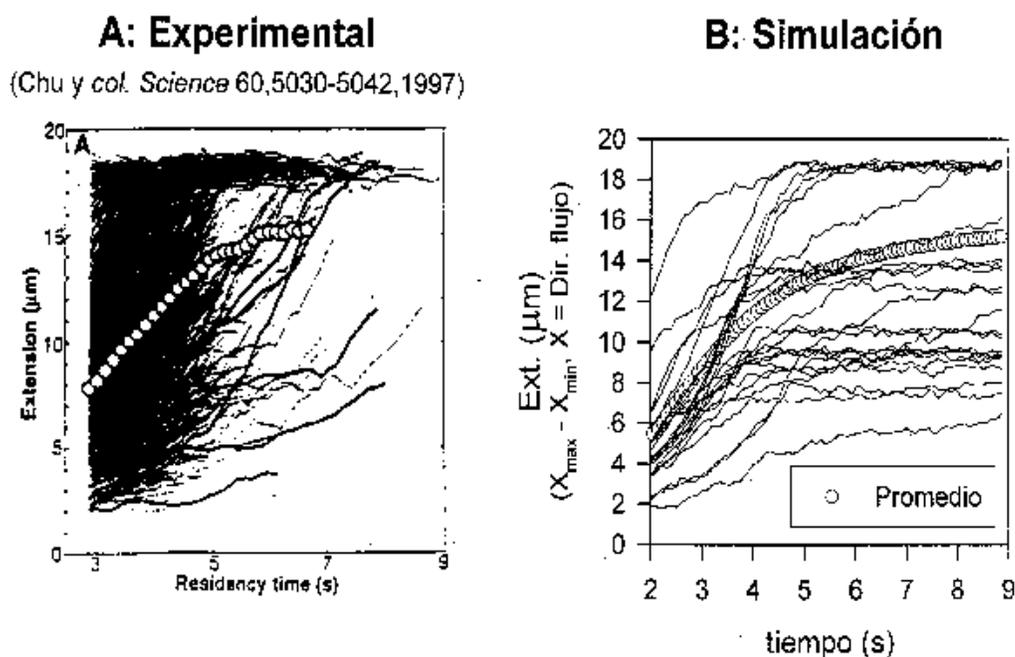


Figura 5.4: Evolución de la extensión de las cadenas individuales (líneas) y de la extensión promedio de la muestra (puntos huecos) en un flujo de  $\dot{\epsilon} = 0,86 \text{ s}^{-1}$ . Comparación entre los resultados experimentales [17] (gráfica A) y los de simulación (gráfica B).

Como se puede apreciar en la figura 5.5, en un principio, la distribución es bastante ancha y se aprecia cómo la mayor parte de las cadenas poseen una extensión pequeña, propia del ovillo al azar. Conforme se acumula la deformación en el fluido, esto es, conforme pasa el tiempo, comienza a aparecer un pico en el valor correspondiente a extensión muy elevada, el cual va creciendo y haciéndose más agudo a medida que avanza el tiempo. Este pico corresponde a cadenas que se encuentran muy estiradas. Se puede apreciar cómo el pico crece progresivamente, lo que es un reflejo de que no todas las cadenas se estiran a la vez. Cuando la deformación acumulada es muy elevada puede apreciarse la aparición de un segundo pico, de menor tamaño y localizado en valores de la extensión menores que el comentado anteriormente. Este pico corresponde a las cadenas que alcanzan durante su deformación una conformación en horquilla, las cuales poseerán una extensión aproximadamente la mitad que las cadenas con conformación totalmente estirada, y estarán presentes en un número menor que aquéllas (ya se expuso que representan un 24% del total). El hecho de que se demore la aparición de este pico es debido a que las cadenas que van a evolucionar hacia una conformación en horquilla lo hacen más lentamente que las que alcanzan una conformación totalmente estirada (las cuales experimentan la transición con bastante rapidez), necesitando que

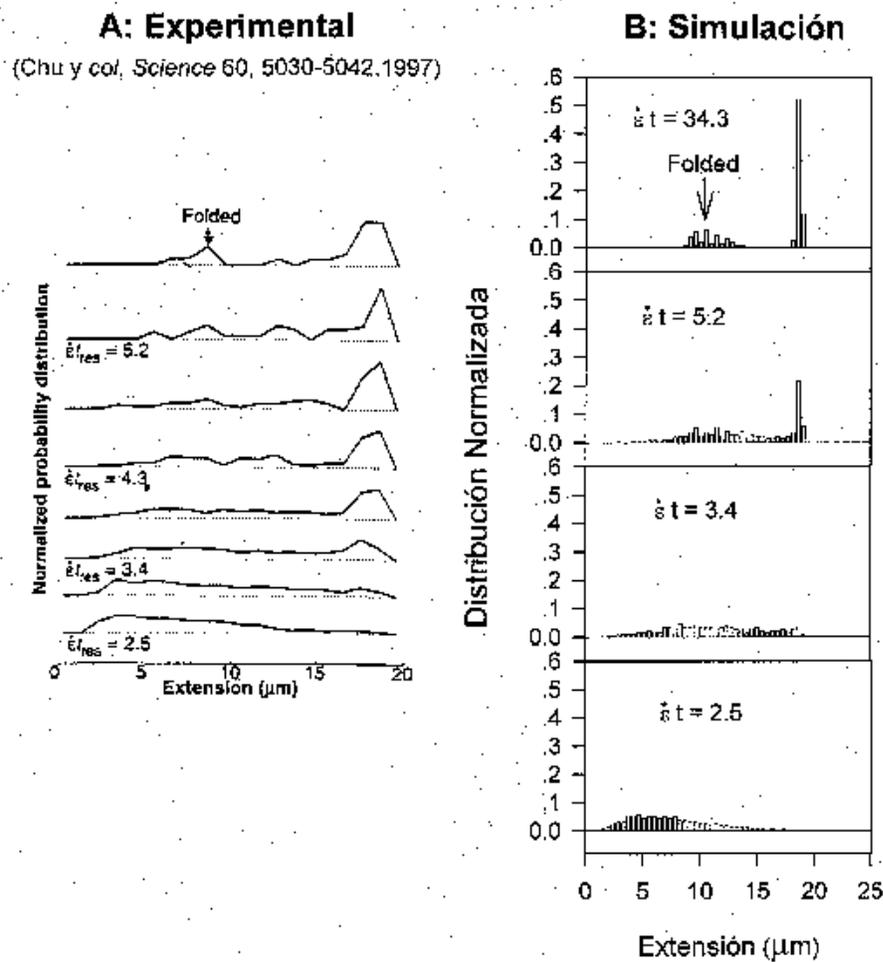


Figura 5.5: Evolución temporal de la distribución de la extensión molecular calculada sobre una muestra de 1500 moléculas sometidas a una velocidad de deformación  $\dot{\epsilon} = 0,86 \text{ s}^{-1}$ . Comparación entre los resultados experimentales [17] (gráfica A) y los de simulación (gráfica B).

se acumule una mayor deformación para que lleguen a estirarse. Esto puede apreciarse claramente en la figura 5.6, donde se ha representado la evolución de la extensión promedio de las cadenas con el tiempo, diferenciando los dos tipos de conformaciones presentes en la muestra. Así, sobre las cadenas de la muestra que terminan adquiriendo una conformación en horquilla se calcula la extensión promedio en cada instante de tiempo. Del mismo modo se procede teniendo sólo en cuenta las cadenas que alcanzan una conformación totalmente estirada. También se muestra en la gráfica la evolución de la extensión promedio sobre el total de cadenas de la muestra que, lógicamente, se encuentra más cercano a la dinámica de estiramiento de las cadenas totalmente estiradas por ser éstas predominantes en la muestra. El estudio fue realizado sobre una

muestra de 1500 cadenas y con una velocidad de deformación elongacional de  $\dot{\epsilon} = 0,86 \text{ s}^{-1}$ .

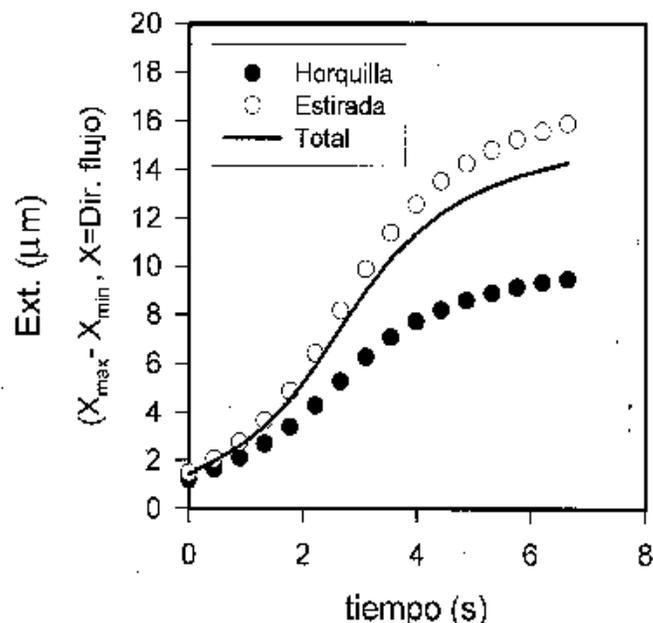


Figura 5.6: *Dinámica de estiramiento para las diferentes conformaciones presentes en una muestra de 1500 cadenas y con  $\dot{\epsilon} = 0,86 \text{ s}^{-1}$ . Puntos huecos: promedio sobre las cadenas con conformación totalmente estirada. Puntos rellenos: promedio sobre las cadenas con conformación en horquilla. Línea continua: promedio sobre el total de cadenas.*

Tras este estudio de la dinámica de estiramiento se pone de manifiesto la diferente rapidez con que, en promedio, se estiran las cadenas que alcanzan conformaciones finales diferentes. Se puede, así, comprobar cómo las cadenas con conformación en horquilla se estiran más lentamente, puesto que la pendiente de la curva correspondiente es menor que la de la curva representativa de las cadenas de conformación totalmente estirada. Esta gráfica puede ser comparada, en cierta medida, con la gráfica 2C que aparece en el trabajo [17].

Para terminar, mostramos otro resultado que puede ser comparado con la gráfica 3B del trabajo de Chu y *col.* [17]. Así, la figura 5.7 muestra la evolución de la extensión promedio de las cadenas de una muestra tras alcanzar el estado estacionario con la velocidad de deformación aplicada, junto con los valores experimentales tomados del trabajo anteriormente citado. Para ser precisos, lo que representamos en el eje de ordenadas es la extensión relativa a la extensión máxima, la cual corresponde a la longitud

de contorno del ADN de la muestra,  $L$ . Y lo que se representa en el eje de abscisas es la velocidad de deformación en forma adimensional (número de Deborah), al igual que aparece en el trabajo de Chu y *col.*, es decir,  $\dot{\epsilon}\tau_{relax}$ ; donde  $\tau_{relax}$  es el tiempo de relajación más largo, o de forma más precisa, el tiempo de relajación más lento medido desde un estado totalmente estirado. El valor adoptado para este parámetro es el que utilizan Chu y *col.* en su trabajo [17],  $\tau_{relax} = 3,89$  s. Cada uno de los puntos que aparecen en nuestra gráfica son el resultado de una simulación sobre un conjunto de cadenas a una determinada velocidad de deformación del fluido. El valor representado corresponde al promedio sobre la muestra una vez alcanzado el estado estacionario. Las velocidades de deformación empleadas estuvieron en el rango  $0.05 \text{ s}^{-1} < \dot{\epsilon} < 0.86 \text{ s}^{-1}$ , es decir, comenzamos con intensidades de flujo inferior a la crítica para terminar con el valor máximo utilizado a lo largo de este trabajo. Las condiciones de simulación fueron en todos los casos las mismas, e idénticas a las ya expuestas en este capítulo, es decir, utilizamos un esquema de flujo tipo escalón y simulamos muestras de 1500 cadenas FENE, ideales (sin potenciales de volumen excluido) y con interacción hidrodinámica. Tanto los puntos de nuestra simulación como los experimentales se comportan, cualitativamente, de modo similar aunque, para flujos intermedios, los valores de nuestra simulación presentan valores de la extensión relativa mayores que los experimentales. Esto puede ser debido a que nuestras cadenas no reproducen toda variedad conformacional del estado estacionario, siendo el porcentaje de cadenas que se estiran totalmente mayor que en los experimentos, lo que hace aumentar el valor de los promedios.

Es interesante observar cómo, a velocidades de deformación elevadas, con las que se alcanza el nivel de estiramiento máximo, éste, en promedio sobre toda la muestra, es inferior al estiramiento máximo posible,  $L$ , puesto que el estiramiento máximo relativo no llega a 1. Esto es debido a que no todas las cadenas están totalmente estiradas, sino que aparecen otras conformaciones de tamaño menor cuando se alcanza el estado estacionario, lo que hace disminuir el valor de la media sobre la muestra. Esto pone de manifiesto lo que adelantábamos en el Capítulo 3: el valor de una determinada magnitud, una vez alcanzado el estado estacionario, promediado sobre la trayectoria generada para una molécula, no tiene porqué coincidir con el promedio sobre un conjunto de cadenas diferentes en un instante determinado, por lo que la hipótesis ergódica no sería aplicable.

## 5.4. Conclusiones

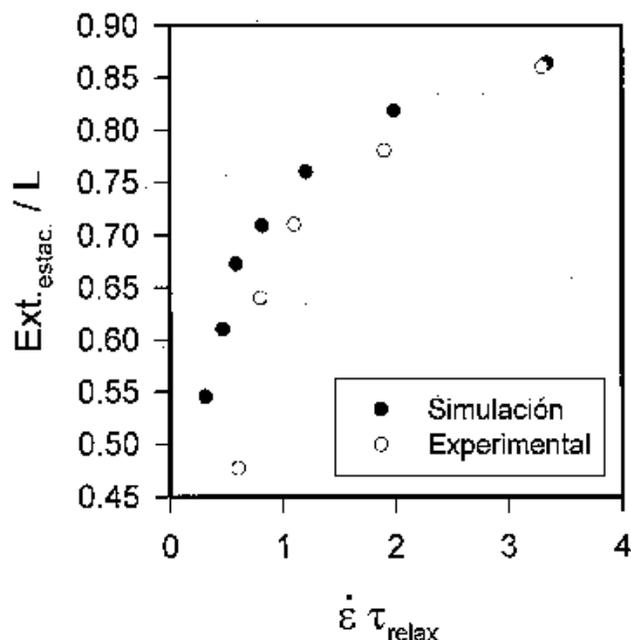


Figura 5.7: Evolución de la extensión en estado estacionario, relativa a la extensión máxima  $L$ , con la velocidad de deformación adimensional  $\dot{\epsilon} \tau_{relax}$ . Puntos negros: resultados de nuestra simulación. Puntos huecos: valores de Chu y col. [17].

La principal conclusión que se extrae de este trabajo es que la técnica de simulación de dinámica Browniana se muestra como una herramienta eficiente en el estudio del comportamiento de polímeros en flujos cuando se aplica a situaciones reales como, en este caso, experimentos de estiramiento de ADN.

Cuando una disolución de ADN de peso molecular suficientemente elevado como para que pueda ser considerado flexible se somete a un flujo elongacional plano, las diferentes cadenas de la muestra se estiran siguiendo dinámicas diferentes y alcanzando diferentes conformaciones en el estado estacionario, siendo las más significativas la conformación en horquilla y la totalmente estirada. Se muestra así, una vez más, el individualismo molecular. Las diferentes moléculas experimentan la transición en un rango de tiempo más o menos elevado debido a las diferentes conformaciones en ovillo existentes cuando comienza el flujo. Además, el porcentaje que para cada tipo de conformación se alcanza en el estado estacionario depende de la intensidad de flujo aplicada.

# Capítulo 6

## Flujos elongacionales transitorios

### 6.1. Introducción

Como ya se ha comentado en capítulos anteriores, el comportamiento de macromoléculas en flujos que presentan un carácter predominantemente elongacional es cualitativamente diferente del que presentan bajo flujo de cizalla, el cual tiene un carácter también rotacional. En el Capítulo 3 se puso de manifiesto que las cadenas sometidas a flujos elongacionales en régimen estacionario, sufren, si la intensidad de flujo supera cierto valor límite, un brusco estiramiento, produciéndose la denominada transición *coil-stretch* [3]. Si la intensidad de flujo sigue aumentando más allá de otro cierto valor característico, las cadenas pueden llegar a fracturarse. Esta fractura de las cadenas puede ocurrir también en flujo de cizalla para polímeros de muy elevado peso molecular [101], pero las elevadas tensiones necesarias para la ruptura de las moléculas ocurren con más frecuencia en flujos de tipo elongacional sin carácter rotacional [102].

En capítulos anteriores, la situación considerada fue la de flujo elongacional estacionario, para el cual la velocidad de deformación elongacional es constante en el espacio y en el tiempo. Odell, Keler y *col.* han llevado a cabo exhaustivas investigaciones del comportamiento de cadenas flexibles en este tipo de flujo usando dispositivos del tipo *opposed jet* y *cross-slot* [6, 80, 91, 103], los cuales generan un flujo elongacional que presenta un punto estacionario o *stagnation point* donde las cadenas residen suficiente tiempo como para que puedan ser estudiadas. Además, el problema ha sido abordado tanto mediante simulación en ordenador como teóricamente [11, 12, 13, 59, 61, 62, 104].

Sin embargo, el flujo elongacional que tiene lugar en situaciones prácticas y de interés tecnológico es con frecuencia transitorio, lo que significa que la velocidad de deformación es dependiente de la posición, por lo que la tensión sobre el polímero varía

conforme éste se mueve a lo largo de una determinada línea de flujo. Esto sucede cuando la disolución de polímero atraviesa contracciones, como ocurre en pipetas, jeringuillas, estrechamientos en tuberías o medios porosos. Las predicciones teóricas de Rabin [105, 106] y los experimentos de laboratorio de Reese y Zimm [20] con moléculas de ADN y Nguyen y Kausch [102, 107] con moléculas de poliestireno utilizando un dispositivo experimental tipo "boquilla", han demostrado que los resultados obtenidos cuando se utilizan flujos transitorios muestran características diferentes de aquéllos que se presentan en flujos estacionarios. En el caso de estos últimos hay que tener en cuenta que el tiempo de residencia del polímero en el flujo es comparable, e incluso mayor, que su tiempo de relajación, lo que hace que la cadena tenga tiempo suficiente de adaptar su conformación al flujo. En los flujos transitorios aparece una dependencia de la fractura de la cadena polimérica con el caudal aplicado (del cual depende la velocidad de deformación en cada punto). Se ha observado que, para un polímero de determinado peso molecular, es necesario un caudal mínimo para que la ruptura de la cadena se produzca. La dependencia de la fractura con el peso molecular es bastante diferente de la encontrada experimentalmente [19] y de la deducida teóricamente [104] para flujo elongacional estacionario.

El problema de los flujos elongacionales transitorios fue tratado teóricamente por Rabin [105, 106], quien fue capaz de demostrar que en los flujos transitorios, debido al limitado tiempo de residencia del polímero en el flujo y al continuo cambio de intensidad de flujo experimentado por dicha cadena de polímero, la velocidad de deformación crítica de fractura no depende del peso molecular como  $\dot{\epsilon}_c \propto M^{-2}$ , como ya se mostró que ocurría en el caso de flujo elongacional estacionario cuando no se considera interacción hidrodinámica, que es el caso susceptible de solución analítica (véase Capítulo 3, ecuación 3.10). Por el contrario, dicha dependencia debería ser  $\dot{\epsilon}_c \propto M^{-2\nu}$ , donde el parámetro  $\nu$  toma valores comprendidos entre 0.5 y 0.6, según la calidad del disolvente. Las diferencias entre estos dos tipos de flujo elongacional son de considerable interés pues, como ya se ha comentado, los flujos de tipo transitorio aparecen en muchas situaciones prácticas como, por ejemplo, cuando se utilizan *sprays* que contienen disoluciones poliméricas o cuando se realizan análisis de permeabilidad de geles y, lo que es más importante, este tipo de flujo puede ser el responsable de la degradación de las macromoléculas que se observa en muchas de estas situaciones prácticas, con la consiguiente influencia en sus propiedades o aplicaciones.

En este capítulo, usando la técnica de simulación de dinámica Browniana, se ha estudiado el comportamiento de una disolución diluida de cadenas de poliestireno cuando éstas fluyen a través de un montaje experimental semejante al utilizado por Nguyen y

Kausch [107]. Para tal propósito, se ha desarrollado un modelo matemático del flujo y de la geometría del dispositivo experimental. Las cadenas de poliestireno fueron modeladas, como a lo largo de esta Tesis, mediante bolas y muelles. Se ha considerado tanto la presencia como la ausencia de interacción hidrodinámica, lo que ha permitido, una vez más, poner de manifiesto la importancia de este tipo de interacción en los estudios sobre fractura de polímeros flexibles en flujos elongacionales. La intención del trabajo ha sido comprobar si la técnica de simulación utilizada es válida para estudiar el comportamiento de cadenas de polímero cuando fluyen a través de dispositivos similares a los que aparecen en situaciones prácticas, e intentar obtener un conocimiento más a fondo de los procesos de fractura de polímeros flexibles en flujo elongacional transitorio.

## 6.2. Modelo y método de simulación

### 6.2.1. Dispositivo simulado. Flujo elongacional convergente

Un dibujo esquemático del dispositivo simulado se muestra en la figura 6.1. El diseño es muy similar al del montaje experimental usado por Nguyen y Kausch [107] en los estudios que éstos llevaron a cabo sobre la fractura de las cadenas de poliestireno.

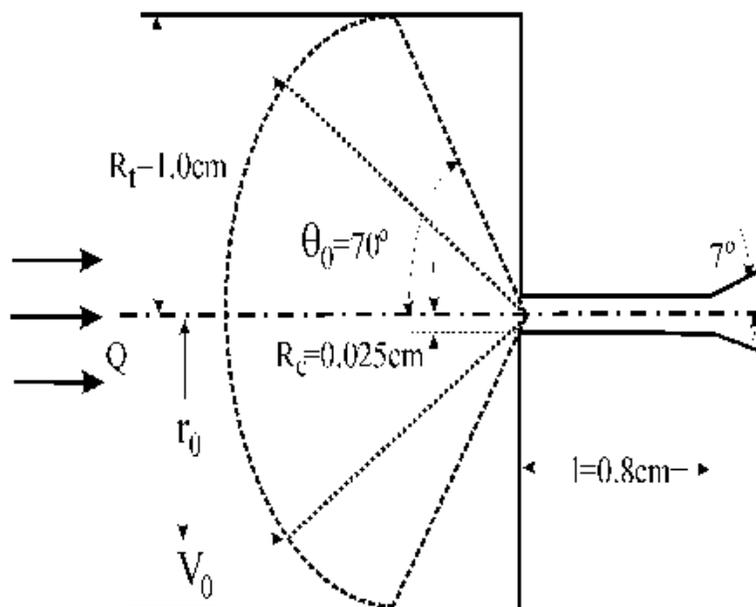


Figura 6.1: Esquema del dispositivo simulado. La disolución de polímero entra en un tubo de radio  $R_t$ , atraviesa una región con flujo elongacional convergente o de sumidero, y finalmente pasa a un capilar de radio  $R_c$ .

La muestra entra en el dispositivo a través de un tubo cilíndrico de radio  $R_t = 1,0$

cm, el cual tiene en su extremo un estrechamiento, de modo que el fluido atraviesa un pequeño orificio de radio  $R_c = 0,025$  cm. El orificio es seguido por una corta sección capilar recta de longitud  $l=0.8$  cm, y la muestra abandona el dispositivo a través de una sección ligeramente cónica ( $7^\circ$ ) cuyo objetivo es evitar el retroceso del flujo y la formación de tensiones de cizalla elevadas en esta región durante los experimentos de laboratorio. En este tipo de dispositivo aparece, en la zona próxima al orificio de entrada al capilar, un tipo de flujo elongacional transitorio denominado convergente o de sumidero.

Admitiendo que en el tubo de entrada, lejos del orificio, el flujo es laminar de tipo Poiseuille, la velocidad en esta zona vendrá determinada por la expresión

$$v_0(r_0) = \frac{(R_t^2 - r_0^2) P}{4\eta l}, \quad (6.1)$$

donde  $r_0$  es la distancia radial desde el eje del tubo al punto en el que se mide la velocidad,  $\eta$  es la viscosidad de la disolución, y  $P/l$  es la diferencia de presión por unidad de longitud. En esta región, la velocidad posee sólo una componente (a lo largo del eje del tubo), siendo las otras dos cero.

En la figura 6.2 aparece una representación esquemática de las líneas de corriente en un flujo de Poiseuille y en un flujo elongacional convergente.

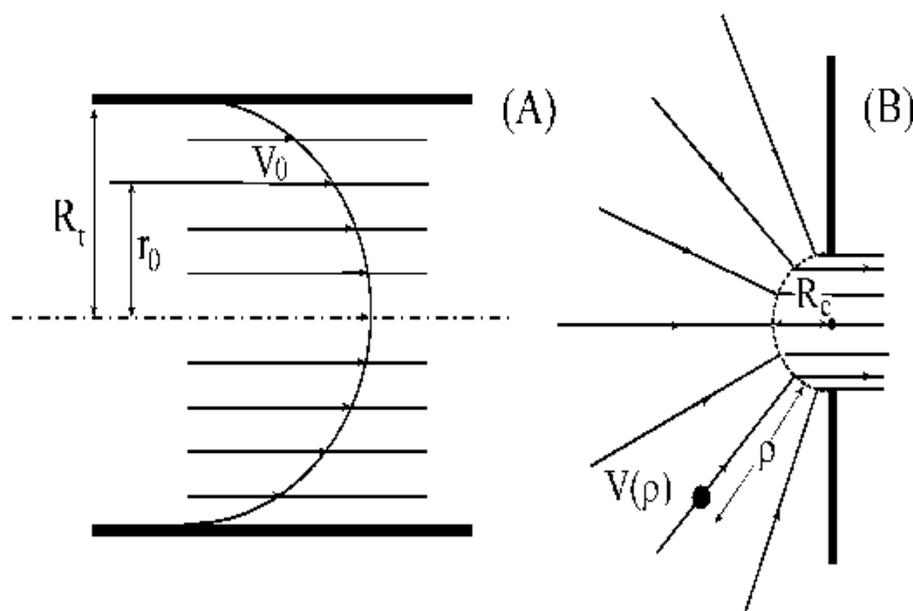


Figura 6.2: (A) Flujo de Poiseuille. (B) Flujo elongacional convergente o de sumidero.

El caudal volumétrico, denotado por  $Q$ , y definido como el volumen de fluido que atraviesa el tubo por unidad de tiempo, es un parámetro adecuado para ser utilizado

en las ecuaciones por ser controlable experimentalmente. Para un flujo de Poiseuille se obtiene:

$$Q = \frac{\pi R_t^4 (P/l)}{8\eta}. \quad (6.2)$$

Por tanto, la relación entre la velocidad y el caudal viene dada por la expresión:

$$v_0(\tau_0) = \frac{2Q}{\pi R_t^2} \left[ 1 - \left( \frac{\tau_0}{R_t} \right)^2 \right]. \quad (6.3)$$

En el caso particular de considerar el movimiento del fluido a lo largo de la línea central ( $\tau_0 = 0$ ), la relación entre el caudal,  $Q$ , y la velocidad a lo largo de dicha línea,  $v_{cent}$ , vendrá determinada por la expresión

$$Q = \frac{\pi R_t^2 v_{cent}}{2}. \quad (6.4)$$

Cuando el fluido se aproxima al orificio, las líneas de corriente comienzan a converger, apareciendo, entonces, el flujo elongacional transitorio convergente o flujo de sumidero. Nosotros suponemos que este flujo convergente comienza a una distancia del orificio igual a  $\rho_0 = R_t / \sin \theta_0$ , donde  $\theta_0$  es el valor del semiángulo que, teniendo el vértice en el orificio y origen en el eje de simetría del tubo, abarca la región de flujo convergente donde el caudal volumétrico es significativo. A partir de diversas observaciones de la velocidad, Reese y Zimm [20] y Nguyen y Kausch [107] estiman que más del 95 % del fluido pasa a través de una región cónica de semiángulo  $\theta_0 = 70^\circ$ , por lo que éste es el valor adoptado por nosotros en nuestras simulaciones. Esta consideración de un punto bien definido a partir del cual comienza el flujo convergente es en realidad una idealización, pues en los dispositivos experimentales existirá una región de transición entre el flujo de Poiseuille y el flujo convergente. Sin embargo, esto carece de importancia a la hora de comparar nuestros resultados con los resultados experimentales, puesto que la degradación del polímero tiene lugar en una región muy próxima al orificio, donde el flujo es, presumiblemente, muy semejante al flujo convergente ideal.

En la región de flujo convergente o de sumidero, debido a la continua disminución del área transversal, la velocidad del fluido a lo largo de una línea de flujo depende de la distancia al orificio,  $\rho$ . En concreto, es inversamente proporcional al cuadrado de la distancia al vértice de la región cónica (orificio), medida radialmente sobre dicha línea. Esto es debido a que el área asociada varía como  $\rho^2$ , y el caudal ha de mantenerse constante. De este modo, conociendo la velocidad en un punto de la línea, se puede determinar la velocidad en otro punto cualquiera de la misma. Como punto de velocidad conocida se toma la velocidad en el inicio de la región cónica,  $v_0$ , de coordenada radial

$\rho_0$ , ya que en él la velocidad es la misma que en la región laminar, la cual es fácilmente calculable a través de la ecuación 6.3. Resulta así, la siguiente relación:

$$v = \frac{v_0 \rho_0^2}{\rho^2}. \quad (6.5)$$

A la entrada del orificio se considera que se termina el flujo convergente, y a partir de él el flujo es considerado de nuevo de tipo Poiseuille. La posición exacta donde se asume que el flujo cambia está situada a una distancia  $R_c = 0,025$  cm (igual al radio del capilar) del origen de coordenadas para el flujo convergente (vértice de la región cónica).

### Tiempo de residencia y velocidad de deformación

Una vez determinada la velocidad del fluido en la región de flujo de sumidero (6.5), podemos encontrar la ecuación de movimiento de un elemento de fluido. De este modo se puede averiguar el tiempo que tarda dicho elemento de fluido en desplazarse una determinada distancia sobre una línea de flujo. Ya hemos visto que en la región de flujo elongacional convergente,  $v \propto \rho^{-2}$ , por lo que podemos escribir

$$v = -\frac{d\rho}{dt} = k\rho^{-2}, \quad (6.6)$$

donde el signo negativo es debido a que la distancia  $\rho$  disminuye conforme se avanza sobre la línea de flujo, y  $k$  es la constante de proporcionalidad. Al integrar esta ecuación diferencial se obtiene:

$$\rho_{ini}^3 - \rho^3 = 3kt, \quad (6.7)$$

siendo  $\rho_{ini}$  la distancia inicial medida desde el orificio. Para calcular la constante  $k$  se impone como condición de contorno que cuando  $\rho = \rho_{ini}$ , entonces  $v = v_{ini}$ , resultando al final la siguiente ecuación de movimiento:

$$\rho^3 = \rho_{ini}^3 - 3v_{ini}\rho_{ini}^2 t, \quad (6.8)$$

por lo que si denominamos  $t_{res}$  al tiempo que tarda el elemento de fluido en alcanzar el orificio, para el que  $\rho = 0$ , éste vendrá dado por:

$$t_{res} = \frac{\rho_{ini}}{3v_{ini}}. \quad (6.9)$$

También podemos encontrar una expresión para la velocidad de deformación del fluido a lo largo de una línea de flujo en la región de flujo convergente, la cual viene dada por la igualdad

$$\dot{\epsilon}(\rho) = -\frac{dv(\rho)}{d\rho}, \quad (6.10)$$

lo que, a su vez, utilizando la ecuación 6.5, da lugar a:

$$\dot{\epsilon}(\rho) = \frac{2v_0\rho_0^2}{\rho^3}. \quad (6.11)$$

A través de la expresión anterior puede observarse que la velocidad de deformación depende fuertemente de la distancia  $\rho$ , lo que implica que este flujo elongacional no es homogéneo. Esta fuerte dependencia queda patente en la figura 6.3.

