



Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C.

Posgrado en materiales poliméricos

SIMULACIÓN DINÁMICA MOLECULAR DE LA DIFUSIÓN
DE CO₂ EN POLIOXINDOLES AROMÁTICOS

Tesis que presenta

CINDY MARISOL ESPADAS AGUILAR

En opción al título de

MAESTRA DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Mérida, Yucatán, México

2022

DECLARACIÓN DE PROPIEDAD

Declaro que la información contenida en la sección de Materiales y Métodos, los Resultados y Discusión de este documento proviene de las actividades de investigación realizadas durante el período que se me asignó para desarrollar mi trabajo de tesis, en las Unidades y Laboratorios del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y que a razón de lo anterior y en contraprestación de los servicios educativos o de apoyo que me fueron brindados, dicha información, en términos de la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, le pertenece patrimonialmente a dicho Centro de Investigación. Por otra parte, en virtud de lo ya manifestado, reconozco que de igual manera los productos intelectuales o desarrollos tecnológicos que deriven o pudieran derivar de lo correspondiente a dicha información, le pertenecen patrimonialmente al Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C., y en el mismo tenor, reconozco que si derivaren de este trabajo productos intelectuales o desarrollos tecnológicos, en lo especial, estos se registrarán en todo caso por lo dispuesto por la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, en el tenor de lo expuesto en la presente Declaración.



Cindy Marisol Espadas Aguilar



RECONOCIMIENTO

Por medio de la presente, hago constar que el trabajo de tesis de la **Ing. Cindy Marisol Espadas Aguilar** titulado “**Simulación dinámica molecular de la difusión de CO₂ en Polioxindoles aromáticos**”, fue realizado en la unidad de Materiales, en la línea de materiales para aplicaciones especializadas, en el Laboratorio de Membranas del Centro de Investigación Científica de Yucatán, A.C. bajo la dirección del Dr. Manuel de Jesús Aguilar Vega, perteneciente al Programa de Posgrado en Materiales Poliméricos de este Centro.

Atentamente



Dra. Cecilia Hernández Zepeda
Directora de Docencia

Mérida, Yucatán, México, a 11 de mayo de 2022

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo de Ciencia y Tecnología (CONACYT)**, por la beca No. 1034555 otorgada para la realización de los estudios de maestría.

Al **Centro de Investigación Científica de Yucatán, A. C.**, y al **Laboratorio de membranas de la Unidad de Materiales**, por permitirme realizar mis estudios de maestría y llevar a cabo las simulaciones computacionales en sus instalaciones.

Al **Dr. Manuel Aguilar Vega**, por estos dos años de formación profesional, enseñanza, tiempo y paciencia para la realización de este trabajo.

Al honorable comité de revisión, la **Dra. Maria Ortencia González Díaz**, el **Dr. José Manuel Pérez Francisco**, el **Dr. Cristian Carrera Figueiras** y el **Dr. Angel de Jesús Montes Luna**, por su tiempo y observaciones para mejorar este trabajo.

A la **M. C. María Isabel Loría Bastarrachea**, por su apoyo en el monitoreo del buen funcionamiento del equipo PC851, herramienta principal para la realización de este trabajo.

Al **Ing. Alvaro Francisco Sapien Oloarte**, por su asistencia en la configuración e instalación de hardware y software indispensable para la realización de este trabajo.

A la **Dra. Rita del Rosario Sulub Sulub**, por su tiempo y enseñanza para desarrollar pruebas de dinámica molecular en Materials Studio. Y por su apoyo en el monitoreo de la PC851.

Al **Dr. Jesús Ortiz Espinoza**, por su paciencia al instruirme en la producción de una membrana polimérica.

A **MC. Mónica Correa Durán**, por su apoyo y paciencia en el monitoreo de la PC851, herramienta necesaria para el desarrollo de este trabajo.

A mis compañeros y amigos de laboratorio, **MC. Mauricio Huhn Ibarra**, **MC. Arelly**

Pulina Vargez, MC. José Luis Zamora y MC. Erik Alejandro Uc Fernández, por el tiempo y apoyo que me ofrecieron con sus observaciones para el mejoramiento de este trabajo.

A mis compañeros y amigos de Maestría, **Baltazar, Danny, Helbert y Jesús**, por su amistad y apoyo.

Mi agradecimiento a mi familia, en especial a mis papás **Margarita y Francisco**, por su amor y apoyo incondicional durante toda mi vida.

A **Sam**, por su apoyo, acompañamiento y cariño durante toda la realización de este trabajo.

A todos los que de una u otra forma hicieron posible la realización del presente trabajo.
Gracias.

TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	iii
TABLA DE CONTENIDO	i
LISTA DE FIGURAS	ii
LISTA DE TABLAS	v
RESUMEN	vii
ABSTRACT	viii
INTRODUCCIÓN	1
HIPÓTESIS	2
OBJETIVOS	3
Objetivo general	4
Objetivos específicos	4
1 ANTECEDENTES	5
1.1 Gas natural	5
1.2 Procesamiento del gas natural	5
1.3 Historia de la tecnología de membrana	6
1.4 Separación de gases a base de membrana	7
1.5 Teoría del transporte de gas por membrana	8
1.6 Polioxindoles	12
1.7 Simulación molecular	13
2 MATERIALES Y METODOLOGÍA	15
2.1 Materiales	15
2.2 Protocolo de simulación de una estructura polimérica	15
2.3 Medición de la difusión de gases	20
2.4 Validación de la metodología	22

2.5	Análisis de resultados	23
3	RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1	Validación de la metodología de simulación	24
3.2	Simulación dinámica de la difusión	27
3.3	Método topológico para las correlaciones estructura-propiedad	35
3.4	Cálculo del volumen de van der Waals	37
3.5	Cálculo del coeficiente de difusión D	43
3.6	Desplazamientos totales de las moléculas penetrantes de CO ₂	53
3.7	Protocolo de simulación extendido	55
3.8	Análisis del régimen de difusión	58
	CONCLUSIONES	64
	BIBLIOGRAFÍA	66

LISTA DE FIGURAS

1.1	Esquema del transporte de gas por membrana.	8
1.2	Representación del transporte de gas a través de una membrana polimérica no porosa donde p_2 es mayor que p_1	9
1.3	Estructura general del polioxindol.	12
1.4	Estructura química de poliamida-imidas basadas en 6FDA. [1]	14
1.5	Estructuras químicas analizadas por Jawalkar [2].	14
2.1	Pasos para la creación de una celda polimérica a partir de la unidad monomérica.	16
2.2	Introducción de las moléculas de gas a la celda polimérica y relajación de la celda.	17
2.3	Metodología para la simulación de la densidad de membranas poliméricas y la trayectoria de las moléculas de CO ₂	18
2.4	Simulación de dinámica molecular.	20
2.5	Curva de desplazamientos cuadráticos medios (MSD por sus siglas en inglés) con respecto al tiempo ps (picosegundos). [3]	21
2.6	Metodología para el cálculo del coeficiente de difusión [3].	22
3.1	Unidad repetitiva POBI-H dibujada en el Materials Studio a la izquierda y esquema a la derecha.	28
3.2	Unidad repetitiva POBI-Ph dibujada en el Materials Studio a la izquierda y esquema a la derecha.	28
3.3	Unidad repetitiva POBI-bTFMPh dibujada en el Materials Studio a la izquierda y esquema a la derecha.	28
3.4	Construcción de la celda unitaria POBI-H.	30
3.5	Construcción de la celda unitaria POBI-Ph.	31
3.6	Construcción de la celda unitaria POBI-bTFMPh.	32
3.7	Estructura de Lewis de la unidad repetitiva POBI-H.	36
3.8	Índices atómicos δ e índices atómicos de enlace β de la estructura POBI-H.	37
3.9	Índices atómicos δ^V e índices atómicos de enlace β^V de la estructura POBI-H.	37
3.10	Coeficiente $N_{fusionado}$ encerrado en un rectángulo y coeficiente N_{amida} encerrado en un círculo para la estructura POBI-H.	39

3.11	Gráfica de los valores del volumen de van der Waals V_{vdW} (cm^3/mol) en función de la masa molar (g/mol) de las unidades repetitivas.	40
3.12	Fracción de volumen libre (FVL) en función del número de unidades repetitivas (UR).	43
3.13	Gráfica del desplazamiento medio cuadrático de las moléculas de CO_2 dentro de la celda de POBI-H a lo largo de la duración de la simulación de 3000ps. . .	44
3.14	Gráfica del desplazamiento medio cuadrático de las moléculas de CO_2 dentro de la celda de POBI-Ph a lo largo de la duración de la simulación de 3000ps. . .	45
3.15	Gráfica del desplazamiento medio cuadrático de las moléculas de CO_2 dentro de la celda de POBI-bTFMPH a lo largo de la duración de la simulación de 3000ps.	46
3.16	Coefficiente de difusión D versus el número de unidades repetitivas.	47
3.17	POBI-H (13 ur). DCM de múltiples corridas DM independientes.	48
3.18	POBI-Ph (20 ur). DCM de múltiples corridas DM independientes.	49
3.19	POBI-bTFMPH (20 ur). DCM de múltiples corridas DM independientes.	50
3.20	Desplazamientos cuadráticos medios para cada estructura y para cada longitud de cadena.	51
3.21	Coefficientes de difusión D del CO_2 de las 3 estructuras de estudio vs la fracción de volumen libre (FVL).	52
3.22	Desplazamientos totales de las moléculas de CO_2 de la estructura POBI-H (5 ur).	54
3.23	Protocolo de simulación extendido de Karayiannis et al. [4] para la producción de 12 DCM a partir de 4 ramas de conformaciones aleatoriamente independientes.	55
3.24	POBI-bTFMPH (5 ur). DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de DM y DCM promedio vs tiempo de simulación.	56
3.25	Curvas DCM para diferentes tipos de movimientos.	57
3.26	Diferentes regímenes de difusión encontrados en la curva de DCM.	59
3.27	Razón de cambio del coeficiente a que describe el valor de difusión.	60
3.28	Promedio del desplazamiento cuadrático medio DCM del centro de masa de las moléculas de CO_2 en POBI-H calculado de 9 corridas independientes.	63
3.29	Índices atómicos δ e índices atómicos de enlace β de la estructura POBI-Ph. . .	72
3.30	Índices atómicos δ^V e índices atómicos de enlace β^V de la estructura POBI-Ph.	72
3.31	Índices atómicos δ e índices atómicos de enlace β de la estructura POBI-bTFMPH.	73

3.32	Índices atómicos δ^V e índices atómicos de enlace β^V de la estructura POBI-bTFMPh.	73
3.33	POBI-H (5 ur). DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD y DCM promedio vs. tiempo de simulación.	74
3.34	POBI-H (20 ur). DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD y DCM promedio vs. tiempo de simulación.	74
3.35	POBI-Ph (5 ur). DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD y DCM promedio vs. tiempo de simulación.	75
3.36	POBI-Ph (13 ur). DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD y DCM promedio vs. tiempo de simulación.	75
3.37	POBI-bTFMPh (5 ur). DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD y DCM promedio vs. tiempo de simulación.	76
3.38	POBI-bTFMPh (13 ur). DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD y DCM promedio vs. tiempo de simulación.	76
3.39	POBI-H (13 ur). Desplazamientos totales de los CO ₂	77
3.40	POBI-H (20 ur). Desplazamientos totales de los CO ₂	77
3.41	POBI-Ph (5 ur). Desplazamientos totales de los CO ₂	78
3.42	POBI-Ph (13 ur). Desplazamientos totales de los CO ₂	78
3.43	POBI-Ph (20 ur). Desplazamientos totales de los CO ₂	78
3.44	POBI-bTFMPh (5 ur). Desplazamientos totales de los CO ₂	79
3.45	POBI-bTFMPh (13 ur). Desplazamientos totales de los CO ₂	79
3.46	POBI-bTFMPh (20 ur). Desplazamientos totales de los CO ₂	79

LISTA DE TABLAS

1.1	Composición típica del gas natural [19, 20].	5
2.1	Polímeros aromáticos polioxindoles.	15
2.2	Etapas sucesivas del ciclo de equilibrio para generar estructuras poliméricas relajadas perteneciente al protocolo de Karayiannis et al. [4] a partir del protocolo de Hofmann et al. [5].	18
2.3	Etapas sucesivas de simulación del ciclo de compresión perteneciente al protocolo de Karayiannis et al (2004).	19
3.1	Poliamidas aromáticas.	24
3.2	Comparación de densidad, volumen de van der Waals y FVL para HFAISO, HFATERT y HFATFM con respecto a resultados reportados de simulación DM.	25
3.3	Comparación de densidad y FVL para HFAISO, HFATERT y HFATFM con respecto a resultados experimentales reportados.	25
3.4	Comparación de densidad y FVL para la simulación de PA-P4 de 5 y 15 unidades repetitivas (50 y 150 unidades monoméricas, respectivamente)	26
3.5	Comparación de densidad para POBI-H de 13 unidades repetitivas por cadena.	27
3.6	Conformación de las celdas unitarias.	29
3.7	Comparación de densidad para las membranas para diferentes unidades repetitivas y para diferentes composiciones de celda.	33
3.8	Comparación de densidad para las membranas para diferentes unidades repetitivas y para diferentes composiciones de celda.	33
3.9	Componentes de la expresión para el cálculo de fracción de volumen libre (FVL) y valores de FVL obtenidos de la simulación.	34
3.10	Valores de FVL obtenidos de la simulación con diferentes longitudes de cadena contra los valores de FVL experimentales.	34
3.11	Comparación de los valores del volumen de van der Waals obtenidos por medio de diferentes métodos.	40
3.12	Comparación de los valores del volumen de van der Waals (en Å ³ /celda) y de fracción de volumen libre obtenidos por medio de diferentes métodos, con respecto al valor experimental de FVL para POBI-H.	41

