

ESTUDIO DE LA DIFUSIÓN DE ADITIVOS ORGÁNICOS EN MATRICES DE POLIETILENO MEDIANTE DINÁMICAS MOLECULARES

Cammarata María del Mar¹, Palazzo Guido², Kindsvater Ricardo², Torres Vanesa²; Contin Mario D.³, Negri R. Martín¹ y Factorovich Matías¹.

¹INQUIMAE-UBA-CONICET Ciudad Universitaria Pabellón 2 C1428EHA CABA ²Ampacet South America S.R.L. Descartes 3947 B1667 Tortuguitas, Prov. de Bs. As. ³Dpto. de Tecnología Farmacéutica, FFyB UBA Junín 954/6 C1113AAD CABA.

mdmcammarata@qi.fcen.uba.ar



Introducción

La difusión de moléculas orgánicas en matrices poliméricas es de gran interés para la industria plástica, puntualmente en lo que respecta al desempeño de aditivos comerciales como erucamida en polímeros termoplásticos. En este trabajo se presentan resultados del comportamiento auto-difusivo de una matriz de polietileno (PE) fundida, y la difusión de alcanos lineales y de erucamida en dicha matriz sólida por dinámicas moleculares de tipo *coarse-grained*.

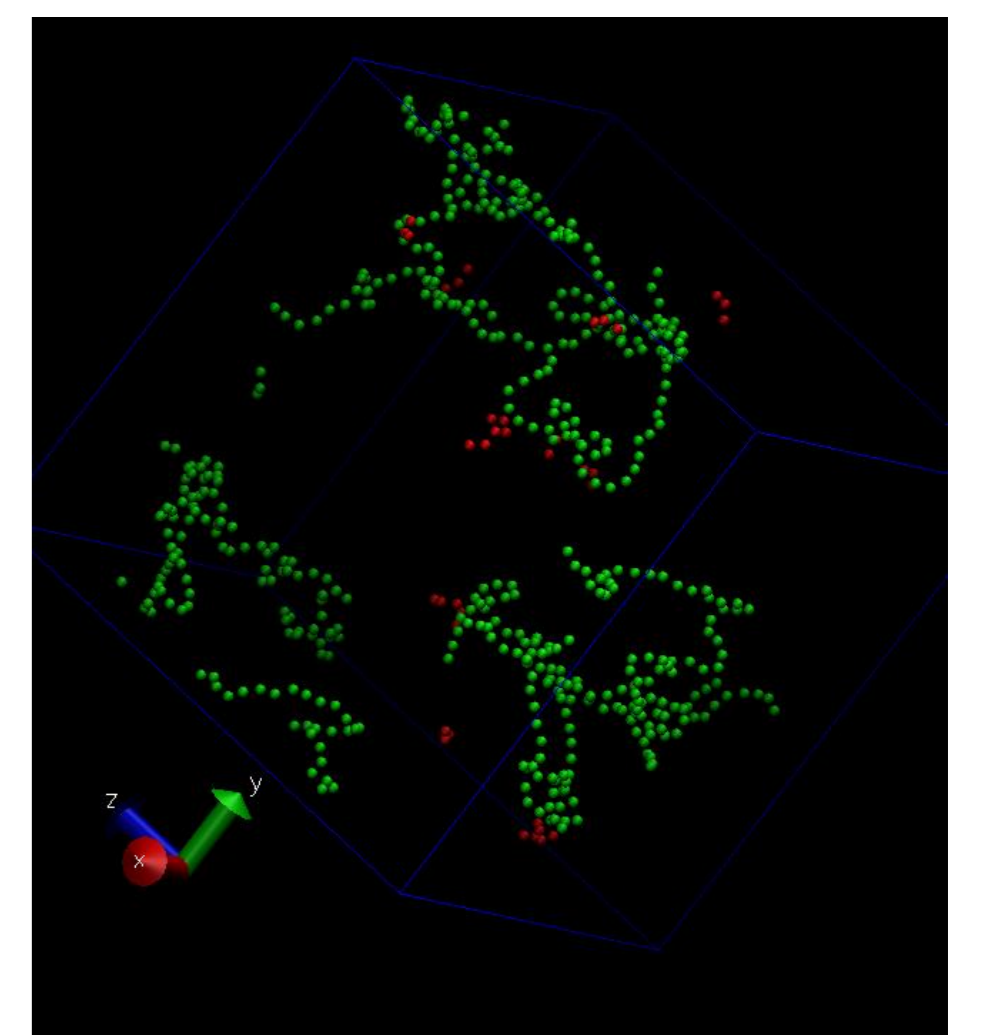
Softwares y metodología

Las moléculas orgánicas y la matriz de PE se describieron con el campo de fuerzas **MARTINI** (1) de tipo *coarse-grained* y el software compatible de dinámica molecular **GROMACS**. En particular el polietileno simulado corresponde a HDPE (sin ramificaciones).