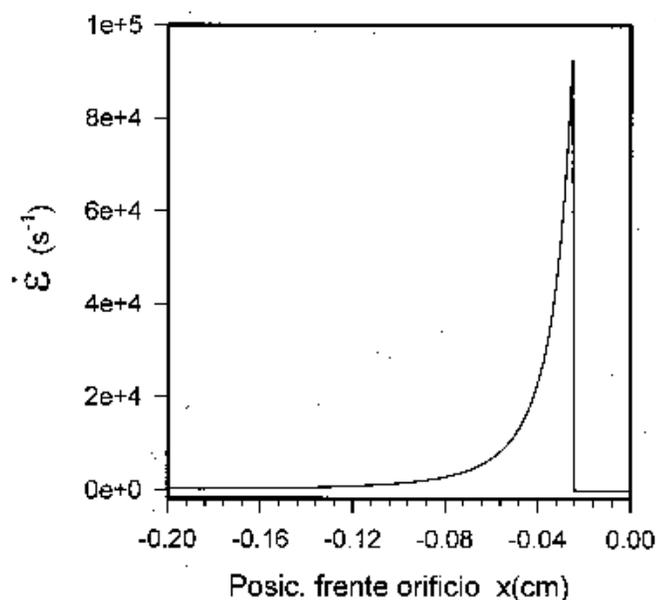


Figura 6.3: Variación de la velocidad de deformación elongacional  $\dot{\epsilon}$  en frente del orificio del capilar. El gráfico está realizado para un valor del caudal  $Q = 1 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

El flujo puede considerarse como transitorio en el sentido de que la velocidad de deformación experimentada por una porción de la disolución polimérica varía conforme ésta se mueve a lo largo de una línea de flujo.

La velocidad de deformación también puede expresarse en función del caudal volumétrico. Así, combinando las ecuaciones 6.3 y 6.11, y para el caso particular de un elemento de fluido que se mueve a lo largo de la línea central ( $r_0 = 0$ ), resulta

$$\dot{\epsilon} = \frac{4Q}{\pi \sin^2 \theta_0 \rho^3}. \quad (6.12)$$

De este modo, si asumimos que la región de flujo convergente termina en el comienzo geométrico del orificio, el máximo valor de  $\dot{\epsilon}$  para un valor de  $Q = 1 \text{ cm}^3/\text{s}$  será  $0,9 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ . Variando el valor de  $Q$  cambiará el valor máximo de  $\dot{\epsilon}$  en consonancia.

### 6.2.2. Modelo para el poliestireno

El sistema polímero/disolvente estudiado en el presente trabajo fue una disolución diluida de una muestra monodispersa de poliestireno en ciclohexano a  $35^\circ\text{C}$  (condiciones theta), el mismo sistema empleado por Nguyen y Kausch [107] en sus experimentos de laboratorio. La molécula de polímero fue modelada como una cadena ideal de bolas y muelles, es decir, sin considerar potenciales intramoleculares de largo alcance. Para tal propósito, se utilizaron los dos tipos de muelles descritos en el Capítulo 2 de esta Memoria, Gaussiano y FENE. La fuerza asociada a los muelles Gaussianos viene determinada por la expresión 2.14, y la asociada a los muelles FENE, por la ecuación 2.21. Estos últimos, como ya es conocido, evitan la extensibilidad infinita ocasionada por los muelles Gaussianos. En nuestro estudio estamos interesados en la fractura de las cadenas de poliestireno, y esto, en principio, no es posible con ninguna de las dos leyes de fuerza utilizada para los muelles. Para permitir la fractura, se han introducido ciertas modificaciones en ambos modelos.

#### Fractura de una cadena Gaussiana

Los muelles Gaussianos pueden estirarse, en principio, hasta el infinito. Para simular el proceso de fractura, se utilizan muelles que se rompen cuando la energía potencial del muelle estirado alcanza cierto valor límite,  $A$ , que coincide con la energía de disociación del muelle, la cual corresponderá a una elongación del mismo que denominaremos  $Q_{\text{crít}}$ . Aunque son posibles varias alternativas [12, 13], aquí se ha aplicado la más simple, en la que la energía potencial de los muelles es cuadrática en  $Q$  hasta que algún muelle alcanza la longitud  $Q_{\text{crít}} = (2A/H)^{1/2}$ , siendo  $H$  la constante del muelle. Más allá de la misma, la energía potencial es constante,  $V = A$ . La asignación de un valor a  $A$  es arbitrario, y los resultados pueden depender cuantitativamente del mismo, pero las conclusiones generales no se ven alteradas. Nosotros hemos utilizado un valor  $A = 30 \text{ kcal/mol}$ .

### Fractura de una cadena FENE

Los muelles FENE, conforme se estiran, se van haciendo cada vez más duros, de forma que cuesta más estirarlos. La energía potencial del modelo FENE presenta la siguiente expresión matemática (véase Capítulo 2, ecuación 2.20):

$$V = -\frac{HQ_{\max}^2}{2} \ln[1 - (Q/Q_{\max})^2], \quad (6.13)$$

donde, como ya se vió en el Capítulo 2,  $H$  es la constante del muelle,  $Q$  su elongación y  $Q_{\max}$  la elongación máxima permitida.

Puesto que la fractura de una cadena de poliestireno significa la ruptura de un enlace carbono-carbono, decidimos considerar el muelle como fracturado cuando su potencial alcanza el valor de la energía de disociación de un enlace carbono-carbono de la cadena de polímero, la cual resulta ser de 144 kcal/mol [108]. Este valor corresponderá a un determinado valor crítico,  $Q_{\text{crit}}$ , de la elongación del muelle. Para valores de  $Q > Q_{\text{crit}}$ , el valor del potencial se considera constante (por lo que  $F=0$ ). Es importante asegurarse que esta modificación no altera las características del modelo FENE. Para ello se ha forzado a que la extensión  $Q_{\text{crit}}$  del muelle este lo más próxima posible a la elongación máxima  $Q_{\max}$ . La ecuación 6.13 puede ser reescrita como

$$Q_{\max}^2 = -\frac{2V}{H} \ln[1 - (Q/Q_{\max})^2]. \quad (6.14)$$

A partir de la expresión anterior, decidiendo qué valor se desea asignar al cociente  $Q/Q_{\max}$  en el momento de la fractura (cuando  $Q = Q_{\text{crit}}$ ) e insertando el valor de  $V$  necesario para la fractura y el valor de  $H$ , se pueden averiguar los valores correspondientes de  $Q_{\max}$  y  $Q_{\text{crit}}$ . En nuestro modelo hemos considerado que se produce fractura cuando el muelle alcanza el 93 % de su elongación máxima, es decir,  $Q_{\text{crit}}/Q_{\max} = 0,93$ , de lo cual se deduce que los valores asignados a las elongaciones características en nuestro modelo son:  $Q_{\max}^* = 8,8$  y  $Q_{\text{crit}}^* = 8,2$ . Los asteriscos significan, como ya es habitual a lo largo de la presente Memoria, valores adimensionales (la unidad de longitud, como veremos en seguida, es  $b = 217 \text{ \AA}$ ).

Una forma de comprobar que el valor de  $Q_{\max}$  obtenido anteriormente es razonable es utilizando las dimensiones de los bloques monoméricos que constituyen la molécula de poliestireno ( $[-CH - CH_2]_n$ ). Si asumimos que la longitud del enlace C-C es 1.54  $\text{Å}$  y el ángulo tetraédrico 109,4°, cada monómero presentará una longitud axial de 2.50  $\text{Å}$ . Puesto que el peso molecular del monómero de poliestireno es 104.16 g/mol, la longitud por unidad de peso molecular es 0.024  $\text{Å}$ . Por tanto, la máxima longitud

axial de una molécula de poliestireno de  $M = 2 \times 10^6$  g/mol totalmente estirada será  $L = 4,81\mu\text{m}$ . Utilizando el modelo de bolas y muelles, esta longitud ha de ser igual a  $(N - 1)Q_{\text{max}}$ . Como se mostrará posteriormente, en el apartado dedicado a parametrización del modelo, nosotros representamos el poliestireno de  $2 \times 10^6$  g/mol mediante una cadena de  $N = 20$  bolas, y la longitud de equilibrio de los muelles, respecto a la cual se normalizan las longitudes, es  $b = 217 \text{ \AA}$ . Por tanto, teniendo en cuenta estas consideraciones, se obtiene una longitud  $Q_{\text{max}} = 2350 \text{ \AA}$ , que en forma adimensional resulta ser  $Q_{\text{max}}^* = 11,6$ , la cual no está muy lejos del valor aplicado por nosotros de 8.8.

Si realizamos el cociente entre las expresiones para las intensidades de la fuerza del muelle FENE y del muelle Gaussiano (módulos de las ecuaciones 2.14 y 2.21), obtenemos

$$\frac{F_{\text{FENE}}}{F_{\text{Gaussiana}}} = \frac{1}{1 - (Q/Q_{\text{max}})^2}, \quad (6.15)$$

por lo que la fuerza del muelle FENE en el momento de la ruptura será  $1/(1 - 0,93^2) \simeq 8$  veces mayor que la del modelo Gaussiano, lo que puede suponer una mejora respecto a ésta última.

### 6.2.3. Parametrización del sistema simulado

La parametrización del modelo utilizado, necesaria para asignar a los parámetros adimensionales que en él intervienen valores realistas que puedan ser posteriormente comparados con los resultados obtenidos para una molécula real de poliestireno, requiere algunas elecciones arbitrarias. Así, al tomar  $N = 20$  para  $M = 2 \times 10^6$  g/mol, como antes apuntábamos, resulta para el peso molecular por bola (peso molecular del monómero) el valor  $M_1 = 1 \times 10^5$  g/mol. De este modo, el número de bolas  $N = M/M_1$  (donde  $M$  es el peso molecular del polímero) necesario para modelar un polímero cuyo peso molecular es de unos pocos millones de g/mol, como el usado en los experimentos [107], no es demasiado alto para ser utilizado en la simulación por ordenador. De todos modos, es de resaltar que los resultados finales no dependerán de la elección de  $M_1$ , siempre que  $N$  sea suficientemente elevado.

La longitud cuadrática media de un muelle Gaussiano en equilibrio,  $b^2$ , necesaria para el proceso de normalización, se obtiene combinando la expresión experimental que relaciona, para una disolución theta y en equilibrio, el radio de giro cuadrático medio de un polímero flexible y su peso molecular,

$$\langle s^2 \rangle_0 = C_s M, \quad (6.16)$$

donde  $C_s$  es una constante experimental, con la expresión teórica para  $\langle s^2 \rangle_0$  de una cadena Rouse de bolas y muelles [39] (véase también la definición general de  $\langle s^2 \rangle$ , ecuación 2.50),

$$\langle s^2 \rangle_0 = \frac{(N^2 - 1)b^2}{6N} \simeq \frac{Nb^2}{6}. \quad (6.17)$$

Se obtiene, de este modo,  $b^2 = 6C_s M_1$ . Utilizando el valor experimental encontrado para la constante  $C_s$  del sistema poliestireno en ciclohexano a 35°C,  $C_s = 7,9 \times 10^{-18}$  cm<sup>2</sup>mol/g [109, 110], se llega finalmente a un valor de  $b = 21,7$  nm para la longitud de equilibrio de los muelles.

#### 6.2.4. Procedimiento de simulación

Para simular la evolución de las cadenas de polímero en el flujo se ha utilizado el algoritmo de dinámica Browniana de Ermak y McCammon [44], con la modificación de Iniesta y García de la Torre [45] (véase el Capítulo 2, sección 2.5.1).

La cadena de polímero fue inicialmente colocada en una conformación aleatoria, generada con una estadística Gaussiana, a una distancia  $\rho_{ini}$  del orificio, dentro de la zona de flujo elongacional. En principio,  $\rho_{ini}$  debería ser tan larga como lo es en el dispositivo experimental, es decir, deberíamos colocar la cadena, inicialmente, en el comienzo de la zona de flujo elongacional. Pero esto consumiría mucho tiempo de computación. Como el flujo elongacional es muy débil al comienzo de la región convergente, la posición inicial puede ser tomada en algún punto interior de dicha región cónica, calculado para que los resultados finales no se vean influidos por el valor de dicha posición inicial. En un estudio preliminar [111], encontramos que es necesario colocar inicialmente la cadena a una distancia del orificio equivalente a la distancia viajada por la cadena durante dos o tres veces el primer tiempo de relajación de Rouse (o tiempo de relajación más largo) de la molécula,  $\tau_1$ , para asegurar que los resultados finales no sufren ninguna modificación. Este tiempo de relajación es calculado a partir de la expresión [39]

$$\tau_1 = \frac{\zeta/2H}{4 \sin^2(\pi/2N)}, \quad (6.18)$$

donde  $\zeta$  es el coeficiente de fricción de las bolas.

El tiempo requerido para ir desde  $\rho_{ini}$  al orificio es el tiempo de residencia de la cadena en la región convergente, dado por la ecuación 6.9. Por lo tanto, sustituyendo en dicha expresión  $v_{ini}$  por el valor que le corresponde según la ecuación 6.5 (haciendo  $v = v_{ini}$ ), se obtiene

$$t_{res} = \frac{\rho_{ini}^3}{3v_0\rho_0^3}. \quad (6.19)$$

Como se observa, el tiempo de residencia decrece rápidamente conforme la cadena se coloca más próxima al orificio.

De la ecuación 6.19 se puede calcular el valor que ha de tener la posición inicial para que el tiempo de residencia de la cadena sea dos o tres veces el primer tiempo de relajación de Rouse de la misma. Para generalizar, podemos considerar que, si estamos interesados en que  $t_{res} = f\tau_1$ , donde  $f$  es un factor numérico no muy diferente de la unidad, entonces

$$\rho_{ini} = (3v_0\rho_0^2 f\tau_1)^{1/3}. \quad (6.20)$$

En el caso concreto en que consideremos  $f = 3$ , como se ha comentado anteriormente, y sustituyendo el valor de  $v_0$  por su dependencia con el caudal volumétrico (ecuación 6.3), se obtiene

$$\rho_{ini} = \left(18 \frac{\rho_0^2}{\pi R_t^2} \tau_1 Q\right)^{1/3}. \quad (6.21)$$

A la hora de llevar a cabo la simulación, la trayectoria ha de ser lo suficientemente larga como para que en ese tiempo se alcance el orificio.

Otra posibilidad para hacer una estimación de la posición inicial de la cadena es considerar que ésta debe ser tal que la velocidad de deformación elongacional en dicho punto sea del orden del inverso del tiempo de relajación de Rouse,

$$\dot{\epsilon}(\rho_{ini}) = \frac{1}{f'\tau_1}. \quad (6.22)$$

De nuevo  $f'$  es un factor numérico próximo a la unidad. El valor de  $\rho_{ini}$  se calcula ahora igualando la ecuación 6.22 con la ecuación 6.11, resultando entonces

$$\rho_{ini} = (2v_0\rho_0^2 f'\tau_1)^{1/3}. \quad (6.23)$$

Con este criterio el resultado es prácticamente idéntico al de antes, coincidiendo si se elige  $f'$  adecuadamente.

Es de reseñar que en todo momento se utiliza el tiempo de relajación de Rouse para decidir la posición inicial en la que se coloca la cadena en la simulación. Este parámetro está relacionado con cadenas de Rouse, esto es, de muelles Gaussianos y libres de interacción hidrodinámica. En el caso de considerar interacción hidrodinámica no habrá ningún problema, pues el tiempo de relajación para una cadena de dichas características es menor, con lo que la posición inicial podría ser incluso más pequeña que la calculada y los resultados serían igualmente correctos. Para tener en cuenta la interacción hidrodinámica se hace uso, como ya se comentó en el Capítulo 2, del tensor de Rotne-Prager-Yamakawa [34].

En el trabajo se simularon trayectorias Brownianas de muestras que contenían del orden de miles de moléculas. Las cadenas de polímero fueron colocadas inicialmente con su centro de masas sobre el eje de simetría del cilindro (línea central del dispositivo), el cual se hizo coincidir con el eje  $x$  del sistema de coordenadas del laboratorio. El incremento de tiempo para el paso Browniano fue  $\Delta t = 30$  ns, valor mucho menor que el del primer tiempo de relajación del polímero. Conforme se seguía la trayectoria de una molécula, los valores de diversas propiedades conformacionales (radio de giro, distancia extremo-extremo) fueron almacenadas a intervalos de tiempo equiespaciados para su posterior estudio. También se siguió el proceso de fractura de cada muelle, en cada paso de la simulación, registrando el peso molecular de los dos fragmentos resultantes. De este modo se pudo evaluar la distribución de peso molecular de los fragmentos en determinados puntos del dispositivo. En este estudio se ha monitorizado lo que les ocurre a las moléculas en el orificio y en diferentes puntos dentro del capilar de salida. Durante la mayor parte del trabajo, el peso molecular del polímero considerado fue  $M = 2 \times 10^6$  g/mol, excepto cuando se llevaron a cabo estudios sobre la dependencia del caudal crítico con el peso molecular, en el que se emplearon pesos moleculares entre  $5 \times 10^5$  g/mol y  $2 \times 10^6$  g/mol.

## 6.3. Resultados

### 6.3.1. Propiedades conformacionales

Como ya se ha visto en la sección anterior (figura 6.3), el valor de la velocidad de deformación depende fuertemente de la distancia al orificio. Por tanto, es de esperar que las dimensiones de la cadena también muestren una drástica dependencia con la posición de la misma en el tubo conforme se aproxima al orificio.

En la figura 6.4 se ha representado el radio de giro cuadrático medio adimensional sobre una muestra de mil cadenas en función de la posición a lo largo del tubo.

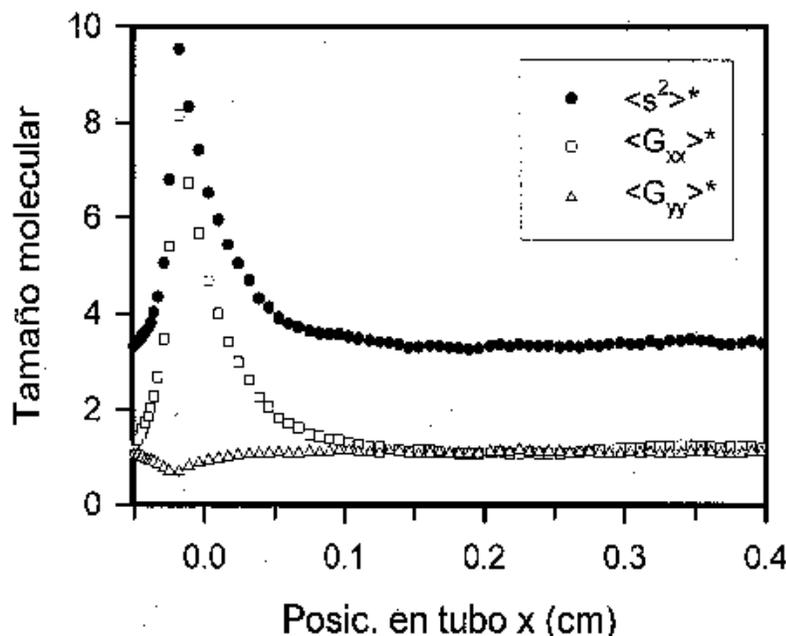


Figura 6.4: Evolución de  $\langle s^2 \rangle^*$  junto con las componentes del tensor radio de giro  $\langle G_{xx} \rangle^*$  y  $\langle G_{yy} \rangle^*$ , conforme la cadena se mueve hacia el orificio y dentro del capilar. La media fue realizada sobre 1000 cadenas,  $Q = 0,3 \text{ cm}^3/\text{s}$  y  $M = 2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ .

La posición  $x = 0$  corresponde al orificio y las cadenas fueron seguidas hasta una distancia de 0.5 cm en el interior del capilar. Esta simulación se llevó a cabo utilizando cadenas de muelles Gaussianos. Inicialmente las cadenas son generadas en equilibrio con una conformación aleatoria, hecho que viene confirmado por el valor que el radio de giro cuadrático medio toma en el extremo izquierdo de la curva,  $\langle s^2 \rangle^* \simeq 3,3$ . Justo en frente del orificio su valor se incrementa dramáticamente, lo cual es consistente con las observaciones experimentales [20] de que las cadenas pueden fracturarse mientras entran en el capilar. El que el pico de la curva sea tan estrecho, nos indica que es más probable que la fractura tenga lugar muy próxima al orificio, aunque la cadena haya comenzado su viaje mucho más allá. El caudal utilizado para obtener los datos representados en la figura 6.4 fue  $Q = 0,3 \text{ cm}^3/\text{s}$ , suficientemente bajo como para evitar la fractura de las cadenas y obtener así resultados representativos para el radio de giro. También puede observarse cómo las dimensiones de la cadena decaen bruscamente al atravesar el orificio, en la zona de transición entre el flujo de sumidero antes del orificio

y el de Poiseuille en el capilar de salida. En el dispositivo utilizado, la velocidad de deformación elongacional cae directamente a cero (figura 6.3) puesto que no hemos considerado la existencia de esa pequeña zona de transición entre los dos tipos de flujo. Los valores de las dimensiones de la cadena pueden no variar de la misma forma que  $\epsilon$ , puesto que sus cambios están gobernados principalmente por el primer tiempo de relajación de las moléculas. Echando un vistazo al decaimiento de  $\langle s^2 \rangle$  en la figura 6.4, se puede comprobar que  $\langle s^2 \rangle$  se reduce por un factor de  $1/e$  cuando la cadena ha atravesado aproximadamente 0.06 cm en el interior del capilar, tras el cese del flujo elongacional. Esto corresponde a un tiempo de decaimiento de  $125 \mu\text{s}$ , que es ligeramente superior al primer tiempo de relajación de Rouse de la molécula ( $\tau_1 = 73 \mu\text{s}$ ), lo que ilustra que el retorno de los valores de las dimensiones de la cadena a los valores de equilibrio parece estar gobernado por  $\tau_1$ .

En la figura 6.4 también se muestran los valores de  $\langle G_{xx} \rangle^*$  y  $\langle G_{yy} \rangle^*$ , elementos de la diagonal del tensor de giro cuadrático medio (véase Capítulo 2, ecuación 2.88). El primero informa sobre la extensión de la molécula en la dirección  $x$ , que es la dirección del flujo. Por la naturaleza del flujo extensional es de esperar que las cadenas experimenten fuerzas que tiendan a alinearlas y estirarlas en la dirección del flujo, lo que se refleja perfectamente en la evolución observada en la componente  $\langle G_{xx} \rangle^*$ . Por otro lado,  $\langle G_{yy} \rangle^*$  muestra una depresión en el punto donde  $\langle G_{xx} \rangle^*$  tiene un máximo, ilustrando que la extensión en la dirección  $x$  va pareja a una compresión en el plano normal en la dirección del flujo. Sin embargo, el cambio relativo del tamaño en esta dirección es mucho menor que el incremento en la dirección  $x$ . Esto explica que experimentalmente se observe un drástico incremento en la viscosidad de la disolución cuando el polímero es sometido a flujos de tipo elongacional [112, 59].

Para el mismo tipo de cadenas anterior se estudió la evolución de la longitud promedio de un muelle central de la cadena y de un muelle extremo conforme la cadena se mueve por el tubo. Los resultados se muestran en la figura 6.5.

Se puede apreciar que al entrar en el orificio, la extensión del muelle extremo es insignificante comparada con la del muelle central. Esto es perfectamente explicable echando un vistazo a la solución de la ecuación de Langevin para la separación entre dos puntos de una cadena [113], la cual muestra que, en flujo elongacional, la tensión será más elevada en el centro de la cadena que en los extremos de la misma.

Aunque la velocidad de deformación en flujo extensional generado por el dispositivo simulado depende de la posición, la deformación global de la macromolécula presenta características similares a las que tienen lugar en flujos homogéneos estacionarios. Así, para el flujo moderado utilizado en las figuras 6.4 y 6.5, se puede comprobar cómo las

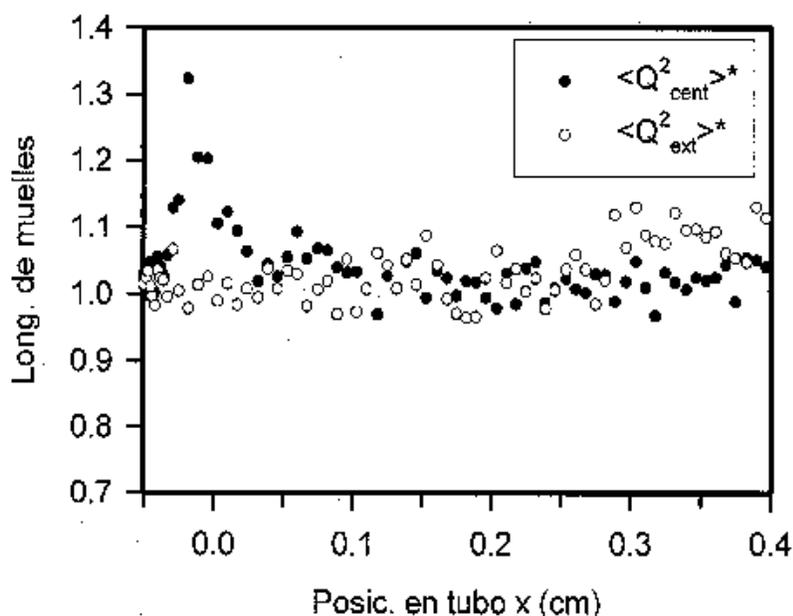


Figura 6.5: Evolución de las longitudes promedio de los segmentos en magnitudes adimensionales conforme se mueven por el dispositivo. La media fue realizada sobre 1000 cadenas,  $Q = 0,3 \text{ cm}^3/\text{s}$  y  $M = 2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ .

dimensiones globales de la cadena,  $\langle s^2 \rangle$ , aumentan en un factor de tres, mientras que la elongación del muelle se incrementa en un factor de, como mucho, 1.3 en el enlace central. Esto indica que la molécula se deforma abriendo los ángulos existentes entre muelles vecinos, adoptando una conformación alargada como la obtenida por Wiest y col. [11] en sus simulaciones en flujos estacionarios. De todos modos, la molécula puede alcanzar también conformaciones muy estiradas, como ha sido observado por otros autores.

### 6.3.2. Fractura

A continuación pasaremos del estudio de las propiedades conformacionales al estudio de la fractura de las cadenas de poliestireno. Para ello se utilizarán valores del caudal volumétrico,  $Q$ , lo suficientemente elevados (mayores que el valor crítico) como para permitir la ruptura de las cadenas. Los resultados que a continuación se presentan, y hasta que no se diga lo contrario, fueron obtenidos sin incluir interacción hidrodinámica.

Un hecho relevante es que el proceso de fractura de las cadenas no sólo tiene lugar en el orificio, sino también dentro del capilar. En la figura 6.6 se ha representado el porcentaje de cadenas fracturadas (sobre el total utilizado en la simulación) a varias distancias dentro del capilar, para dos valores del caudal,  $Q = 3 \text{ cm}^3/\text{s}$  y  $Q = 10 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

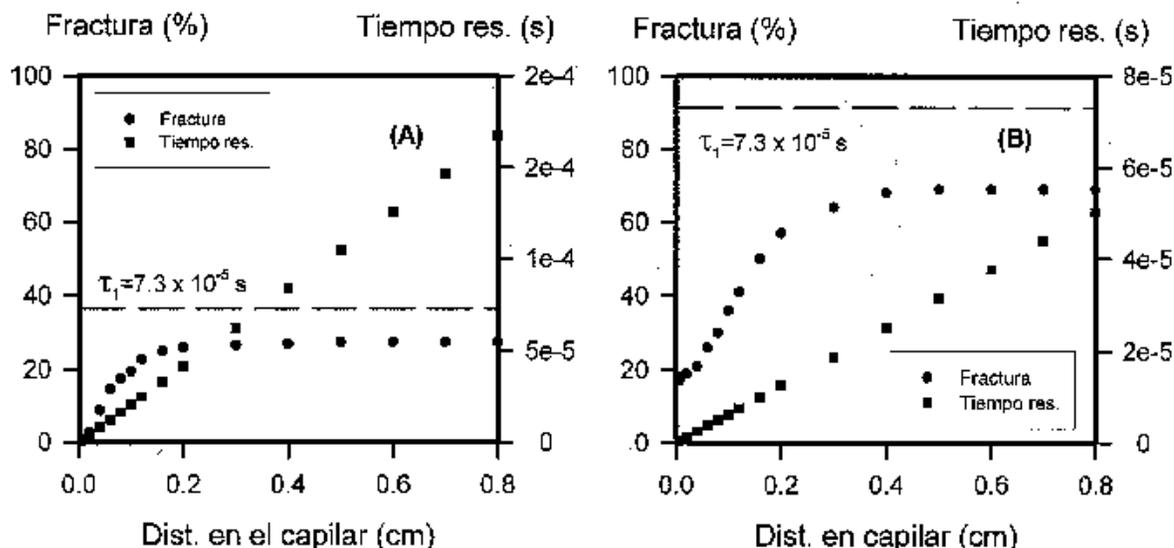


Figura 6.6: Porcentaje de fractura (eje izquierdo) de las cadenas en función de la distancia viajada dentro del capilar. El tiempo de residencia de las cadenas en el capilar se muestra en el eje derecho. (A)  $Q = 3 \text{ cm}^3/\text{s}$ . (B)  $Q = 10 \text{ cm}^3/\text{s}$ .

Se puede observar que la fractura se incrementa lentamente desde el orificio, y no alcanza un máximo hasta alrededor de 0.3-0.5 cm dentro del capilar. Nuestra interpretación es que las cadenas que no se rompieron en el momento de entrar en el orificio del capilar, al avanzar por el mismo, distribuyen aleatoriamente y a lo largo de las mismas la energía que adquirieron durante su abrupta extensión. La acumulación de la misma en un determinado enlace puede ser suficientemente elevada como para romperlo. En la figura 6.6 también se representa el tiempo de residencia de la molécula en el capilar, es decir, el tiempo empleado por la misma en viajar por el capilar hasta cada punto considerado. Se observa que cuando el porcentaje de cadenas fracturadas ha alcanzado el máximo, el tiempo de residencia es aproximadamente entre la mitad y dos tercios del primer tiempo de relajación de Rouse ( $\tau_1 = 73 \mu\text{s}$ , señalado en la figura 6.6), lo que sugiere que este parámetro puede ser utilizado para asignar un límite superior para la distancia dentro del capilar hasta la cual se produce fractura. Como ya se comentó con anterioridad, por simplicidad, todas las moléculas se mueven a lo largo de la línea central, sobre la cual, a una determinada distancia del orificio, é es ligeramente mayor que

su promedio, sobre todas las líneas de flujo, para esa distancia. Esto puede tener alguna influencia en los resultados numéricos individuales, pero no afecta a la tendencia global, los aspectos cualitativos o los exponentes de las leyes de escala.

En la figura 6.7 se ha utilizado una población de un gran número de cadenas Gaussianas, 10000, para realizar un histograma de la distribución de fragmentos en el orificio del capilar y en el interior del mismo. El peso molecular inicial fue  $M = 2 \times 10^6$  g/mol, y sólo las cadenas que experimentaban fractura fueron incluidas en la gráfica.

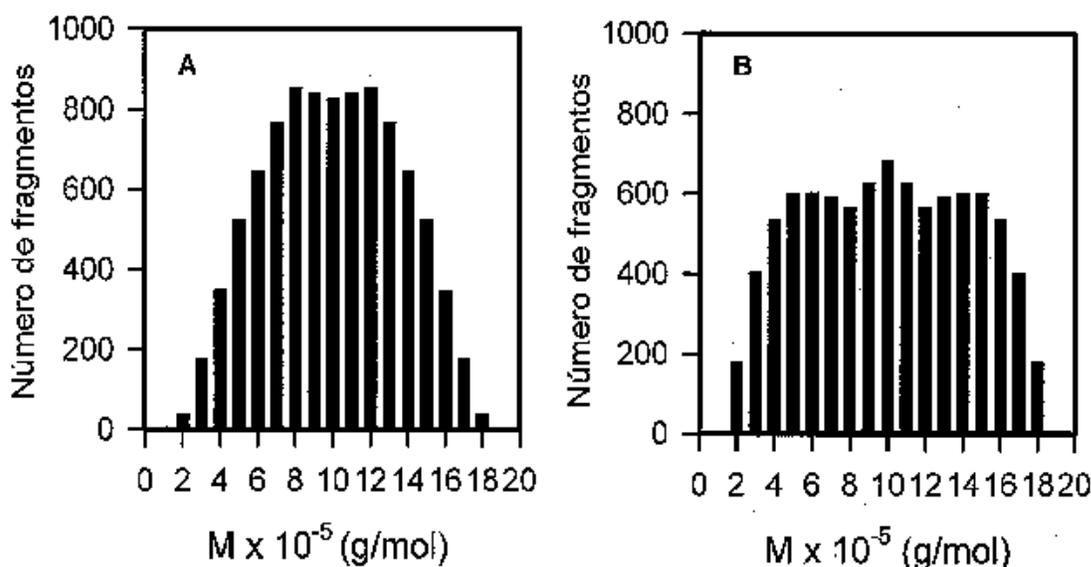


Figura 6.7: Distribución de pesos moleculares de los fragmentos de poliestireno tras la fractura. (A) En el orificio. (B) A 0.9 cm en el interior del capilar. Muestra de 10000 cadenas,  $Q = 25$  cm<sup>3</sup>/s,  $M = 2 \times 10^6$  g/mol, sin interacción hidrodinámica y modelo Gaussiano.