3.13	Comparación de los valores del volumen de van der Waals (en Å ³ /celda) y de fracción de volumen libre obtenidos por medio de diferentes métodos, con respecto al valor experimental de FVL para POBI-Ph.	42
3.14	Comparación de los valores del volumen de van der Waals (en Å ³ /celda) y de fracción de volumen libre obtenidos por medio de diferentes métodos, con respecto al valor experimental de FVL para POBI-bTFMPh.	42
3.15	Comparación de los valores del coeficiente de difusión D obtenido de la simulación de la membrana POBI-H contra el coeficiente D experimental para diferentes secciones de las curvas MSD.	44
3.16	Comparación de los valores del coeficiente de difusión D obtenido de la simulación de la membrana POBI-Ph contra el coeficiente D experimental para diferentes secciones de las curvas MSD.	45
3.17	Comparación de los valores del coeficiente de difusión D obtenido de la simulación de la membrana POBI-bTFMPh contra el coeficiente D experimental para diferentes secciones de las curvas MSD.	46
3.18	Comparación de los valores del coeficiente de difusión D con respecto al valor experimental POBI-H.	49
3.19	Comparación de los valores del coeficiente de difusión D con respecto al valor experimental POBI-Ph.	50
3.20	Comparación de los valores del coeficiente de difusión D con respecto al valor experimental POBI-bTFMPh.	51
3.21	Comparación del coeficiente de difusión D para POBI-bTFMPh (5 ur) a partir del protocolo de Karayiannis.	57
3.22	Componentes de los valores de FVL obtenidos de la simulación contra los valores de FVL experimentales.	61

RESUMEN

La simulación de las propiedades de transporte de membranas poliméricas es de creciente importancia para la separación de gases en el procesamiento de gas natural. La familia polimérica de los polioxindoles, presentan un alto rendimiento de transporte y estabilidad térmica por lo que su estudio es de interés actual. Con este fin, se empleó la dinámica molecular para la simulación del coeficiente de difusión del dióxido de carbono (CO_2), principal contaminante y cuya eliminación es una de las partes más importantes del procesamiento. Primero, se desarrolló un protocolo de simulación en Materials Studio tomando como criterio: la densidad, el volumen de van der Waals (V_{vdW}) y la fracción de volumen libre (FVL), y los resultados se compararon contra datos experimentales reportados. Posteriormente se calcularon los coeficientes de difusión del CO_2 para tres estructuras de polioxindol aromático: poli(2-oxo-3-bifenilene)indol, POBI-H, poli(2-oxo-3-bifenilene)-1-fenilindol, POBI-Ph, y poli(2-oxo-3-bifenilene)-1-(3,5 bis-trifluorometil)fenilindol, POBI-bTFMPh, en función de diferentes longitudes de cadena (5, 13 y 20 unidades repetitivas). Las propiedades de densidad, V_{vdW} y FVL se simularon con buena concordancia ($<5\%$ de error). Los coeficientes de difusión fueron obtenidos a partir del análisis del desplazamiento cuadrático medio (DCM) del CO_2 . El coeficiente de difusión estuvo en su mayoría sobreestimado (hasta un 800%). Sin embargo, se observó que al aumentar el volumen del grupo pendiente la difusión simulada se acercó más al valor experimental (menos de 1% de error para POBI-bTFMPh de 5 ur). En todos los casos, las propiedades simuladas fueron independientes de la longitud de la cadena y con buena convergencia ($R^2 > 0.87$). De lo anterior se concluye que el protocolo de simulación desarrollado predice con gran exactitud propiedades estructurales, sin embargo, mayores tiempos de simulación son necesarios para una mejor predicción del coeficiente de difusión. Por otro lado, se pueden utilizar cadenas cortas para disminuir la duración de la simulación sin alterar la precisión de los resultados.

ABSTRACT

Simulation of transport properties in polymeric membranes is of increasing importance for gas separation in natural gas processing. The polymeric family of polyoxindoles have a high transport performance and thermal stability, so their study is of current interest. To this end, molecular dynamics was used to simulate the diffusion coefficient of carbon dioxide (CO₂), the main pollutant and whose elimination is one of the most important parts of the processing. First, a simulation protocol was developed in Materials Studio taking as criteria: the density, the van der Waals volume (V_{vdW}) and the free fractional volume (FFV). The results were compared against reported experimental data. Diffusion coefficients were then calculated for three aromatic polyoxindole structures: poly(2-oxo-3-biphenylene)indole (POBI-H), poly(2-oxo-3-biphenylene)-1-phenylindole (POBI-Ph), and poly(2-oxo-3-biphenylene)-1-(3,5-bis-trifluoromethyl)phenylindole (POBI-bTFMPh) based on different chain lengths (5, 13 and 20 repeating units). The density, V_{vdW} and FVL properties were simulated with good agreement (<5% error). Diffusion coefficients were obtained from root mean square displacement (MSD) analysis of CO₂. The diffusion coefficient was mostly overestimated (up to 800%). However, it was observed that as the volume of the pendant group increased, the simulated diffusion was closer to the experimental value (less than 1% of error for POBI-bTFMPh). In all cases, the simulated properties were independent of chain length and of good convergence ($R^2 > 0.87$). From the above, it is concluded that the developed simulation protocol predicts structural properties with great accuracy; however, longer simulation times are necessary for a better prediction of the diffusion coefficient. On the other hand, short chains can be used to decrease the duration of the simulation without altering the accuracy of the results.

INTRODUCCIÓN

El gas natural se encuentra entre los recursos principales para producción de energía, sin embargo, antes de poder ser utilizado, el gas natural debe tratarse para separar los hidrocarburos (metano, etano, propano, butano, etc) de otros gases como el dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, agua y de impurezas [6]. El gas natural contiene principalmente metano (alrededor de 95%), un hidrocarburo importante para la generación eléctrica, por lo tanto, desarrollar métodos durables en comparación de los actuales, que a su vez sean rentables para la industria a gran escala, es de gran relevancia en la actualidad.

Las operaciones convencionales para separaciones de gas natural, como: tamices moleculares, absorción de aminas, destilación criogénica, entre otros, presentan algunas desventajas en términos de economía, flexibilidad operativa o residuos del sistema. Una de las alternativas más atractivas para la industria en cuanto a separación de gases es la tecnología de membranas en una configuración de sistema independiente o híbrida. Actualmente, los dos materiales de membrana empleados industrialmente para la separación de gas natural son el acetato de celulosa y la poliimida Matrimida® que tienen una permeabilidad moderada y una selectividad baja cuando se prueban en condiciones industriales. Por lo que es deseable encontrar materiales a partir de membranas poliméricas, que puedan reemplazar al menos parcialmente las actuales en el procesamiento de gas natural [7].

Los materiales poliméricos recientemente desarrollados para separación de gases deben cumplir con ciertos criterios para ser utilizados a escala comercial. Estos criterios incluyen: alta permeabilidad y selectividad, procesabilidad en películas delgadas, estabilidad mecánica y térmica, y estabilidad química frente a los componentes del gas. Además, la aplicación que se le pueda dar a un polímero como membrana de separación depende de su rendimiento y de la pureza del producto. Esto significa que tanto la permeabilidad del gas que se transporta como la selectividad deben ser ambos lo más altos posibles [8].

Es posible modelar el rendimiento y la pureza de la separación mediante el método de simulación de Dinámica Molecular (MD), el cual es un método de simulación por computadora que analiza los movimientos físicos de átomos y moléculas, en dónde éstos pueden interactuar durante un período fijo de tiempo, dando una visión de la evolución dinámica del sistema, para realizar la separación de gases de interés como en este caso la separación del CO₂ del gas natural para purificarlo [8, 9, 10].

Las propiedades de transporte de moléculas pequeñas en matrices de polímeros amorfos juegan un papel importante en muchas aplicaciones industriales, como la separación de mezclas de gases, por lo tanto, la predicción de las propiedades de transporte de moléculas pequeñas a través de matrices de polímeros permitiría la selección racional de los materiales de polímeros utilizados en estas aplicaciones y su diseño óptimo futuro [11].

HIPÓTESIS

La simulación de una celda polimérica conformada por cadenas más largas (mayor número de unidades repetitivas) presentará un coeficiente de difusión más cercano al coeficiente de difusión experimental en comparación a una celda polimérica con cadenas más cortas. Además, los grupos laterales voluminosos en la cadena polimérica aumentarán la convergencia de los valores simulados de difusión hacia los valores experimentales.

OBJETIVOS

Objetivo general

- Modelar membranas con diferentes grupos pendientes y con cadenas de diferente número de unidades repetitivas para la difusión de CO₂ usando el método de simulación computacional de Dinámica Molecular (MD).

Objetivos específicos

- Obtener celdas unitarias equilibradas de poli(oxindoliden arileno)s con 3 grupos pendientes diferentes: hidrógeno (H), fenilo (Ph) y fenilo con 2 trifluorometilos (bTFMPh)
- Validar la metodología de simulación para macromoléculas con diferente número de unidades repetitivas, dentro de un intervalo de 5 a 20 unidades.
- Comparar los coeficientes de difusión simulados con los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de membranas preparadas a partir de poli(oxindolilideno arileno)s (POBI).

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Gas natural

Hay dos tipos principales de gas natural además del gas de esquisto, el gas natural asociado, que se extrae de la misma fuente de petróleo crudo y el gas natural no asociado, que se extrae únicamente de los yacimientos de gas [12, 13, 14]. La composición del gas natural crudo depende de la fuente del yacimiento, especialmente el porcentaje de metano, que es el principal componente del gas natural además de los hidrocarburos ligeros (etano y propano) y los hidrocarburos pesados (C_4+) [15, 16, 17, 18]. Además, el gas natural crudo contiene contaminantes adicionales como agua, dióxido de carbono, sulfuro de hidrógeno, helio y nitrógeno en diferentes concentraciones [19, 20].

Tabla 1.1. Composición típica del gas natural [19, 20].

Componente	Fórmula química	% Mol
Metano	CH_4	75 - 90
Etano	C_2H_6	5 - 9
Propano	C_3H_8	2 - 11
Butano	C_4H_{10}	1.5 - 4
n-Pentano	$n-C_5H_{12}$	0.5 - 1.5
Hexano+	C_6+	0.5 - 1.3
Dióxido de carbono	CO_2	0 - 10
Oxígeno	O_2	0 - 0.2
Nitrógeno	N_2	0 - 10
Sulfuro de hidrógeno	H_2S	0 - 5
Agua	H_2O	0.5 - 2
Otros gases	Ar, Ne, He, Xe	Trazas

1.2 Procesamiento del gas natural

Principalmente, existen dos tipos de instalaciones para procesar gas natural. Uno es para separar el metano de otros componentes, este proceso incluye la eliminación de gas ácido (dióxido de carbono y sulfuro de hidrógeno) y la eliminación del agua [21, 22, 23, 24]. El otro tipo consiste en un proceso de fraccionamiento de múltiples etapas para producir hidrocarburos de

alta pureza, como etano, propano, butano y pentano. En el primer tipo la tecnología de membranas ya se ha aplicado en algunas partes de los procesos y en otras partes probablemente se introducirán en un futuro próximo [12, 16, 17, 18, 25].

La elección de un esquema de procesamiento específico depende completamente de la composición del gas que se alimenta. El gas ácido que contiene sulfuro de hidrógeno (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2) se alimenta a la unidad de tratamiento (endulzamiento) de gas para eliminar tanto el H_2S como el CO_2 . Una unidad de tratamiento de gas convencional contiene un contactor, tambores de lavado y decapantes además del agente de tratamiento que generalmente se basa en aminas, que incluyen diglicidilamina (DGA) y dietanolamina (MDEA).