Los sistemas se equilibraron según el siguiente esquema: i) minimización; ii) termalización en ensamble NVT; iii) NPT de entre 5 ns y 10 ns; iv) *annealing* (NPT en etapas con rampas de temperaturas, desde el estado fundido del polímero hasta temperatura ambiente). Los pasos iii y iv sólo en caso de que el sistema lo requiriera.

Las dinámicas de producción fueron en condiciones **NPT** por tiempos del orden de centenas de nanosegundos. En todos los casos el paso de integración fue de 20 fs y en las simulaciones NPT se fijó la presión a 1 atm.

El cálculo de los coeficientes de difusión **D** se hizo por ajuste lineal del gráfico del desplazamiento cuadrático medio (MSD) en función del tiempo *t* según la ecuación de Einstein cuando el sistema alcanzó el régimen difusivo. $MSD = 2nDt$, con *n* el número de dimensiones (*n*=3 en todos los casos).



Dodecano (rojo) junto a cadenas de PE de 100 beads (verde).

Resultados

Autodifusión de polietileno

Se estudió la autodifusión de PE de peso molecular 5600 g/mol entre 400 K y 620 K.

Para los centros de masa de las cadenas de polímero se observó comportamiento tipo Arrhenius (Figura 1) con una energía de activación de (14.2 ± 0.8) kJ/mol.