La distribución de pesos moleculares tras la fractura en el orificio (figura 6.7A) posee una forma de campana centrada en el peso molecular mitad del inicial, lo que indica que la mayoría de las cadenas se fracturan por su zona central. Este resultado es similar al obtenido por Reese y Zimm [20] en sus estudios sobre fractura del ADN. Para obtener el histograma correspondiente a la fractura en el interior del capilar (figura 6.7B), se ha sustraído la fractura que tuvo lugar en el orificio de la fractura total encontrada en el punto considerado. En este caso la distribución es mucho más uniforme, indicando que la fractura en el capilar tiene lugar más aleatoriamente a lo largo de la cadena de polímero.

Cuando se utilizan en la simulación cadenas FENE en lugar de Gaussianas, se obtienen histogramas como el que aparece en la figura 6.8.

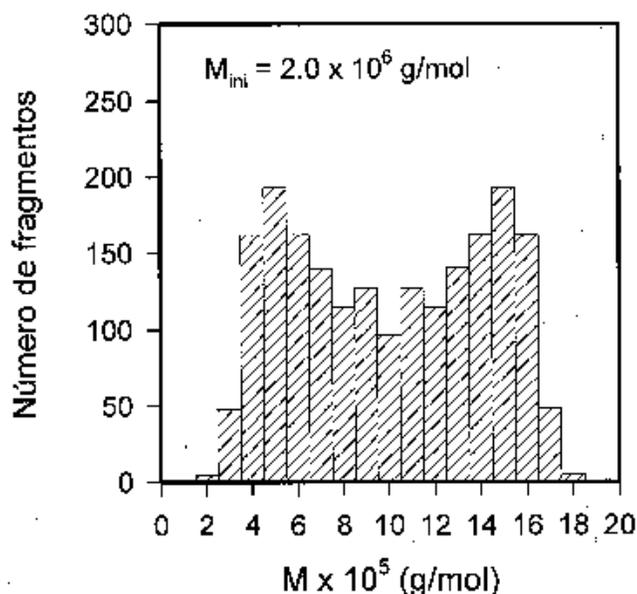


Figura 6.8: *Distribución de pesos moleculares de los fragmentos de poliestireno tras la fractura en el orificio. Muestra de 1000 cadenas,  $Q = 10 \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $M = 2 \times 10^6$  g/mol, sin interacción hidrodinámica y modelo FENE.*

El centro de la distribución está situado, al igual que ocurría cuando utilizabamos un modelo Gaussiano, en un peso molecular de  $1 \times 10^6$  g/mol, justo la mitad del peso molecular del poliestireno intacto. Sin embargo, la distribución presenta la peculiaridad de tener dos picos en torno al peso molecular central, lo que sugiere que la fractura ocurre con mayor probabilidad en una zona media entre el centro y los extremos de la cadena que en el centro mismo. Realmente, en el caso de cadenas Gaussianas también se puede observar una ligera depresión central en el histograma. Una explicación para tal comportamiento sería que la cadena puede plegarse entorno a su centro mientras viaja hacia el orificio, dando lugar a dos "subcadenas", cada una de las cuales acumula la máxima tensión en su respectiva región central. Este tipo de distribución bimodal no ha sido observada en experimentos de laboratorio en flujo extensional transitorio, aunque la simulación en ordenador llevada a cabo por Reese y Zimm [20] del experimento de fractura de ADN en su instrumento de laboratorio da una distribución similar a la nuestra.

Otro estudio interesante sobre la distribución de la fractura en el dispositivo aparece en los histogramas de la figura 6.9, donde se representa el número de cadenas fracturadas en función de la posición en frente del orificio. En ambos casos se observa que la mayor parte de la fractura tiene lugar a una distancia del orificio en torno al radio

del capilar ( $R_c = 0,025\text{cm}$ ), es decir, muy próxima al mismo en comparación con el tamaño de la región de flujo convergente. También se puede apreciar cómo, al aumentar el caudal, la fractura tiene lugar antes, a una distancia mayor del orificio, como era de esperar, y que dicha fractura se encuentra más ampliamente distribuida a lo largo del recorrido de la disolución.

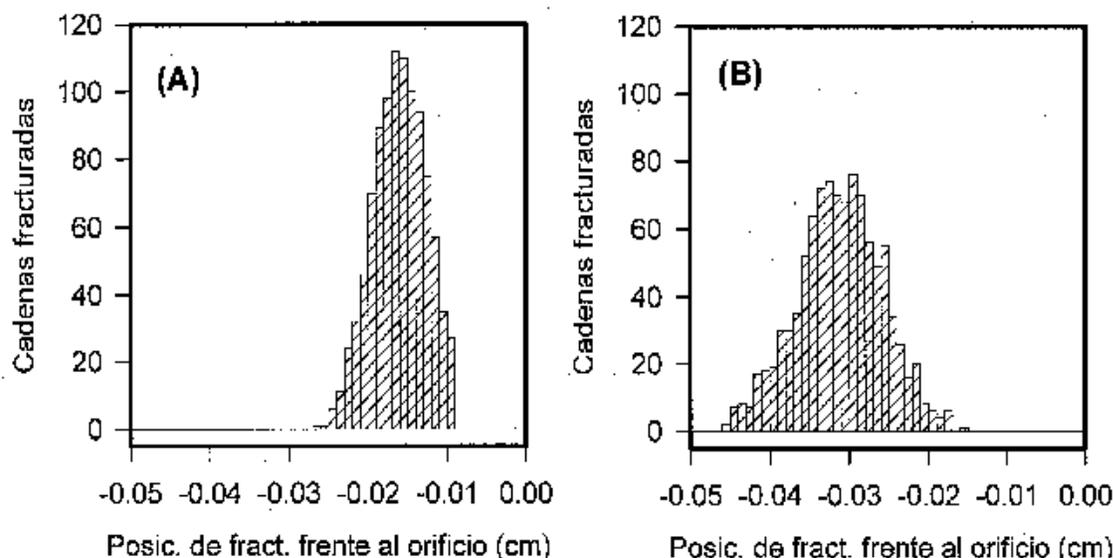


Figura 6.9: Distribución de la posición de fractura en frente del orificio (coordenada  $x = 0$ ). Muestra de 1000 cadenas,  $M = 2 \times 10^6$  g/mol, sin interacción hidrodinámica y cadenas FENE. (A)  $Q = 2$  cm<sup>3</sup>/s. (B)  $Q = 10$  cm<sup>3</sup>/s.

### Interacción hidrodinámica

A pesar de consumir mucho más tiempo de CPU, también se llevaron a cabo simulaciones incluyendo la interacción hidrodinámica entre los elementos de la cadena.

La figura 6.10 es un histograma de la distribución de pesos moleculares tras la fractura en el orificio. Corresponde al estudio llevado a cabo con el modelo de cadena Gaussiano. Pero es de resaltar que, tanto utilizando el modelo FENE como el Gaussiano, las conclusiones son análogas. En ambos casos se obtienen distribuciones semejantes al caso en el que no se incluyó interacción hidrodinámica, pero éstas son mucho más anchas y uniformes, indicando que la fractura se distribuye más a lo largo de la cadena. De hecho, se ha demostrado [114] que el efecto de la interacción hidrodinámica es reducir las dimensiones globales de la cadena. Por tanto, la razón de la

clara diferencia observada entre las simulaciones en las que se tiene en cuenta la interacción hidrodinámica y las que no, puede ser que la interacción hidrodinámica tiende a proteger la parte central de la molécula, evitando que se acumule en ella la mayor parte de la tensión, por lo que la probabilidad de alcanzar la tensión necesaria para la ruptura está más uniformemente distribuida a lo largo de toda la cadena. En el caso de cadenas FENE se observa cómo los dos picos de la distribución bimodal se reducen en tamaño. Todo esto pone de manifiesto que la interacción hidrodinámica ha de ser tomada en cuenta en los estudios teóricos y de simulación de polímeros en flujos. Esto se verá confirmado en el siguiente apartado en el que se estudian las leyes de potencia para la fractura del polímero.

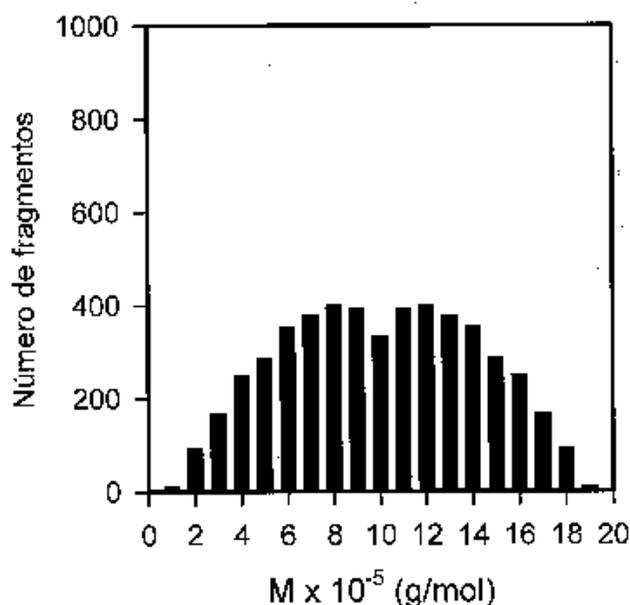


Figura 6.10: Distribución de pesos moleculares de los fragmentos de poliestireno tras la fractura en el orificio. Muestra de 5000 cadenas,  $Q = 25 \text{ cm}^3/\text{s}$ ,  $M = 2 \times 10^6 \text{ g/mol}$ , con interacción hidrodinámica y modelo Gaussiano.

### 6.3.3. Leyes de potencia

En principio ignoraremos la interacción hidrodinámica entre los elementos de la cadena. La figura 6.11 muestra el porcentaje de la fractura que, para cadenas de poliestireno de diferente peso molecular, tiene lugar en el orificio del capilar al variar el caudal aplicado. Como se observa, dicha fractura depende del peso molecular, pero

para cada caso hay un determinado valor del caudal (dependiente del peso molecular) por debajo del cual no tiene lugar fractura alguna. Este es el denominado caudal crítico o umbral,  $Q_c$ . Los resultados presentados en la gráfica corresponden a simulaciones llevadas a cabo con cadenas FENE. Si se utilizan cadenas Gaussianas se obtendrán gráficas de aspecto similar [71].

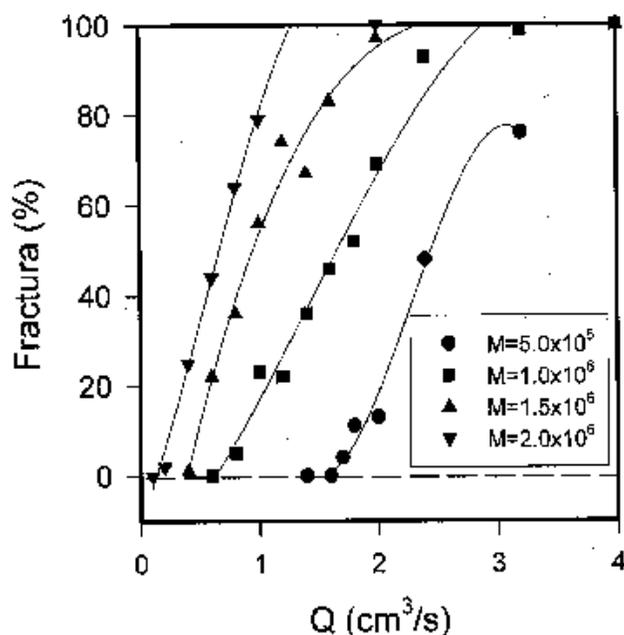


Figura 6.11: Porcentaje de fractura en el orificio frente al caudal volumétrico para cadenas de diferentes pesos moleculares. Sin interacción hidrodinámica y modelo FENE.

El valor de  $Q_c$  disminuye conforme aumenta el peso molecular. Es decir, para un caudal determinado sólo habrá fractura para cadenas de peso molecular suficientemente elevado. El aspecto de estos resultados es muy similar al obtenido por Nguyen y Kausch [107] en sus experimentos.

En la figura 6.12 se ha representado, en un diagrama doble-logarítmico, la relación entre el caudal crítico de fractura, obtenido a través de la figura 6.11, y el peso molecular del polímero. Hemos tomado como caudal crítico el valor de  $Q$  en el que la fractura se reduce a un valor ligeramente superior a cero, para evitar el problema de localizar el punto de corte con abcisas en una zona donde los datos presentan mucho más ruido que en el resto de la curva. Este valor operativo se estableció en un 8% de fractura.

El resultado final es una ley potencial de la forma,

$$Q_c \propto M^{-1.49}. \quad (6.24)$$

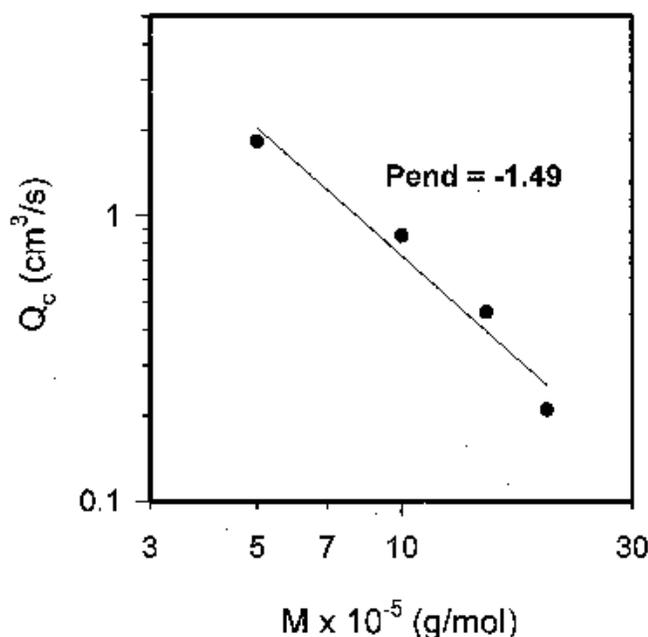


Figura 6.12: Caudal crítico frente a peso molecular. Sin interacción hidrodinámica y modelo FENE.

El valor del exponente es inferior al encontrado experimentalmente cuando se utilizan flujos elongacionales estacionarios [6, 19], y al valor predicho teóricamente [6] para cadenas cuya ruptura tiene lugar en una conformación totalmente estirada, lo cual no es de extrañar dada la diferente naturaleza de estos dos tipos de flujos. Recordemos que en flujos elongacionales estacionarios (véase Capítulo 3, sección 3.3.2), el exponente de la ley de escala que relaciona la velocidad de deformación con el peso molecular de un polímero en condiciones theta cuando no se considera interacción hidrodinámica (como es el presente caso) es  $-2$ . Aunque dicha ley se dedujo para la velocidad de deformación elongacional, en un flujo transitorio el valor de ésta en un determinado punto es directamente proporcional al caudal utilizado, tal como se mostró en la ecuación 6.12. Esto muestra claramente las peculiares características de los flujos elongacionales transitorios en los que, aunque el caudal volumétrico se mantenga constante, no lo hace la velocidad de deformación.

Sin embargo, es preciso reseñar que el valor del exponente obtenido de nuestras simulaciones sin interacción hidrodinámica también es bastante diferente del exponente próximo a  $-1,0$  propuesto teóricamente [105, 106] y observado experimentalmente [102] en flujos elongacionales transitorios.

### Interacción hidrodinámica

En la figura 6.13 se presenta el diagrama doble-logarítmico del caudal crítico frente al peso molecular cuando se incluye interacción hidrodinámica. De nuevo, el modelo de cadena utilizado ha sido FENE, obteniéndose resultados de los que se pueden extraer las mismas conclusiones cuando la cadena es Gaussiana [71].

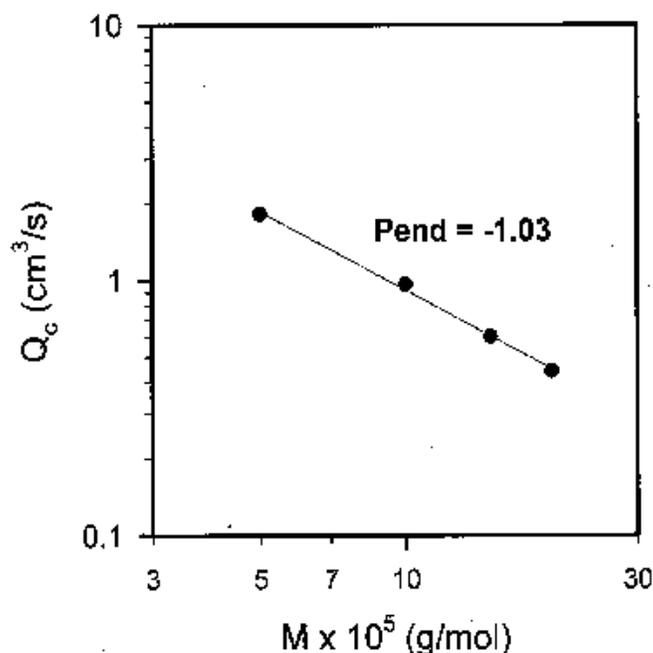


Figura 6.13: Caudal crítico frente a peso molecular. Con interacción hidrodinámica y modelo FENE.

Ahora la ley de potencia es

$$Q_c \propto M^{-1.03}. \quad (6.25)$$

El exponente obtenido aquí es mucho menor que el que aparece cuando no se introduce interacción hidrodinámica, y muy similar al resultado teórico mostrado previamente. En la simulación que realizamos con cadenas Gaussianas e interacción hidrodinámica encontramos un valor igual a  $-0,95 \pm 0,2$ , acorde, dentro de su error, con el expuesto anteriormente para cadenas FENE.

Aunque el caso en el que no se incluye interacción hidrodinámica no es de relevancia práctica, la comparación entre los resultados obtenidos en los dos tipos de simulación tiene interés teórico. El menor valor negativo obtenido ahora implica que la interacción

hidrodinámica hace más costoso romper las cadenas poliméricas. Esto es razonable, pues este tipo de interacción tiene un efecto de escudo para los movimientos de la cadena. Así, la fricción sobre las bolas y, por tanto, la tensión acumulada son menores, por lo que se requieren mayores velocidades de deformación y, por tanto, mayores caudales, para lograr la fractura. Esta mayor dificultad de fractura cuando se incluye interacción hidrodinámica se aprecia perfectamente en la figura 6.14, donde se comparan los resultados de simulación para el porcentaje de fractura obtenidos sin y con interacción hidrodinámica. Cuando se incluye interacción hidrodinámica, el porcentaje de fractura para un mismo caudal es menor. Así mismo, con interacción hidrodinámica el caudal crítico necesario para iniciar la fractura es mayor.

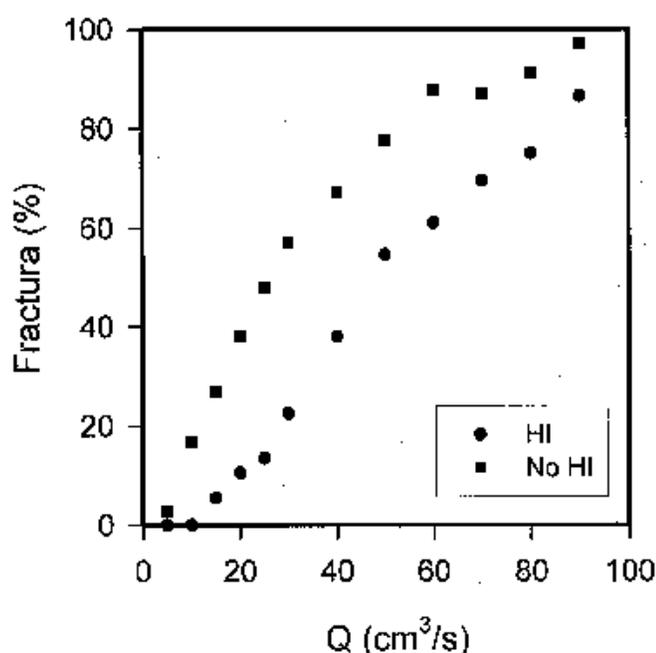


Figura 6.14: Porcentaje de fractura en el orificio del capilar frente al caudal volumétrico con y sin interacción hidrodinámica. Modelo Gaussiano.

Es interesante, destacar que, tanto el hecho de que el valor del exponente en la ley de potencia sea menos negativo, como el de que la distribución de pesos moleculares de fragmentos sea más ancha y uniforme (como se comprobó en el apartado anterior), en comparación con los resultados obtenidos en ausencia de HI, indican que, en promedio, las cadenas no alcanzan la misma conformación totalmente estirada previa a la fractura.

Como ya se ha hecho notar, los resultados encontrados en nuestros trabajos con los dos modelos de cadena utilizados, FENE y Gaussiano, relativos a la ley de potencia para el caudal crítico, exponentes  $-1,03$  y  $-0,95$  respectivamente, están en perfecto

acuerdo con el exponente encontrado experimentalmente para cadenas de poliestireno por Nguyen y Kausch [102], quienes obtuvieron un valor de  $-0,95$  para el mismo. También concuerdan muy bien con los estudios teóricos de Rabin [105, 106], el cual considera que el exponente, en flujos extensionales transitorios, debería tomar valores entre  $-1,0$  y  $-1,2$ , dependiendo de la calidad del disolvente. En concreto, este autor obtiene un exponente igual a  $-2\nu$ , donde el parámetro  $\nu$  toma valores entre  $0,5$  (en disolución theta) y  $0,6$  (en buen disolvente). En nuestro caso, hemos simulado un sistema polímero/disolvente en condiciones theta, como ya se indicó previamente en este capítulo, por lo que si, de acuerdo con la teoría, consideramos  $\nu = 0,5$ , obtenemos que el exponente debería ser  $-1,0$ , por lo que nuestros resultados están en muy buen acuerdo.

#### 6.3.4. Revisión del procedimiento de simulación

En el estudio que se acaba de exponer, todas las moléculas, como se indicó en su momento, fueron colocadas inicialmente en la línea central del dispositivo simulado. Esto es correcto en el sentido de que en la región de flujo convergente, la velocidad sólo depende de la distancia al orificio, como se demostró en la ecuación 6.5, siendo independiente del ángulo respecto a la línea central. Sin embargo, puesto que el flujo en el tubo de entrada es de tipo Poiseuille, la velocidad depende de la distancia radial a la línea central, lo que hace que la velocidad de referencia  $v_0$  sea dependiente del ángulo  $\theta$ . Por tanto, sería más correcto, al obtener los datos de fractura, llevar a cabo un promedio sobre las moléculas que se aproximan al orificio desde diferentes ángulos  $\theta$ , y no sólo para el valor  $\theta = 0$ . Para determinar la influencia que este efecto tiene sobre los resultados de simulación, se llevó a cabo un estudio donde se seleccionó aleatoriamente el valor inicial del ángulo  $\theta$  para cada molécula antes de la simulación. Al hacer esto, se tuvo en cuenta que la probabilidad de encontrar una molécula en un determinado punto del espacio no es la misma para todos los ángulos. En el tubo de entrada, la probabilidad de encontrar un molécula en un punto aumenta con la distancia al eje central, debido al incremento del área disponible. Así, la probabilidad será

$$P(r) = \frac{2r}{R_t^2}. \quad (6.26)$$

La probabilidad acumulada,  $w(r)$ , será entonces

$$w(r) = \int P(r)dr = \frac{r^2}{R_t^2}. \quad (6.27)$$

Si definimos,  $u = r^2/R_t^2$ , obtenemos  $r = R_t\sqrt{u}$ , por lo que la distancia radial inicial se puede asignar por medio de un generador de números uniformes que produzca números  $u \in (0, 1)$ , y aplicando la fórmula anterior. Puesto que suponemos que las líneas de flujo en la región de flujo de Poiseuille mantienen el régimen laminar cuando entran en la región de flujo convergente, una determinada distancia radial en la primera región corresponde a un cierto valor del ángulo  $\theta$  en la segunda. De este modo se puede incluir el parámetro  $\theta$  en nuestras simulaciones.

Es de esperar que esta modificación no afecte en gran medida a los resultados de fractura del poliestireno, por lo menos a los aspectos y a los resultados cualitativos más genéricos, tales como las leyes de potencia. Sin embargo, puesto que las moléculas entran en el orificio desde todos los ángulos, provocando una variabilidad en las velocidades asociadas a las líneas de flujo, es de esperar que el caudal crítico de fractura no esté tan claramente definido. Esta situación, con un espectro de velocidades de deformación elongacionales a través del orificio, es más realista.

La figura 6.15 muestra el porcentaje de fractura obtenido en una simulación con las características anteriores, para poliestireno de  $M = 2 \times 10^6$  g/mol. La pendiente de la curva es menor que la observada cuando no hay dispersión en la velocidad, lo que da como resultado una menor fractura para un determinado caudal. Sin embargo, como era de esperar, el caudal crítico de fractura se encuentra en el mismo nivel que en las simulaciones en las que sólo se tiene en cuenta la línea central (compárese con el mismo caso,  $M = 2 \times 10^6$  g/mol, que aparece en la figura 6.11).

## 6.4. Conclusiones

Nuestro objetivo ha sido estudiar el comportamiento (conformación y fractura) de moléculas de poliestireno sometidas a un flujo elongacional de carácter transitorio, simulando para ello un sistema polímero/disolvente y un montaje experimental que ha sido empleado en laboratorio por otros autores, así como obtener más información sobre las diferencias existentes entre flujos elongacionales de tipo estacionario y de tipo transitorio.

Se observa una fuerte dependencia de la fractura con el caudal volumétrico y el peso molecular. Se encuentra una ley de potencia entre el caudal crítico necesario para la fractura y el peso molecular muy diferente de la encontrada para flujos elongacionales estacionarios, pero que concuerda perfectamente con la encontrada tanto teóricamente como experimentalmente para flujos elongacionales transitorios.

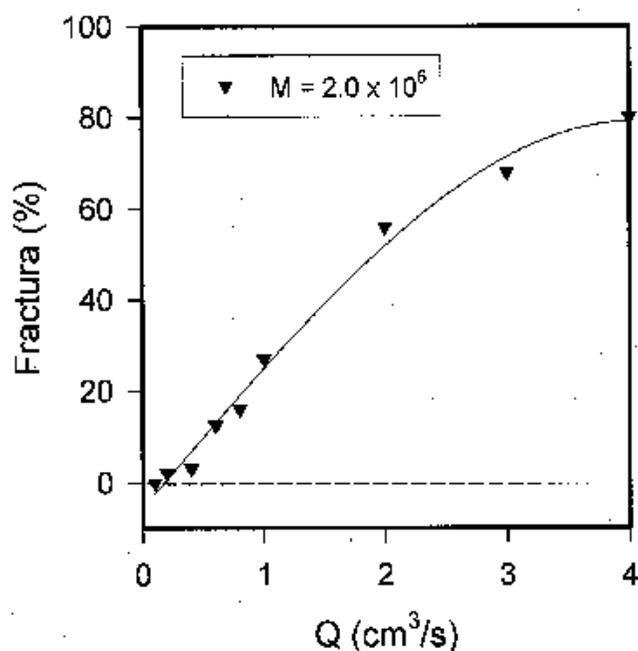


Figura 6.15: Porcentaje de fractura frente al caudal en simulaciones en las que no sólo se tiene en cuenta la línea central.  $M = 2 \times 10^6$  g/mol, sin interacción hidrodinámica y modelo FENE.

Las conclusiones que se obtienen, tanto si se utilizan en las simulaciones un modelo de cadena con muelles FENE como si se utiliza el modelo Gaussiano, son bastante similares. Sin embargo, ambos modelos almacenan energía de forma y en cantidades diferentes, por lo que la intensidad de flujo necesaria para la fractura puede también ser diferente. Por tanto, para obtener predicciones cuantitativas comparables a los experimentos reales creemos que el modelo FENE, que es más realista, debería ser utilizado.

La ley de potencia y la distribución de pesos moleculares obtenidas dependen de la inclusión o no de interacción hidrodinámica, obteniéndose resultados acordes con los experimentales cuando ésta es tenida en cuenta. Esto indica la importancia de incluir la interacción hidrodinámica en los estudios de fractura de polímeros en flujos elongacionales transitorios.

# Capítulo 7

## Polímeros no lineales

### 7.1. Introducción

Los capítulos anteriores estuvieron dedicados al comportamiento en flujo elongacional de polímeros flexibles lineales. Lo que ahora se pretende es describir y estudiar, de forma preliminar, el comportamiento en flujo de otros tipos de polímero con estructuras más complejas, que podríamos definir, de forma genérica, como no lineales. Para ello nos centraremos, fundamentalmente, en el comportamiento de estos polímeros en flujo de cizalla.

Polímeros **no lineales** son todos aquellos cuya estructura no se puede modelar como una cadena lineal simple y abierta. Por tanto, bajo esta denominación podemos englobar a los polímeros con estructura de anillo y a aquéllos que presentan ramificaciones. De éstos últimos los hay de muy diversos tipos. Así, hay estructuras consistentes en un núcleo central del que parten una serie de cadenas poliméricas denominadas brazos o ramas. Este tipo de polímero se denomina estrella o *star*. Si los brazos son todos de la misma composición química e igual longitud se denominan estrellas uniformes, y si lo son de diferente longitud, estrellas no-uniformes. Cuando la estrella está compuesta por brazos de diferente composición química, aunque un determinado brazo esté constituido por un sólo tipo de monómero, se denomina *miktoarm* (hemos respetado el término anglosajón por ser con el que son conocidos). Puede suceder, también, que los brazos sean copolímeros, es decir, contengan monómeros de diferente composición química, obteniéndose entonces los denominados estrellas-copolímero. También existen estructuras con un determinado número de puntos ramificados distribuidos a lo largo de un esqueleto central o *backbone*, son los denominados peine o *comb*. Las cadenas también pueden estar fijas a una superficie, originándose las estructuras en cepillo o

*brushes*. Por último, otro tipo de estructura ramificada muy interesante es la que posee una ramificación en forma de árbol (dendrítica) con simetría radial. Es semejante a una estrella en la que el extremo de cada brazo se ramifica a su vez en otros brazos, repitiéndose este proceso durante un número determinado de generaciones (estructura tipo fractal). Son los denominados dendrímeros. El otro tipo de polímero no lineal mencionado anteriormente, el que presenta estructura de anillo o *ring*, se puede generar por la ciclación de un polímero lineal, el unirse los dos extremos de la cadena. Este capítulo lo dedicaremos al estudio de los polímeros en anillo y, sobre todo, a los que antes hemos denominado estrellas uniformes. Una representación de estas dos arquitecturas aparece en la figura 7.1.

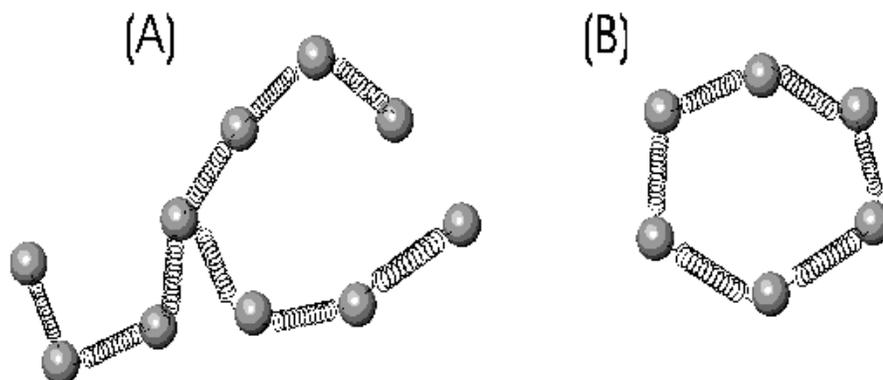


Figura 7.1: Modelos de bolas y muelles para los dos tipos de polímero no lineal estudiados en este capítulo. (A) Estrella uniforme ( $N=10$ ,  $f=3$ ) y (B) Anillo ( $N=6$ ).