1.3 Historia de la tecnología de membrana

En 1866, Thomas Graham observó separación de algunos gases por difusión de Knudsen a través de caucho natural. Aproximadamente cinco décadas después, H. A. Daynes observó la relación entre el desfase temporal y el coeficiente de difusión en el comportamiento en estado no estacionario de algunos gases a través de una membrana [26, 27]. Loeb y Sourirajan lograron el mayor avance en la tecnología de membranas en 1961 cuando lograron introducir membranas asimétricas de acetato de celulosa para la desalinización de agua. Sin embargo, estas membranas no sirvieron para realizar la separación de gases porque perdieron su capacidad de separación después del secado. Este problema fue resuelto por Vos y Burris mediante el uso de tensoactivos para mejorar el proceso de secado y hacer que las membranas de acetato de celulosa sean adecuadas para separación de gases [26, 27, 28]. El procesamiento y la separación de gas natural se convirtió en una de las principales aplicaciones industriales de la tecnología de membranas durante los últimos 35 años. La comercialización a gran escala de membranas de separación de gases comenzó con la introducción de Permea PRISM alrededor de 1980, que se considera una de las primeras membranas de separación de gases comercializadas con éxito. Desde la década de 1980, se desarrollaron y comercializaron varias clases de polímeros perfluorados amorfos solubles que mostraron propiedades de transporte de gases aún mejores que los existentes. Sin embargo, los polímeros perfluorados amorfos presentan, una selectividad moderada en las separaciones de gases y líquidos. Recientemente, Okamoto et al. [29] desarrollaron polímeros de perfluorodioxolano muy estables tanto química como térmicamente, son amorfos y son solubles en disolventes fluorados. Además, han mostrado una permeabilidad y selectividad relativamente alta para pares de gases en comparación con los per-

fluoropolímeros comerciales, como el Teflon AF, el Hyflon AD y el Cytop. Aunque de acuerdo a Galizia et al. [30], en la actualidad la búsqueda de materiales que crucen el límite superior del par permeabilidad vs selectividad, tiene poca importancia tecnológica, ya que la prioridad real es identificar materiales que mantengan un rendimiento de separación aceptable y estable a lo largo del tiempo en condiciones reales de trabajo.

1.4 Separación de gases a base de membrana

Hay tres factores que controlan la separación de gases basada en membranas [12]:

- Selección de material
- Formación de membranas
- Módulos y configuraciones del sistema

El procesamiento de gas natural tiene un enorme potencial para la tecnología de membranas centrándose en las siguientes áreas de tratamiento:

- Separación CO_2/CH_4
- Separación $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$
- Vapor de agua/ CH_4 (deshidratación de gas natural)

Solo una docena de materiales poliméricos se utilizan comercialmente en instalaciones de separación de gases basadas en membranas, entre ellos los siguientes:

- Poliimida para separación de O_2/N_2 y $\text{H}_2\text{O}/\text{Aire}$
- Polisulfona para separación de H_2/N_2
- Acetato de celulosa para separación de CO_2/CH_4

1.4.1 Ventajas y desventajas

Ventajas

La tecnología de membranas tiene varias ventajas sobre los procesos convencionales para el tratamiento de gas natural, algunas de las ventajas son las siguientes:

- Las separaciones de gases basadas en membranas no requieren ningún equipo móvil en comparación con los métodos de separación tradicionales. Esto se logra fácilmente con membranas vítreas selectivas que discriminan por la diferencia en diámetro molecular, por ejemplo, permean CO_2 , H_2S y vapor de agua pero retienen CH_4 e hidrocarburos de mayor tamaño molecular [14].

- Debido a que el metano es el producto deseado de todo el proceso, debe mantenerse a alta presión para ser transportado fácilmente y evitar la recompresión, lo que requerirá más energía.
- Las unidades de membrana tienen una huella de carbono pequeña en comparación con las plantas de procesamiento de gas tradicionales

Desventajas

Como cualquier otro proceso de separación, las membranas requieren un tratamiento previo para evitar la exposición de contaminantes no deseados a la superficie de la membrana, ya que esto reducirá la vida útil de las unidades de membrana. El envejecimiento y la compactación de la membrana son otros problemas que dan como resultado la pérdida de permeabilidad y selectividad con el tiempo [12, 18]. Finalmente, la plastificación inducida por CO₂ es la principal desventaja de las membranas poliméricas vítreas actuales que se utilizan para la separación de dióxido de carbono debido a que aumenta el volumen libre, aumentando así la movilidad de los segmentos del polímero. Esto significa que la plastificación del polímero produce una disminución de su selectividad y por consecuencia una pérdida importante del gas a filtrar, al acelerar su permeación [20, 21, 22, 23, 24, 25].

1.5 Teoría del transporte de gas por membrana

Las membranas tienen la capacidad de filtrar selectivamente diferentes moléculas, como se muestra en la Figura 1.1 de abajo, y se pueden definir como una barrera o capa delgada que separa dos fases [31].

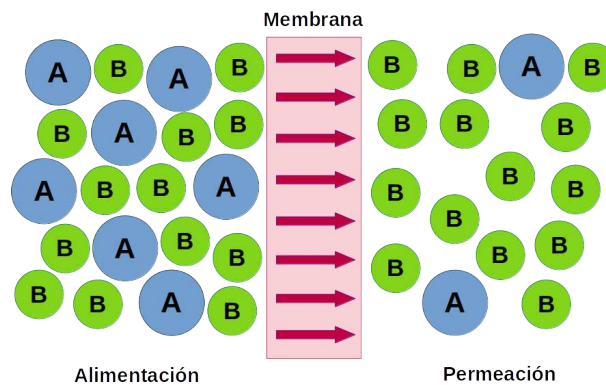


Figura 1.1. Esquema del transporte de gas por membrana.

Existen tres mecanismos generales de transporte para realizar la separación de gases medi-

ante membranas [32]:

1. **Difusión de Knudsen:** la difusión de gas a través de una membrana mesoporosa está relacionada con el tamaño de la propia molécula y con el tamaño del poro. Las moléculas de gas chocan con la pared de los poros, lo que da como resultado la difusión de Knudsen y la separación del gas.
2. **Tamizado molecular:** ocurre en materiales con tamaño de poro bien definido, como las zeolitas. La separación de gas mediante este mecanismo se basa principalmente en las diferencias en los coeficientes de difusión de las moléculas de gas en la mezcla.
3. **Solución-difusión:** ocurre en membranas poliméricas densas. Se crea un gradiente de concentración a través de la membrana por una diferencia de actividad termodinámica en la dirección de actividad decreciente. La selectividad por difusión favorece a la molécula más pequeña y la selectividad por solubilidad favorece a la molécula más condensable [33, 34].

1.5.1 Permeabilidad y solubilidad

La permeabilidad (P) de la membrana suele verse afectada por dos contribuciones principales: una contribución termodinámica que está relacionada con la solubilidad (S) que se caracteriza por la capacidad del gas para absorberse en la membrana; y una contribución cinética que está relacionada con la difusión del gas (D) que se caracteriza por la velocidad a la que el gas puede atravesar la membrana [33, 35, 36].

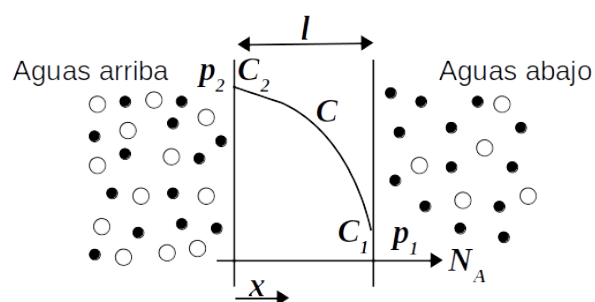


Figura 1.2. Representación del transporte de gas a través de una membrana polimérica no porosa donde p_2 es mayor que p_1 .

La permeabilidad de un gas en una película de polímero penetrada por una molécula de gas A esta dada por:

$$P_A = \frac{N_A l}{p_2 - p_1} \quad (1.1)$$

Donde P_A es el coeficiente de permeabilidad, p_2 es la presión aguas arriba; p_1 es la presión aguas abajo, l es el espesor de la película y N_A es el flujo penetrante en estado estacionario a través de la película de polímero. Cuando el flujo de gas obedece a la ley de Fick, el coeficiente de permeabilidad está dado por:

$$P_A = \left(\frac{C_2 - C_1}{p_2 - p_1} \right) D_A \quad (1.2)$$

donde C_1 y C_2 son las concentraciones de gas en el polímero, aguas abajo y aguas arriba de la membrana, respectivamente, las cuales se encuentran en equilibrio con las presiones externas p_1 y p_2 , respectivamente. Y D_A es el coeficiente de difusión efectivo promedio del gas A. El coeficiente de permeabilidad se expresa comúnmente en Barrers, donde

$$1 \text{ Barrer} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^3(\text{STP}) \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cmHg}$$

Generalmente, el coeficiente de difusión del gas se deriva de las medidas independientes de permeabilidad y de solubilidad del gas. Los experimentos típicos están diseñados para $p_1 \ll p_2$ y $C_1 \ll C_2$, es decir, la presión y la concentración aguas arriba son mucho mayores que la presión y concentración aguas abajo.

Bajo estas condiciones la ecuación para la permeabilidad se reduce a:

$$P_A = \frac{C_2}{p_2} D_A \quad (1.3)$$

El coeficiente de solubilidad de equilibrio de un gas en un polímero es la relación entre la concentración del gas disuelto en el polímero en equilibrio y la presión del gas en la fase gaseosa contigua. El coeficiente de solubilidad, S_A , evaluado en la cara aguas arriba de la membrana, es de la forma:

$$S_A = C_2 / p_2 \quad (1.4)$$

donde S_A se define como el coeficiente de solubilidad aparente o la solubilidad del gas A en el polímero. Si la solubilidad aparente es independiente de la presión, entonces S_A es el coeficiente de la ley de Henry que describe la partición del gas penetrante entre las fases de polímero y de gas. La permeabilidad a los gases se puede expresar, por lo tanto, como el producto de D_A y S_A . Dicho de otra forma, como la interacción entre un parámetro cinético y un parámetro

termodinámico.

$$P_A = S_A D_A \quad (1.5)$$

En donde, D_A es también llamado el coeficiente de difusión aparente. La difusividad media del gas se puede calcular midiendo la permeabilidad P_A y la solubilidad S_A del gas a una presión p_2 aguas arriba fija:

$$D_A = P_A/S_A \quad (1.6)$$

1.5.2 Difusión

La difusión de gas es una medida cuantitativa de la movilidad de las moléculas de gas en la membrana, que suele verse afectada por tres factores principales [31, 38]:

- El tamaño de las moléculas de gas: aquel con el diámetro cinético más pequeño suele exhibir el coeficiente de difusión más alto. Por ejemplo, en un proceso de endulzamiento con gas natural, el dióxido de carbono al tener un diámetro cinético menor (0.33 nm) que el metano (0.38 nm), el CO_2 presenta una difusión aparente mayor que el CH_4 [39].
- El empaquetamiento (volumen libre) y la movilidad de las cadenas de polímero.
- La energía cohesiva del polímero.

1.5.3 Selectividad

La selectividad de la membrana es una propiedad importante para la caracterización de las membranas de separación de gases, ya que determina la pureza del producto que se puede lograr para una aplicación determinada. La selectividad ideal de una película polimérica para el gas A en relación con el gas B se define como la relación de sus coeficientes de permeabilidad al gas puro [35, 38]:

$$\alpha_{A/B} = \frac{P_A}{P_B} \quad (1.7)$$

Dado que la permeabilidad es el producto de la solubilidad y la difusividad, la selectividad ideal se puede expresar como el producto de dos proporciones:

$$\alpha_{A/B} = \left(\frac{S_A}{S_B} \right) \left(\frac{D_A}{D_B} \right) \quad (1.8)$$

donde el primer término, D_A/D_B , se denomina selectividad por difusividad o movilidad y el segundo S_A/S_B es la selectividad por solubilidad.

1.6 Polioxindoles

Los poli(oxindolideno arileno)s, son una familia de polímeros con alto rendimiento en términos de propiedades de estabilidad térmica y con cadenas principales aromáticas libres de enlaces éter que alternan con fragmentos voluminosos de oxindolideno resistentes a la torsión, han sido sintetizados por polihidroalquilación catalizada por superácidos. Se han evaluado en la literatura sus propiedades físicas para determinar su rendimiento como membranas de separación de gases [40].

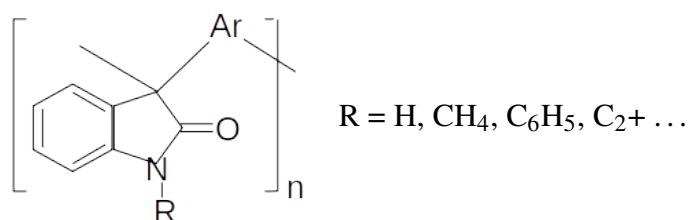


Figura 1.3. Estructura general del polioxindol.

Mancilla et al. [41] han sintetizado una serie de poli(oxindolideno arileno)s de alto rendimiento sin enlaces de éter en sus cadenas principales que se alternan con fragmentos de oxindol-ilideno voluminosos y resistentes a la torsión mediante una reacción catalítica superácida de un paso. Se tratan de polímeros de alto peso molecular que forman membranas transparentes y flexibles con altas transiciones vítreas ($>500^\circ\text{C}$) y altas temperaturas de descomposición térmica ($500-524^\circ\text{C}$).

Estas membranas son fáciles de procesar al ser completamente solubles en solventes orgánicos comunes, además la incorporación de espaciadores en las cadenas principales conduce a membranas que siguen el compromiso entre permeabilidad y selectividad. Lo cual conduce a la viabilidad de síntesis de nuevos polioxindoles que posean una combinación estructural de grupos indol de forma persistente con fragmentos aromáticos lateralmente simétricos que proporcionen mayor eficiencia a las membranas para realizar separación de gases.