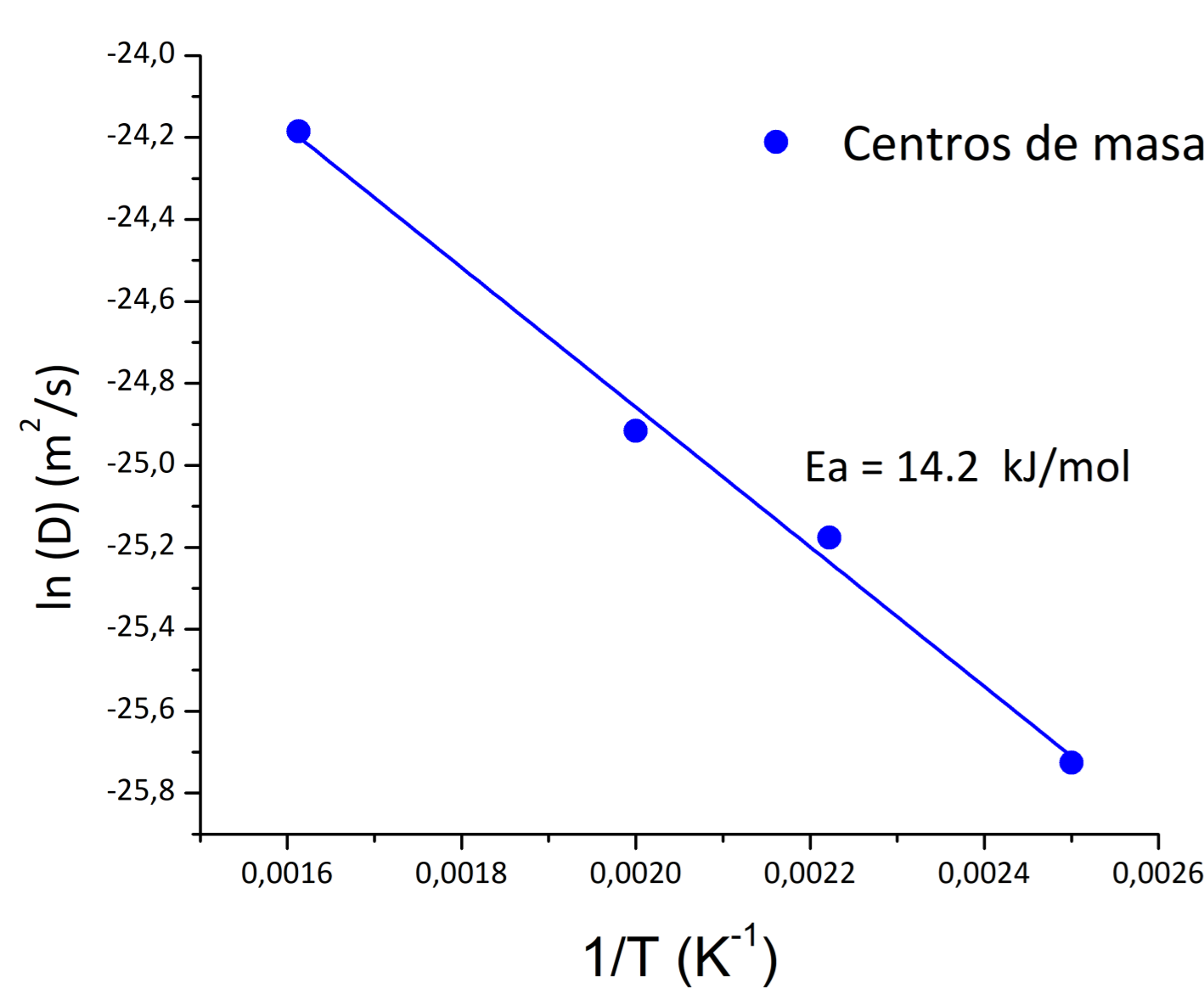


Figura 1. Gráfico de Arrhenius de los coeficientes de autodifusión para los centros de masa del polímero.

Este valor, frente al informado en literatura (2) de 19.5 kJ/mol, se corresponde con la naturaleza del modelo *coarse-grained*, que presenta procesos dinámicos acelerados. La parametrización en *beads* suaviza las estructuras moleculares y por ello es esperable que los coeficientes de difusión sean mayores a los experimentales.

Difusión de alcanos

Se estudió la difusión de alcanos lineales de 4, 8, 12, 16 y 18 átomos de carbono en PE.

En el rango de 298 K a 318 K se observó un comportamiento tipo Arrhenius (Figura 2) para todos los alcanos, con valores de *D* en el orden de 10^{-11} m²/s.