Cuando un polímero presenta puntos con ramificaciones en su estructura, dichos puntos pueden ser identificados a través de un parámetro denominado **funcionalidad**,  $f$ . Este parámetro se define como el número de cadenas que parten del punto considerado.

Los polímeros no lineales no sólo son interesantes por su curiosidad estructural, sino que presentan gran importancia práctica. La predicción e interpretación teórica de las propiedades conformacionales e hidrodinámicas de este tipo de polímeros entraña gran dificultad por la complejidad y variedad de sus estructuras. Por ello las técnicas de simulación numérica son de gran utilidad a la hora de acometer su estudio. En particular, nosotros utilizaremos la técnica de simulación de dinámica Browniana.

Hasta la fecha se han publicado gran cantidad de trabajos en los que se estudia mediante simulación las propiedades de estos polímeros [25, 26, 27, 52, 82, 95, 115]. Pero en casi todos ellos se adopta como modelo de cadena el Gaussiano y se estudian las propiedades de las macromoléculas en equilibrio, es decir, en ausencia de flujo.

Una excelente revisión sobre los aspectos teóricos y computacionales relativos a los polímeros no lineales es el trabajo de Freire [21]. En el presente trabajo se adoptará el modelo más realista de cadena FENE para tener en cuenta la extensibilidad finita de las cadenas macromoleculares. Además, a diferencia de trabajos anteriores, se pretende estudiar el comportamiento de las cadenas no lineales en presencia de un flujo. El tipo de flujo utilizado en este trabajo será el de cizalla simple. En cuanto a las topologías de cadena consideradas, ya hemos comentado que nos limitaremos a estrellas uniformes de  $f$  brazos y a anillos.

## 7.2. Metodología

### 7.2.1. Modelos

Tanto los polímeros en anillo como en estrella, se modelan como cadenas de bolas y muelles (véase la figura 7.1). En el caso de las estrellas, éstas se encuentran constituidas por  $f$  brazos de igual longitud, con  $N_b$  bolas idénticas por brazo, más una bola central a la que se enganchan dichos brazos, por lo que el número de bolas totales en la estructura será  $N = fN_b + 1$ . La conformación inicial se genera a partir de  $f$  cadenas lineales independientes con distribución Gaussiana, cada una de las cuales corresponderá a un brazo. Cada cadena está constituida por  $N_b + 1$  bolas, la primera de las cuales se coloca siempre en el origen. Posteriormente se unen estas cadenas utilizando como punto de unión la bola colocada en el origen (común a todas ellas), que es la que forma el núcleo de la estrella y a la que se la identifica como la primera bola del modelo. Se obtiene así una estrella con el número total de unidades requerido,  $N = fN_b + 1$ . En este proceso de unión de las cadenas independientes para formar la estrella es preciso tener en cuenta la conectividad entre los elementos de la macromolécula, de modo que quede perfectamente determinado qué esferas están conectadas entre sí mediante muelles, pues serán sólo estas parejas de elementos las que contribuyan al término correspondiente a la fuerza de los muelles en las simulaciones. La generación de la conformación inicial en anillos es bastante más simple, pues basta con generar una cadena lineal abierta con distribución Gaussiana y unir los dos extremos de la misma mediante un muelle. El único requisito es que la distancia extremo-extremo de la cadena abierta ha de ser en torno al valor de la longitud de equilibrio de un muelle, es decir,  $(\langle r^2 \rangle^{1/2})^* = 1$ , por lo que si dicho requisito no se cumple, se desecha la conformación y se genera una nueva, hasta que la condición de clausura del anillo se cumpla.

Una forma de incorporar la conectividad entre los elementos de una cadena en la formulación de las fuerzas de los muelles, para obtener, así, una expresión compacta con la que desarrollar los cálculos es a través de la matriz de conectividad de Rouse,  $\mathbf{A}$ , cuyos elementos constituyentes son:

$A_{ii} = n_e$ , siendo  $n_e$  el número de conexiones o enlaces que posee el elemento  $i$  (ej.: 1 para bolas terminales y 2 para bolas internas en una cadena lineal).

$A_{ij} = -1$ , si los elementos  $i$  y  $j$  se encuentran enlazados, y

$A_{ij} = 0$ , para las unidades no enlazadas.

Como se comentó en la introducción, utilizamos en nuestro modelo muelles FENE. La expresión de la fuerza asociada a estos muelles FENE es la que se definió en el Capítulo 2 de esta Memoria (ecuación 2.21). En algunos casos también se emplearon muelles Gaussianos, cuya fuerza viene determinada por la ecuación 2.14. Como ya se discutió en el Capítulo 2, en el caso de utilizar muelles FENE, es preciso evitar que, en un paso Browniano, la elongación del muelle sobrepase la máxima elongación permitida, lo cual es posible que ocurra debido al desplazamiento estocástico que sufren las bolas de la cadena. Para ello se recurre al procedimiento, ya explicado en ese capítulo (sección 2.5.3), de evaluar las longitudes de los muelles y recolocar artificialmente las posiciones de las bolas en caso de que sea preciso. Según que la cadena sea lineal, estrella o anillo, el procedimiento es algo diferente para tener en cuenta las peculiares características topológicas de la estructura.

En nuestro estudio de polímeros no lineales hemos tenido en cuenta la presencia de potenciales intramoleculares de largo alcance para modelar las condiciones de buen disolvente y las condiciones theta. De hecho, en el caso de simular condiciones theta, la cadena ideal es, para estrellas, una representación peor que en el caso de cadenas lineales. En el caso de estrellas, la presencia de un núcleo con una elevada densidad de elementos (que será mayor al aumentar la funcionalidad) provoca importantes efectos estéricos, que provocan una expansión de la cadena respecto al tamaño esperado para una cadena ideal. El potencial escogido para modelar la interacción entre elementos no conectados de la macromolécula fue el de Lennard-Jones, mostrado en el Capítulo 2 de esta Tesis (ecuación 2.24). Como ya se comentó en ese capítulo, a través de dicho potencial es posible simular diversas condiciones y calidades del disolvente variando el valor del parámetro energético  $\epsilon_{LJ}$ . Así, nosotros adoptamos el valor  $\epsilon_{LJ} = 0,1k_B T$  para representar un polímero en condiciones de buen disolvente, y  $\epsilon_{LJ} = 0,3k_B T$  para representarlo en condiciones theta, siguiendo el mismo criterio de trabajos sobre polímeros en estrella anteriores [25, 26, 95]. El otro parámetro es  $\sigma_{LJ} = 0,8b$  en todos los casos. Como ya se mencionó en el Capítulo 3, la utilización de este tipo de potencial requiere

el uso de un tiempo de paso Browniano muy pequeño, debido a la elevada intensidad de las interacciones repulsivas que se generan cuando la distancia entre los elementos interactuantes es inferior a cierto valor,  $\sigma_{LJ}$ . Por este motivo, el valor de incremento de tiempo empleado fue  $\Delta t^* = 0,0001$ . En particular, en el caso de polímeros en estrella, la elevada densidad de elementos cerca del núcleo provoca que las fuerzas repulsivas entre elementos no vecinos cobren gran importancia. Estas peculiares características del potencial de Lennard-Jones hacen que, en muchas ocasiones, la conformación inicial de la que parte la trayectoria Browniana, generada como una cadena Gaussiana, totalmente al azar, no sea adecuada para comenzar la simulación, ya que hay cierta probabilidad de que algunos elementos de la cadena se encuentren muy próximos entre sí, generándose una situación muy inestable. Para evitar esta situación se impone, durante la generación de la cadena inicial, ciertas restricciones para la distancia entre elementos. En concreto, nosotros imponemos que la distancia cuadrática entre elementos enlazados sea la de equilibrio de un muelle Gaussiano,  $(b^2)^* = 1$ . También, durante la construcción de la conformación inicial, se evalúan las distancias entre cada nuevo elemento de la cadena y el resto de elementos existentes, y si alguna de las distancias evaluadas es excesivamente corta, ese último elemento se desecha y se genera uno nuevo. Éste fue el método utilizado en la construcción de la conformación inicial en cadenas lineales y anillos.

Otro procedimiento que se puede emplear es, tras generar la cadena inicial con distribución Gaussiana, aplicar durante un cierto tiempo, previo a la simulación definitiva, el potencial de Lennard-Jones de forma paulatina, es decir, aumentando su intensidad desde cero hasta el valor que tendrá en dicha simulación. A este período de tiempo lo denominaremos tiempo de "calentamiento", y la técnica consiste en variar de forma lineal a lo largo de dicho período los valores de los parámetros  $\sigma_{LJ}$  y  $\epsilon_{LJ}$ , desde cero (ausencia de interacción) hasta el valor de trabajo. De este modo, la intensidad de la interacción entre bolas no vecinas va aumentando suavemente, con lo que la macromolécula tiene la oportunidad de ir adoptando, de forma gradual, una conformación de trabajo adecuada. Como las estrellas se construyen mediante la unión de  $f$  cadenas lineales, durante la generación de cada una de ellas se aplicó el procedimiento de las restricciones entre distancias explicado anteriormente. Pero una vez unidas estas cadenas lineales para formar la estrella, en vez de realizar un chequeo de distancias entre los elementos constituyentes de los brazos, se empleó el procedimiento de reorganizar la conformación inicial durante el tiempo de "calentamiento".

### 7.2.2. Simulación y propiedades

Como ya se mencionó en la introducción, el algoritmo de simulación empleado en este trabajo para la generación de las trayectorias de las macromoléculas sometidas a un flujo es el mismo utilizado en todos los capítulos anteriores para cadenas lineales, esto es, un algoritmo de simulación de dinámica Browniana según el esquema de Ermak y McCammon [44], con la modificación de segundo orden de Iniesta y García de la Torre [45] (véase Capítulo 2, sección 2.5.1). En estas simulaciones de dinámica Browniana se tuvo en cuenta el efecto de interacción hidrodinámica, a través del tensor de Rotner-Prager-Yamakawa (véase Capítulo 2, sección 2.2.2). También se utilizó la dinámica Browniana para realizar simulaciones en ausencia de flujo. Los resultados de las simulaciones sin flujo nos sirvieron tanto para comparar con los resultados que aparecen en la bibliografía como para obtener los valores de las magnitudes en equilibrio, que servirán de referencia en posteriores cálculos.

Para el estudio de las propiedades estacionarias en flujo de cizalla simple, se utilizó un campo de velocidades como el descrito en el Capítulo 2, ecuación 2.81. Para cada situación estudiada se simularon cinco trayectorias Brownianas independientes (generadas a partir de cinco conformaciones iniciales diferentes), cada una con unos  $2 \times 10^6$  pasos. De cada una de ellas se tomaron 5000 conformaciones y se calculó el valor promedio que, sobre las mismas, presentan las propiedades que se desean estudiar. Antes de seleccionar las 5000 conformaciones válidas para la estadística, se desecha el primer quinto de cada trayectoria, con el fin de que la macromolécula pierda la dependencia con la conformación inicial y estar seguros de que se ha alcanzado el estado estacionario. Es este período de tiempo inicial, sin valor estadístico, el mismo que denominamos anteriormente como tiempo de "calentamiento", y es durante el mismo, en el caso de simular polímeros en estrella, cuando el potencial de Lennard-Jones es aplicado progresivamente. El valor que se le asigna a la propiedad en el estado estacionario es la media de los cinco valores promedio de la propiedad obtenidos en cada una de las cinco trayectorias.

Las dos propiedades a las que haremos referencia en la sección de resultados son la viscosidad intrínseca de cizalla,  $[\eta]$ , definida en el Capítulo 2, ecuación 2.85, y el radio de giro cuadrático medio,  $\langle s^2 \rangle$ , definido en el Capítulo 2, ecuación 2.50. La forma que adopta la viscosidad intrínseca de cizalla, para una conformación instantánea de la macromolécula, tras utilizar la expresión de Kramers modificada (ecuación 2.94) para evaluar el tensor de esfuerzo y reescribir la ecuación en forma adimensional es

$$[\eta]^* = -\frac{6\pi\sigma^*}{\dot{\gamma}^*} \sum_{i=1}^N F_i^{y^*} s_i^{z^*}, \quad (7.1)$$

donde  $\sigma^*$  es el radio hidrodinámico de las bolas,  $F_i^{y^*}$  es la componente en la dirección del gradiente de cizalla de la fuerza sobre la bola  $i$ , y  $s_i^{z^*}$  es la componente en la dirección del flujo del vector posición de la bola  $i$  respecto del centro de masas.

Una forma conveniente, que es la que utilizaremos en este estudio, de representar la velocidad de deformación de cizalla,  $\dot{\gamma}$ , es a través del parámetro adimensional  $\beta$ , el cual relaciona  $\dot{\gamma}$  con el peso molecular del polímero  $M$  y con la viscosidad intrínseca a cizalla nula,  $[\eta]_0$ , y que se define

$$\beta = \frac{M\eta_s[\eta]_0\dot{\gamma}}{N_A k_B T}, \quad (7.2)$$

donde  $\eta_s$  es la viscosidad del disolvente. Utilizando esta forma adimensional de la velocidad de deformación de cizalla se consigue que los valores de las propiedades, expresadas en forma adecuada, sean independientes del peso molecular del polímero. Por ejemplo,  $[\eta]/[\eta]_0$  frente a  $\beta$  no depende de la longitud de las cadenas. La cantidad compuesta adimensional  $\beta$  también se puede obtener a partir de las magnitudes adimensionales empleadas en nuestras simulaciones utilizando la siguiente expresión

$$\beta = \frac{[\eta]_0^* \dot{\gamma}^*}{6\pi\sigma^*}. \quad (7.3)$$

La viscosidad intrínseca adimensional a cizalla nula,  $[\eta]_0^*$ , correspondiente al modelo de cadena que se esté considerando la obtenemos, tal como se expuso en el Capítulo 2, a partir de una simulación de dinámica Browniana en ausencia de flujo, para generar diferentes conformaciones en estado de equilibrio, y aplicando a cada una de ellas el tratamiento hidrodinámico que aplicamos a macromoléculas rígidas [48, 49], que se encuentra implementado en las subrutinas del paquete HYDRO [49, 50].

A partir de las dos propiedades enunciadas anteriormente,  $[\eta]$  y  $\langle s^2 \rangle$ , se pueden definir una serie de magnitudes relativas que serán las que se considerarán en la sección de resultados para caracterizar el comportamiento del polímero en presencia de un flujo. Así, el estudio de la viscosidad de los polímeros no lienes lo haremos utilizando la viscosidad de cizalla relativa a la viscosidad a cizalla nula, es decir, el cociente  $[\eta]/[\eta]_0$ . Para estudiar el cambio en las dimensiones de la cadena al aplicar el flujo utilizaremos como magnitud representativa el incremento relativo que experimenta el radio de giro en presencia del flujo,  $\langle s^2 \rangle$  respecto al valor que éste tiene cuando la disolución está en reposo,  $\langle s^2 \rangle_0$ . Por tanto, definiremos esta magnitud,  $\delta^2$ , a la que podemos denominar deformación, como

$$\delta^2 = \frac{\langle s^2 \rangle - \langle s^2 \rangle_0}{\langle s^2 \rangle_0}. \quad (7.4)$$

De forma análoga a ella, se pueden definir los incrementos relativos de las componentes de la diagonal principal del tensor de giro,  $G^{(\alpha\alpha)}$ , respecto al valor de las mismas en ausencia de flujo. Esta variable nos informará sobre las deformaciones en cada una de las direcciones del espacio. Para una disolución en reposo y en equilibrio, las tres dimensiones espaciales son isotropas, por lo que el tensor de giro será diagonal con los tres elementos de la diagonal iguales. Según la ecuación 2.54 del Capítulo 2, se tiene

$$\langle s^2 \rangle = \text{Tr}(\langle \mathbf{G} \rangle) = \langle G \rangle^{(xx)} + \langle G \rangle^{(yy)} + \langle G \rangle^{(zz)}. \quad (7.5)$$

En una disolución en reposo,  $\langle G \rangle_0^{(xx)} = \langle G \rangle_0^{(yy)} = \langle G \rangle_0^{(zz)}$ , por lo que  $\langle s^2 \rangle = 3 \langle G \rangle^{(xx)}$  o, lo que es igual,  $\langle G \rangle_0^{(xx)} = 1/3 \langle s^2 \rangle_0$ . Asignando este valor a las componentes de la diagonal del tensor de giro en reposo, el incremento relativo de estas componentes,  $\delta^{(\alpha\alpha)}$  ( $\alpha = x, y, z$ ), se define

$$\delta^{(\alpha\alpha)} = \frac{G^{(\alpha\alpha)} - 1/3 \langle s^2 \rangle_0}{1/3 \langle s^2 \rangle_0}. \quad (7.6)$$

Una forma de caracterizar los polímeros no lineales en ausencia de flujo, es decir, cuando la disolución está en reposo, es a través de la relación que existe entre el valor de una determinada propiedad del polímero no lineal respecto al valor de esa misma propiedad para el polímero lineal de igual peso molecular. Si las propiedades consideradas son el radio de giro y la viscosidad intrínseca, se pueden definir los siguientes cocientes

$$g = \frac{\langle s^2 \rangle_b}{\langle s^2 \rangle_l}, \quad (7.7)$$

$$g' = \frac{[\eta]_b}{[\eta]_l}, \quad (7.8)$$

donde el subíndice  $b$  hace referencia al valor de la propiedad para el polímero no lineal (del inglés *branched*), y el subíndice  $l$  al valor correspondiente al mismo polímero pero lineal.

En el caso de polímeros en estrella, cuando el peso molecular es infinito, es decir  $N \rightarrow \infty$ , se puede demostrar que, utilizando el modelo de cadena ideal Gaussiana, la razón  $g$  tiende al valor límite

$$g = \frac{(3f - 2)}{f^2}, \quad (7.9)$$

donde, como ya comentamos en la introducción,  $f$  es la funcionalidad de la estrella. Cuando la cadena es lineal se considera  $f = 2$ . En la tabla 7.1 se muestran los valores de  $\langle s^2 \rangle_0^*$  y  $[\eta]_0^*$  (en forma adimensional), y en la tabla 7.2 los de  $g$  y  $g'$ , para diferentes casos estudiados y se comparan con valores procedentes de la bibliografía, los cuales fueron obtenidos para cadenas con muelles Gaussianos.

Condiciones theta ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,3$ )					
N	f	$\langle s^2 \rangle_0^*$	$\langle s^2 \rangle_0^*$ (Bibliog.) (a)	$[\eta]_0^*$	$[\eta]_0^*$ (Bibliog.) (b)
25	1(anillo)	3.14±0.07		40.0±0.8	
25	2	5.3±0.3	5.6±0.1	63±3	55±1
37	6	4.343±0.004	4.39±0.03	79.5±0.7	68 ± 2
49	1(anillo)	6.20±0.16		118±3	
49	2	11.0±1.4	11.0±0.2	192±20	181±12
49	2	7.5±0.2		153±4	
49	6	5.816±0.007	5.64±0.05	126.5±1.5	107±4
Condiciones de buen disolvente ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,1$ )					
N	f	$\langle s^2 \rangle_0^*$	$\langle s^2 \rangle_0^*$ (Bibliog.) (c)	$[\eta]_0^*$	$[\eta]_0^*$ (Bibliog.) (c)
25	1(anillo)	3.71±0.03		46.6±0.4	
25	2	6.7±0.2	6.83±0.04	78±2	71.9±0.7
25	6	3.342±0.003		47.7±0.5	
37	6	5.075±0.004	5.22±0.02	93.2±0.8	82±1
49	1(anillo)	8.16±0.12		162.5±1.7	
49	2	15.3±0.4	15.4±0.2	267±7	230±9
49	4	9.04±0.11		184.7±1.8	
49	6	7.16±0.13	7.06±0.01	157±3	138±5

Cuadro 7.1: Valores de  $\langle s^2 \rangle_0^*$  y  $[\eta]_0^*$  (ausencia de flujo), comparados con los que aparecen en (a) Tabla II de [95], (b) Tabla I de [25] y (c) Tabla I [26].

Como se aprecia en las tablas, para un determinado valor de la funcionalidad,  $f$ , los valores de  $g$  y  $g'$  disminuyen al aumentar el número de bolas,  $N$ , de la cadena, tendiendo al valor límite de una cadena de longitud infinita.

### 7.3. Resultados

Condiciones theta ( $\epsilon_{LJ} = 0,3k_B T$ )					
$N$	$f$	$g$	$g$ (Bibliog.) (a)	$g'$	$g'$ (Bibliog.) (b)
25	6	$0.56 \pm 0.03$		$0.67 \pm 0.04$	
25	12	$0.391 \pm 0.008$	$0.37 \pm 0.01$	$0.533 \pm 0.009$	$0.47 \pm 0.02$
49	4	$0.68 \pm 0.10$		$0.8 \pm 0.10$	
49	6	$0.53 \pm 0.07$	$0.51 \pm 0.01$	$0.66 \pm 0.08$	$0.59 \pm 0.07$
Condiciones de buen disolvente ( $\epsilon_{LJ} = 0,1k_B T$ )					
$N$	$F$	$g$	$g$ (Bibliog.) (c)	$g'$	$g'$ (Bibliog.) (c)
25	6	$0.498 \pm 0.015$		$0.61 \pm 0.02$	
25	12	$0.330 \pm 0.006$	$0.331 \pm 0.003$	$0.457 \pm 0.008$	$0.41 \pm 0.01$
49	4	$0.59 \pm 0.02$		$0.69 \pm 0.02$	
49	6	$0.47 \pm 0.02$	$0.46 \pm 0.05$	$0.59 \pm 0.03$	$0.60 \pm 0.05$

Cuadro 7.2: Valores de los cocientes  $g$  y  $g'$  comparados con los que aparecen en (a) Tabla II de [95], (b) Tabla I de [25] y (c) Tabla I [26], y con los estimados por la ecuación 7.9 para el caso de cadena ideal.

Como ya se ha comentado, se ha llevado a cabo un estudio del comportamiento de polímeros no lineales en flujo de cizalla. Los resultados que a continuación se presentan corresponden a los valores de las propiedades una vez que se ha alcanzado el estado estacionario. Por tanto, cada punto de las gráficas es el resultado la simulación de una trayectoria completa para la cadena.

### 7.3.1. Estrellas

Comenzaremos con el estudio de la influencia de un flujo de cizalla simple en el incremento relativo del radio de giro cuadrático medio de la macromolécula, magnitud que hemos definido como  $\delta^2$  en la ecuación 7.4. La variable que utilizaremos para representar la velocidad de deformación de cizalla es la cantidad adimensional  $\beta$ , definida en la ecuación 7.2.

En las figuras 7.2 y 7.3 se representan, en sendos diagramas doble logarítmicos, la variación de  $\delta^2$  con la velocidad de deformación  $\beta$  para cadenas en estrella de la misma funcionalidad,  $f = 6$  (seis brazos), pero con diferente número de elementos,  $N$ . La primera gráfica corresponde al caso de buen disolvente ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,1$ ) y la segunda a condiciones theta ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,3$ ). Se han utilizado tanto cadenas con muelles FENE como con muelles Gaussianos. Como se aprecia en ambas gráficas, debido a la exten-

sibilidad finita de los muelles FENE, la deformación de una estrella de determinado  $N$  alcanzará un máximo correspondiente a la situación en que todos los muelles hayan alcanzado la máxima elongación. En cambio, cuando se utilizan cadenas Gaussianas, la deformación puede crecer hasta el infinito. Sin embargo, en la zona de intensidades de flujo intermedias, la superposición entre los valores obtenidos con el modelo FENE y el Gaussiano es perfecta, presentando ambos, en esta región, la misma variación lineal de  $\delta^2$  con  $\beta$ . El motivo de trabajar con muelles Gaussianos es la posibilidad de extender la linealidad en un amplio rango de valores de  $\beta$  y poder así calcular, de forma más precisa, la pendiente y la ordenada en el origen de la recta obtenida. La linealidad encontrada implica la existencia, en ese rango de intensidades de flujo, de una ley potencial que relaciona  $\delta^2$  y  $\beta$ . Por otro lado, en ambos casos también se observa que, a flujos muy poco intensos, el comportamiento de  $\delta^2$  se aparta de la linealidad, lo que supondría una disminución en el ritmo de aumento de las dimensiones de la cadena. De todos modos, esta zona está muy afectada de error y no se pueden extraer conclusiones significativas. Otro aspecto a resaltar es la buena superponibilidad, en ambas gráficas, de los puntos correspondientes a estrellas de diferente tamaño (diferente  $N$ ), lo cual no es de extrañar puesto que estamos utilizando para representar la velocidad de deformación la variable  $\beta$ , la cual, como comentamos en el apartado anterior, hace los resultados independientes del peso molecular del polímero.

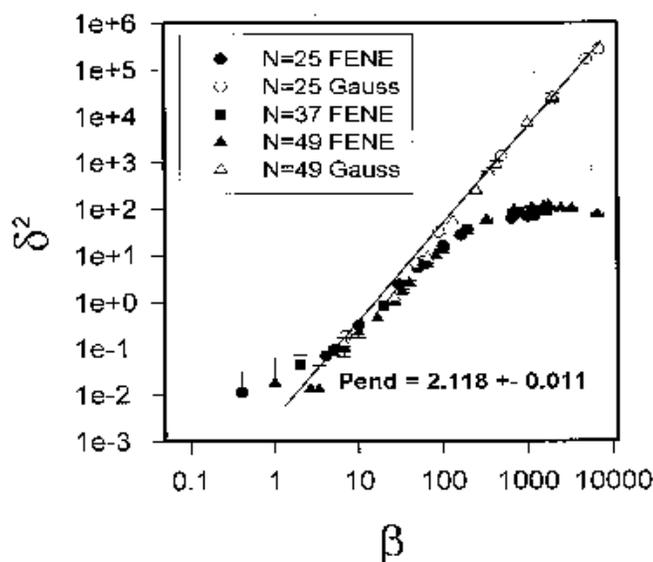


Figura 7.2: Variación de la deformación con la intensidad de flujo para cadenas de diferente peso molecular ( $N = 25, 37, 49$ ) y misma funcionalidad,  $f = 6$ , en condiciones de buen disolvente ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,1$ ). Cadenas FENE y Gaussiana, con HI.

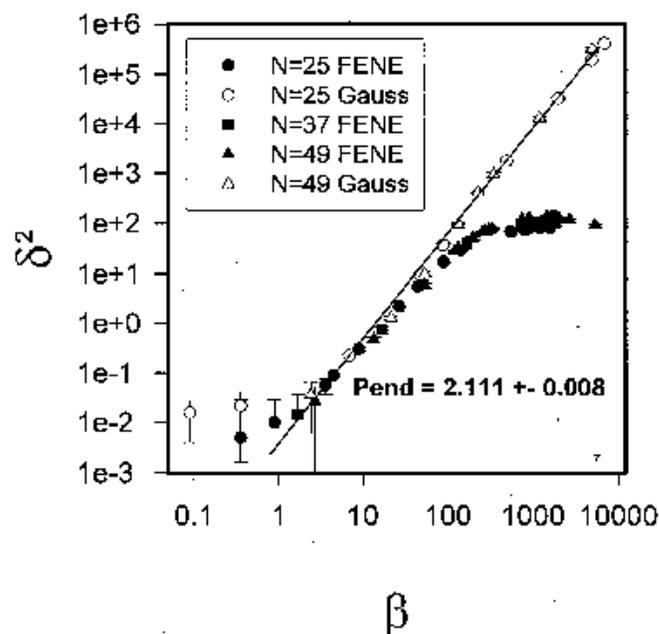


Figura 7.3: Variación de la deformación con la intensidad de flujo para cadenas de diferente peso molecular ( $N = 25, 37, 49$ ) y misma funcionalidad,  $f = 6$ , en condiciones theta ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,3$ ). Cadenas FENE y Gaussiana, con HI.

Tanto en el caso de condiciones theta como de buen disolvente, obtenemos un valor de la pendiente para la región lineal en torno a 2.1, lo que indica que la conocida ley de escala que se encuentra para cadenas ideales Gaussianas y lineales,

$$\delta^2 = C\beta^2, \quad (7.10)$$

se mantiene en el caso de estrellas, sean éstas FENE o Gaussianas, y es independiente de la calidad del disolvente. Esta ley de escala también ha sido encontrada en otros trabajos de simulación para cadenas lineales FENE [15]. El valor de la ordenada en el origen que se obtiene en condiciones theta y de buen disolvente no es exactamente el mismo, ya que los puntos correspondientes a las dos situaciones no se superponen perfectamente. En el caso de condiciones theta, los valores de  $\delta^2$  están ligeramente por encima de los valores correspondientes a buen disolvente. Esto podría interpretarse considerando que la molécula en buen disolvente está más expandida en el equilibrio, con lo que el aumento relativo de tamaño que experimenta al imponer un flujo medianamente intenso será ligeramente inferior al de la molécula en condiciones theta. Esto es así porque cuando el flujo es medianamente intenso, los efectos de volumen excluido desaparecen y las dimensiones alcanzadas son independientes de la bondad del disolvente. De este

modo, en el caso de buen disolvente, la ordenada en el origen vale  $\ln C = -6,10 \pm 0,07$ , lo que conduce a un valor de la constante  $C = 0,0022$ , y en el caso de disolución theta,  $\ln C = -5,73 \pm 0,06$ , que conduce a  $C = 0,0032$ . Si utilizáramos cadenas ideales ("fantasma"), que aún se encuentran más ovilladas en el equilibrio, los valores de la deformación se encontrarían ligeramente por encima de los correspondientes theta.

Si forzamos a que el exponente de la ley de escala sea exactamente 2, como predice la teoría, y recalculamos los valores de la constante de proporcionalidad,  $C$ , obtenemos las siguientes relaciones:

$$\delta^2 = 0,0051\beta^2, \quad (7.11)$$

en el caso de buen disolvente, y

$$\delta^2 = 0,0065\beta^2, \quad (7.12)$$

en el caso de disolución theta.

Si lo que se mantiene fijo es el tamaño de cadena y se varía la funcionalidad, se obtienen gráficas como la 7.4 y 7.5, correspondientes a buen disolvente y condiciones theta respectivamente. Como se aprecia, los valores de  $\delta^2$  correspondientes a distintos valores de  $f$  no se superponen al utilizar la variable  $\beta$ . Luego esta cantidad adimensional no hace los resultados independientes de la topología de la cadena. El caso representado corresponde a  $N = 49$  y  $f = 2, 4, 6$ , donde  $f = 2$  implica que la cadena es lineal. Lo que se aprecia es que cuanto menor es la funcionalidad, los valores de la deformación correspondientes a un mismo valor de  $\beta$  aumentan su valor, pero esto se explica porque para un mismo número de elementos,  $N$ , cuantos más brazos posea la estrella, la variación de sus dimensiones y de su estructura respecto al equilibrio será menor. Al ser los brazos más cortos, menos posibilidad tiene la cadena, en el equilibrio, de formar ovillos o marañas de segmentos, por lo que ésta se encontrará, en cierto modo, ya "expandida". Además, la isotropía o "esfericidad" se conservará a flujos mayores. Lo que sí se mantiene aproximadamente igual en todos los casos es la pendiente de la región lineal, lo que indica que la ley de escala expresada en la ecuación 7.10 parece ser independiente de la topología de la cadena, como se deduce también si se comparan los valores del exponente obtenidos para estrellas con el valor del exponente obtenido para cadenas lineales en el trabajo mencionado anteriormente, [15]. Por supuesto, la ordenada en el origen de las diferentes rectas obtenidas será, también, diferente. Conforme menor es la funcionalidad, es decir, menor número de brazos posee la estrella, el valor de la ordenada en origen es mayor. Así, mediante el ajuste de la región lineal

de la curva correspondiente al caso de  $f = 4$ , es decir, una estrella de 49 elementos y 4 brazos, obtenemos una pendiente en torno a 2, y una ordenada en el origen que, en el caso de buen disolvente conduce a  $C = 0,0036$  y en el caso de condiciones theta a  $C = 0,0061$ . Del mismo modo que antes, si forzamos a que el exponente sea 2, obtenemos las siguientes leyes de escala

$$\delta^2 = 0,015\beta^2, \quad (7.13)$$

en el caso de buen disolvente, y

$$\delta^2 = 0,022\beta^2, \quad (7.14)$$

en el caso de disolución theta.