1.7 Simulación molecular

La dinámica molecular (DM) es el término utilizado para describir la solución de las ecuaciones de Newton para un conjunto de moléculas [40]. La información que se obtiene de la simulación son los resultados de cálculos de mecánica estadística que de otra manera solo podrían ser resueltos con métodos de aproximación. Además, los datos de las simulaciones pueden ser comparados contra datos experimentales y de esa manera validar el protocolo de simulación. La simulación molecular relaciona las propiedades microscópicas del sistema con las propiedades macroscópicas de éste, en otras palabras, propiedades como la masa de los átomos y las interacciones entre ellos se relacionan con propiedades como los coeficientes de difusión o datos de dispersión de rayos X [42].

En dinámica molecular las funciones que describen las energías junto con información sobre el átomo se llaman campo de fuerza. Hay muchos campos de fuerza diferentes que dan trayectorias similares, en esta tesis se selecciona el campo de fuerza COMPASS II que amplía la cobertura del campo de fuerza COMPASS (por sus siglas en inglés, potenciales moleculares optimizados de fase condensada para estudios de simulación atómica) a moléculas poliméricas, logrando una mejor parametrización de las moléculas [43].

En cuanto a los antecedentes en simulación dinámica en membranas para separación de gases, Chen et al. [1] realizaron simulaciones de dinámica molecular basadas en el campo de fuerza COMPASS para estudiar la permeabilidad del CO_2/CH_4 en tres isómeros de poliamida-imidas, 6FDA/8p, 6FDA/8m y 6FDA/12p (Figura 1.4), con el mismo campo de fuerza es usado en el presente trabajo [40]. Por otro lado, Sánchez-García et al (2016) encontró que para los pares de gases O_2/N_2 y CO_2/N_2 , las membranas (PN-BOC)5 muestran un aumento de 2.3 veces en la permeabilidad para O_2 y CO_2 con respecto al POBI-H puro, y poseen prácticamente la misma selectividad por pares de gases; comportamiento que se espera observar en el análisis de los tres diferentes isómeros de estudio en esta tesis [44].

Jawalkar y Aminabhavi [2] estimaron los coeficientes de difusión de los gases de O_2 , N_2 , CO_2 y CH_4 en 6FDA-NDA y polidimetilsiloxano (PDMS) a 298 K (Figura 1.5) utilizando estrategias de simulación MD, cuyos resultados serán también comparados con lo que se obtendrán en este trabajo [42]. Otros resultados incluyen los de Ortiz-Espinoza et al. [45] quienes encontraron que las membranas de POBI-H térmicamente entrecruzadas recocidas al vacío durante 1584 h, en comparación con las no entrecruzadas, poseen permeabilidades $P(\text{H}_2)$ y $P(\text{CO}_2)$

que aumentan en 2.4 y 2.1 veces en comparación con las no entrecruzadas; mientras que la selectividad aumenta de 25 a 45 veces para el par H₂/CH₄ y de 25 a 39 para el par CO₂/CH₄ [45].

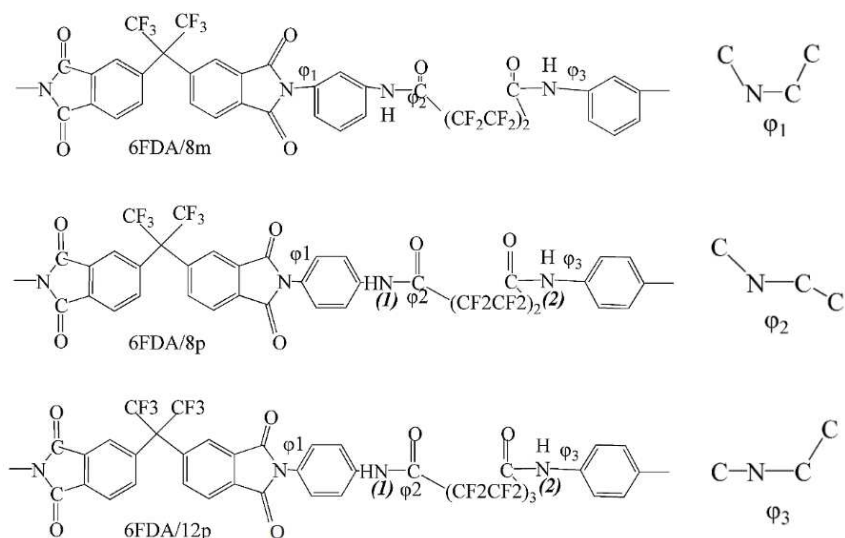
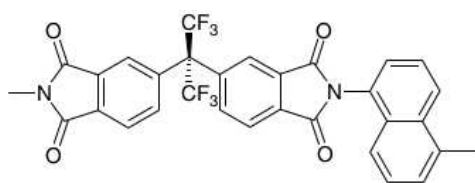
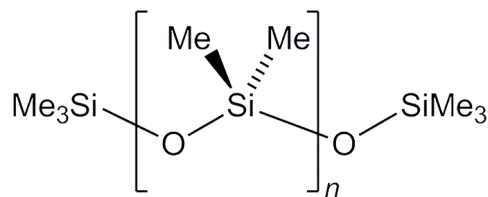


Figura 1.4. Estructura química de poliamida-imidas basadas en 6FDA. [1]



(a) 6FDA-1,5-NDA



(b) Polidimetilsiloxano (PDMS)

Figura 1.5. Estructuras químicas analizadas por Jawalkar [2].

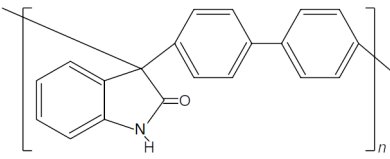
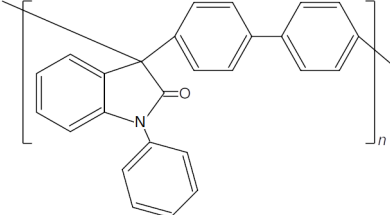
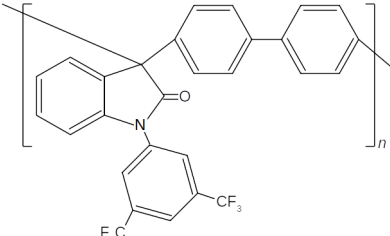
CAPÍTULO 2

MATERIALES Y METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Todas las simulaciones se realizaron en una computadora HP Z400 Workstation, se usó el programa Materials Studio v8.0 de Biovia. Las simulaciones fueron realizadas usando el módulo Forcite, el módulo Amorphous Cell y el campo de fuerza COMPASS II. Este campo de fuerza representa todos los átomos explícitamente. POBI-H, POBI-Ph y POBI-bTFMPh fueron modeladas ensamblando cadenas de unidades monoméricas en diferentes configuraciones, el modelo del polímero contiene entre 1750 y 3070 átomos, según la configuración. Se trabajó con las siguientes 3 estructuras:

Tabla 2.1. Polímeros aromáticos polioxindoles.

Nombre	Estructura	Nombre químico
POBI-H		Poli(2-oxo-3-bifenilene)indol
POBI-Ph		Poli(2-oxo-3-bifenilene)-1-fenilindol
POBI-bTFMPh		Poli(2-oxo-3-bifenilene)-1-(3,5 bis-trifluorometil)fenilindol

2.2 Protocolo de simulación de una estructura polimérica

Como se puede observar esquematizado en la Figura 2.1 con el polímero POBI-Ph, primero, a partir del diagrama molecular, la unidad repetitiva fue construida. Ésta pasó por una opti-

mización geométrica lo cual permite refinar la geometría de la estructura hasta que la energía total de la estructura es minimizada, de tal forma que la estructura resultante optimizada corresponde a un mínimo en la superficie de energía potencial. A partir de la estructura optimizada se construyó una cadena polimérica con un cierto número de unidades repetitivas, que fue a su vez optimizada geoméricamente. Luego el módulo de Amorphous Cell fue empleado para plegar un cierto número de cadenas del polímero en una celda unitaria periódica a una temperatura de $T = 298 \text{ K}$ para generar una configuración de baja densidad (0.02 g/cm^3) siguiendo el protocolo presentado por Santiago García et al. [46].

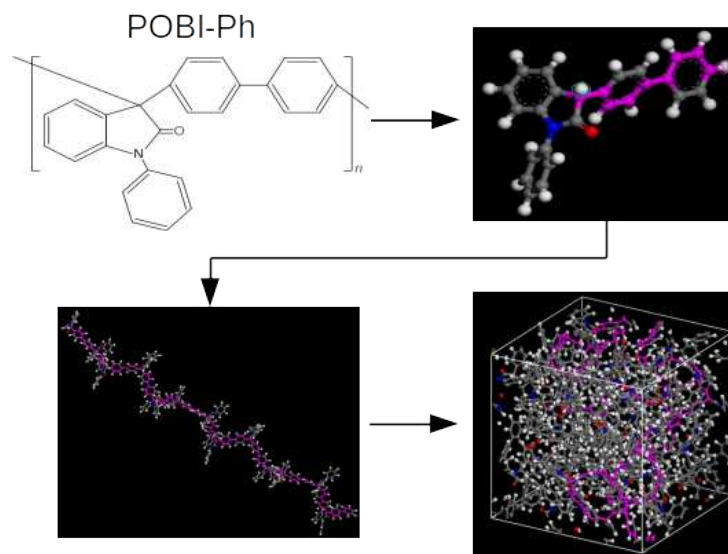


Figura 2.1. Pasos para la creación de una celda polimérica a partir de la unidad monomérica.

La composición de la celda varía en función del número de unidades monoméricas que se deseen analizar. Esto se obtiene variando el número de cadenas dentro de la celda dependiendo del número de unidades repetitivas en la cadena. Para el análisis de la difusión, es en esta etapa cuando se agregan las moléculas penetrantes a la celda periódica (Figura 2.2). Se inició siguiendo el protocolo de Meunier [3] para la construcción de la celda unitaria, el cual consiste en agregar 10 moléculas poliméricas de 5 unidades repetitivas cada una (un total de 50 unidades monoméricas) y 4 moléculas penetrantes (moléculas de gas) que fueron de dióxido de carbono CO_2 .

Este fue el punto de referencia para las demás celdas, las cuales consistieron de cadenas poliméricas de 13 y 20 unidades repetitivas, en donde el número de cadenas dentro de la celda varió con el fin de mantenerse cerca de las 50 unidades monoméricas por celda. Finalmente, la celda pasó por un proceso de optimización geométrica y por una serie de ensambles termodinámicos con el fin de llevar la celda a una presión y volumen final representativo de las

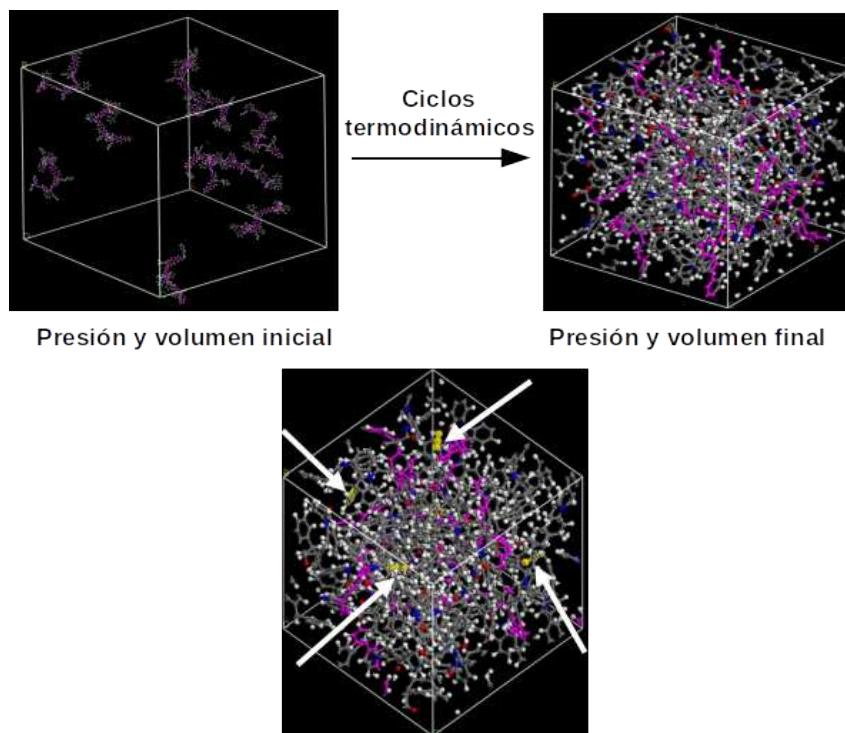


Figura 2.2. Introducción de las moléculas de gas a la celda polimérica y relajación de la celda.

condiciones experimentales (Figura 2.2). La etapa 1 de la metodología de simulación: construcción de la celda polimérica puede verse esquematizada en la Figura 2.3.

Antes de realizar simulaciones para la difusión y otras propiedades de transporte, se necesita realizar una serie de pasos para obtener una celda polimérica con una densidad aproximada a la densidad experimental, como principal referencia. Sin embargo, debido a la longitud de las cadenas, la densidad se espera que sea ligeramente menor que la densidad experimental, esto se debe al efecto de tamaño molecular finito [47].