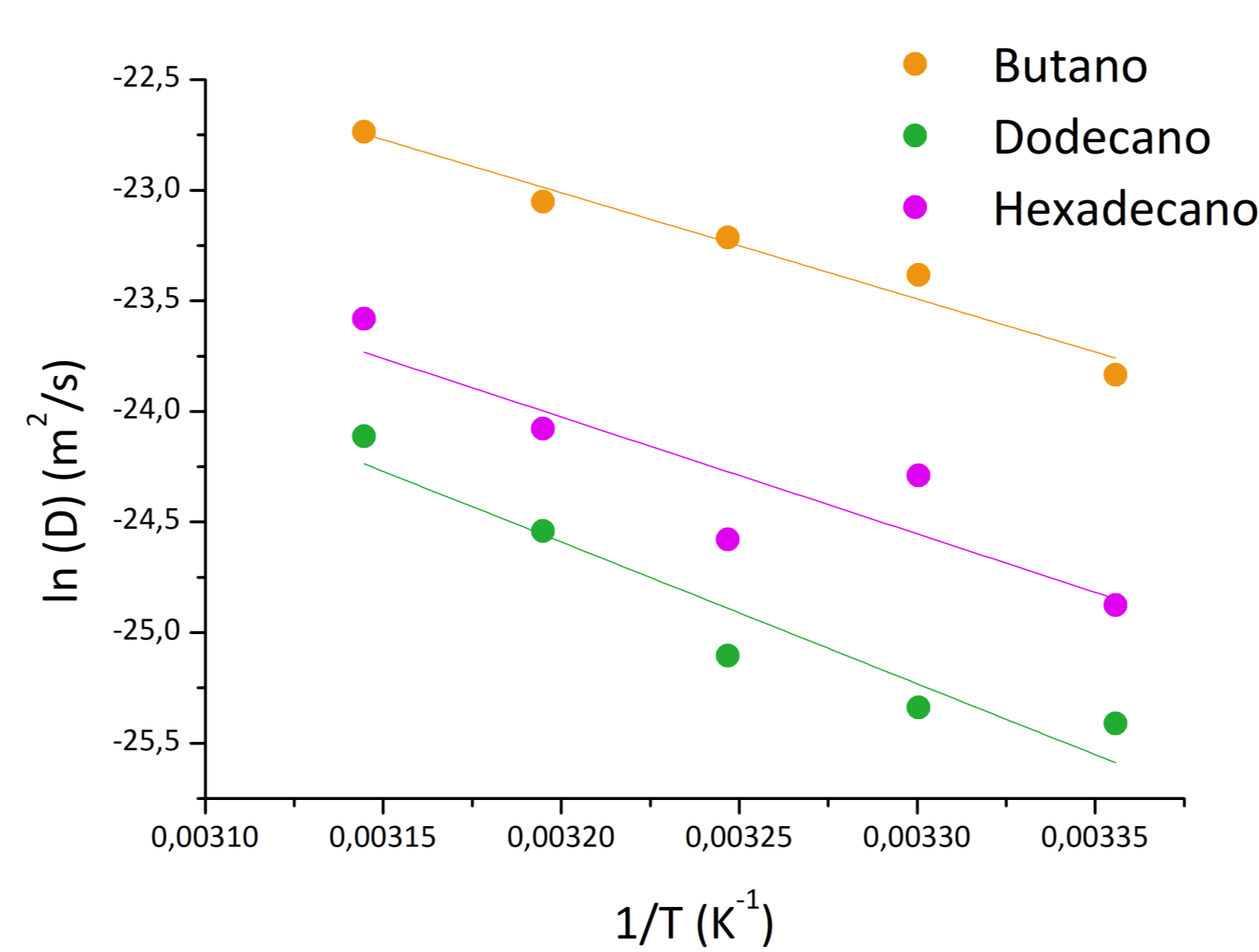


Figura 2. Gráfico de Arrhenius de coeficientes de difusión de tres de los alcanos estudiados en polietileno.

A 298 K los valores absolutos de *D* resultaron superiores a los experimentales y disminuyen con el número de carbonos. Con ello se recuperó la tendencia, que resultó coherente con lo informado en bibliografía según el tipo de polímero (3).

Erucamida

Se parametrizó el aditivo deslizante de uso comercial erucamida (cis-13-docosenoamida, C₂₂H₄₃NO) empleando MARTINI. En la Figura 3 se muestran resultados preliminares de su difusión en PE entre 298 K y 333 K. Se estimó una energía de activación difusional de 40.4 kJ/mol.