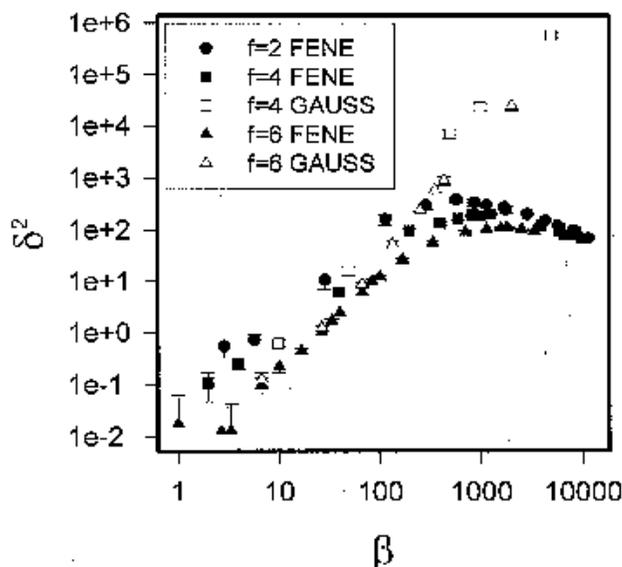


Figura 7.4: Variación de la deformación con la intensidad de flujo para cadenas de diferente funcionalidad ( $f = 2, 4, 6$ ) y mismo peso molecular,  $N = 49$ , en condiciones de buen disolvente ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,1$ ). Cadenas FENE y Gaussiana, con HI.

En el trabajo al que antes hacíamos mención, Cascales y *col.* [15] encuentran que, para el caso de cadenas lineales FENE, en presencia de interacción hidrodinámica (como es el caso aquí estudiado) y sin considerar potenciales intramoleculares, el valor de la constante de la ley de escala es  $C = 0,09$ , algo mayor que los obtenidos por nosotros para estrellas, lo cual es de esperar tras todo lo expuesto con anterioridad. El factor más importante a tener en cuenta es que las cadenas utilizadas son lineales, con lo que el valor de la constante aumentará. En nuestras simulaciones con cadenas lineales

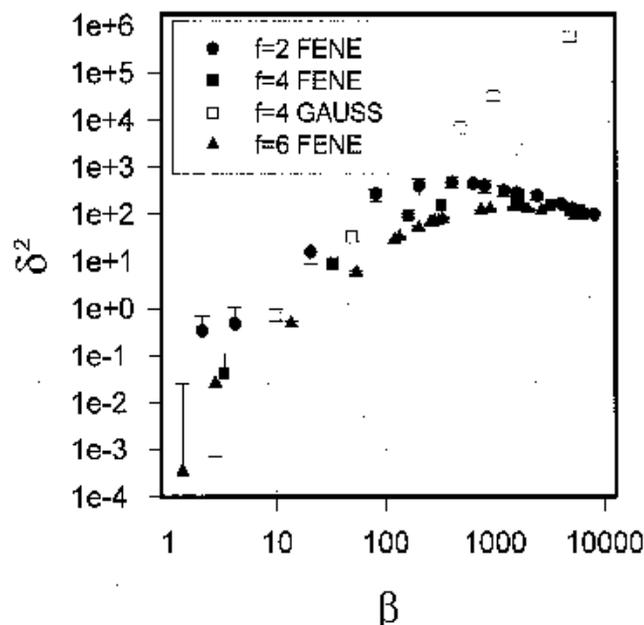


Figura 7.5: Variación de la deformación con la intensidad de flujo para cadenas de diferente funcionalidad ( $N = 2, 4, 6$ ) y mismo peso molecular,  $N = 49$ , en condiciones theta ( $\epsilon_{LJ} = 0,3$ ). Cadenas FENE y Gaussiana, con HI.

FENE y condiciones theta obtenemos un valor de  $C \simeq 0,041$ , y cuando consideramos cadenas ideales, el valor obtenido es  $C \simeq 0,093$ , el cual está en acuerdo con el valor de la constante encontrado por Cascales y *col.* [15].

A continuación mostraremos, a modo ilustrativo (no hemos llegado a hacer un análisis exhaustivo), los resultados de las deformaciones obtenidas para cada una de las direcciones del espacio, definidas anteriormente en la ecuación 7.6 como  $\delta^{(\alpha\alpha)}$ . En las gráficas 7.6A y 7.6B se ilustra, en escala lineal, la variación que experimenta la deformación en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$ , al variar la intensidad de flujo para cadenas con diferente funcionalidad ( $f = 2, 4, 6$ ), pero el mismo peso molecular ( $N = 49$ ). En todos los casos nos encontramos en condiciones theta.

Como se aprecia en la gráfica 7.6A, donde se representan las deformaciones perpendiculares a la dirección del flujo, independientemente de la funcionalidad, las cadenas siguen un comportamiento parecido. A intensidades de flujo pequeñas, la deformación experimentada por la macromolécula es prácticamente nula y conforme aumenta la velocidad de deformación, las dimensiones moleculares en las direcciones perpendiculares a la dirección del flujo comienzan a disminuir ligeramente. Esta disminución es mucho más acusada en la dirección del gradiente de cizalla (dirección  $y$ ). Por el contrario, en la

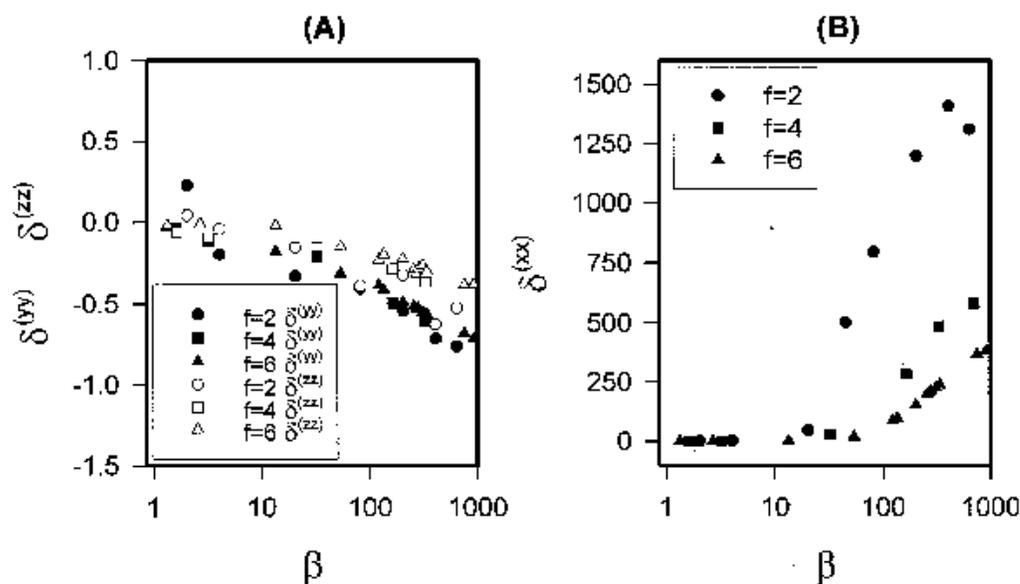


Figura 7.6: Variación de las deformaciones en las direcciones  $x$ ,  $y$ ,  $z$  con la intensidad de flujo para cadenas de diferente funcionalidad ( $N = 2, 4, 6$ ) y mismo peso molecular,  $N = 49$ , en condiciones theta ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,3$ ). Cadenas FENE con HI. (A) Deformaciones perpendiculares al flujo. (B) Deformación paralela al flujo.

dirección del flujo (dirección  $x$ ), tal como se observa en la gráfica 7.6B, las dimensiones de las diferentes cadenas aumentan de forma espectacular a partir de cierto valor de la velocidad de deformación del flujo. En esta dirección los valores correspondientes a cadenas con diferente funcionalidad no se superponen, pudiéndose apreciar cómo, al disminuir el número de brazos, la deformación,  $\delta^{(xx)}$ , varía mucho más intensamente con el flujo. Este incremento en la deformación se hace máximo cuando la cadena es lineal, en cuyo caso nos encontramos ante una forma topológica diferente a la estrella. Este comportamiento es un reflejo del comportamiento de la deformación global,  $\delta^2$ , ilustrado anteriormente (figura 7.5). Así, conforme el número de brazos es menor, manteniendo constante  $N$ , la posibilidad de obtener formas más ovilladas en el equilibrio es mayor, lo que conlleva a que la diferencia estructural y de tamaño entre la conformación en equilibrio y una más estirada sea mayor.

Cuando se trabaja en condiciones de buen disolvente, el comportamiento es totalmente análogo al caso de disolución theta, por lo que las conclusiones que se extraen son las mismas. La principal diferencia con el caso theta es, al igual que ocurría con la deformación global, que los valores de las deformaciones en buen disolvente son menores que los correspondientes a condiciones theta, por el motivo ya explicado de que la cadena se encuentra ya algo expandida en el equilibrio.

Otro estudio llevado a cabo ha sido la variación de la viscosidad intrínseca con la velocidad de deformación de cizalla que, como indicamos en la sección 2.4.2, es la característica reológica básica de las disoluciones moleculares, que muestra el carácter no Newtoniano de las mismas. De nuevo, el parámetro elegido para representar la intensidad del flujo ha sido  $\beta$ . En las figuras 7.7 y 7.8 se representan, para los casos de buen disolvente y disolvente theta, la variación de la viscosidad intrínseca, normalizada respecto a su valor a cizalla nula, con la intensidad del flujo. En ellas se representan los valores correspondientes a estrellas de seis brazos ( $f = 6$ ) pero diferente peso molecular,  $N = 25, 37, 49$ .

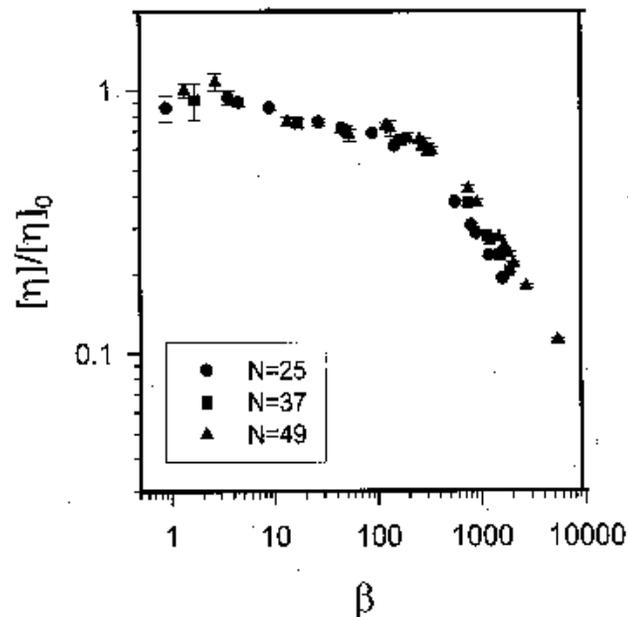


Figura 7.7: Variación de la viscosidad intrínseca de cizalla, normalizada respecto a la viscosidad intrínseca a cizalla cero,  $[\eta]/[\eta]_0$ , con la intensidad de flujo,  $\beta$ , para estrellas de diferente peso molecular ( $N = 25, 37, 49$ ) y misma funcionalidad,  $f = 6$ , en condiciones de buen disolvente ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,1$ ). Cadenas FENE con HI.

En todos los casos se aprecia que los valores de la viscosidad intrínseca a cizalla baja oscilan en torno al valor correspondiente a cizalla nula, apareciendo, en cierta medida, el típico *plateau* correspondiente a un comportamiento inicialmente Newtoniano, aunque parece ser que la tendencia de la viscosidad es a ir disminuyendo lentamente. Hay que tener en cuenta, además, que en esta primera región, correspondiente a intensidad de flujo muy baja, el error asociado a las medidas de la viscosidad es muy grande. Al aumentar el valor de la velocidad de deformación de cizalla, los valores de la viscosidad

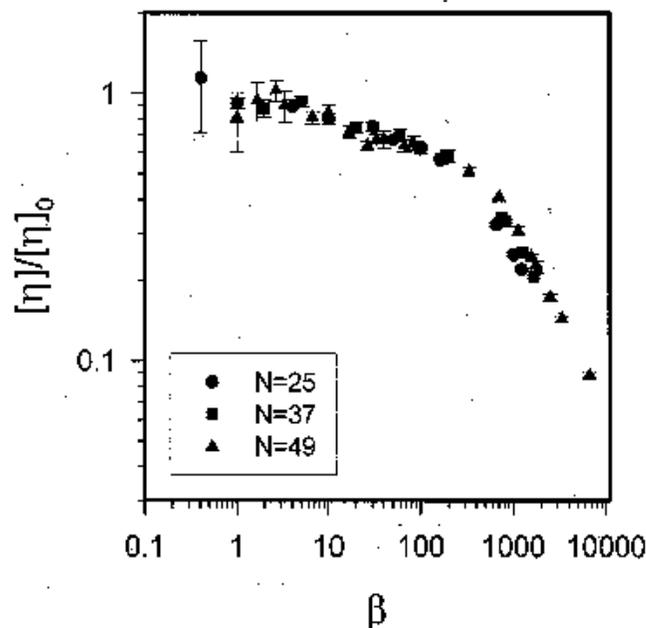


Figura 7.8: Variación de la viscosidad intrínseca de cizalla, normalizada respecto a la viscosidad intrínseca a cizalla cero,  $[\eta]/[\eta]_0$ , con la intensidad de flujo,  $\beta$ , para estrellas de diferente peso molecular ( $N = 25, 37, 49$ ) y misma funcionalidad,  $f = 6$ , en condiciones theta ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,3$ ). Cadenas FENE con HI.

intrínseca disminuyen apreciablemente, apareciendo el fenómeno conocido como *shear-thinning*, característico de las disoluciones poliméricas reales. En esta región, parece dejar de existir la superposición de los valores correspondientes a cadenas con diferente peso molecular e igual funcionalidad, observada en la zona de flujos bajos.

En las figuras 7.9 y 7.10 se representa la variación de  $[\eta]/[\eta]_0$  frente a  $\beta$  correspondiente a cadenas con el mismo número de elementos,  $N = 49$ , pero diferente funcionalidad,  $f = 2, 4, 6$ . La gráfica 7.9 corresponde a condiciones de buen disolvente y la 7.10 a condiciones theta.

Al igual que en el caso anterior, se aprecia una primera región con un comportamiento prácticamente Newtoniano, aunque con ligera tendencia a producirse un descenso en la viscosidad. A continuación aparece claramente la región de *shear-thinning*. En todos los casos, independientemente del peso molecular y de la funcionalidad, la pendiente de la región de *shear-thinning* se encuentra en torno a  $-1$ , como era de esperar.

Las gráficas correspondientes a moléculas con diferente funcionalidad no se superponen totalmente, aunque a lo largo de la zona del plateau Newtoniano, dentro del error, sí parece existir esta superposición. Así, si  $[\eta]/[\eta]_0$  para igual  $\beta$  es la misma para

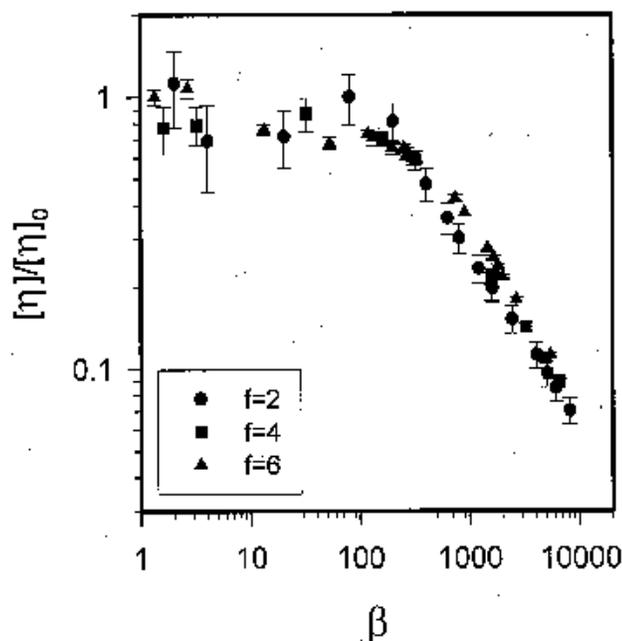


Figura 7.9: Variación de la viscosidad intrínseca de cizalla, normalizada respecto a la viscosidad intrínseca a cizalla cero,  $[\eta]/[\eta]_0$ , con la intensidad de flujo,  $\beta$ , para estrellas de diferente funcionalidad ( $f = 2, 4, 6$ ) y mismo peso molecular,  $N = 49$ , en condiciones de buen disolvente ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,1$ ). Cadenas FENE con HI.

cualquier funcionalidad, lo que parece ser válido al menos en la región Newtoniana, se desprende una consecuencia interesante: la relación entre la viscosidad intrínseca de una estrella y la correspondiente al polímero lineal sigue teniendo el mismo valor que la relación de viscosidades a flujo cero,  $[\eta]_b/[\eta]_l = [\eta]_{0,b}/[\eta]_{0,l}$ , con tal de que se comparen los valores determinados, no a igual velocidad de deformación,  $\dot{\gamma}$ , sino a igual  $\beta$  (ecuación 7.2).

### 7.3.2. Anillos

Por último, mostraremos algunos de los resultados que, sobre deformación y viscosidad, hemos obtenido para el otro tipo de polímero no lineal estudiado en este trabajo, los anillos. Este tipo de cadenas se diferenciarán unas de otras únicamente en el número de elementos que las constituyen.

En la figura 7.11 se ilustra, en un diagrama doble logarítmico, la evolución de la deformación sufrida por anillos de diferente tamaño ( $N = 25$  y  $N = 49$ ), al variar la

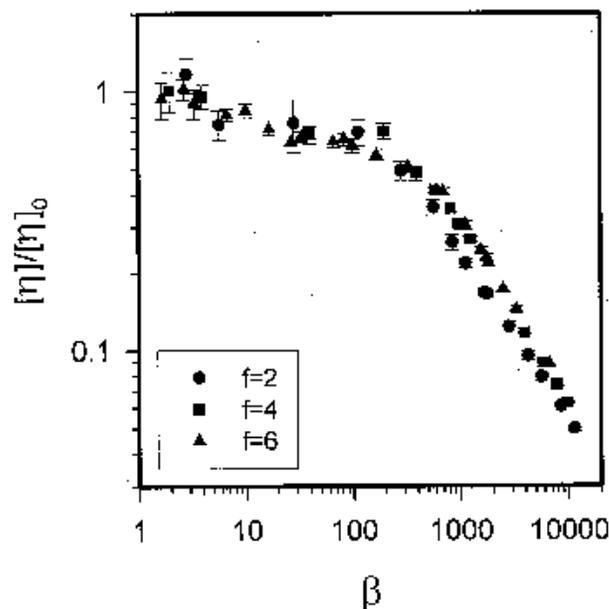


Figura 7.10: Variación de la viscosidad intrínseca de cizalla, normalizada respecto a la viscosidad intrínseca a cizalla cero,  $[\eta]/[\eta]_0$ , con la intensidad de flujo,  $\beta$ , para estrellas de diferente funcionalidad ( $f = 2, 4, 6$ ) y mismo peso molecular,  $N = 49$ , en condiciones theta ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,3$ ). Cadenas FENE con HI.

intensidad del flujo, cuando el sistema se encuentra en condiciones de buen disolvente. En la figura 7.12 se puede apreciar el resultado equivalente a los dos casos anteriores cuando el sistema se encuentra en condiciones theta.

De nuevo se aprecia que, tanto en condiciones theta como de buen disolvente, la superponibilidad de las curvas obtenidas para anillos de diferente tamaño es perfecta, al igual que ocurría en el caso de estrellas y de cadenas lineales. En general, se puede afirmar que la utilización de la variable  $\beta$  para representar la intensidad de flujo hace que los valores de las propiedades de macromoléculas con igual topología, expresadas de forma adecuada, sean independientes del peso molecular. Al igual que en el caso de estrellas y de cadenas lineales, para valores intermedios de la velocidad de deformación aparece una región donde la deformación aumenta linealmente con  $\beta$ . Cuando la intensidad del flujo es muy elevada se pierde dicha linealidad. Entonces, la gráfica se curva tendiendo a un valor de deformación constante debido a la extensibilidad finita de los muelles FENE. A valores bajos de  $\beta$  el error es muy grande y no se pueden obtener conclusiones significativas de dicha zona.

La dependencia de  $\delta^2$  con  $\beta$  sugiere la existencia de una ley potencial, al menos en

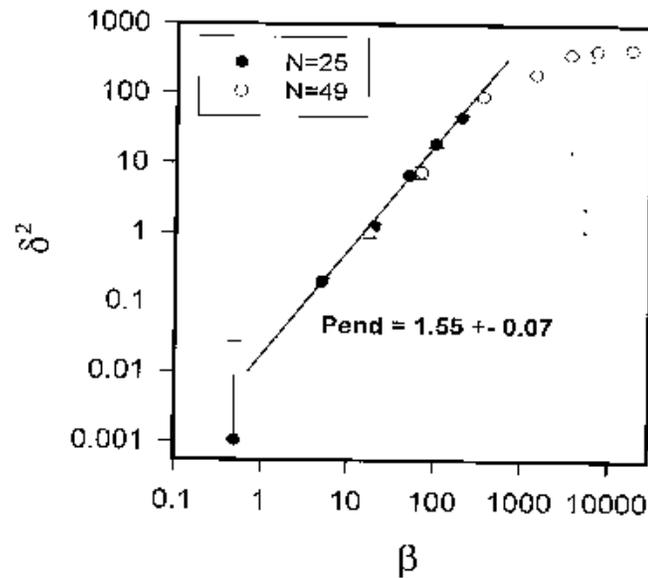


Figura 7.11: Variación de la deformación,  $\delta^2$  con la intensidad de flujo,  $\beta$ , para anillos de diferente peso molecular,  $N = 25, 49$ , en condiciones theta ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,1$ ). Cadenas FENE con HI.

la región de intensidad de flujo intermedia, que ligue ambas variables, de forma que

$$\delta^2 = C' \beta^\alpha. \quad (7.15)$$

Al realizar el ajuste por mínimos cuadrados de los valores comprendidos en esa zona, el valor que se obtiene para la pendiente ya no es 2, sino que se encuentra en torno a 1.6. En concreto, para el caso de buen disolvente se obtiene un valor de  $\alpha = 1,55 \pm 0,07$  y para condiciones theta  $\alpha = 1,61 \pm 0,05$ . Ambas pendientes son muy parecidas, encontrándose una dentro del error de la otra. En cuanto al valor de la ordenada en el origen, el resultado del ajuste proporciona un valor de  $\ln C' = -4,2 \pm 0,2$ , es decir,  $C' = 0,015$ , para el caso de buen disolvente, y un valor de  $\ln C' = -4,01 \pm 0,15$ , lo que implica  $C' = 0,018$ , para condiciones theta. De nuevo, el valor del sistema theta es ligeramente superior al de buen disolvente. Todo lo expuesto parece indicar que la variación de la deformación con la intensidad de flujo es algo más suave para anillos que para otras topologías.

Para concluir, ilustraremos el comportamiento viscoso de los anillos. En la figura 7.13 se ha representado la variación de la viscosidad intrínseca frente a la intensidad de flujo para un anillo de  $N = 49$  bolas, que es el caso para el que tenemos valores de la viscosidad en la zona no Newtoniana. Se encuentran recogidos tanto los valores correspondientes a condiciones de buen disolvente como a condiciones theta.

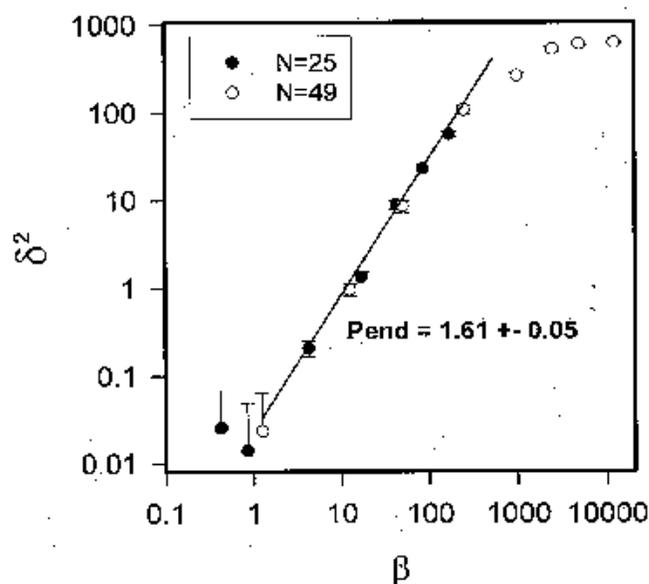


Figura 7.12: Variación de la deformación,  $\delta^2$  con la intensidad de flujo,  $\beta$ , para anillos de diferente peso molecular,  $N = 25, 49$ , en condiciones theta ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,3$ ). Cadenas FENE con HI.

Como en los casos mostrados anteriormente del comportamiento viscoso de estrellas, la pendiente de la recta correspondiente a la región de *shear-thinning* presenta un valor en torno a  $-1$ . Este es el resultado que cabe esperar tanto teórica como experimentalmente. El fenómeno de *shear-thinning* aparece en las simulaciones de cadenas de bolas y muelles en flujo de cizalla al utilizar muelles con un potencial FENE. Cuando el potencial es Gaussiano, dependiendo de que se consideren o no interacciones de volumen excluido e interacción hidrodinámica, pueden aparecer otros comportamientos diferentes, como se pone de manifiesto en el trabajo de Knudsen y *col.* [30], en el que se estudia el comportamiento de polímeros lineales.

## 7.4. Conclusiones

En este capítulo hemos llevado a cabo una primera aproximación al estudio del comportamiento reológico de disoluciones diluidas de polímeros no lineales. De nuevo, la dinámica Browniana se revela como una herramienta útil para atacar los problemas relativos a la reología de polímeros que no presentan fácil solución teórica.

El comportamiento de polímeros no lineales en flujo de cizalla puede ser bien caracterizado utilizando un modelo de cadena de bolas y muelles FENE. Este compor-

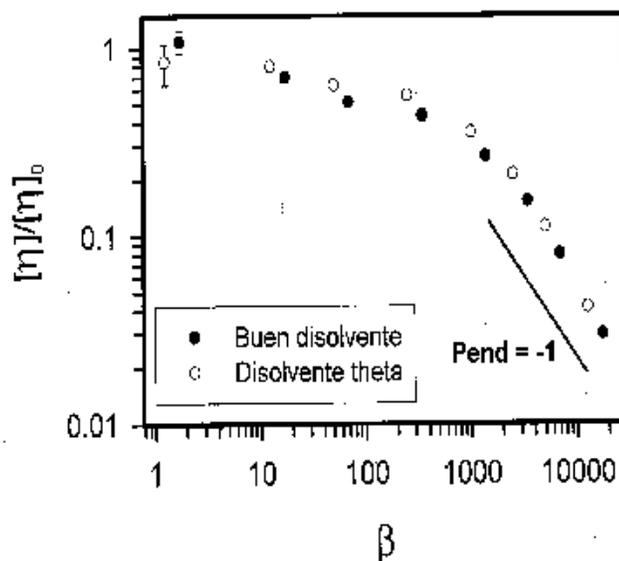


Figura 7.13: Variación de la viscosidad intrínseca de cizalla, normalizada respecto a la viscosidad intrínseca a cizalla cero,  $[\eta]/[\eta]_0$ , con la intensidad de flujo,  $\beta$ , para anillos de  $N = 49$ . Puntos huecos: condiciones theta ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,3$ ). Puntos negros: condiciones de buen disolvente ( $\epsilon_{LJ}^* = 0,1$ ). Cadenas FENE con HI.

tamiento es, para muchas propiedades, análogo al que presentan las correspondientes cadenas lineales. Así, la deformación de la cadena con la intensidad de flujo sigue una ley potencial, siempre que la velocidad de deformación no sea excesivamente elevada, similar a la que se presenta en cadenas lineales. En cuanto al comportamiento viscoso, se consigue que la curva de fluidez reproduzca la existencia de las dos regiones, una Newtoniana y otra no Newtoniana (*shear-thinning* con pendiente -1) características de toda disolución diluida polimérica. Por otro lado, cuando se utiliza el parámetro  $\beta$  para caracterizar la velocidad de deformación de cizalla, el valor de las propiedades, convenientemente representadas, se hace independiente del peso molecular del polímero, pero no de su topología.



# Capítulo 8

## Redes poliméricas

### 8.1. Introducción

Los capítulos anteriores de esta Tesis han estado enfocados a estudiar el comportamiento reológico de disoluciones diluidas de polímeros. Aunque se han tratado cadenas poliméricas con diferentes topologías, e incluso hemos simulado diferentes condiciones en la calidad del disolvente, en todos los casos se ha supuesto que las interacciones polímero-polímero eran despreciables. En este tipo de disoluciones, todas las teorías predicen un aumento lineal de la viscosidad a flujo cero cuando aumenta la concentración. Cuando se tienen disoluciones poliméricas de concentración suficientemente elevada, la viscosidad a flujo cero aumenta mucho más rápidamente que la predicha por una variación lineal con la concentración, lo que indica que las cadenas de polímero comienzan a interactuar entre sí, produciéndose asociaciones entre dichas cadenas que dan lugar a la formación de estructuras complejas. Esto también ocurre cuando tratamos con polímeros fundidos, que constituyen otro típico caso de sistema complejo en el que aparecen interacciones entre las partículas componentes. Estas asociaciones poliméricas reciben el nombre genérico de mallas o redes de polímero o, utilizando el término anglosajón, *networks*.

Dependiendo de las características de estas asociaciones de polímeros podemos encontrarnos ante diferentes tipos de mallas. Un grupo de mallas de gran importancia teórica y práctica son las conocidas como marañas de polímeros, usualmente denominadas con el término inglés *entanglements*. Estas asociaciones de polímero se producen debido a la formación de entrecruzamientos y nudos entre las cadenas, sin que haya interacciones químicas entre las mismas, esto es, sin que haya un contacto directo entre unas cadenas y otras. La dinámica de las marañas de polímero está dominada por

un movimiento longitudinal de las cadenas conocido como reptante”, por lo que es estudiada, tanto teóricamente como por medio de simulación en ordenador, utilizando un modelo denominado “modelo de reptación”. La noción de movimiento reptante aparece en el trabajo de de Gennes [116], y la primera teoría basada en ese concepto y aplicada a la reología de polímeros procede de los trabajos de Doi y Edwards [117, 118, 119, 120]. En él se tienen en cuenta las restricciones que sobre el movimiento de una cadena de polímero imponen las moléculas vecinas. Para ello, al trabajar con modelos de bolas y muelles para representar las cadenas de polímero, se considera un movimiento Browniano altamente anisotrópico y una fricción hidrodinámica sobre las bolas también anisotrópica.

Otro tipo de mallas se produce cuando, a diferencia de las marañas, las interacciones entre las moléculas se encuentran localizadas en determinados puntos de las cadenas macromoleculares. De esta forma, el sistema resultante queda constituido como un conjunto de puntos o nodos, donde se produce el contacto entre un número determinado de cadenas, y trozos de cadena que conectan esos puntos de unión. Se genera, así, más propiamente, una especie de red o malla. Se pueden describir de este modo las asociaciones de cadenas de polímero químicamente enlazadas. Así, por ejemplo, determinadas clases de polímero poseen en su estructura regiones (“puntos pegajosos”), constituidas por diferentes tipos de grupos químicos, a través de los cuales las cadenas pueden formar enlaces entre sí. Para el estudio de estas redes de polímero se utiliza un tratamiento diferente al empleado en el caso de las marañas.

La figura 8.1 representa esquemáticamente cómo, a partir de una disolución de concentración suficientemente elevada de polímero, se genera una malla.

De forma general, se pueden clasificar las mallas poliméricas en dos grandes grupos:

1.- **Mallas permanentes**: son aquéllas en la que las uniones entre las cadenas de polímero presentan un carácter permanente a lo largo del tiempo. Esto es debido a que dichas uniones consisten en auténticos enlaces de naturaleza química, de energía suficientemente elevada como para que no puedan ser destruidos en condiciones normales de presión y temperatura. Un ejemplo de este tipo de malla es la goma elástica.

2.- **Mallas reversibles**: en las que las uniones entre las cadenas se crean y se destruyen constantemente. Cuando dichas uniones son de naturaleza química, este fenómeno se produce debido a que la energía de los enlaces es sólo ligeramente mayor a la energía térmica,  $k_B T$ , del sistema, por lo que la propia agitación térmica es capaz de destruirlos. También se generan mallas reversibles cuando las asociaciones entre las cadenas de polímero tienen un carácter físico, debido a nudos y entrecruzamientos.