Como se mencionó, para estimar la densidad de la membrana, primero debe obtenerse una estructura polimérica relajada, para ello se siguió el protocolo de Karayiannis et al. [4], que permite crear estructuras equilibradas representativas del sistema polimérico bajo condiciones específicas de presión (P) y temperatura (T). Siguiendo el protocolo de Karayiannis se realizó un ciclo de equilibrio (Tabla 2.2) que consiste de varias etapas relativamente cortas de simulación dinámica (MD) de NPT (ensamble isotérmico e isobárico) y NVT (ensamble canónico); éste ciclo de equilibrio está basado en el protocolo desarrollado por Hofmann et al. [5] pero fue extendido por Karayiannis et al. [4] para compensar por la corta duración de las etapas intermedias (Tabla 2.2), lo cual no garantizaba que la configuración final generada estuviera completamente en equilibrio.

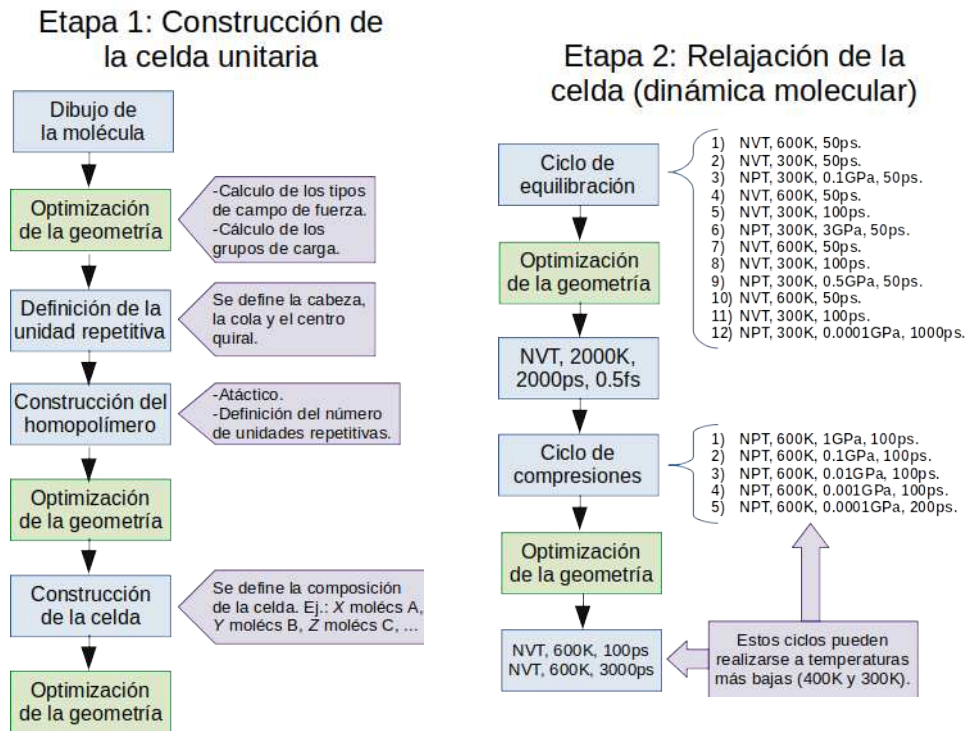


Figura 2.3. Metodología para la simulación de la densidad de membranas poliméricas y la trayectoria de las moléculas de CO₂.

A la optimización geométrica realizada previamente le siguieron 12 etapas de dinámica molecular (Tabla 2.2) que tienen como objetivo crear una estructura con características de densidad, topología, empaquetamiento atómico y baja energía potencia que sean realistas, es decir, aproximadas a los datos experimentales.

Tabla 2.2. Etapas sucesivas del ciclo de equilibrio para generar estructuras poliméricas relajadas perteneciente al protocolo de Karayiannis et al. [4] a partir del protocolo de Hofmann et al. [5].

Etapa de equilibrio	Condiciones de simulación	Duración (ps)
1	NVT, 600 K	50
2	NVT, 300 K	50
3	NPT, 0.1 GPa, 300 K	50
4	NVT, 600 K	50
5	NVT, 300 K	100
6	NPT, 3 GPa, 300 K	50
7	NVT, 600 K	50
8	NVT, 300 K	100
9	NPT, 0.5 GPa, 300 K	50
10	NVT, 600 K	50
11	NVT, 300 K	100
12	NPT, 0.0001 GPa, 300 K	1000

Al ciclo de equilibrio le siguió otra optimización geométrica, la estructura resultante es sometida a una larga simulación NVT de dinámica molecular a una temperatura de $T = 2000$ K de duración de 2 ns. Después, la celda es sometida a simulaciones NPT sucesivas de dinámica molecular, a una temperatura fija de $T = 308$ K, 35 °C, lo cual corresponde a la temperatura de los datos experimentales. La presión es ajustada gradualmente a través de niveles sucesivos de presión que difieren en 1 orden de magnitud entre sí, resultando en 5 compresiones intermedias (Tabla 2.3) para llevar la presión inicial de 1 GPa hasta la presión de 0.0002 GPa (2 bar) que corresponde a la presión de los datos experimentales. La duración de cada simulación NPT es de 100 ps, excepto la última compresión que dura 200 ps. La estructura fue después sometida a una optimización geométrica, seguida de una simulación NVT de dinámica molecular (MD) a $T = 308$ K durante 100 ps.

Tabla 2.3. Etapas sucesivas de simulación del ciclo de compresión perteneciente al protocolo de Karayiannis et al (2004).

Etapa de compresión	Condiciones de simulación	Duración (ps)
1	NPT, 1 GPa, 308 K	100
2	NPT, 0.1 GPa, 308 K	100
3	NPT, 0.01 GPa, 308 K	100
4	NPT, 0.001 GPa, 308 K	100
5	NPT, 0.0002 GPa, 308 K	200

Por último, la estructura resultante fue sometida a una larga simulación NVT a $T = 308$ K de duración de 3 ns con el fin de permitir que las moléculas de CO_2 se desplacen dentro de la celda durante un tiempo lo suficientemente largo para obtener el coeficiente de difusión a partir de los desplazamientos cuadráticos medios (Figura 2.4). Todo lo cual corresponde a la etapa 2 (Figura 2.3) de la metodología de simulación: relajación de la celda (dinámica molecular).

Para la validación de la metodología se compararon las densidades obtenidas al final del ciclo de equilibrio, también se compararon los valores de fracción de volumen libre (FVL) a partir de los valores de volumen de la celda obtenidos de la simulación contra los valores experimentales de FVL. Para el cálculo de la fracción de volumen libre, el cual permite evaluar el empaquetamiento de la cadena, se usó la siguiente relación:

$$\text{FVL}_{\text{celda}} = \frac{(V_{\text{celda}} - 1.3V_{\text{vdW}}^{\text{VABC}})}{V_{\text{celda}}} \quad (2.1)$$

donde V_{celda} es el volumen de la celda polimérica optimizada después del ciclo de equilibrio

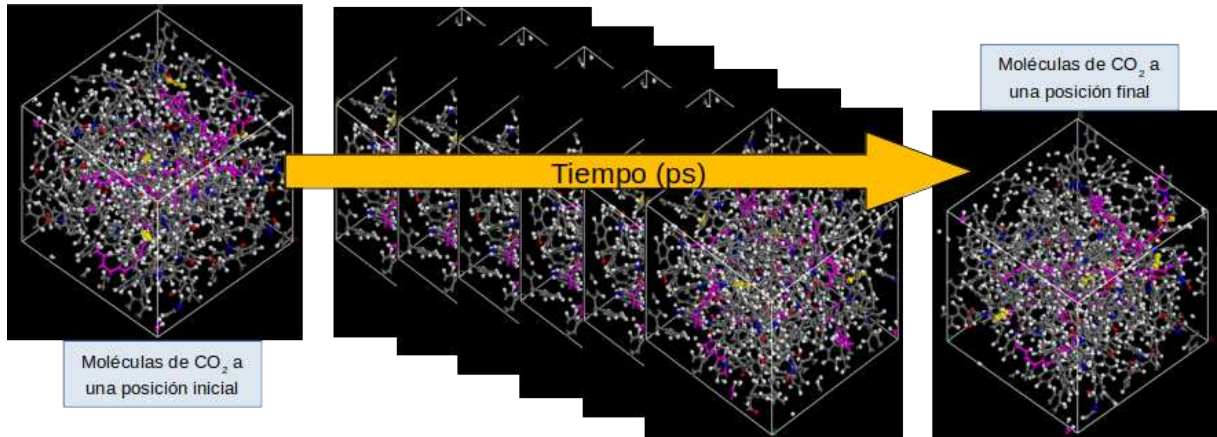


Figura 2.4. Simulación de dinámica molecular.

y $V_{\text{vdW}}^{\text{VABC}}$ es el volumen de van der Waals de una unidad estructural, el cual fue calculado usando el método de contribuciones atómicas y de enlace (Atomic and Bond Contributions of van der Waals volume, VABC) desarrollado por Zhao et al. [48] y definido en la ecuación 2.2.

$$V_{\text{vdW}}^{\text{VABC}} (\text{\AA}^2/\text{molécula}) = \sum \text{todas las contribuciones atómicas} - \quad (2.2)$$

$$5.92N_B - 14.7R_A - 3.8R_{NA}$$

El número de enlaces presentes N_B , es calculado usando el algoritmo: $N_B = N - 1 + R_g$, donde N es el número total de átomos y R_g es el número total de estructuras de anillo ($R_g = R_A + R_{NA}$), que toma en cuenta tanto anillos aromáticos R_A como no aromáticos R_{NA} . En adelante $V_{\text{vdW}}^{\text{VABC}}$ será representado simplemente como V_{vdW} .

En resumen, la metodología de simulación implementada involucra 25 etapas diferentes de simulación dinámica, la cual permitió obtener estructuras relajados de polioxindol a la temperatura experimental de $T = 308 \text{ K}$, permitió analizar sus propiedades físicas y química, y abre la posibilidad de estudiar el comportamiento de estas propiedades en función de la temperatura únicamente variando la temperatura de los últimos 3 bloques de simulación (ciclo de compresiones, NVT 100 ps y NVT 3 ns).

2.3 Medición de la difusión de gases

Se midió la difusión de diferentes moléculas de CO_2 a través de la membrana siguiendo el protocolo de Meunier [3], el cual consiste en analizar el promedio de los desplazamientos cuadráticos medios (DCM) de las moléculas penetrantes con respecto al tiempo (t), a lo largo de la última simulación de dinámica molecular, el NVT 3 ns, con el fin de determinar la difusión (D) medi-

ante la ecuación 2.3.

$$D = \frac{1}{6N_\alpha} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{d}{dt} \sum_{i=1}^{N_\alpha} \langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle \quad (2.3)$$

donde N_α es el número de átomos que se difunden en el sistema, $\mathbf{r}_i(0)$ y $\mathbf{r}_i(t)$ son las posiciones iniciales y finales, a un tiempo t , del centro de masa de una molécula de gas i a lo largo de un intervalo de tiempo t . Por último, $\langle [\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)]^2 \rangle$ es el desplazamiento cuadrático medio (DCM) promediado sobre el conjunto de moléculas de gas N_α . La relación de Einstein asume una trayectoria aleatoria de las moléculas de gas al difundir dentro del polímero. En la Figura 2.5 se puede apreciar la forma de la curva de desplazamiento cuadrático medio.

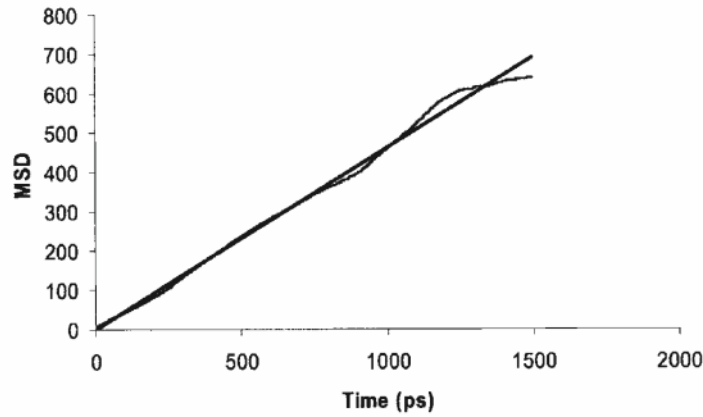


Figura 2.5. Curva de desplazamientos cuadráticos medios (MSD por sus siglas en inglés) con respecto al tiempo ps (picosegundos). [3]

El análisis de los DCM resulta en una curva a la cual se le aplica una regresión lineal de la forma $y = ax + b$, en donde “ a ” representa la pendiente de la recta. El coeficiente de difusión se obtiene de acuerdo a la ecuación 2.4.

$$D = a/6 \quad (2.4)$$

El resultado es el coeficiente de difusión expresado en $\text{Å}^2/\text{ps}$. Para transformarlo a cm^2/s que es la unidad más empleada, se divide el resultado entre 1×10^4 .

El fenómeno de difusión es un proceso ergódico lo que hace posible ser simulado por medio de la dinámica molecular; y también es estocástico, esto quiere decir que se tendrán que realizar varias corridas para posteriormente promediar los coeficientes de difusión calculados de cada corrida y así obtener un coeficiente de difusión característico al sistema polimérico. El proceso entero está contenido en la etapa 3 que se presenta en el esquema de la Figura 2.6.

Después de esta etapa, se realizó la comparación de los resultados simulados contra resultados experimentales.