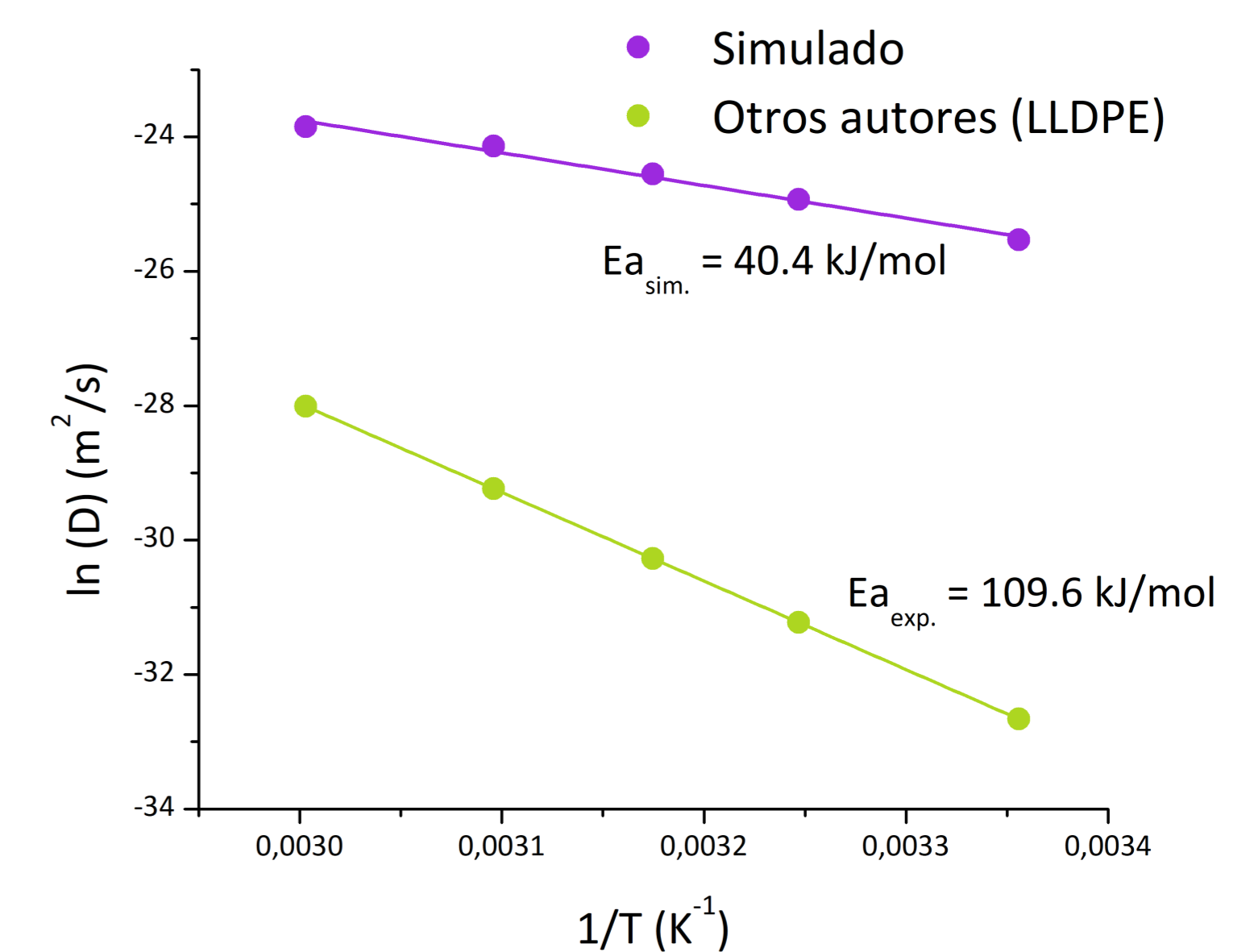


Figura 3. Gráficos de Arrhenius de coeficientes de difusión de erucamida en polietileno lineal (simulado) y LLDPE (experimental).

Otros autores (4) también encontraron comportamiento tipo Arrhenius aunque en PE lineal de baja densidad (LLDPE). Los valores de *D* y de la energía de activación obtenidos respecto de los experimentales nuevamente responden a la naturaleza de tipo *coarse-grained* de la dinámica. Se continúa trabajando en la validación de la parametrización de erucamida en MARTINI.

Conclusiones y perspectivas

Los modelos *coarse-grained*, al presentar dinámicas aceleradas, ser computacionalmente poco demandantes y permitir pasos de integración de decenas de femtosegundos, permiten el estudio de fenómenos difusionales como los presentados en este trabajo, que serían extremadamente lentos para los tiempos de simulación que se pueden alcanzar por métodos de dinámica clásica.

Fue posible recuperar tendencias en función de la temperatura en todos los casos. Se obtuvieron valores de energía de activación para la autodifusión del polietileno y para la difusión de erucamida en PE superiores a los experimentales, acorde a lo esperado para el tipo de dinámica molecular.

Los resultados preliminares de difusión de erucamida en PE también serán evaluados con la validación de la parametrización de la molécula mediante dinámicas moleculares de tipo *all-atom*.

Agradecimientos



Cluster ejecutor



Financiamiento

Referencias

- (1) Periole, Marrink, **2013** The Martini Coarse-Grained Force Field. In: Monticelli L., Salonen E. (eds) Biomolecular Simulations. Methods in Molecular Biology (Methods and Protocols), vol 924. Humana Press, Totowa, NJ.
- (2) Fleischer, *Polymer Bulletin*, **1984**, 11, 75-80.
- (3) Fleischer, *Colloid & Polymer Sci.* **1984**, 262, 919-928.
- (4) Joshi, *Clemson University Archived Dissertations* (tesis doctoral), **1998**, 942.