En algunas ocasiones se ha utilizado el mismo tipo de tratamiento para estudiar las

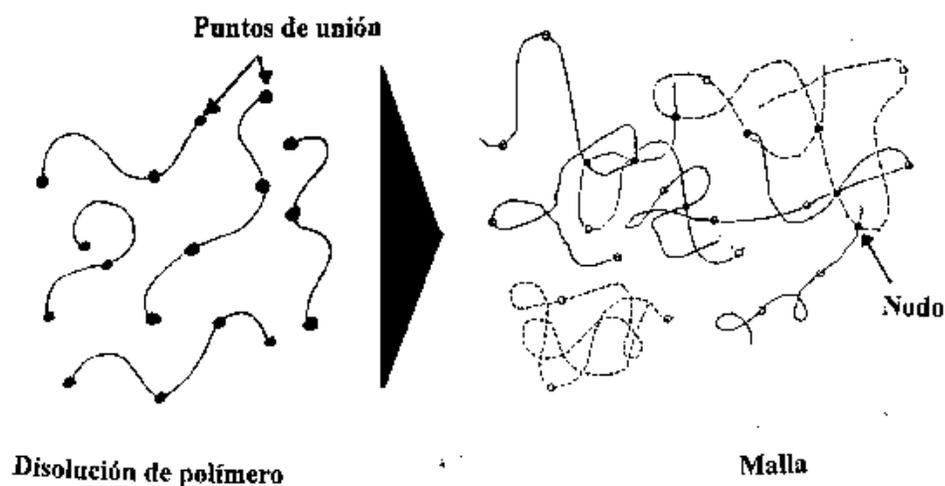


Figura 8.1: Esquema de la formación de una malla. Una disolución de polímeros con centros activos (*sticky points*) y de concentración elevada permite la asociación de las cadenas. Los puntos de unión se denominan nodos.

mallas constituidas fundamentalmente por marañas de cadenas y el tipo especial de malla reversible caracterizado por la existencia de uniones puntuales entre las cadenas. Sin embargo, en principio, la situación es diferente para ambos tipos de sistemas, pues la dinámica de la malla reversible que acabamos de exponer está controlada, principalmente, por lo que podríamos denominar tiempo de vida media de sus puntos de unión o nodos,  $\tau$ . Esta es una magnitud característica que mide el tiempo que pasa una cadena de polímero asociada a la malla. Dicha magnitud será inversamente proporcional a la frecuencia con que las cadenas se asocian y se disocian de la malla. En cambio, en una maraña, como se comentó anteriormente, la dinámica está dominada por el movimiento longitudinal de las cadenas.

A las mallas reversibles también se les conoce con el nombre de **geles reversibles**. Será este tipo de sistema, gel polimérico reversible, el que estudiaremos en este capítulo. En los últimos años ha habido un creciente interés por este tipo de estructuras, en parte debido a sus peculiares propiedades reológicas y en parte por su gran aplicación en las industrias alimenticia, petroquímica o de pintura. En la industria, las redes de polímero son con frecuencia utilizadas como espesantes, para aumentar la viscosidad de un determinado líquido, y así, por ejemplo, reducir la velocidad de sedimentación de partículas en suspensión. También es importante, para determinadas aplicaciones, crear un fluido con una viscosidad que dependa de la velocidad de deformación de cizalla, para lo cual es interesante el uso de estas redes poliméricas.

Hay muchas formas de generar mallas reversibles. Con frecuencia, las cadenas de polímero contienen grupos capaces de interactuar formando puentes de hidrógeno o asociaciones iónicas. Hay también sistemas basados en una disolución de polímeros multibloque (copolímeros) en un disolvente con diferente calidad para los distintos bloques; bajo condiciones apropiadas de temperatura y concentración, las partes insolubles del polímero se agrupan formando micelas, que estarán conectadas por las partes solubles.

Desde un punto de vista reológico, los geles reversibles difieren marcadamente de las disoluciones ordinarias de polímero, las cuales no poseen entrecruzamientos y enlaces entre las cadenas. En las disoluciones ordinarias se cumple la regla de Cox-Merz. Según ésta, cuando se somete la disolución a un flujo de cizalla y se observa la evolución de la viscosidad de cizalla frente a la velocidad de deformación se encuentra que, al principio, es decir, a velocidades de cizalla bajas, la viscosidad no varía con la velocidad de deformación. Se obtiene así lo que se denomina *plateau* Newtoniano, ya que en esta región el sistema se comporta de forma Newtoniana. Posteriormente, y al aumentar la velocidad de deformación, se produce una disminución de la viscosidad conforme aumenta la intensidad de flujo. Este efecto de disminución de la viscosidad se denomina *shear-thinning* ("aclaramiento por cizalla"). Este es el comportamiento observado en los sistemas estudiados en capítulos anteriores, como por ejemplo, en el Capítulo 7 que trataba de disoluciones diluidas de polímeros no lineales (véanse figuras 7.9, 7.10 y 7.13). Sin embargo, los geles reversibles no cumplen la regla enunciada anteriormente, y con frecuencia se detecta que a velocidades de cizalla intermedias aparece una región en la que la viscosidad aumenta con dicha velocidad, denominándose este efecto *shear-thickening* ("espesamiento por cizalla"). Este comportamiento se ilustra en la figura 8.2, tomada del trabajo de Annable y *col.* [121].

Un buen modelo para geles ha de ser capaz de reproducir su característico comportamiento reológico. En las siguientes secciones mostraremos cómo una malla puede ser descrita a través de los conocidos modelos de bolas y muelles para polímeros.

## 8.2. Modelo y metodología

### 8.2.1. Breve revisión de la teoría y los modelos existentes

A continuación se hará un breve repaso a las teorías existentes para describir una malla, para posteriormente pasar a describir el modelo utilizado en este trabajo.

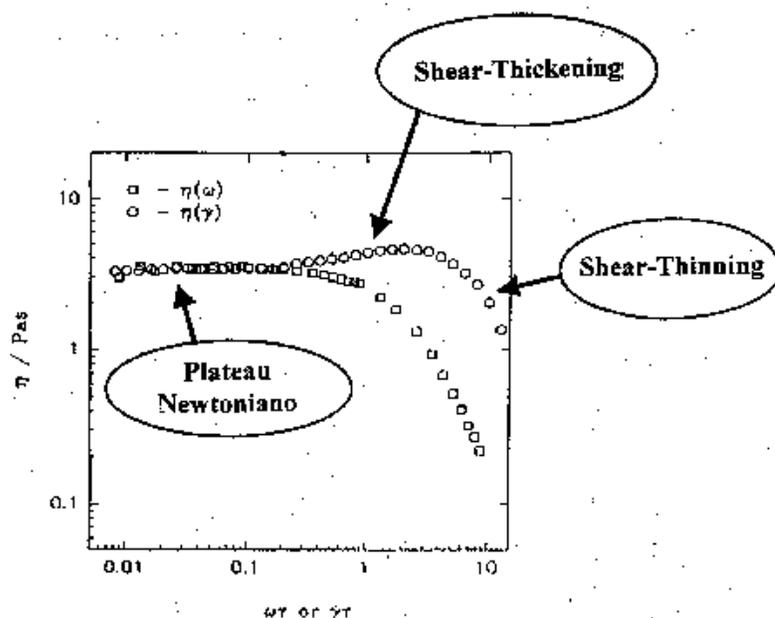


Figura 8.2: Ilustración del comportamiento viscoso de una malla reversible. La gráfica con datos experimentales ha sido tomada del trabajo de Annable y col. [121].

Como ya se ha indicado en la introducción, el sistema que estamos interesados en estudiar es concretamente el de los geles reversibles. Debido a la presencia de puntos de enlace entre las moléculas de los mismos, es interesante analizar estos geles reversibles en el contexto de las teorías de mallas, las primeras de las cuales surgieron en los años cuarenta para explicar el comportamiento de sistemas poliméricos con enlaces permanentes como la goma elástica. La característica principal de estas teorías consiste, como ya se ha comentado con anterioridad, en considerar las interacciones polímero-polímero localizadas en determinados puntos de unión entre las cadenas o nodos. Se suele considerar, además, que estos nodos se mueven de forma afín, es decir, experimentan la misma deformación que el continuo. Se desprecia, por tanto, el movimiento térmico de los mismos. De todos modos, existen trabajos en los que no se asume un movimiento afín para los nodos [122], en cuyo caso la malla presenta ciertas diferencias en sus propiedades.

Para adaptar el modelo clásico de malla permanente a los geles reversibles se asume que las uniones o nodos ya no son permanentes, sino que continuamente se crean y se destruyen. El material macromolecular comprendido entre dos de dichas uniones se denomina segmento de la malla. La malla puede ser descrita, entonces, en término de las longitudes y las orientaciones individuales de estos segmentos. Utilizando un

argumento entrópico, se puede demostrar que estos segmentos se pueden representar por muelles elásticos, los cuales, para pequeñas elongaciones, se pueden considerar lineales, es decir, se pueden utilizar para su representación muelles Gaussianos.

En la figura 8.3 se puede apreciar cómo la estructura de una malla puede representarse a través de segmentos elásticos conectados entre sí. Son modelos de este tipo los que usualmente se utilizan en los estudios tanto teóricos como de simulación. Como se aprecia en la figura, pueden distinguirse tres tipos de segmentos. Aquéllos que poseen un extremo libre y el otro conectado a la malla son los denominados colgantes o, utilizando el término inglés, *dangling*. Los que poseen ambos extremos conectados a dos nodos de la malla, es decir, los que conforman propiamente la red, se denominan activos (*active*). Además, habrá en el sistema cadenas que no estén formando parte de la malla. Son los denominados segmentos libres o *free*. El proceso de relajación de este tipo de estructuras está dominado por la cinética de los nodos más que por la fricción de las cadenas, ya que el tiempo de relajación de Rouse de las mismas es mucho menor que los tiempos característicos de formación y destrucción, o tiempo de vida media, de los nodos. La tensión se transmite principalmente a través de los segmentos activos, y es por eso que los segmentos libres no se tienen en cuenta en las teorías sobre mallas, o son englobados junto con los colgantes. Como puede apreciarse en la figura 8.3, cada segmento elástico puede considerarse formado por dos bolas unidas por un muelle. Esto constituye, como ya se expuso en el Capítulo 2, lo que se denomina un *dumbbell* o mancuerna. Posteriormente utilizaremos este concepto para desarrollar nuestro modelo.

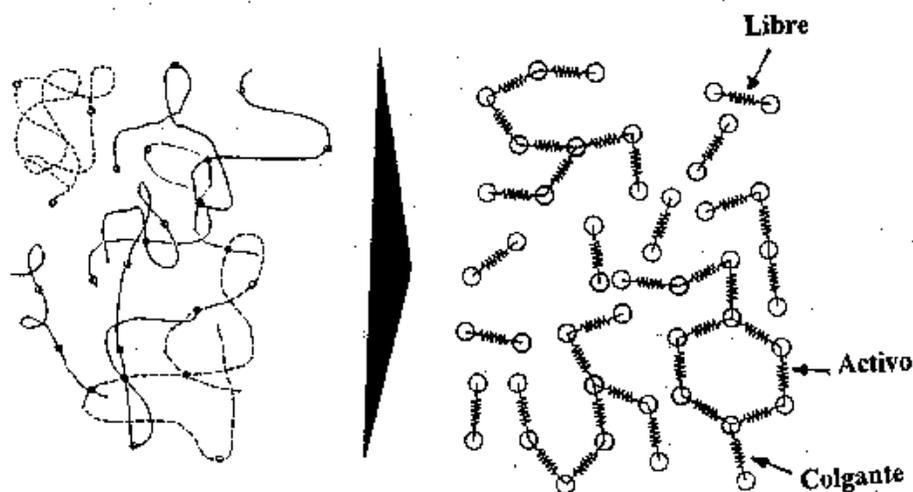


Figura 8.3: Ilustración de cómo una red de polímeros puede ser modelada mediante segmentos elásticos.

Una excelente monografía sobre la teoría de mallas permanentes aplicada a la goma elástica es el libro de Treloar [84]. Posteriormente, la teoría fue ampliada por Green y Tobolski [123] para tener en cuenta la relajación en la tensión observada en las mallas reversibles. En esta teoría para mallas transitorias aparece la idea, anteriormente expuesta, de uniones no permanentes, es decir, que continuamente se crean y se destruyen. Yamamoto [124, 125, 126] y Lodge [127, 128] profundizaron en el estudio de este tipo de mallas. Revisiones sobre las teorías de mallas aparecen en los libros de Bird [39] y Larson [129].

La diferencia principal entre unas teorías y otras radica en la forma de tratar esta continua creación y destrucción de los puntos de unión entre las cadenas. La mayoría asume que la frecuencia de formación de enlaces es constante. El argumento para esta suposición es que la creación de estos enlaces está gobernada por difusión. En cambio, la probabilidad de que una unión desaparezca o sea destruida se toma unas veces como constante y otras se hace depender de cantidades globales como la extensión media de los segmentos. Un ejemplo de teoría en la que la probabilidad de destrucción de enlaces es constante es la propuesta por Lodge [127, 128]. Un ejemplo en el que la destrucción depende de la longitud promedio de los segmentos de la malla es el modelo de Phan-Thien y Tanner [130, 131, 132]. Sin embargo, es más natural suponer que la probabilidad que tiene un segmento de disociarse de la malla depende de la propia longitud de dicho segmento más que de la longitud promedio del conjunto de segmentos. Este tipo de estudio es viable si se utiliza simulación en ordenador. Esto fue lo que llevaron a cabo Petruccione y Biller [133] y Hermann y Petruccione [134], quienes realizaron simulaciones estocásticas de una malla en las que siguieron la evolución de los segmentos de la misma.

La dinámica de mallas reversibles en las que no aparecen entrecruzamientos o marañas, está gobernada exclusivamente por la formación y destrucción de las uniones entre cadenas. El comportamiento de dichos sistemas ha sido investigado por Tanaka y Edwards [135, 136]. En el modelo empleado por estos autores, todas las cadenas de polímero son de igual peso molecular y poseen grupos funcionales asociados a los extremos de las mismas a través de los cuales se producen las uniones entre moléculas. Estas uniones no poseen ninguna limitación en cuanto al número de cadenas asociadas a ellas. Se admite, además, que las cadenas obedecen una estadística Gaussiana y, por tanto, la fuerza transmitida a través de una cadena aumenta en proporción a su longitud. En este estudio se consideran dos de los tipos de segmentos que aparecen en la malla, y que fueron expuestos con anterioridad: activos y colgantes. El proceso de creación de uniones poliméricas consiste en que un segmento colgante asocia su extremo libre a la

mallas y el proceso de destrucción se produce cuando un segmento activo disocia uno de sus extremos de dicha malla. Por tanto el proceso creación/destrucción no es más que la continua transformación de segmentos colgantes a activos y viceversa. Cuando un segmento activo se convierte en colgante se asume que se relaja al estado de equilibrio en una escala de tiempo del orden del primer tiempo de relajación de Rouse de una cadena individual. Esta escala de tiempo es muy corta comparada con el tiempo de vida que una unión de la malla posee en promedio. Por eso, estos autores asumen que cuando la cadena se reincorpora a la red, se encuentra totalmente relajada. En condiciones de equilibrio, la frecuencia de disociación de las cadenas está gobernada por las fluctuaciones térmicas, pero cuando la malla se encuentra sometida a un flujo, la probabilidad de disociación de las cadenas depende de la extensión de los segmentos considerados. En cuanto al movimiento de las uniones, se asume la consideración clásica de que éste es afín. Con este modelo sólo se predice un comportamiento de *shear-thinning*.

Para explicar el *shear-thickening*, han surgido diversas modificaciones de la teoría de Tanaka y Edwards. Wang [137] lo explica a través de la asociación o incorporación de las cadenas libres a la malla inducida por la cizalla, lo que produce un incremento en el número de cadenas activas. Marrucci y *col.* [138] propusieron dos modificaciones a la teoría de Tanaka y Edwards. En primer lugar, tuvieron en cuenta la extensibilidad finita de las cadenas, en lugar de tomar un modelo de muelles Gaussianos para las mismas. De dicho modelo sólo una pequeña cantidad de *shear-thickening* podía ser explicada. El siguiente paso fue considerar que cuando un segmento activo se convierte en colgante sólo se relaja parcialmente, en vez de producirse la relajación total al estado de equilibrio que suponía la teoría anterior. Cuando una cadena se disocia de la malla, el extremo libre comienza a moverse a través de la misma para relajar la tensión. Sin embargo, ésta no llega a producirse completamente, puesto que la separación entre posibles puntos de unión de la malla es normalmente pequeña comparada con la longitud de la cadena estirada y, por tanto, el extremo libre de la cadena es capturado de nuevo por la malla con gran rapidez. Este modelo conduce a una apreciable cantidad de *shear-thickening* y, muy posiblemente, a las correctas leyes de escala en las curvas de fluidez. Aunque el planteamiento anterior fue originalmente aplicado a cadenas con extensibilidad finita, simulaciones de dinámica Browniana [122] han demostrado que el *shear-thickening* aparece también cuando se consideran cadenas Gaussianas. Una breve revisión sobre teoría y simulación de mallas reversibles, enfocada principalmente sobre el modelo anterior, puede encontrarse en el trabajo de Marrucci y van den Brule [139].

Existen también otras formas de explicar el *shear-thickening* de los geles reversibles.

Witten y Cohen [140] propusieron la idea de que al aumentar el flujo de cizalla, la probabilidad de formación de asociaciones intermoleculares se hace mucho mayor que la de formar asociaciones intramoleculares, aumentando, por tanto, el peso molecular y la viscosidad. Ahn y Osaki [141, 142] estudiaron el *shear-thickening* utilizando un modelo de malla con frecuencias de creación y destrucción de uniones que dependen de la tensión.

### 8.2.2. Modelo utilizado

Los modelos utilizados habitualmente en simulación para describir el comportamiento de las mallas son muy costosos computacionalmente, ya que en cada paso de la simulación hay que evaluar una gran cantidad de interacciones entre los elementos del sistema. El objetivo de este trabajo consiste en presentar un modelo alternativo, mucho más rápido y eficaz computacionalmente y que sea capaz de reproducir adecuadamente el comportamiento reológico de las mallas reversibles. Un esquema del modelo utilizado aparece en la figura 8.4.

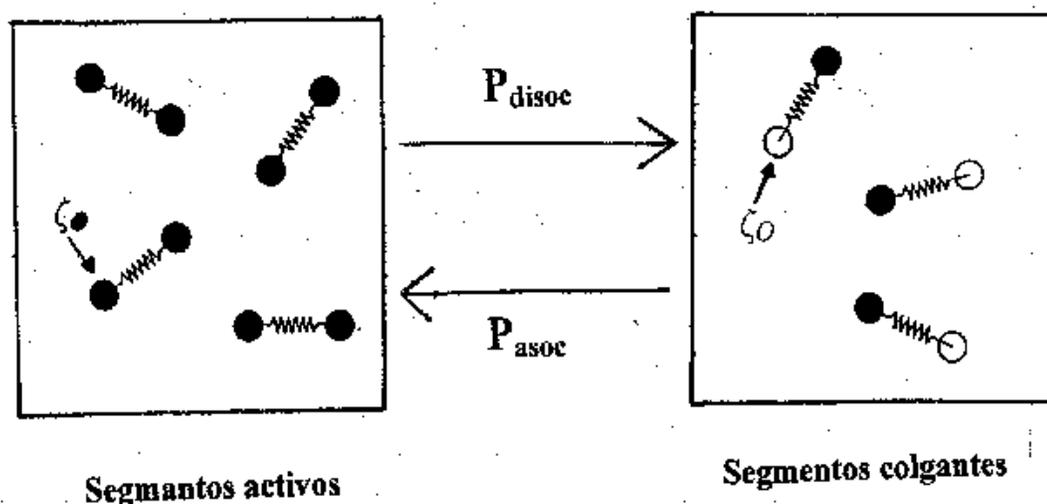


Figura 8.4: Modelo utilizado en este trabajo para representar una malla reversible.

Asumiendo, al igual que Tanaka y Edwards [135, 136], que los polímeros sólo poseen puntos de unión en los extremos de sus cadenas y que la longitud macromolecular es lo suficientemente pequeña como para que no se produzcan entrecruzamientos, se puede construir un modelo de red como el que se mostraba en la figura 8.3. Ahora, el nuevo

modelo propuesto consiste, básicamente, en descomponer totalmente el modelo representado en dicha figura (8.3) en los segmentos que lo constituyen. Aparecen así dos tipos o familias de segmentos, activos y colgantes que, como ya se comentó, pueden ser modelados como *dumbbells* o mancuernas. Los segmentos libres no los tenemos en cuenta, pues su contribución al comportamiento reológico de la malla es despreciable. Para reproducir el mecanismo de asociación y disociación de los segmentos, característico de las mallas reversibles, se establece un proceso de transición entre las dos familias de segmentos. Para establecer dicho proceso se asigna una probabilidad al hecho de que un segmento activo se convierta en colgante en un paso de la simulación (disociación), y otra probabilidad al proceso inverso (asociación). Se puede reproducir así lo que ocurre en una malla reversible, sin tener que calcular todas las interacciones que tienen lugar en la misma.

Las dos familias de segmentos de la malla son modeladas con dos diferentes tipos de mancuerna, las cuales no presentarán interacciones entre sí. Como se ha comentado con anterioridad, podemos considerar que el muelle que une las dos esferas de la mancuerna es Gaussiano. Para reproducir más fielmente el comportamiento de la malla se han asignado diferentes valores a los coeficientes de fricción de las bolas,  $\zeta$ , según éstas pertenezcan a la malla (las dos bolas de las mancuernas activas y una de las bolas de las colgantes) o se encuentren libres (el extremo libre de las mancuernas colgantes). El coeficiente de fricción de las bolas asociadas a la malla presentará un valor mayor que el de la bola libre, la cual posee una mayor libertad de movimiento. Para tener en cuenta el movimiento afín de las uniones de la malla, el valor del coeficiente de fricción de las bolas asociadas ha de presentar un valor relativamente elevado. Cuanto mayor sea éste, más acorde será la deformación de las mancuernas activas con el flujo, pues menos influencia tendrá el movimiento térmico o Browniano en los desplazamientos de las bolas.

### Probabilidades

Como ya se ha expuesto, es preciso asignar una probabilidad al proceso de transición entre los dos tipos de segmentos. Vamos, por tanto, a definir una probabilidad para la transición de un segmento activo a uno colgante y viceversa. Ambas probabilidades, que representarán los procesos de destrucción y creación de uniones de la malla, serán dependientes de la longitud que en cada instante presenten los segmentos. Ambas suposiciones son razonables como comentaremos a continuación.

### Probabilidad de disociación

Cuando un segmento se encuentra unido por un punto a la malla y en estado de equilibrio, para disociarse de la misma necesita superar cierta barrera de energía,  $U_{act}$ . Dicha barrera ha de ser de sólo unas pocas unidades de  $k_B T$ , de lo contrario la malla sería permanente, pues el movimiento térmico o Browniano no comunicaría la suficiente energía como para superar la barrera. Si la malla se encuentra sometida a un flujo, los segmentos que la componen poseerán una determinada elongación que lleva asociada cierta cantidad de energía potencial elástica. Esto hace que el segmento se encuentre en un determinado nivel dentro del pozo de potencial que ha de superar para separarse de la malla. Cuanto más estirado esté, más contenido energético posee y más fácilmente, o con más probabilidad, superará la barrera de potencial. Dicho con otras palabras, estamos admitiendo que la cadena puede ser arrancada de la malla al estirarla mediante un flujo. Esto puede apreciarse en la figura 8.5.

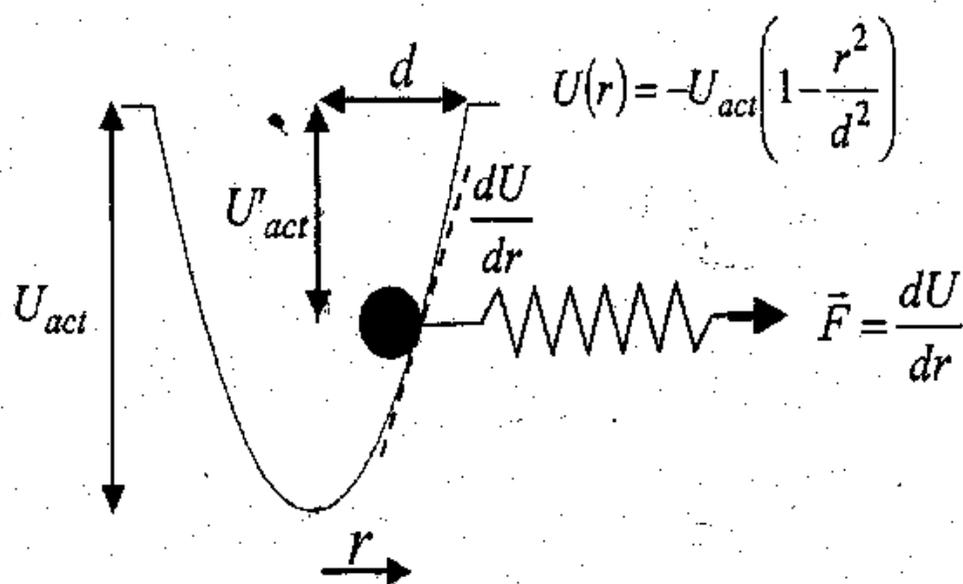


Figura 8.5: Pozo de potencial que ha de superar un segmento que pretenezca a la malla (segmento activo) para disociarse de ella.

Tomando como cero de energía el valor para el cual el segmento se encuentra disociado, es decir, la boca del pozo de potencial, el valor de la energía en un determinado punto del pozo de potencial viene dado por

$$U(r) = -U_{act} \left(1 - \frac{r^2}{d^2}\right). \quad (8.1)$$

Donde  $r$  es simplemente la variable que determina el valor de la energía y  $d$  el valor de dicha variable para el que la energía es cero. Si lo identificamos con un sistema real, en el que tenemos cadenas con centros activos a través de los cuales las cadenas pueden unirse, el parámetro  $d$  sería la distancia en torno a dichos centros a partir de la cual no hay interacción entre las cadenas, por lo que la probabilidad de asociación sería nula.

Por lo tanto, la intensidad de la fuerza con que el pozo de potencial atrae a la esfera será

$$F(r) = -\frac{dU(r)}{dr} = -\frac{2U_{act}r}{d^2}. \quad (8.2)$$

Por otro lado, cuando el segmento tenga una elongación determinada, su contenido energético vendrá determinado por el potencial Hookeano, pues estamos modelando los segmentos con mancuernas que poseen muelles Gaussianos. De modo que la fuerza asociada a dicho potencial vendrá dada por la ecuación 2.14 que aparece en el Capítulo 2 de esta Tesis, cuyo módulo es  $F=HQ$ , donde  $Q$  es la elongación del muelle y  $H$  la constante del mismo.

En un instante determinado, el segmento se encontrará en la posición del pozo de potencial en que ambas fuerzas, que actúan en sentido contrario, se equilibren. De este balance de fuerzas podemos obtener el valor que posee la variable  $r$  en ese instante:

$$r = \frac{HQd^2}{2U_{act}}. \quad (8.3)$$

Combinando las ecuaciones 8.1 y 8.3 obtenemos el valor del nivel energético que posee el segmento en el pozo a partir de parámetros conocidos y la variable  $Q$  (elongación del muelle):

$$U(Q) = -U_{act} + \frac{H^2d^2Q^2}{4U_{act}}. \quad (8.4)$$

Por el modo en que hemos definido el sistema de referencia, la energía que ha de superar el segmento para salir del pozo será precisamente el valor anterior cambiado de signo,  $U'_{act} = -U(Q)$ . El tiempo de vida media de un segmento que pertenezca a la malla cuando ésta está sometida a un flujo será proporcional al valor de esa energía de activación, es decir, proporcional a la longitud del segmento. Podemos, por tanto, definir ese tiempo de vida media,  $\tau$ , como:

$$\tau \propto \exp\left(\frac{U'_{act}}{k_B T}\right) = \exp\left(\frac{U_{act}}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{H^2d^2Q^2}{4U_{act}k_B T}\right), \quad (8.5)$$

que podemos reescribir de la siguiente forma:

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{H^2 d^2 Q^2}{4U_{act} k_B T}\right), \quad (8.6)$$

donde  $\tau_0 = \text{Cte} \cdot \exp(U_{act}/k_B T)$  se puede considerar el tiempo de vida media de los segmentos de la malla en equilibrio.

Durante la simulación, la probabilidad de disociación de los segmentos de la malla será mayor cuanto menor sea el tiempo de vida media de los mismos y cuanto más largo sea el paso Browniano,  $\Delta t$ , que se considere. Como, además, dicha probabilidad ha de tomar un valor comprendido entre cero y uno, la probabilidad de que un segmento activo se convierta en colgante, se puede obtener a partir de la siguiente ecuación:

$$P_{dissoc} = 1 - \exp(-\Delta t/\tau). \quad (8.7)$$

El hecho de que la frecuencia de transición de segmentos activos a colgantes aumente con la longitud de los mismos y, por tanto, con la velocidad de cizalla, explica el fenómeno de *shear-thinning* que se produce a intensidades de flujo elevadas. A dichas intensidades, las cadenas están muy estiradas, por lo que la mayoría se disocian de la malla. La tensión generada por las cadenas libres, como ya se comentó en secciones anteriores, es despreciable, por lo que la viscosidad disminuye.

### Probabilidad de asociación

Ya se ha expuesto anteriormente la idea de Marrucci y *col.* [138] de que la probabilidad de reabsorción de una cadena, libre o colgante, por la malla es proporcional a su longitud. La distancia extremo-extremo de la cadena suele ser mayor que la distancia media entre los posibles nodos de la malla a los que la cadena puede asociarse, por lo que cuando una cadena estirada intenta relajarse encontrará en su camino gran cantidad de posibles puntos de unión a la malla. Este efecto será más acusado cuanto más estirada esté la cadena, lo que está íntimamente relacionado con la intensidad del flujo. Si pasamos a considerar ahora el modelo de bolas y muelles, hay que tener en cuenta que cuanto mayor sea la elongación del muelle, más veloz será su movimiento retráctil, lo que le permite, por unidad de tiempo, barrer más espacio, lo que aumenta la probabilidad de encontrar un posible punto de unión por unidad de tiempo.

En la figura 17 del trabajo de van den Brule y Hoogerbrugge [122], aparece la probabilidad de asociación por unidad de tiempo de segmentos colgantes frente a la longitud de los mismos. Estos investigadores encuentran una dependencia lineal de

dicha probabilidad con la longitud. Basándonos en dicho trabajo, podemos escribir que la probabilidad de asociación en un paso Browniano,  $\Delta t$ , será:

$$P_{asoc} = (a_p + b_p Q) \Delta t, \quad (8.8)$$

donde  $a_p$  y  $b_p$  son dos parámetros, en principio ajustables, y  $Q$  es la elongación instantánea de los segmentos de la malla.

Para ser más precisos, se puede considerar que la expresión anterior no es más que el primer término de un desarrollo en serie de una función exponencial, válido para elongaciones pequeñas. Esta consideración es necesaria pues, al considerar muelles Gaussianos, la elongación puede aumentar indefinidamente, lo que conduciría a valores de la probabilidad mayores que la unidad. Por tanto, la fórmula empleada en nuestras simulaciones fue:

$$P_{asoc} = 1 - \exp[-(a_p + b_p Q) \Delta t]. \quad (8.9)$$

El hecho de que al aumentar la velocidad de deformación, y mientras ésta no sea muy elevada, aumente la frecuencia de asociación de las cadenas, con lo que aumenta el número de cadenas activas, explica el fenómeno de *shear-thickening*. Hay que tener en cuenta que una cadena estirada es capturada rápidamente por la malla, sin que tenga tiempo de relajar totalmente la tensión, con lo que la viscosidad aumenta. Esta imposibilidad de relajación de las cadenas es un problema de escala de longitudes, no de tiempos, pues el tiempo de relajación de Rouse es muy pequeño, pero las cortas distancias entre nodos de la red produce la rápida reabsorción de la cadena. Esto se acentúa con la longitud de la cadena, siempre que ésta no esté tan estirada que empiece a prevalecer el proceso disociativo.