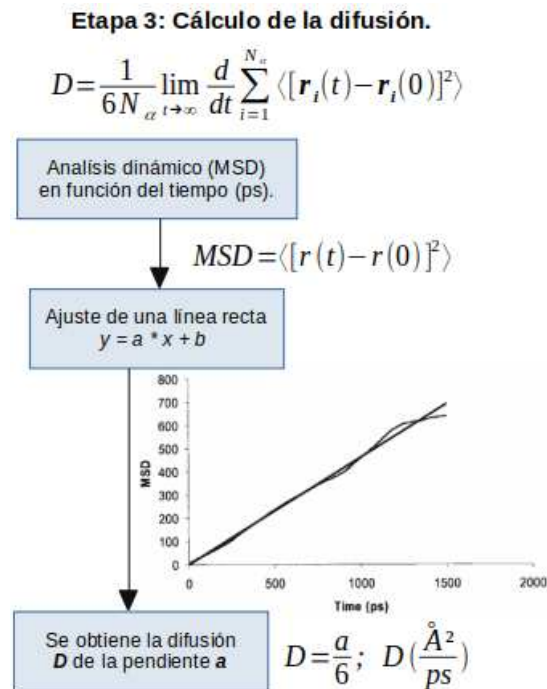


Figura 2.6. Metodología para el cálculo del coeficiente de difusión [3].

2.4 Validación de la metodología

Uno de los principales objetivos de las simulaciones moleculares es estimar u predecir el comportamiento termodinámico de los sistemas reales que son observados en el laboratorio. La termodinámica proporciona leyes que deben cumplirse si queremos reproducir fielmente la realidad, por ejemplo, si la energía no se conserva, la primera ley de la termodinámica no se cumpliría por lo que estaríamos simulando un sistema fuera del equilibrio, es decir, estaríamos agregando o quitando energía. Así que las leyes de la termodinámica nos brindan parámetros de control y validación además de relaciones que nos permiten calcular diversas propiedades como la densidad de la celda de simulación, el volumen de van der Waals producido dentro de la celda, entre otras.

Cuando el sistema es suficientemente grande, manteniendo la densidad del número de partículas constante, el promedio de las propiedades del sistema se realizaría sobre un número de moléculas lo suficientemente grande de tal manera que cualquier momento dado del sistema corresponde aproximadamente al comportamiento promedio. Dicho de otro modo, las fluctuaciones en las propiedades deberían volverse insignificantes con el aumento del tamaño del sistema. Esto

se analiza durante la validación del protocolo, en la que se realizan simulaciones de dinámica molecular sobre 4 estructuras con diferentes tamaños de grupos pendientes. Las estructuras se presentarán con detalle en el siguiente capítulo.

Con el objetivo de validar las etapas de construcción y de relajación de la celda unitaria que preceden la etapa del cálculo de la difusión, se analizaron diferentes conformaciones de celda a través de varias corridas de simulación. Los resultados son presentados en el siguiente capítulo en donde se comparan a los datos experimentales y de simulación reportados por González-Díaz et al (2018), Carrera y Aguilar (2005) y Santiago et al (2013). Para ello se toma como parámetros la densidad y la fracción de volumen libre (FVL) que a su vez depende del volumen de van der Waals. Si los resultados obtenidos a partir de la metodología de simulación alcanzan el equilibrio termodinámico, entonces deberían muestrear la distribución de equilibrio, lo cual quiere decir que los valores promedio de dichas propiedades (densidad y FVL) promediados a lo largo de una trayectoria lo suficientemente larga producen los mismos resultados que el promedio sobre un ensamble de múltiples simulaciones, lo cual es esperado para un sistema ergódico como lo es el sistema estudiado [46, 49, 50].

2.5 Análisis de resultados

En el análisis de resultados se compararán los resultados de densidad, fracción de volumen libre (FVL) y difusión obtenidos en las simulaciones contra datos experimentales obtenidos por el laboratorio de membranas de la Unidad de Materiales Poliméricos (UMT) del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) durante la caracterización de membranas preparadas a partir de polioxindoles presentados en la tabla 3.1 (dichos resultados aún no han sido publicados). También se compararán contra resultados de simulación obtenidos por otros autores como Santiago García et al. [46]. Se analizará el efecto de la longitud de la cadena en la celda amorfa sobre la densidad, la FVL y los coeficientes de difusión en los resultados obtenidos de las simulaciones DM, y el efecto de los grupos laterales sobre estas mismas propiedades.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados de las pruebas realizadas para la validación del protocolo de simulación de la densidad de una membrana polimérica. Y segundo, se presentan los resultados de densidad, FVL y coeficientes de difusión obtenidos para los 3 tipos de membranas POBI analizadas.

3.1 Validación de la metodología de simulación

Tabla 3.1. Poliamidas aromáticas.

Nombre	Estructura	Nombre químico	Resultados de comparación
HFAISO		4,4'-hexafluoroisopropilidenoisofthalamida	Simulación: Santiago et al (2013) Experimental: Carrera y Aguilar (2005)
HFATERT		4,4'-hexafluoroisopropilideno-5-t-butylisofthalamida	Simulación: Santiago et al (2013) Experimental: Carrera y Aguilar (2005)
HFATFM		4,4'-hexafluoroisopropilideno-3,5-Bis(trifluorometil)benzoato	Simulación: Santiago et al (2013)
PA-P4		4,4'-hexafluoroisopropilideno-3,5-dimetil benzoato	Experimental: González-Díaz et al (2018)

Se realizó el protocolo de relajación para 4 membranas de poliamida aromática (Tabla 3.1), la simulación incluyó la formación de la celda unitaria (etapa 1) de la metodología y el ciclo de equilibrio de la relajación de la celda (etapa 2). A partir, de ahí se obtuvieron las densidades de la membrana y se calculó la fracción de volumen libre a partir de los valores de volumen de celda obtenidos de la simulación. Las celdas estuvieron compuestas de 10 cadenas de polímero de 5 unidades repetitivas por cadena de acuerdo al protocolo de Meunier [3] para todos los

polímeros, y para el PA-P4 se realizó también una corrida con una celda de 10 cadenas con 15 unidades repetitivas por cadena.

Las pruebas de simulación para las membranas HFAISO, HFATERT y HFATFM se realizaron una vez y los resultados se presentan a continuación (tabla 3.2 y tabla 3.3), cada celda contiene 50 unidades monoméricas totales. Se comparan con los resultados de simulación obtenidos por Santiago García et al. [46] y con los resultados obtenidos experimentalmente por Carrera-Figueiras y Aguilar-Vega [49] según corresponda.

Tabla 3.2. Comparación de densidad, volumen de van der Waals y FVL para HFAISO, HFATERT y HFATFM con respecto a resultados reportados de simulación DM.

	Simulación			Santiago et al (2013)			% Error		
	Densidad (g/cm ³)	V _{vdW}	FVL	Densidad (g/cm ³)	V _{vdW}	FVL	Densidad	V _{vdW}	FVL
HFAISO	1.422	380.94	8.73	1.4171	381.00	9.32	0.35	0.02	6.33
HFATERT	1.308	450.12	11.54	1.3100	450.20	11.61	0.15	0.02	0.6
HFATFM	1.505	556.78	8.98	1.4876	556.88	10.23	1.17	0.02	12.22

Tabla 3.3. Comparación de densidad y FVL para HFAISO, HFATERT y HFATFM con respecto a resultados experimentales reportados.

	Simulación		Carrera y Aguilar (2005)		% Error	
	Densidad (g/cm ³)	FVL	Densidad (g/cm ³)	FVL	Densidad	FVL
HFAISO	1.422	8.73	1.422	0.143	0	6004
HFATERT	1.308	11.54	1.305	0.156	0.22	7297
HFATFM	1.505	8.98	-	-	-	-

Se puede apreciar que los valores de densidad son cercanos tanto a los valores de simulación obtenidos por Santiago García et al. [46], entre 0.15-1.17%, como a los valores experimentales de Carrera-Figueiras y Aguilar-Vega [49], entre 0-0.22%. La fracción de volumen libre es cercana a los datos de simulación [46] aunque varía dependiendo de la estructura, entre 0.6-12.22%, pero se encuentra sobreestimada un orden de magnitud para los datos experimentales [49], hasta un 7297% para HFATERT, esto se debe al método de cálculo del volumen de van der Waals y a variaciones en el volumen específico que es usado para calcular la FVL en el caso experimental, versus el volumen de la celda que es usado para calcular el FVL en el caso de la simulación. En la sección 3.3 se analizarán las correlaciones estructura-propiedad que determinan el volumen de van der Waals generado alrededor de las moléculas, del cual depende

el cálculo de la fracción de volumen libre.

Las pruebas de simulación para la membrana PA-P4 se realizaron 3 veces para 5 unidades repetitivas por cadena (50 unidades monoméricas, tabla 3.4) y 1 vez para 15 unidades repetitivas por cadena (150 unidades monoméricas, tabla 3.4). Los resultados de la simulación dinámica molecular (DM) se presentan debajo en comparación con los datos experimentales de González-Díaz et al. [50].

Tabla 3.4. Comparación de densidad y FVL para la simulación de PA-P4 de 5 y 15 unidades repetitivas (50 y 150 unidades monoméricas, respectivamente)

Resultados	Densidad (g/cm ³)			Exp. ^a	% Error	FVL	Exp. ^a	% Error
	1era corrida	2da corrida	3era corrida					
PA-P4 (5)	1.332	1.344	1.348		1.2%	0.115		26%
				1.357			0.156	
PA-P4 (15)	1.333	-	-		1.8%	0.114		27%

^a Maria Ortencia González-Díaz et al (2018) [50].

Se puede notar, que los valores de densidad para la membrana de 5 unidades repetitivas convergen en cada corrida a un valor promedio de 1.341 el cual es muy cercano al valor de 1.357 experimental de densidad, el valor experimental es solo 1.2% mayor que el valor obtenido de la simulación; la densidad de la simulación para 15 unidades repetitivas (ur) es ligeramente menor que la de 5 ur, esto puede deberse a que en una celda con cadenas cortas (5 ur), éstas se acomodan mejor dentro de la celda que en el caso de cadenas más largas (15 ur), por lo tanto, el empaquetamiento en la celda de 5 ur es mayor que en la de 15 ur, resultando en una mayor densidad. Sin embargo, ambas densidades simuladas siguen siendo muy cercanas al valor experimental, entre 1.2-1.8% de error.

En cuanto a la FVL, para la longitud de cadena de 5 ur, el valor de FVL experimental es 26% mayor, y para la celda de 15 ur, el valor experimental es 27% mayor que el de la FVL simulada, dando prácticamente la misma diferencia porcentual independientemente de la longitud de la cadena, esto se debe al método para el cálculo de la FVL, el cual emplea la densidad de la celda y la morfología de la unidad repetitiva, las cuales no varían con la longitud de la cadena. En la sección 3.4 se analiza con profundidad el cálculo de la FVL y del volumen de van der Waals cuyo valor (junto con el volumen de la celda) determina la FVL. Es importante mencionar que el error del valor simulado con respecto al valor experimental es analizado en la sección 3.3 empleando diferentes métodos y se presenta una corrección que reduce el error a menos de 1%

para grupos pendientes poco voluminosos y a un 8% para grupos pendientes voluminosos.

También es de interés explorar el efecto de diferentes números de cadenas de una misma longitud (mismo número de unidades repetitivas) en la simulación de la densidad. Para ello se analizaron 2 casos para la membrana de polímero POBI-H, en el primer caso se constituyó la celda con 4 cadenas de 13 ur (52 unidades monoméricas) y en el segundo caso se tomaron 6 cadenas de 13 ur (78 unidades monoméricas). Éstas 2 celdas fueron sometidas a la etapa 1 de la metodología de simulación y al ciclo de equilibrio, se realizaron dos corridas y se compararon los valores de densidad con los datos experimentales.

Tabla 3.5. Comparación de densidad para POBI-H de 13 unidades repetitivas por cadena.

15 UR	Densidad (g/cm ³)				
	Resultados	1era corrida	2da corrida	Promedio	Exp. % Error
POBI-H (4)	1.182	1.194	1.188	1.2225	2.82
POBI-H (6)	1.170	1.201	1.185		3.03

Puede observarse en estas 2 corridas que la celda de 52 unidades monoméricas (4 cadenas de 13 ur) converge en ambas ocasiones hacia un valor de densidad, habiendo solo 1% de diferencia entre ambos valores, mientras que la celda de 78 unidades monoméricas difiere de 2.6%. Aunque cabe notar que la segunda corrida obtuvo un valor (1.201 g/cm³) más cercano al dato experimental. Para la celda de 4 cadenas, en ambos casos la densidad simulada difirió 2.8% en promedio con respecto a la densidad experimental, y para 6 cadenas difirió de 3% en promedio, siendo la celda de 4 cadenas la que mejor convergió en promedio con la densidad experimental. Aunque, es posible que a lo largo de una serie mucho más larga de corridas, la densidad de la celda de 6 cadenas resulte en una mejor aproximación al valor experimental. Sin embargo, el tiempo de simulación de la celda de 78 unidades monoméricas es 30% a 40% mayor al tiempo de simulación necesario para la celda de 52 unidades monoméricas, siendo esta última cantidad una buena aproximación al valor experimental, se eligió para las siguientes simulaciones una composición de celda de entre 50 y 60 unidades monoméricas.