### Las mancuernas o dumbbells

En el Capítulo 2 dedicado a metodología, se expuso cómo las cadenas de polímero flexibles podían ser modeladas mediante mancuernas. Sobre éstas actúan dos tipos de fuerzas: la fuerza elástica del muelle y la fuerza de fricción sobre las esferas. Según la formulación que sea escogida para las mismas, se obtienen diversos tipos de mancuerna. Para nuestro modelo de malla, basado en simular dos familias de mancuernas, hemos escogido mancuernas tipo Giesekus y mancuernas Hookeanas. En ambas, la fuerza de los muelles es Hookeana (ecuación 2.14) y la fuerza de fricción sobre las bolas es de

tipo Stokes, por lo que vendrá dada por las ecuaciones 2.30 y 2.32 vistas en el Capítulo 2, pudiéndose escribir de forma general:

$$\mathbf{F}_i^{(f\tau_i)} = -\mathbf{C}(\mathbf{u}_i - \mathbf{v}_i), \quad (8.10)$$

donde  $\mathbf{C}$  es la matriz de resistencia o fricción,  $u_i$  la velocidad de la bola  $i$  y  $v_i$  la velocidad del disolvente en la posición de la bola. La diferencia entre los modelos Giesekus y Hookeano estriba en la forma de la matriz de resistencia, o lo que es equivalente, del tensor de difusión, pues éste no es más que el inverso de aquélla multiplicado por el factor de Boltzmann,  $k_B T$ . Las mancuernas Hookeanas presentan una difusión isotrópica, por lo que la forma de dicho tensor será:

$$\mathbf{D} = \frac{k_B T}{\zeta} \mathbf{I}, \quad (8.11)$$

donde  $\mathbf{D}$  es el tensor de difusión,  $\mathbf{I}$  es el tensor unidad y  $\zeta$  el coeficiente de fricción traslacional de las esferas.

Las mancuernas Giesekus presentan una difusión anisotrópica, siendo su expresión [39]:

$$\mathbf{D} = \frac{k_B T}{\zeta} \left( \mathbf{I} - \frac{\alpha_{gis}}{n k_B T} \tau_p \right), \quad (8.12)$$

donde  $\alpha_{gis}$  es una constante cuyo valor, cuando se considera una distribución Maxwelliana de las velocidades, está comprendido entre 0 y 1/2 [39],  $n$  es la concentración en número de la disolución polimérica y  $\tau_p$  es el tensor de esfuerzo correspondiente a las cadenas de polímero de la red (en este caso a las mancuernas activas). Como se deduce de manera inmediata, cuando  $\alpha_{gis} = 0$  la ecuación se transforma en la de una mancuerna Hookeana.

Las simulaciones por dinámica Browniana de mallas sugieren que los nodos de la red difunden, en promedio, de una forma afín, y que el tensor de difusión es proporcional al de esfuerzo. Por ello hemos elegido para representar los segmentos activos de la malla mancuernas Giesekus, pues, como se puede apreciar en la ecuación 8.12, la difusión de las bolas es proporcional a la tensión. Para los segmentos colgantes hemos utilizado mancuernas cuya bola libre presenta una difusión isotrópica y cuya bola asociada a la malla presenta una difusión anisotrópica. Además, recordemos que los coeficientes de fricción,  $\zeta$ , de las bolas presentan diferente valor según la bola pertenezca a la red o no.

Para resumir, diremos que se han llevado a cabo simulaciones en las que se han utilizado dos tipos de mancuerna: a) Giesekus y b) mitad Giesekus/mitad Hookeana,

a las que llamaremos *mixtas*. Además, como se comentará más adelante, también se llevaron a cabo simulaciones en las que ambos tipos de mancuerna fueron Hookeanos, y en donde la única diferencia entre las dos familias estribaba en el valor del coeficiente de fricción de las bolas.

### 8.2.3. Procedimiento de simulación

Para reproducir la evolución del sistema se ha utilizado el procedimiento de simulación de dinámica Browniana, expuesto en el Capítulo 2 de esta Memoria. En este trabajo no se ha considerado la interacción hidrodinámica. Se han utilizado dos algoritmos Brownianos para representar la evolución de los dos tipos de mancuerna implicadas en la simulación. Dichos algoritmos son diferentes al usado en las simulaciones llevadas a cabo en capítulos anteriores, ya que se ha modificado el término correspondiente a la fricción para considerar el tensor de fricción anisotrópico correspondiente a las mancuernas tipo Giesekus. En el algoritmo utilizado en capítulos anteriores, la difusión podía ser anisotrópica debido a la interacción hidrodinámica, pero no porque la fricción sobre las bolas lo fuera. Por simplicidad, los algoritmos fueron desarrollados directamente a partir de las ecuaciones estocásticas correspondientes a los diferentes tipos de mancuerna, por lo que sólo son aplicables a la simulación de dichas mancuernas.

El procedimiento consistió en generar una muestra consistente, típicamente, en 100000 mancuernas. Inicialmente la mitad fueron consideradas activas y la otra mitad colgantes. Dicha muestra fue sometida a un flujo de cizalla y se dejó evolucionar hasta que se alcanzó el estado estacionario. En él la proporción de cadenas activas/colgantes se mantiene constante a lo largo del tiempo para un determinado valor de intensidad del flujo. Esto se repitió para distintos valores de la velocidad de cizalla. En el estado estacionario se calculó la viscosidad del sistema teniendo en cuenta todos las mancuernas de la muestra.

En cada paso de la simulación el conjunto de mancuernas, según sean activas o colgantes, evolucionan con el algoritmo Browniano apropiado. Tras dicho paso, se evalúa la longitud de cada segmento y, de acuerdo con las ecuaciones de probabilidad de transición 8.7 y 8.9, se asigna un valor a dicha probabilidad. La ecuación de probabilidad empleada depende del tipo de segmento que en ese momento se esté evaluando. Posteriormente, se genera un número aleatorio con distribución uniforme comprendido entre cero y uno. Dicho valor se compara con el de la probabilidad obtenida para la transición de un determinado segmento. Si el valor de la probabilidad es mayor que el

número aleatorio se considera que el segmento transiciona, con lo que en el siguiente paso Browniano evolucionará con el algoritmo correspondiente.

Los valores de los parámetros de la probabilidad se eligieron teniendo en cuenta ciertas consideraciones teóricas y experiencias anteriores [122]. Así, en el caso de la probabilidad de disociación, se escogieron para la energía de activación,  $U_{act}$ , valores unas pocas veces superiores a  $k_B T$  ( $U_{act} = 5k_B T, 10k_B T \dots$ ). Y como valores del tiempo de vida medio de los nodos en equilibrio,  $\tau_0$ , valores superiores al tiempo de relajación característico de las mancuernas simuladas. Esto es así porque en una malla reversible, como se comentó en el apartado de teoría, el tiempo de relajación de las cadenas es despreciable en comparación con el tiempo característico de creación y destrucción de los nodos. Si el tiempo de relajación de las mancuernas es

$$\lambda = \frac{\zeta}{4H},$$

entonces  $\tau_0 \simeq 10\lambda, \dots, 100\lambda$ . Como valor del parámetro  $d$  se eligió 0.01, y para  $H$ , el típico valor de la constante del muelle Hookeano, que en unidades adimensionales es  $H^* = 3$  (véase Capítulo 2, secciones 2.2.1 y 2.5.4). A los dos parámetros de la probabilidad de asociación se les asignaron los valores  $a_p = 0,02$  y  $b_p = 0,04$ . El valor del tiempo del paso Browniano,  $\Delta t$ , ha de ser menor que los valores de los tiempos característicos del sistema simulado que vienen impuestos por la inversa de la velocidad de deformación y por el valor del tiempo de vida media de los nodos. Por ello se consideró un valor  $\Delta t^* = 0,005$ , en forma adimensional.

La razón entre los coeficientes de fricción de las bolas pertenecientes a la malla y las libres se eligió de modo que la fricción sobre las bolas libres fuera de unas diez a veinte veces menor que el de las asociadas a la red, es decir,  $\zeta_{colg}/\zeta_{act} = 0,01, \dots, 0,05$ . Otro parámetro que entra en juego en las simulaciones es la constante  $a_{gis}$  de la expresión del tensor de difusión de una mancuerna tipo Giesekus. Dicho valor influye en el valor de la velocidad de deformación en la que comienza el fenómeno de *shear-thinning*. Cuando se simula un sistema en el que sólo aparecen mancuernas tipo Giesekus, se observa que cuanto menor es el valor de esta constante, el *shear-thinning* comienza a aparecer a velocidades de cizalla mayores. Tras diversos estudios previos se comprobó que si el valor de  $a_{gis}$  era demasiado elevado, el *shear-thinning* comenzaba a velocidades de cizalla muy bajas y era lo suficientemente fuerte como para eclipsar o impedir la aparición del *shear-thickening*. Por tanto se optó por un valor de  $a_{gis} \simeq 0,0001$ , que como se puede deducir, convierte a las mancuernas en, prácticamente, Hookeanas. Durante las simulaciones y en la presentación de resultados se utilizarán magnitudes adimensionales.

### 8.3. Resultados

La figura 8.6 muestra, en un diagrama doble logarítmico, la variación de la viscosidad del sistema frente a la velocidad de defromación de cizalla aplicada. El sistema simulado consistió en dos familias de mancuernas, Giesekus para representar los segmentos activos y mixtos para representar los colgantes, entre los que se establece un proceso de transición. En ella se puede apreciar perfectamente cómo aparece el comportamiento viscoso esperado para las mallas o geles reversibles. Una primera zona donde la viscosidad permanece constante correspondiente al *plateau* Newtoniano, posteriormente un aumento, más o menos acusado de la viscosidad con la velocidad de deformación, es decir, el fenómeno conocido como *shear-thickening*, y al final la disminución de la viscosidad al aumentar la intensidad del flujo, es decir, el *shear-thinning*. Además, la pendiente del decaimiento, tal y como predice la teoría [138], posee un valor de -1.

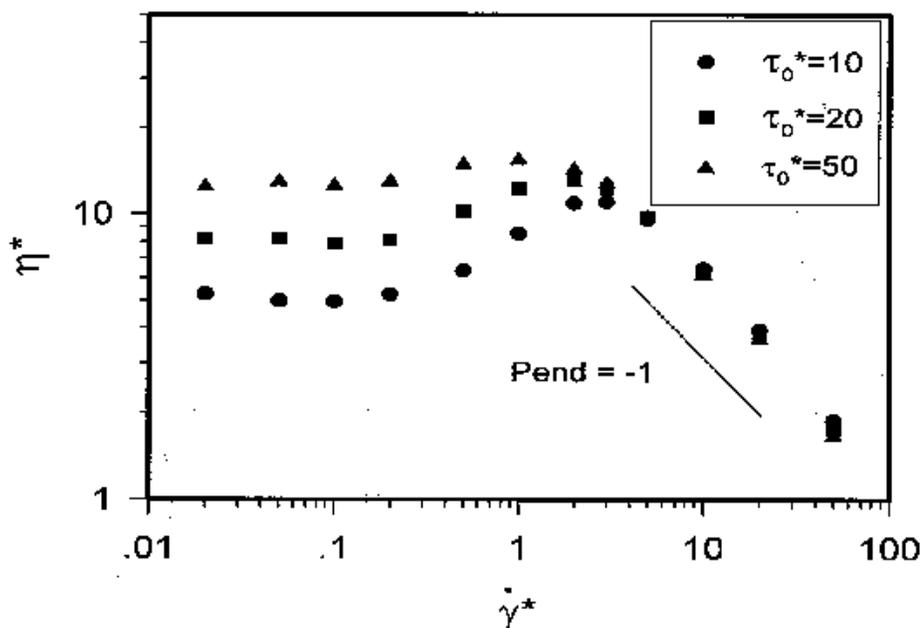


Figura 8.6: Variación de la viscosidad de cizalla frente a la velocidad de deformación para diferentes valores del parámetro  $\tau_0$  (en unidades de  $\lambda_H$ , tiempo de relajación del *dumbbell* Hookeano). El resto de parámetros se mantiene constante:  $U_{act} = 10$  (unidades de  $k_B T$ ),  $d = 0,01$ ,  $a_p = 0,02$ ,  $b_p = 0,04$ ,  $a_{gis} = 0,0001$ ,  $\zeta_{colg}/\zeta_{act} = 0,05$ . Todas las magnitudes son adimensionales. Los segmentos activos son representados por mancuernas Giesekus y los colgantes por mancuernas mixtas.

En dicha figura aparecen diferentes curvas correspondientes a diferentes valores del parámetro  $\tau_0$ . Se puede apreciar cómo, de acuerdo con la teoría ([138]), la viscosidad de cizalla a flujo cero depende de dicho parámetro, aumentando con el valor del tiempo de vida media de los nodos en equilibrio.

Sin embargo, según el trabajo de Marrucci y *col.* [138], el valor de la viscosidad de cizalla en el máximo de la región de *shear-thickening* se relaciona con el valor de la energía de activación según la siguiente expresión,

$$\eta_{max} = \frac{U_{act}}{k_B T} \eta_0. \quad (8.13)$$

Pero lo que nosotros encontramos cuando, fijando el resto de parámetros, variamos el valor de la energía de activación, es la gráfica de la figura 8.7. En ella se puede apreciar que las curvas correspondientes a los diferentes valores de  $U_{act}$  se superponen.

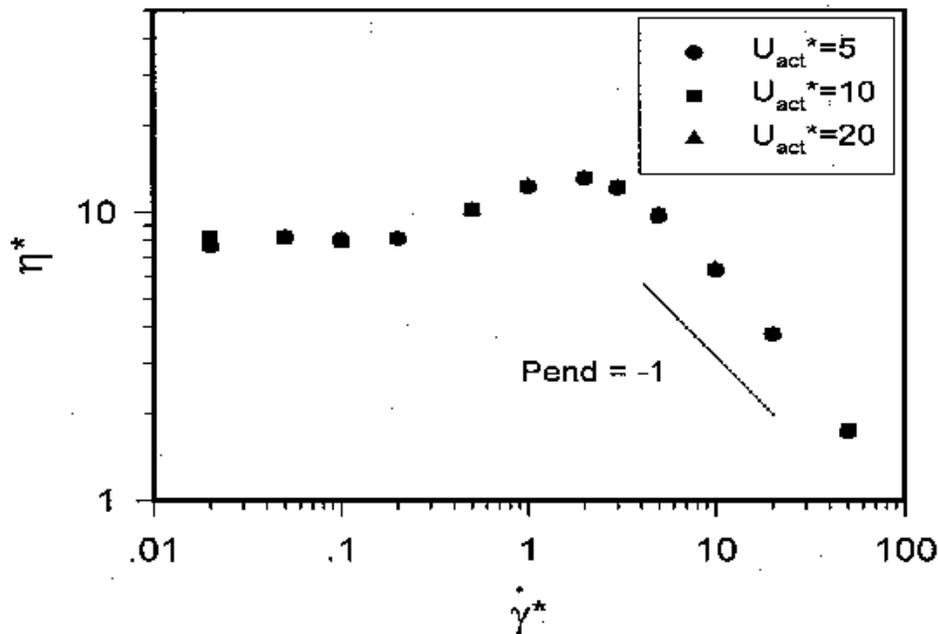


Figura 8.7: Variación de la viscosidad de cizalla frente a la velocidad de deformación para diferentes valores del parámetro  $U_{act}$  (en unidades de  $k_B T$ ). El resto de parámetros se mantiene constante:  $\tau_0 = 20$  (unidades de  $\lambda_H$ ),  $d = 0,01$ ,  $a_p = 0,02$ ,  $b_p = 0,04$ ,  $a_{gis} = 0,0001$ ,  $\zeta_{colg}/\zeta_{act} = 0,05$ . Todas las magnitudes son adimensionales. Los segmentos activos son representados por mancuernas Giesekus y los colgantes por mancuernas mixtas.

Para poder discernir el posible efecto de utilizar mancuernas Giesekus en la simulación, decidimos utilizar el modelo de mancuerna más simple, por lo que empleamos

para representar a todos los segmentos del sistema, activos y colgantes, mancuernas Hookeanas. Además, es este tipo de mancuerna la utilizada originalmente por Marrucci en el desarrollo de su teoría basada en un modelo de malla como el que estamos empleando en este trabajo. Conservamos la idea de que la fricción sobre las bolas de las mancuernas difiere de un tipo al otro y que las probabilidades de transición dependen de la longitud de los segmentos, por lo que en el sistema se sigue produciendo un proceso de transición que dará lugar, cualitativamente, al comportamiento reológico esperado.

De este modo, cuando ambas familias de mancuerna son Hookeanas, es decir, en todos los casos se considera difusión isotrópica, independiente del tensor de esfuerzo, se obtienen gráficas como las de las figuras 8.8 y 8.9.

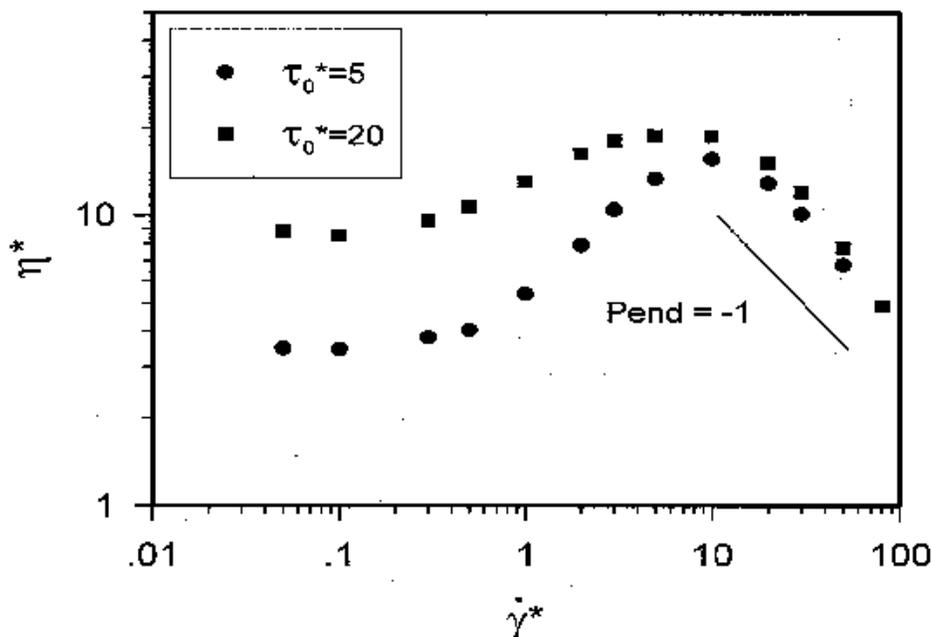


Figura 8.8: Variación de la viscosidad de cizalla frente a la velocidad de deformación para diferentes valores del parámetro  $\tau_0$  (unidades de  $\lambda_H$ ). El resto de parámetros se mantiene constante:  $U_{act} = 20$  (unidades de  $k_B T$ ),  $d = 0,01$ ,  $a_p = 0,02$ ,  $b_p = 0,04$ ,  $a_{gis} = 0,0001$ ,  $\zeta_{colg}/\zeta_{act} = 0,05$ . Todas las magnitudes son adimensionales. Tanto los segmentos activos como los colgantes son representados por mancuernas Hookeanas.

En la primera, a semejanza de la figura 8.6, se mantiene constante el parámetro  $U_{act}$  y se varía  $\tau_0$ . Las conclusiones son semejantes, pues, de nuevo, la viscosidad de cizalla a flujo cero depende del valor de  $\tau_0$ , y en la región de *shear-thinning* todas las curvas tienden a superponerse, presentando pendiente -1. Sin embargo, cuando lo que se varía

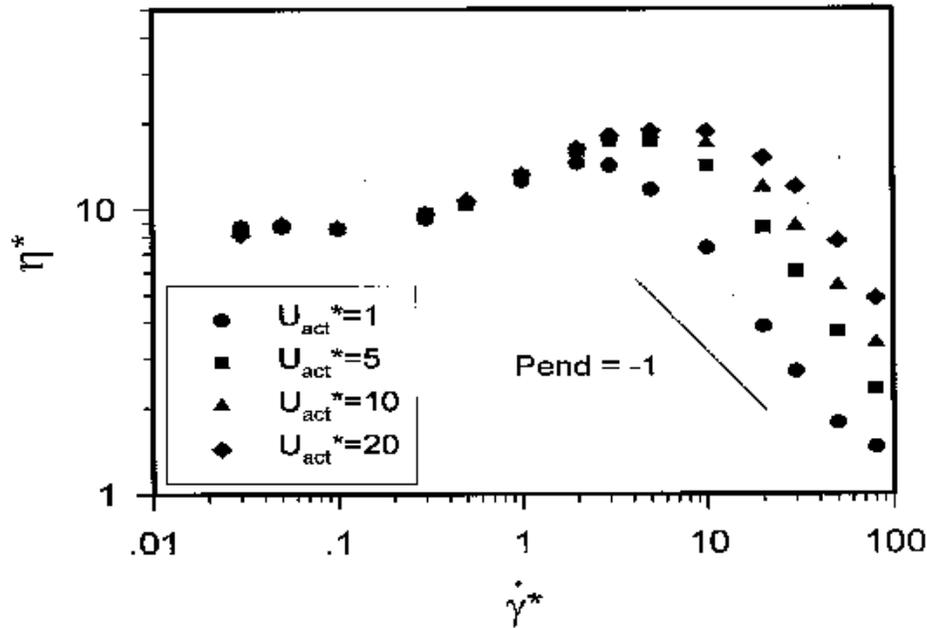


Figura 8.9: Variación de la viscosidad de cizalla frente a la velocidad de deformación para diferentes valores del parámetro  $U_{act}$  (unidades de  $k_B T$ ). El resto de parámetros se mantiene constante:  $\tau_0 = 20$  (unidades de  $\lambda_H$ ),  $d = 0,01$ ,  $a_p = 0,02$ ,  $b_p = 0,04$ ,  $\alpha_{gels} = 0,0001$ ,  $\zeta_{colg}/\zeta_{act} = 0,05$ . Todas las magnitudes son adimensionales. Tanto los segmentos activos como los colgantes son representados por manguernas Hookeanas.

es la energía de activación, figura 8.9, ahora sí que aparece una dependencia del valor máximo de la viscosidad con el valor de  $U_{act}$ . El valor de la viscosidad de cizalla a flujo cero es el mismo en todos los casos pues se mantiene constante el valor del tiempo de vida media en equilibrio de los nodos,  $\tau_0^* = 20$ . De todos modos, se observa que el máximo viscosidad no aumenta uniformemente al aumentar la energía de activación, sino que al aumentar ésta, los máximos cada vez se aproximan más entre sí.

## 8.4. Conclusiones

Este capítulo representa sólo el inicio de un trabajo en el que se pretende poner a punto un modelo de malla reversible que es mucho más fácil de implementar computacionalmente y mucho más barato en tiempo de CPU que los modelos usualmente utilizados en los estudios de geles reversibles.

El comportamiento reológico de una malla reversible, al menos cualitativamente,

puede ser reproducido utilizando un modelo tan sencillo como dos familias de mancuernas, que representan los dos tipos de segmentos que aparecen en una malla (activos y colgantes), y estableciendo un proceso de transición entre dichas familias. Las probabilidades de transición deben depender de la longitud instantánea de los segmentos.

El desarrollo de un modelo tan simple hará factible simulaciones de flujos complejos de mallas reversibles. Además, podría ser posible implementar dicho modelo en el cálculo de flujos viscoelásticos utilizando el tratamiento denominado Campos de Configuraciones Brownianas (*Brownian Configuration Fields*) [143].

# Capítulo 9

## Resumen y conclusiones

El estudio de la conformación y la dinámica de macromoléculas flexibles en disoluciones sometidas a flujos es de gran importancia, tanto teórica como práctica. Son muchos los sistemas químicos macromoleculares utilizados, no sólo en la industria, sino en la vida cotidiana de cada uno de nosotros. Baste mencionar ese gran grupo de polímeros sintéticos que son los plásticos. Además, muchas de los constituyentes de los sistemas biológicos son también cadenas macromoleculares. La diversidad de sistemas macromoleculares es enorme, lo que confiere gran versatilidad a sus aplicaciones, pero hace de su estudio un tema complejo y en continua evolución. En muchas situaciones prácticas, las moléculas de polímero se encuentran en disoluciones que se ven sometidas a flujos. Es más, en ocasiones lo que se pretende es utilizar la influencia que el polímero ejerce sobre el flujo, o viceversa. Por tanto, el estudio de la influencia que un determinado tipo de flujo tiene sobre el comportamiento del polímero es de gran utilidad, y ha sido el tema central de esta Tesis, la cual se puede enmarcar dentro del campo de la Reología.

Aunque existe gran diversidad de sistemas poliméricos, en muchas situaciones y para muchas propiedades se comportan de forma similar. Por ello, se puede recurrir al uso de modelos teóricos, más o menos sencillos y de carácter general, que reproduzcan y ayuden a comprender los resultados experimentales. Éstos son los conocidos modelos de bolas y muelles. Su utilización permite disminuir la enorme cantidad de grados de libertad que poseen estos sistemas, pero hace necesario que las ecuaciones que gobiernan la evolución de los modelos tengan un carácter estocástico. Estas ecuaciones se resuelven mediante la implementación en el ordenador algoritmos de simulación adecuados, como la técnica de simulación de dinámica Browniana. Así, nuestro trabajo ha estado enfocado a la resolución de problemas relativos a la dinámica de polímeros en disolución mediante la

aplicación de la técnica de dinámica Browniana a modelos de bolas y muelles.

En una primera parte nos hemos centrado en la caracterización del comportamiento de macromoléculas lineales en flujos elongacionales, donde se produce el conocido e interesantísimo fenómeno de la transición *coil-stretch*. Se han estudiado estos sistemas tanto desde un punto de vista estacionario como dinámico. En el primer caso se han determinado las velocidades de deformación críticas para que el fenómeno se produzca, y en el segundo se han intentado caracterizar los aspectos dinámicos y cinéticos de la transición. Un tema de gran actualidad es el individualismo molecular, debido al desarrollo de técnicas experimentales que permiten la visualización y manipulación de moléculas aisladas. En este campo, las técnicas de simulación son de gran interés pues permiten el seguimiento de la evolución de cada molécula individual. Por ello, éste ha sido otro de los aspectos investigados en esta Memoria, donde se han intentado reproducir, mediante simulación, los resultados que otros autores han obtenido experimentalmente. Otro tema estudiado en relación al comportamiento de polímeros en flujos elongacionales fue la fractura en flujos elongacionales de carácter transitorio.

Aparte de polímeros lineales, se ha iniciado el estudio reológico de polímeros con otras topologías: estrellas y anillos. Para ello hemos considerado su comportamiento cuando se ven sometidos a flujos de cizalla, centrándonos en dos aspectos fundamentales, la deformación por el flujo y el comportamiento no Newtoniano de la viscosidad.

En todos los estudios anteriores se ha intentado tener en cuenta la influencia que determinados factores, como la interacción hidrodinámica, el modelo de muelle utilizado y la presencia de potenciales intramoleculares de largo alcance, poseen sobre los resultados finales de la simulación. Así, el modelo de muelle FENE, para tener en cuenta la extensibilidad finita de las cadenas de polímero real, y la inclusión de interacción hidrodinámica, estuvieron presentes en nuestras simulaciones.

Por último, se ha comenzado la investigación de otro tipo de sistema polimérico generado a partir de la asociación de cadenas macromoleculares, y que designamos como malla reversible. El objetivo fue el desarrollo de un modelo que sea capaz de reproducir el comportamiento de esta malla reversible, también conocida como gel reversible, y que sea eficiente computacionalmente.

Tras todo lo expuesto, pasamos a enumerar las conclusiones más importantes que se derivan de la realización de este trabajo:

**PRIMERA.** La técnica de simulación de dinámica Browniana se muestra como una herramienta útil para el estudio reológico de sistemas macromoleculares, permitiendo además una aceptable caracterización de las propiedades de las moléculas individuales.

**SEGUNDA.** La inclusión de interacción hidrodinámica en el algoritmo de simulación es fundamental para obtener resultados comparables a los experimentales.

**TERCERA.** Una adecuada representación de la calidad del disolvente en las simulaciones se consigue a través de la utilización de potenciales de largo alcance entre elementos no vecinos de la macromolécula. Un potencial conveniente para representar condiciones theta y de buen disolvente, utilizando valores adecuados para sus parámetros, es el de Lennard-Jones.

**CUARTA.** Cuando cadenas lineales de un polímero flexible se encuentran sometidas, el tiempo suficiente, a un flujo elongacional estacionario cuya velocidad de deformación es superior a determinado valor crítico, las propiedades experimentan un brusco aumento respecto a su valor de equilibrio. Esto es debido a que las cadenas evolucionan desde un estado de ovillo al azar a un estado más estirado, fenómeno que se conoce como transición *coil-stretch*.

**QUINTA.** El valor crítico de la velocidad de deformación elongacional depende del peso molecular de forma potencial, pero es independiente de que el sistema se encuentre en condiciones de buen disolvente o en condiciones theta. Además, también se muestra independiente respecto al tipo de muelle utilizado para modelar las cadenas.

**SEXTA.** El exponente de la ley de potencia que relaciona la velocidad de deformación elongacional crítica con el peso molecular es el mismo cuando se simulan condiciones de buen disolvente o condiciones theta.

**SÉPTIMA.** La transición *coil-stretch* no es un fenómeno instantáneo. Además, cada molécula de una misma muestra experimenta la transición en un momento diferente y siguiendo una dinámica particular. Esto es lo que se conoce como individualismo molecular.

**OCTAVA.** La transición *coil-stretch* de un conjunto de moléculas se puede caracterizar a través de la determinación y el estudio estadístico del tiempo que cada una tarda en experimentar la transición. Parece ser que la deformación que, en promedio, alcanza una macromolécula cuando se produce la transición presenta un valor universal, independiente del peso molecular y de la velocidad de deformación.

**NOVENA.** La transición *coil-stretch* sigue una cinética de primer orden, característica de un proceso unimolecular.

**DÉCIMA.** Las diferentes cadenas macromoleculares de una muestra sometida a un flujo elongacional estacionario pueden evolucionar y alcanzar conformaciones esta-

cionarias diferentes. Este fenómeno está íntimamente relacionado con la intensidad de flujo aplicada.

**UNDÉCIMA.** Cuando cadenas de un polímero flexible son sometidas a un flujo elongacional transitorio, se puede llegar a producir la fractura de las mismas, siempre que el valor del caudal aplicado sea superior a cierto valor crítico. Dicho valor crítico presenta una relación potencial con el peso molecular.

**DUODÉCIMA.** La evolución del tamaño y el comportamiento viscoso de macromoléculas en estrella y anillo en flujo de cizalla presentan una dependencia con la intensidad del flujo cualitativamente semejante a la que aparece en macromoléculas lineales.

**DECIMOTERCERA.** La representación del incremento relativo en el radio de giro y de la viscosidad relativa, respecto de los valores correspondientes a cizalla nula, frente a la velocidad de deformación de cizalla expresada a través del parámetro  $\beta$ , es independiente del peso molecular, pero no de la topología del polímero.

**DECIMOCUARTA.** El comportamiento viscoso en flujo de cizalla de una malla reversible se puede reproducir, cualitativamente, mediante un sistema constituido por dos conjuntos de mancuernas, representativas de los dos tipos de segmentos característicos de la malla (activos y colgantes), y estableciendo un proceso de transición entre ambos conjuntos. Dicho proceso de transición reproduce el proceso de asociación y disociación que caracteriza a la malla reversible y se establece a través de probabilidades de transición que dependen de la longitud instantánea de los muelles de las mancuernas.