3.2 Simulación dinámica de la difusión

Primero se realizaron simulaciones dinámicas moleculares para generar estructuras relajadas y optimizadas, empezando por la formación de la unidad repetitiva como se puede observar en

las sigs. imágenes, seguido de la construcción de la celda periódica unitaria y de las etapas de relajación de la celda descritas anteriormente.

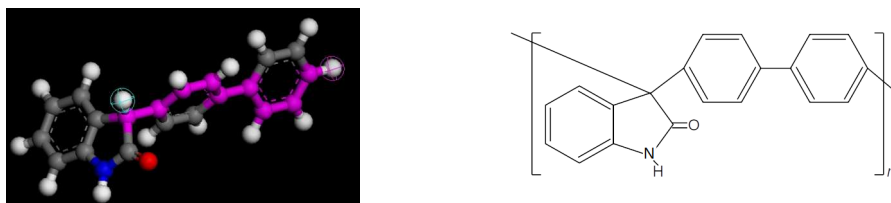


Figura 3.1. Unidad repetitiva POBI-H dibujada en el Materials Studio a la izquierda y esquema a la derecha.

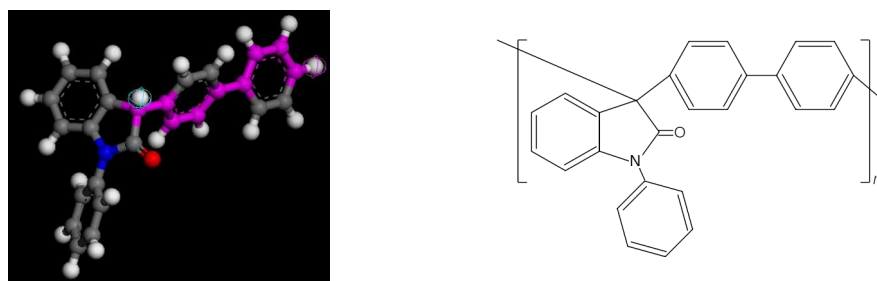


Figura 3.2. Unidad repetitiva POBI-Ph dibujada en el Materials Studio a la izquierda y esquema a la derecha.

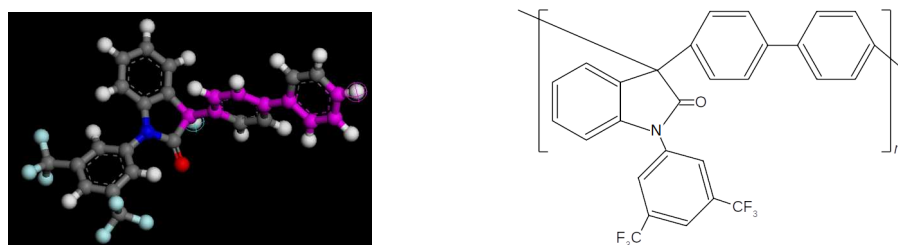


Figura 3.3. Unidad repetitiva POBI-bTFMPh dibujada en el Materials Studio a la izquierda y esquema a la derecha.

A partir de la unidad repetitiva optimizada, Figuras 3.1, 3.2 y 3.3, se construyó el homopolímero atáctico, el cual también se sometió a una optimización geométrica. Se eligen 5, 13 y 20 unidades repetitivas con el fin de crear posteriormente celdas con un número total de alrededor de entre 50 y 60 unidades monoméricas. La tabla siguiente describe la composición de las celdas:

Tabla 3.6. Conformación de las celdas unitarias.

Núm. de unidades repetitivas por cadena	5	13	20
Núm. de cadenas por celda	10	4	3
Núm. total de unidades monoméricas por celda	50	52	60

A partir de los homopolímeros se crearon las celdas unitarias periódicas, en las Figuras 3.4, 3.5 y 3.6 se presentan las macromoléculas de 5, 13 y 20 unidades repetitivas (UR) con sus respectivas celdas para cada membrana polimérica antes y después del proceso de densificación, es decir, antes y después de la etapa de relajación de la celda.

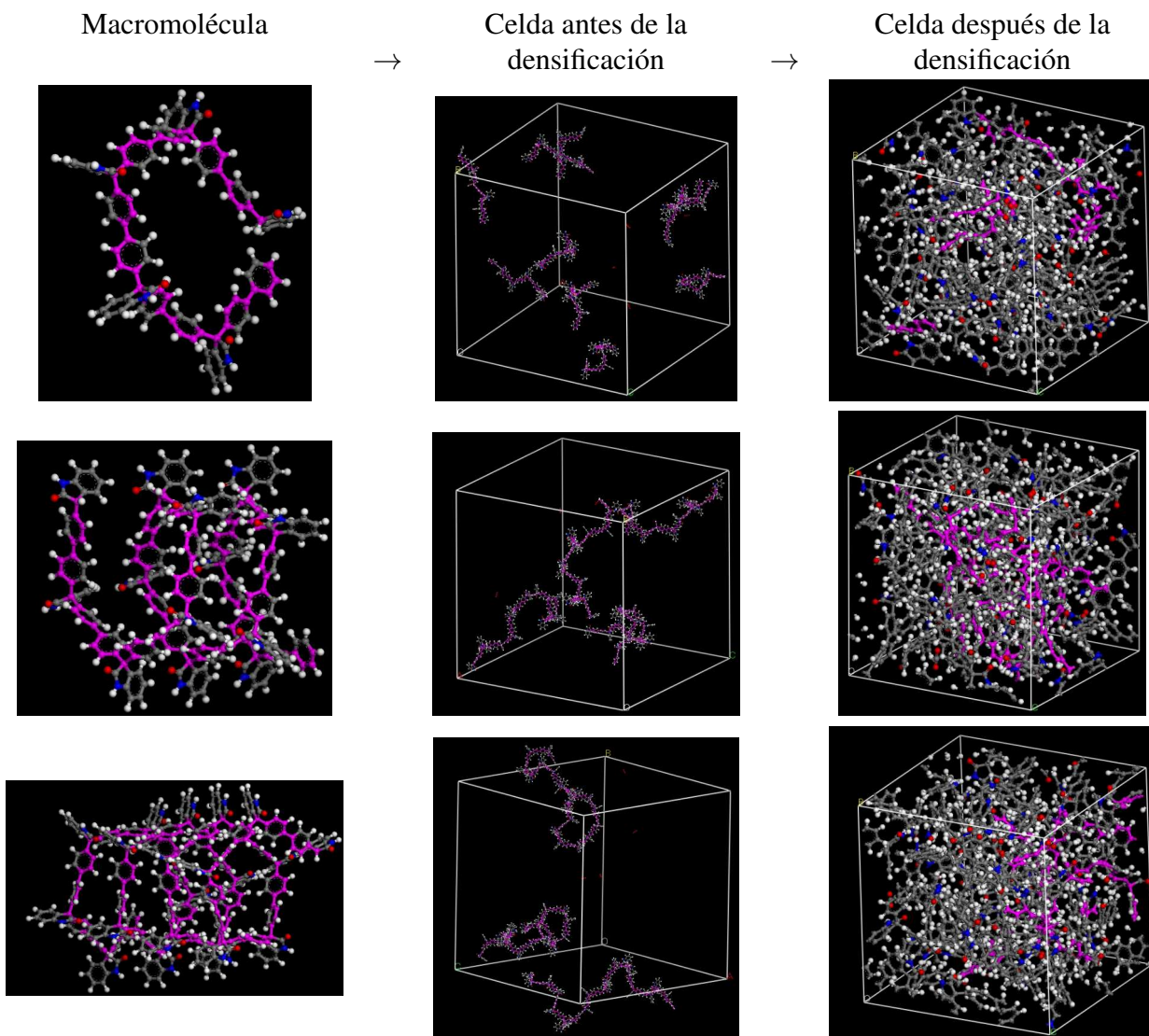


Figura 3.4. Construcción de la celda unitaria POBI-H.

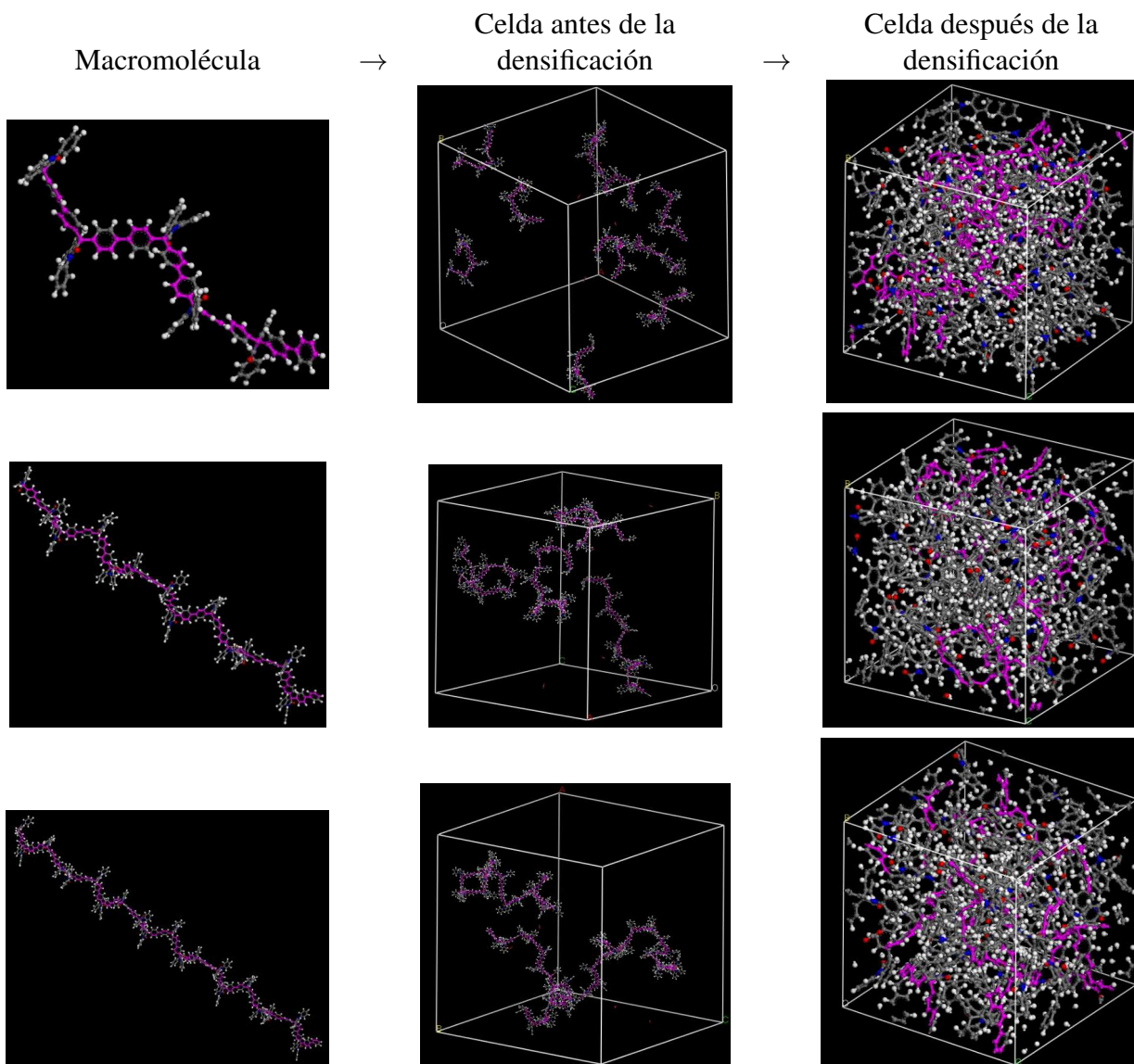


Figura 3.5. Construcción de la celda unitaria POBI-Ph.