# Apéndice A

## Glosario. Letras y símbolos usados en esta Tesis

### A.1. Letras latinas

- $a_{\sigma^2}$  constante que relaciona el tensor de esfuerzo del polímero,  $\tau_p$ , y el tensor de difusión,  $\mathbf{D}$ , para mancuernas tipo Giesekus
- $b$  longitud característica de un muelle; usada para definir longitudes adimensionales
- $c$  concentración, masa por unidad de volumen
- $c(t)$  fracción de moléculas en estado ovillo en un instante de tiempo
- $C_\infty$  razón característica
- $C_\epsilon$  constante de la ley de escala que relaciona  $\epsilon_c$  y  $N$
- $\mathbf{C}_{ij}$  matriz de resistencia
- $\mathbf{D}$  2D es el tensor de velocidad de deformación  
item  $f$  Funcionalidad de una cadena macromolecular
- $\mathbf{f}_i$  vector que interviene en las fuerzas Brownianas
- $\mathcal{F}$  tensor de deformación
- $\mathbf{F}_i$  fuerza total que actúa sobre el elemento  $i$
- $\mathbf{F}_i^{(con)}$  fuerza que actúa sobre el elemento  $i$  debido a los conectores

- $\mathbf{F}_i^{(fric)}$  fuerza de fricción que actúa sobre el elemento  $i$
- $\mathbf{F}_i^{(int)}$  fuerza total intramolecular que actúa sobre el elemento  $i$
- $\mathbf{F}_i^{(muelle)}$  fuerza asociada al muelle  $i$
- $\mathbf{F}_i^{(nen)}$  fuerza que actúa sobre el elemento  $i$  debido a las interacciones de volumen excluido con todos los demás
- $\mathbf{F}_{ij}^{(nen)}$  fuerza que actúa sobre el elemento  $i$  debido a las interacciones de volumen excluido con el elemento  $j$
- $\mathbf{F}(\mathbf{Q})$  fuerza asociada a un muelle en una cadena de bolas y muelles
- $\mathbf{F}(\mathbf{r})$  fuerza asociada al muelle en el modelo de mancuerna
- $g$  cociente entre el  $\langle s^2 \rangle$  de una macromolécula no lineal y el de una macromolécula lineal de igual peso molecular
- $g'$  cociente entre la  $[\eta]$  de una macromolécula no lineal y la de una macromolécula lineal de igual peso molecular
- $\mathbf{G}$  tensor de giro
- $H$  constante de fuerza en muelles Hookeanos
- $k_B$  constante de Boltzmann
- $k_{cs}$  constante cinética de la transición *coil-stretch*
- $K_{\epsilon,R}$  constante numérica que relaciona  $\epsilon_c$  con  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$
- $K_{\tau,\eta}$  constante numérica que relaciona  $\tau_1$  y  $[\eta]_0$
- $K_{\tau,R}$  constante numérica que relaciona  $\tau_1$  y  $\langle s^2 \rangle_0^{1/2}$
- $l_e$  distancia de enlace en una cadena real
- $\mathbf{L}$  tensor de gradiente de velocidad
- $M$  peso molecular de la macromolécula
- $n$  número de moléculas de soluto por unidad de volumen
- $n$  índice de refracción de la disolución

- $N$  número de bolas en una cadena de bolas y muelles
- $N_A$  número de Avogadro
- $N_e$  número de enlaces en una cadena real
- $N_{es}$  número de enlaces por subcadena
- $N_s$  número de subcadenas
- $P$  función de densidad de probabilidad radial
- $Q$  vector de elongación de un muelle en el modelo de bolas y muelles
- $Q$  Módulo del vector elongación de un muelle
- $Q$  Caudal volumétrico
- $Q_c$  Caudal volumétrico crítico
- $Q_{max}$  elongación máxima de un muelle FENE
- $r$  distancia extremo-extremo
- $r_{ij}$  distancia entre dos eslabones
- $R$  Constante de los gases ideales
- $s^2$  radio de giro cuadrático
- $s_i$  vector de posición de un elemento (bola) respecto al centro de masas
- $t$  tiempo
- $t_{ind}$  tiempo de inducción en la transición *coil-stretch*
- $t_n$  esfuerzo
- $t_{trans}$  tiempo de transición *coil-stretch*
- $T$  tensor de esfuerzo
- $T$  temperatura absoluta
- $Tr(\dots)$  Traza de una matriz
- $u_i$  velocidad de la bola  $i$

- $U_{act}$  barrera de energía que ha de superar un segmento de una malla para dissociarse de ella
- $\mathbf{v}_i$  velocidad de flujo del disolvente en el centro de la bola  $i$
- $V^{intra}$  potencial intramolecular (Lennard-Jones o blando)
- $V(Q)$  potencial asociado a un muelle en una cadena de bolas y muelles
- $V(r)$  potencial asociado al muelle en el modelo de mancuerna
- $W$  función de densidad de probabilidad de una coordenada

## A.2. Letras griegas

- $\alpha$  cualquiera de las coordenadas Cartesianas  $x, y, z$
- $\alpha$  parámetro del potencial Suave
- $\alpha_{ij}$  tensor que interviene en las fuerzas Brownianas
- $\alpha_{\parallel}, \alpha_{\perp}$  polarizabilidades longitudinal y transversal de un enlace químico
- $\beta$  constante numérica adimensional que relaciona  $\dot{\gamma}$ ,  $[\eta]_D$  y  $M$
- $\gamma$  deformación de cizalla
- $\dot{\gamma}$  velocidad de deformación en cizalla, o velocidad de cizalla
- $\gamma_{\parallel}, \gamma_{\perp}$  polarizabilidades longitudinal y transversal de un muelle
- $\delta$  desplazamiento aleatorio en el método de Monte Carlo
- $\delta$  función delta de Dirac
- $\delta^2$  deformación de la macromolécula en flujo. Aumento relativo en el radio de giro cuadrático.
- $\delta^{(\alpha\alpha)}$  deformación de la macromolécula en la dirección  $\alpha$ . Aumento relativo de las componentes del tensor de giro
- $\delta_{ij}$  delta de Kronecker
- $\Delta n$  birrefringencia de la disolución

- $\Delta n_{\infty}$  birrefringencia máxima de la disolución
- $\epsilon$  relación de elongación o deformación de Hencky
- $\dot{\epsilon}$  velocidad de deformación elongacional o velocidad de elongación
- $\dot{\epsilon}_c$  velocidad de deformación elongacional crítica
- $\epsilon_{LJ}$  parámetro del potencial de Lennard-Jones
- $\zeta_i$  coeficiente de fricción de la bola  $i$
- $\eta$  viscosidad de la disolución
- $\eta_0$  viscosidad del disolvente
- $\eta^{(e)}$  viscosidad elongacional de la disolución
- $\eta_s$  viscosidad del disolvente
- $\eta_s^{(e)}$  viscosidad elongacional del disolvente
- $[\eta]$  viscosidad intrínseca
- $[\eta]_0$  viscosidad intrínseca, en flujos de cizalla de muy bajo gradiente
- $[\eta]^{(e)}$  viscosidad intrínseca elongacional
- $\lambda_H$  tiempo de relajación de una mancuerna Gaussiana
- $\nu$  constante numérica adimensional que relaciona  $\dot{\epsilon}$  y  $[\eta]_0$
- $\nu_c$  constante numérica adimensional que relaciona  $\dot{\epsilon}_c$  y  $[\eta]_0$
- $\theta_e$  ángulo de enlace en una cadena real
- $\theta_i$  ángulo polar formado por un muelle y la dirección ( $z$ ) del flujo
- $\sigma_i$  radio de la bola  $i$
- $\sigma_{LJ}$  parámetro del potencial de Lennard-Jones
- $\tau$  tensor de esfuerzo (sin el término de presión)
- $\tau$  tiempo de vida medio de los nodos de una malla en un flujo
- $\tau_0$  tiempo de vida medio de los nodos de una malla en equilibrio

- $\tau_1$  tiempo de relajación más largo
- $\tau_k$  tiempos de relajación relacionados con birrefringencia y viscoelasticidad
- $\tau'_k$  tiempos de relajación relacionados con la relajación dieléctrica
- $\tau_s$  tensor de esfuerzo (sin el término de presión); contribución del disolvente
- $\tau_p$  tensor de esfuerzo (sin el término de presión); contribución del polímero
- $\phi$  ángulo de rotación interna en una cadena real
- $\phi_i$  el otro ángulo polar que, junto con  $\theta_i$ , da la orientación de un muelle
- $\Phi_0$  constante de Flory. Relaciona  $[\eta]$ ,  $M$  y  $\langle s^2 \rangle_0^{3/2}$

### A.3. Símbolos

- $\nabla$  amplitud del desplazamiento aleatorio en Monte Carlo
- $\langle \dots \rangle_0$  promedio conformacional en ausencia de flujos
- $\langle \dots \rangle$  promedio conformacional en un flujo
- $\propto$  proporcional a

### A.4. Acrónimos y Siglas

- ADN Ácido desoxiribonucleico
- DB Dinámica Browniana
- FENE Muelle elástico, no lineal, extensibilidad finita
- HI Interacción hidrodinámica
- MC Monte Carlo

# Bibliografía

- [1] H. Morawetz. *Macromolecules in Solution*. Interscience, New York, 1965.
- [2] D. Voet and J. Voet. *Bioquímica*. Ediciones Omega, Barcelona, 1992.
- [3] P.G. De Gennes. Coil-stretch transition of dilute flexible polymers under ultra-high velocity gradients. *J. Chem. Phys.*, 60:5030–5042, 1974.
- [4] A. Peterlin. Hydrodynamics of macromolecules in a velocity field with longitudinal gradient. *J. Polym. Sci. Polym. Lett.*, 4B:287–291, 1966.
- [5] C.J. Farrell, A. Keller, M.J. Miles, and D.P. Pope. A study of the chain extending effect of elongational flow in polymer solutions. *Polymer*, 21:1292–1298, 1980.
- [6] A. Keller and J.A. Odell. The extensibility of macromolecules in solution; a new focus for macromolecular science. *Colloid Polym. Sci.*, 263:181–201, 1985.
- [7] J.A. Odell, A. Keller, and M.J. Miles. Assessment of molecular connectedness in semi-dilute polymer solutions by elongational flow. *Polymer*, 26:1219–1226, 1985.
- [8] R.B. Bird, H.H. Saab, P.J. Dotson, and X.J. Fan. Macromolecular extension in flow fields. *J. Chem. Phys.*, 79:5729–5730, 1983.
- [9] Y. Rabin, F.S. Henyey, and R.K. Pathria. Scaling behavior of dilute polymer solutions in elongational flows. *Phys. Review Lett.*, 55:201–203, 1985.
- [10] J.J. Magda, R.G. Larson, and E. MacKay. Deformation-dependent hydrodynamic interaction in flows of dilute polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, 89:2504–2513, 1988.
- [11] J.M. Wiest, L.E. Wedgewood, and R. Byron Bird. On coil-stretch transitions in dilute polymer solutions. *J. Chem. Phys.*, 90:587–594, 1989.

- [12] J.J. López Cascales and J. García de la Torre. Simulation of polymer chains in elongational flow. Steady-state properties and chain fracture. *J. Chem. Phys.*, 95:9384–9392, 1991.
- [13] J.J. López Cascales and J. García de la Torre. Simulation of polymer chains in elongational flow: kinetics of chain fracture and fragment distribution. *J. Chem. Phys.*, 97:4549–4554, 1992.
- [14] J.J. López Cascales and J. García de la Torre. Simulation of deformation and fracture of polymer chains in flowing solution. *J. Non-Cryst. Solids*, 172:823–829, 1994.
- [15] J.J. López Cascales, F.G. Díaz, and J. García de la Torre. Simulation of non-linear models for polymer chains in flowing solutions. *Polymer*, 36:345–351, 1995.
- [16] T.T. Perkins, S.R. Quake, D.E. Smith, and S. Chu. Relaxation of a single DNA molecule observed by optical microscopy. *Science*, 264:822–826, 1994.
- [17] T.T. Perkins, D.E. Smith, and S. Chu. Single polymer dynamics in an elongational flow. *Science*, 276:2016–2021, 1997.
- [18] D.E. Smith and S. Chu. Response of flexible polymers to a sudden elongational flow. *Science*, 281:1335–1340, 1998.
- [19] J.A. Odell and A. Keller. Flow-induced chain fracture of isolated linear macromolecules in solution. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 24:1889–1916, 1986.
- [20] H.R. Reese and B.H. Zimm. Fracture of polymer chains in extensional flow: experiments with DNA and a molecular-dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 92:2650–2662, 1990.
- [21] J.J. Freire. Conformational properties of branched polymers: theory and simulations. *Adv. Polym. Sci.*, 143:35–112, 1999.
- [22] M.L. Huertas de la Torre. *Predicción de propiedades dinámicas de macromoléculas en disolución y biomembranas mediante modelos estructuralmente detallados*. PhD thesis, Universidad de Murcia, 1999.
- [23] P.E. Rouse. A theory of the linear viscoelastic properties of dilute solutions of coiling polymers. *J. Chem. Phys.*, 21:1272–1280, 1953.
- [24] H.R. Warner. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11:379–387, 1972.

- [25] J.J. Freire, A. Rey, and J. García de la Torre. Monte Carlo calculations for linear and star polymers 2. Non- preaveraged study of hydrodynamic properties at the theta state. *Macromolecules*, 19:457-462, 1986.
- [26] A. Rey, J.J. Freire, and J. García de la Torre. Monte Carlo calculations for linear and star polymers. 3. Dimensions and hydrodynamic properties in good solvents. *Macromolecules*, 20:342-346, 1987.
- [27] A. Rey, J.J. Freire, and J. García de la Torre. Monte Carlo calculations for linear and star polymers with intramolecular interactions. 4. Dimensions and hydrodynamic properties below the theta state. *Macromolecules*, 20:2386-2390, 1987.
- [28] A. Rey, J.J. Freire, and J. García de la Torre. Brownian dynamics simulation of flexible polymer chains with excluded volume and hydrodynamic interaction. *Polymer*, 33:3477-3482, 1992.
- [29] J.J. López Cascales and J. García de la Torre. Shear rate dependence of the intrinsic viscosity of bead and spring chains. Hydrodynamic interaction and excluded volume effects. *Polymer*, 32:3359-3363, 1991.
- [30] K.D.Knudsen, A. Elgsaeter, and J. García de la Torre. Gaussian chains with excluded volume and hydrodynamic interaction: shear rate dependence of radius of gyration, intrinsic viscosity and flow birefringence. *Polymer*, 37:1317-1322, 1996.
- [31] J.J. Freire and A. Rey. Lower bounds for the intrinsic viscosity of flexible polymers. Comparison with Brownian dynamics simulation results for different types of chains. *Computer Phys. Commun.*, 61:297-303, 1990.
- [32] J.M. Deutch and J.A. Oppenheim. *J. Chem. Phys.*, 54:3547, 1971.
- [33] J. Rotne and S. Prager. Variational treatment of hydrodynamic interaction on polymers. *J. Chem. Phys.*, 50:4831-4837, 1969.
- [34] H. Yamakawa. Transport properties of polymer chains in dilute solution: hydrodynamic interaction. *J. Chem. Phys.*, 53:436-443, 1970.
- [35] J. García de la Torre and V.A. Bloomfield. Hydrodynamic properties of macromolecular complexes. I. Translation. *Biopolymers*, 16:1747-1763, 1977.

- [36] B. Carrasco, J. García de la Torre, and P. Zipper. Calculation of hydrodynamic properties of macromolecular bead model with overlapping sphere. *Eur. Biophys. J.*, 28:510–515, 1999.
- [37] S. Navarro, M.C. López Martínez, and J. García de la Torre. Relaxation times in transient electric birefringence and electric field light scattering of flexible polymer chains. *J. Chem. Phys.*, 103:7631–7639, 1995.
- [38] C.W. Macosko. *Rheology. Principles, measurements and applications*. VCH Publishers, New York, 1994.
- [39] R.B. Bird, C.F. Curtiss, R.C. Armstrong, and O. Hassager. *Dynamics of Polymeric Liquids, Kinetic Theory*, volume 2. John Wiley and Sons, New York, 2nd. ed. edition, 1987.
- [40] J.M. Dealy. Official nomenclature for material functions describing the response of a viscoelastic fluid to various shearing and extensional deformations. *J. Rheol.*, 28:181–195, 1984.
- [41] AENOR. *Plásticos. Definición de términos reológicos. Norma española UNE 53-418-87*. Asociación Española de Normalización y Certificación, 1987.
- [42] M.J. Menasveta and D.A. Hoagland. Light scattering from dilute poly(styrene) solutions in uniaxial elongational flow. *Macromolecules*, 24:3427–3434, 1991.
- [43] T.Q. Nguyen, G. Yu, and H.-H. Kausch. Birefringence of a polystyrene solution in elongational flow: effects of molecular weight and solvent quality. *Macromolecules*, 28:4851–4860, 1995.
- [44] D.L. Ermak and J.A. McCammon. Brownian dynamics with hydrodynamic interactions. *J. Chem. Phys.*, 69:1352–1360, 1978.
- [45] A. Iniesta and J. García de la Torre. A second-order algorithm for the simulation of the Brownian dynamics of macromolecular models. *J. Chem. Phys.*, 92:2015–2019, 1990.
- [46] G. Chirico and J. Langowski. Calculating the hydrodynamic properties of DNA through a second-order Brownian dynamics algorithm. *Macromolecules*, 25:769–775, 1992.
- [47] A.C. Branka and D.M. Heyes. Algorithms for Brownian dynamics computer simulation. Multivariate case. *Phys. Rev. E.*, 60:2381–2387, 1999.

- [48] B. Carrasco Gómez. *Propiedades de macromoléculas rígidas en dilución: modelos, métodos computacionales y análisis de los datos experimentales*. PhD thesis, Universidad de Murcia, 1998.
- [49] B. Carrasco and J. García de la Torre. Hydrodynamic properties of rigid particles. comparison of different modelling and computational procedures. *Biophys. J.*, 76:3044–3057, 1999.
- [50] J. García de la Torre, S. Navarro, M.C. López Martínez, F.G. Díaz, and J.J. López Cascales. HYDRO: a computer software for the prediction of hydrodynamic properties of macromolecules. *Biophys. J.*, 67:530–531, 1994.
- [51] M. Fixman. Variational theorem for the generalized diffusion matrix. *J. Chem. Phys.*, 76:6124–6132, 1982.
- [52] A. Rey, J.J. Freire, and J. García de la Torre. Brownian dynamics simulation of non-linear Gaussian chains with fluctuating hydrodynamic interaction. 1. Star chains. *Macromolecules*, 23:3948–3953, 1990.
- [53] A. Rey, J.J. Freire, and J. García de la Torre. Translational diffusion, relaxation times and quasi-elastic scattering of flexible chains with excluded volume and fluctuating hydrodynamic interaction interactions. A Brownian dynamics study. *Macromolecules*, 24:4666–4672, 1991.
- [54] N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.N. Teller, and E. Teller. Equation of state calculations by fast computing machines. *J. Chem. Phys.*, 21:1087–1092, 1953.
- [55] H.C. Oettinger. *Stochastic Processes in Polymer Fluids*. Springer, Berlin, 1996.
- [56] X.J. Fan, R.B. Bird, and M.J. Renardy. Configuration dependent friction coefficients and elastic dumbbell theory. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 18:255–272, 1989.
- [57] D. Acierno, G. Titomanlio, and G. Marrucci. Dilute solution rheology of flexible macromolecules (bead-rod model). *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 12:2177–2187, 1974.
- [58] H.H. Saab and P.J. Dotson. Nonequilibrium statistics of flexible macromolecules in dilute solutions. II. Macromolecular extension and comparison with nonequilibrium Brownian dynamics. *J. Chem. Phys.*, 86:3039–3045, 1987.

- [59] T.W. Liu. Flexible polymer chain dynamics and rheological properties in steady flows. *J. Chem. Phys.*, 90:5826–5842, 1989.
- [60] W. Zylka and H.C. Oettinger. A comparison between simulations and various approximations for Hookean dumbbells with hydrodynamic interaction. *J. Chem. Phys.*, 90:474–480, 1989.
- [61] R.G. Larson. The unraveling of a polymer chain in a strong extensional flow. *Rheol. Acta*, 29:371–384, 1990.
- [62] B.H.A.A. van den Brule. Brownian dynamics simulation of finitely extensible bead-spring chains. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 47:357–378, 1993.
- [63] E.J. Hinch. Uncoiling a polymer molecule in a strong extensional flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 54:209–230, 1994.
- [64] R. Keunings. On the Peterlin approximation for finitely extensible dumbbells. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 68:85–100, 1997.
- [65] J.M. Rallison. Dissipative stresses in dilute polymer solutions. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 68:61–83, 1997.
- [66] N.C. Andrews, A.K. Doufas, and A.J. McHugh. Effect of solvent quality on the rheological and rheoptical properties of flexible polymer solutions. *Macromolecules*, 31:3104–3108, 1998.
- [67] N.C. Andrews, A.J. McHugh, and J.D. Schieber. Configuration biased Monte Carlo and Brownian dynamics simulation of semiflexible polymers in extensional flow. *Macromol. Theory and Simulations*, 7:19–26, 1998.
- [68] U.S. Agarwal, R. Bhargava, and R.A. Mashelkar. Brownian dynamics simulation of a polymer molecule in solution under elongational flow. *J. Chem. Phys.*, 108:1610–1617, 1998.
- [69] J.M. García Bernal, M.M. Tirado, and J. García de la Torre. Monte Carlo calculation of hydrodynamic properties of linear and cyclic chains in good solvents. *Macromolecules*, 24:693–698, 1991.
- [70] J.J. López Cascales, S. Navarro, and J. García de la Torre. Deformation, orientation and scattering from polymer chains in shear flow. A Brownian dynamics simulation study. *Macromolecules*, 25:3574–3580, 1992.

- [71] K.D. Knudsen, J.G. Hernández Cifre, and J. García de la Torre. Conformation and fracture of polystyrene chains in extensional flow studied by numerical simulation. *Macromolecules*, 29:3603–3610, 1996.
- [72] T. Ohta, Y. Oono, and K.F. Freed. Static-coherent-scattering function for a single polymer chain: conformational space renormalization of polymers. v. *Phys. Rev. A*, 25:2801–2811, 1982.
- [73] G.G. Fuller and G. Leal. Flow birefringence of dilute polymer solutions in two-dimensional flows. *Rheol. Acta*, 19:580–600, 1980.
- [74] E.D.T. Atkins, P.T. Attwood, and M.J. Miles. *Bristol Conference on Macromolecular Flexibility and Behavior in Solution*. U.K., 1986.
- [75] Y.V. Brestkin, I.S. Saddikov, S.A. Agranova, V. Baranov, and S. Frenkel. Dynamic critical exponent in the coil-extended chain transition in a non-ideal solvent. *Polym. Bull.*, 15:147–151, 1986.
- [76] K.A. Narh, J.A. Odell, and A. Keller. Temperature dependence of the conformational relaxation time of polymer molecules in elongational flow: invariance of the molecular weight exponent. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 30:335–340, 1992.
- [77] M.J. Menasveta and D.A. Hoagland. Molecular weight dependence of the critical strain rate for flexible polymer solutions in elongational flow. *Macromolecules*, 25:7060–7062, 1992.
- [78] Y. Rabin. On the universality of ideal Zimm dynamics of polymers in extensional flows. *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 23:11–13, 1985.
- [79] M.L. Mansfield and L. Rakesh. The coil-stretch transition of polymers with excluded volume. *Polymer Commun.*, 30:327–329, 1989.
- [80] D.P. Pope and A. Keller. A study of the chain extending effect of elongational flow in polymer solutions. *Colloid Polym. Sci.*, 256:751–756, 1978.
- [81] J. García de la Torre, A. Jiménez, and J.J. Freire. Monte Carlo calculation of hydrodynamic properties of freely jointed, freely rotating and real polymethylene chains. *Macromolecules*, 15:148–154, 1982.

- [82] J.M. García Bernal, M.M. Tirado, J.J. Freire, and J. García de la Torre. Monte Carlo calculation of hydrodynamic properties of cyclic polymers in ideal solution. *Macromolecules*, 23:3357–3362, 1990.
- [83] A. Milchev, W. Paul, and K. Binder. Off-lattice Monte Carlo simulations of dilute and concentrated polymer solutions under theta conditions. *J. Chem. Phys.*, 99:4786–4798, 1993.
- [84] L.R.G. Treloar. *The Physics of rubber elasticity, 3rd edition*. Clarendon Press, Oxford, 1975.
- [85] S.P. Carrington, J.P. Tatham, A.E. Sáez, and J.A. Odell. Macromolecular dynamics in extensional flows: 2. The evolution of molecular strain. *Polymer*, 38:4595–4608, 1997.
- [86] J.M. Kobe and J.M. Wiest. Finitely extensible bead-spring chain macromolecules in steady elongational flows. *J. Rheol.*, 37:947–960, 1993.
- [87] B.H. Zimm. Dynamics of polymer molecules in dilute solution: viscoelasticity, flow birefringence and dielectric loss. *J. Chem. Phys.*, 24:269–277, 1956.
- [88] W.H. Stockmayer. Dielectric dispersion in solutions of flexible polymers. *Pure Appl. Chem.*, 15:539–554, 1967.
- [89] H. Yamakawa. *Modern Theory of Polymer Solutions*. Harper and Row, New York, 1971.
- [90] M. Doi and S.F. Edwards. *The theory of polymer dynamics*. Oxford University Press, Oxford, 1986.
- [91] C.A. Cathey and G.G. Fuller. The optical and mechanical response of flexible polymer solutions to extensional flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 34:63–88, 1990.
- [92] J. García de la Torre, M.C. López Martínez, M.M. Tirado, and J.J. Freire. Monte Carlo study of hydrodynamic properties of flexible linear chains. Analysis of several approximate methods. *Macromolecules*, 17:2715–2722, 1984.
- [93] J.E. Hearst. Effect of partial draining on the intrinsic viscosity of flexible macromolecules. *J. Chem. Phys.*, 37:2547–2548, 1962.

- [94] M. Kurata and Y. Tsunashima. *Viscosity-molecular weight relationships and unperturbed dimensions of linear chain molecules*. Wiley, New York, 1988.
- [95] J.J. Freire, J. Pla, A. Rey, and R. Prats. Monte Carlo calculations for linear and star polymers with intramolecular interactions. 1. Dimensions. *Macromolecules*, 19:452-457, 1986.
- [96] J.G. Hernández Cifre and J. García de la Torre. Simulation of polymers in dilute solution under elongational flow. *J. Non-Cryst. Solids*, 235-237:717-722, 1998.
- [97] P.G. De Gennes. Molecular individualism. *Science*, 276:1999, 1997.
- [98] F.G. Díaz, J. García de la Torre, and J.J. Freire. Hydrodynamic interaction effects in the rheological properties of hookean dumbbells in steady shear flow. A Brownian dynamics simulation. *Polymer*, 30:259-264, 1989.
- [99] K.D. Knudsen, J.G. Hernández Cifre, and J. García de la Torre. Fracture of flexible polymer chains in dilute solution under transient extensional flow. *Coll. Polym. Sci.*, 275:1001-1009, 1997.
- [100] D.E. Smith, T.T. Perkins, and S. Chu. Dynamical scaling of DNA diffusion coefficients. *Macromolecules*, 29:1372-1373, 1996.
- [101] R.D. Bowman and N. Davidson. Hydrodynamic shear breakage of DNA. *Biopolymers*, 11:2601-2624, 1972.
- [102] T.Q. Nguyen and H.H. Kausch. Chain scission in transient extensional flow kinetics and molecular weight dependence. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 30:125-140, 1988.
- [103] A.J. Muller, J.A. Odell, and A. Keller. Elongational flow and rheology of monodisperse polymers in solution. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 30:99-118, 1988.
- [104] J.A. Odell, A. Keller, and Y. Rabin. Flow-induced scission of isolated macromolecules. *J. Chem. Phys.*, 88:4022-4028, 1988.
- [105] Y. Rabin. Polymer fracture in steady and transient elongational flows. *J. Chem. Phys.*, 86:5215-5216, 1987.
- [106] Y. Rabin. On the mechanism of stretching and breaking of polymers in elongational flows. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 30:119, 1988.

- [107] T.Q. Nguyen and H.H. Kausch. Effects of solvent viscosity on polystyrene degradation in transient elongational flow. *Macromolecules*, 23:5138-5145, 1990.
- [108] *Handbook of Chemistry and Physics*. Cleveland, Ohio, 1972.
- [109] M. Schmidt and W. Burchard. Translational diffusion and hydrodynamic radius of unperturbed flexible chains. *Macromolecules*, 14:210-211, 1981.
- [110] K. Huber, S. Bantle, P. Lutz, and W. Burchard. Midpoint scission of macromolecules in dilute solution in turbulent flow. *Macromolecules*, 18:1461, 1985.
- [111] K.D. Knudsen, J.G. Hernández Cifre, J.J. López Cascales, and J. García de la Torre. Simulation of fracture of flexible polymer chains in transient elongational flow. *Macromolecules*, 28:4660-4664, 1995.
- [112] G. Chauveteau, M. Moan, and A. Magueur. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 16:315, 1984.
- [113] Y. Rabin. Polymer conformation in elongational flow. *J. Chem. Phys.*, 88:4014-4017, 1988.
- [114] J.J. López Cascales and M.C. López Martínez. Dimensiones y viscosidad de disoluciones en polímeros en flujos elongacionales. Efecto de la interacción hidrodinámica. *An. Quím.*, 87:816-820, 1991.
- [115] A. Rey, J.J. Freire, and J. García de la Torre. Brownian dynamics simulation of non-linear Gaussian chains with fluctuating hydrodynamic interaction. 2. Rings. *Macromolecules*, 23:3953-3957, 1990.
- [116] P.G. De Gennes. Reptation of a polymer in the presence of fixed obstacles. *J. Chem. Phys.*, 55:572-579, 1971.
- [117] M. Doi and S.F. Edwards. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, 74:1789, 1978.
- [118] M. Doi and S.F. Edwards. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, 74:1802, 1978.
- [119] M. Doi and S.F. Edwards. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, 74:1818, 1978.
- [120] M. Doi and S.F. Edwards. *J. Chem. Soc. Faraday Transactions*, 75:38, 1979.
- [121] T. Annable, R. Buscall, and R. Ettelaie. The rheology of solutions of associating polymers: Comparison of experimental behavior with transient network theory. *J. Rheol.*, 37:695, 1993.

- [122] B.H.A.A. van den Brule and P.J. Hoogerbrugge. Brownian dynamics simulation of reversible polymeric networks. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 60:303–334, 1995.
- [123] M.S. Green and A.V. Tobolski. A new approach to the theory of relaxing polymeric media. *J. Chem. Phys.*, 14:80–92, 1946.
- [124] M. Yamamoto. The viscoelastic properties of network structure-1. General formalism. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 11:413–421, 1956.
- [125] M. Yamamoto. The viscoelastic properties of network structure-2. Structural viscosity. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 12:1148–1158, 1957.
- [126] M. Yamamoto. The viscoelastic properties of network structure-3. Normal stress effect (Weissenberg effect). *J. Phys. Soc. Jpn.*, 13:1200–1211, 1958.
- [127] A.S. Lodge. A network theory of flow birefringence and stress in concentrated polymers solutions. *Trans. Faraday Soc.*, 52:120–130, 1956.
- [128] A.S. Lodge. Constitutive equations from molecular network theories for polymer solutions. *Rheol. Acta*, 7:379–392, 1968.
- [129] R.G. Larson. *Constitutive Equations for Polymer Melts and Solutions*. Butterworth, Stoneham, 1988.
- [130] N. Phan-Thien and R.I. Tanner. A new constitutive equation derived from network theory. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 2:353–365, 1977.
- [131] N. Phan-Thien. A new constitutive equation derived from network theory. *J. Rheol.*, 22:259–283, 1978.
- [132] N. Phan-Thien and R.I. Tanner. Some useful constitutive equation with kinematic slip hypothesis. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 5:103–112, 1979.
- [133] F. Petruccione and P. Biller. A numerical stochastic approach to network theories of polymeric fluids. *J. Chem. Phys.*, 89:577–582, 1988.
- [134] W. Hermann and F. Petruccione. Quantitative rheological predictions of a transient network model of Lodge-Yamamoto type: simple and multiaxial elongational flow. *J. Rheol.*, 36:1461–1476, 1992.
- [135] F. Tanaka and S.F. Edwards. Viscoelastic properties of physically cross-linked networks. Transient network theory. *Macromolecules*, 25:1516–1523, 1992.

- [136] F. Tanaka and S.F. Edwards. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 43:273–289, 1992.
- [137] S.-Q. Wang. Transient network theory for shear thickening fluids and physically cross-linked systems. *Macromolecules*, 25:7003–7010, 1993.
- [138] G. Marrucci, S. Bhargava, and S.L. Cooper. Models of shear-thickening behavior in physically cross-linked networks. *Macromolecules*, 26:6483–6488, 1993.
- [139] G. Marrucci and B.H.A.A. van den Brule. Rheological behaviour of reversible polymeric networks - A brief review of theory and simulation. In K. te Nijenhuis and W.J. Mijs, editors, *The Wiley Polymer Networks Group Review Series*, volume 1, chapter 1, pages 3–9. John Wiley and Sons Ltd., 1998.
- [140] T.A. Witten and M.H. Cohen. Cross-linking in shear thickening ionomers. *Macromolecules*, 18:1915–1918, 1985.
- [141] K.H. Ahn and H. Osaki. A network model for predicting the shear thickening behavior of a poly(vinyl alcohol)/sodium borate aqueous solution. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 55:215–227, 1994.
- [142] K.H. Ahn and H. Osaki. Mechanism of shear thickening investigated by a network model. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 56:267–288, 1995.
- [143] M.A. Hulsen, A.P.G. van Heel, and B.H.A.A. van den Brule. Simulation of viscoelastic flows using Brownian configuration fields. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.*, 70:79–101, 1997.