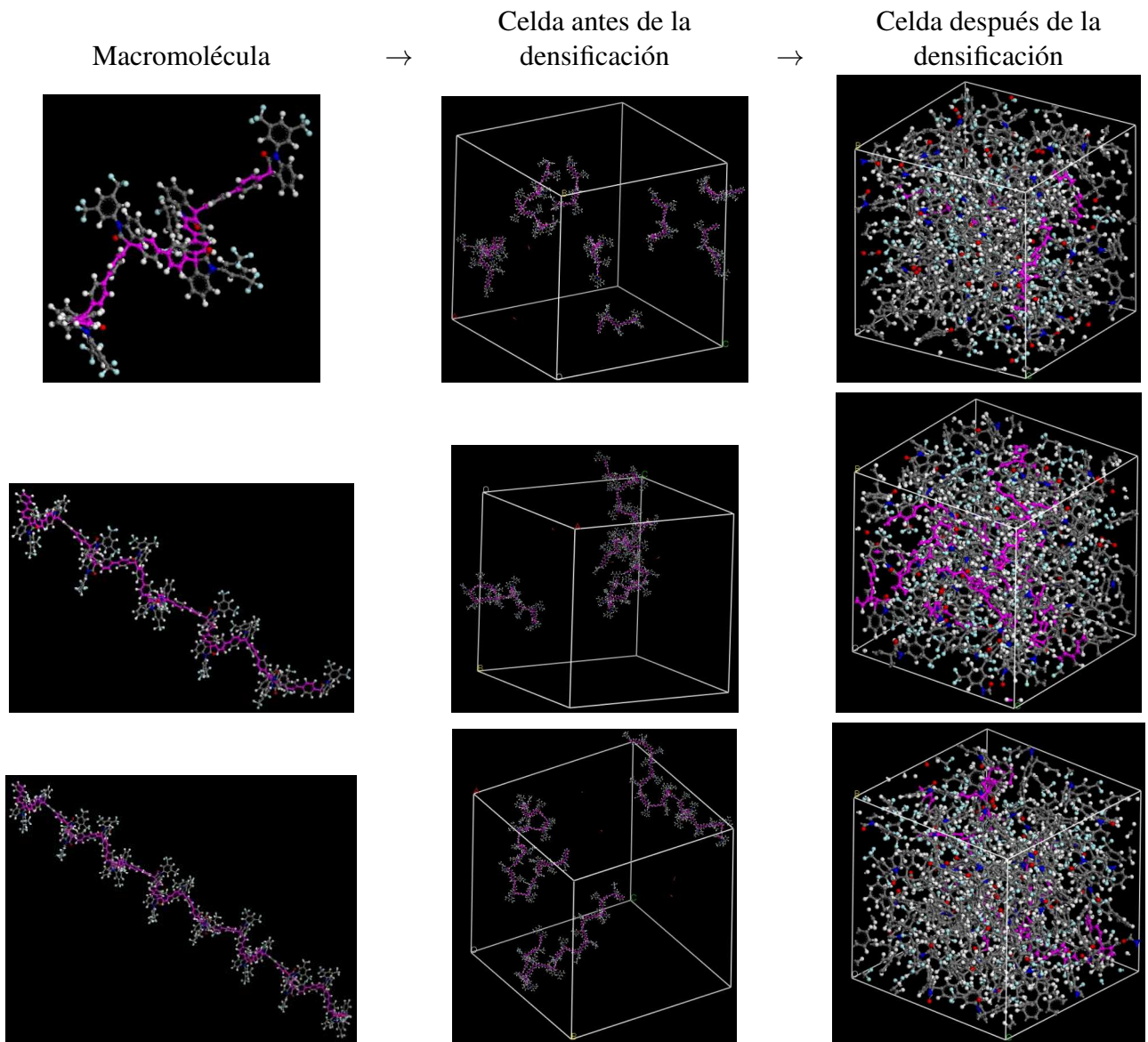


Figura 3.6. Construcción de la celda unitaria POBI-bTFMPh.

Después del ciclo de equilibrio, se obtuvieron los valores de densidad y se calculó la fracción de volumen libre. En la tabla 3.7 se presentan las densidades obtenidas para las diferentes estructuras y conformaciones de celda. Se puede observar en las tabla 3.8 que la estructura POBI-H se simuló de forma consistente en las 3 conformaciones de celda, manteniendo un error consistente de alrededor de 2.5%. Y las densidades simuladas para la estructura POBI-bTFMPh fueron las más cercanas a la densidad experimental con un error de 0.1 a 1.1%. Para la estructura POBI-Ph la densidad simulada divergió para la celda de 3 cadenas de 20 unidades repetitivas (ur) con respecto a las celdas de 5 y 13 ur, sin embargo, el error se mantiene debajo de 5%.

Tabla 3.7. Comparación de densidad para las membranas para diferentes unidades repetitivas y para diferentes composiciones de celda.

Resultados	Densidad (g/cm ³)						Experimental
	10 cadenas de 5 ur		4 cadenas de 13 ur		3 cadenas de 20 ur		
	1era corrida	2da corrida	1era corrida	2da corrida	1era corrida	2da corrida	
POBI-H	1.199	1.195	1.182	1.194	1.184	1.195	1.2225
POBI-Ph	1.167	-	1.172	-	1.138	-	1.1856
POBI-bTFMPh	1.283	-	1.293	-	1.298	-	1.2972

Tabla 3.8. Comparación de densidad para las membranas para diferentes unidades repetitivas y para diferentes composiciones de celda.

Resultados	Densidad (g/cm ³)					
	10 cadenas de 5 ur		4 cadenas de 13 ur		3 cadenas de 20 ur	
	Promedio	% Error	Promedio	% Error	Promedio	% Error
POBI-H	1.197	2.1	1.188	2.8	1.190	2.7
POBI-Ph	1.167	1.6	1.172	1.2	1.138	4.0
POBI-bTFMPh	1.283	1.1	1.293	0.3	1.298	0.1

En la tabla 3.9 se presentan los resultados obtenidos para el volumen final de la celda, los volúmenes de van der Waals (ecuación 2.2) y para la fracción de volumen libre FVL (ecuación 2.1). Se presentan los valores de la FVL para las membranas de polioxindol (POBI-H, POBI-Ph y POBI-bTFMPh) para diferentes números de unidades repetitivas y para diferentes composiciones de celda. En la tabla 3.10 se presenta un resumen de los valores de

FVL en comparación con los datos experimentales de FVL. Como referencia, la ecuación 2.1:

$$FVL^{celda} = (V_{celda} - 1.3V_{vdW}^{VACB})/V_{celda}.$$

Tabla 3.9. Componentes de la expresión para el cálculo de fracción de volumen libre (FVL) y valores de FVL obtenidos de la simulación.

Resultados	10 cadenas de 5 ur			4 cadenas de 13 ur			3 cadenas de 20 ur		
	V_{celda}	V_{vdW}	FVL^{celda}	V_{celda}	V_{vdW}	FVL^{celda}	V_{celda}	V_{vdW}	FVL^{celda}
POBI-H	395.92	283.33	0.0697	400.54	283.33	0.0804	406.71	283.33	0.0944
POBI-Ph	519.75	345.47	0.1359	511.44	345.47	0.1219	534.44	345.47	0.1596
POBI-bTFMPH	645.35	416.46	0.1611	641.70	416.46	0.1563	632.87	416.46	0.1445

Tabla 3.10. Valores de FVL obtenidos de la simulación con diferentes longitudes de cadena contra los valores de FVL experimentales.

Resultados	10 cadenas de 5 ur	4 cadenas de 13 ur	3 cadenas de 20 ur	FVL Experimental
	FVL^{celda}			
POBI-H	0.0697	0.0804	0.0944	0.1416
POBI-Ph	0.1359	0.1219	0.1596	0.1635
POBI-bTFMPH	0.1611	0.1563	0.1445	0.2082

Con el fin de asentar un punto de partida para el cálculo de la fracción de volumen libre en relación a los valores experimentales, se presentan en la (tabla 3.10) los resultados a manera comparativa. En este primer análisis, POBI-H es 33% mayor que el de la celda de 20 ur, 43% mayor que el de 13 ur y 50% mayor que el de 5 ur. La FVL experimental de POBI-Ph es 2% mayor que la celda de 20 ur, 25% mayor que el de 13 unidades repetitivas y 16% mayor que el de 5 ur. Para POBI-bTFMPH, la FVL experimental es 30% mayor que la celda de 20 ur, 24% mayor que el de 13 ur y 22% mayor que el de 5 ur. Estos resultados evidencian un error sistemático en el cálculo de la FVL, que a su vez depende del volumen de la celda y del volumen de van der Waals, lo que llevó a un análisis más profundo de los métodos en la siguiente sección. Puesto este punto de lado, la estructura POBI-bTFMPH fue la que mostró mayor variabilidad en los resultados de FVL para las 3 celdas. Es importante remarcar que las FVL simuladas para las estructuras POBI-H y POBI-Ph son consistentes para las tres celdas simuladas (5, 13 y 20 ur). Lo cual se suma a la discusión, indicando que el error en el cálculo de

la FVL se encuentra en el método de cálculo del volumen de van der Waals y no en el protocolo de simulación.

Para poder entender el fenómeno de difusión, se requiere conocer más a fondo la fracción de volumen libre (FVL), la cual está relacionada al volumen de van der Waals (V_{vdW}) que ocupan las moléculas de polímero, para ello se extendió el estudio de la estructura de las unidades repetitivas. A continuación se presentan y se comparan 3 resultados de V_{vdW} basados en 2 métodos: el método de suma de contribución de grupos funcionales de Zhao et al. [48] y el método de correlación de Bicerano [51]; sobre éste último se presenta el cálculo teórico y el resultado obtenido por el software Materials Studio (MS).

De acuerdo a la documentación, el software de Materials Studio (MS) utiliza el método de correlación de Bicerano [51] para el cálculo de V_{vdW} , por lo que el resultado de este se compara con el cálculo teórico empleando las fórmulas de correlación presentadas por Bicerano. Como preparación inicial para el cálculo del volumen de van der Waals, se necesitan obtener los coeficientes de conectividad de orden cero y de primer orden que describirán topológicamente la estructura polimérica. A continuación se presenta el método empleado y los resultados obtenidos.

3.3 Método topológico para las correlaciones estructura-propiedad

Se empleó un método presentado por Bicerano [51] para desarrollar la mayoría de las correlaciones estructura-propiedad para polímeros. Este método utiliza índices de conectividad definidos a través de conceptos teóricos de grafos como sus principales descriptores estructurales y topológicos. Dichos índices son después utilizados para el cálculo del volumen de van der Waals (V_{vdW}) como se ha mencionado.

3.3.1 Cálculo de los coeficientes de conectividad de orden cero y de primer orden

El método consiste primero en dibujar la estructura de Lewis de la molécula pero suprimiendo los hidrógenos, es decir, omitiendo los átomos de hidrógeno. Cada átomo restante se convierte en un vértice, mientras que cada enlace restante se convierte en un borde, como se presenta en la Figura 3.7 para la molécula POBI-H:

Los valores de dos índices δ y δ^V que describen el entorno electrónico y la configuración de enlace de cada átomo que no es de hidrógeno en la molécula, se asignan y se enumeran en los vértices del diagrama de la molécula sin hidrógenos. El primer índice atómico, el índice de

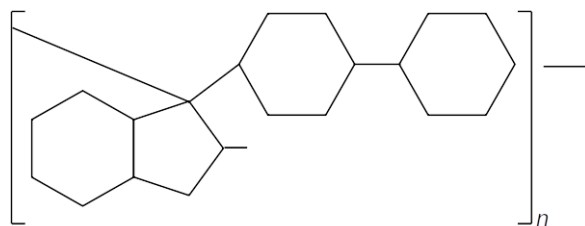


Figura 3.7. Estructura de Lewis de la unidad repetitiva POBI-H.

conectividad simple delta, es igual al número de átomos no-hidrógeno a los cuáles está unido un átomo no-hidrógeno. Dicho de otra forma, el delta de cualquier vértice en el gráfico con supresión de hidrógeno es el número de aristas que emanan de él.

El segundo índice atómico es el índice de conectividad de valencia δ^V , que incorpora información sobre los detalles de la configuración electrónica de cada átomo que no es de hidrógeno. Su valor para los estados de oxidación más bajos de los elementos generalmente estará definido por la expresión 3.1, donde Z^V es el número de electrones de valencia del átomo, N_H es el número de átomos de hidrógeno enlazados a él y Z es su número atómico.

$$\delta^V \equiv \frac{Z^V - N_H}{Z - Z^V - 1} \quad (3.1)$$

Los índices de enlace β y β^V se pueden definir para cada enlace que no involucre un átomo de hidrógeno, como productos de los índices atómicos δ y δ^V , respectivamente, en los dos vértices i y j que definen una arista dada o enlace. Los índices de conectividad de orden cero (atómico) ${}^0\chi$ y ${}^0\chi^V$ para la molécula completa se definen en términos de sumas sobre los vértices del diagrama de Lewis sin hidrógenos. Los índices de conectividad de primer orden (de enlace) ${}^1\chi$ y ${}^1\chi^V$ para toda la molécula se definen en términos de sumas sobre los bordes del diagrama sin hidrógenos. Las expresiones para los índices de enlace y conectividad en las ecuaciones 3.21a - 3.2f:

$$\beta_{ij} = \delta_i \cdot \delta_j, \quad (3.2a) \quad {}^0\chi \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta}} \right), \quad (3.2c) \quad {}^1\chi \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta}} \right), \quad (3.2e)$$

$$\beta_{ij}^V = \delta_i^V \cdot \delta_j^V, \quad (3.2b) \quad {}^0\chi^V \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta^V}} \right), \quad (3.2d) \quad {}^1\chi^V \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta^V}} \right). \quad (3.2f)$$

Se obtuvieron los índices de enlace y de conectividad para cada estructura: POBI-H, POBI-Ph y POBI-bTFMPh. El procedimiento realizado y los resultados obtenidos para la estructura POBI-H se presentan de acuerdo con las asignaciones en las Figuras 3.8 y 3.9. Los índices correspondientes a las estructuras POBI-Ph y POBI-bTFMPh se presentan en el Anexo 1.

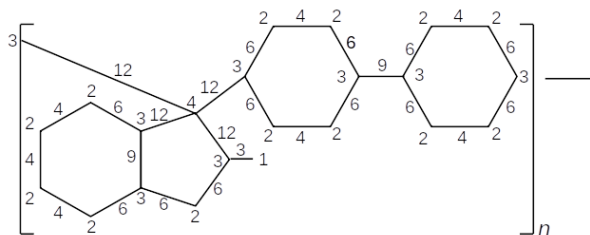


Figura 3.8. Índices atómicos δ e índices atómicos de enlace β de la estructura POBI-H.

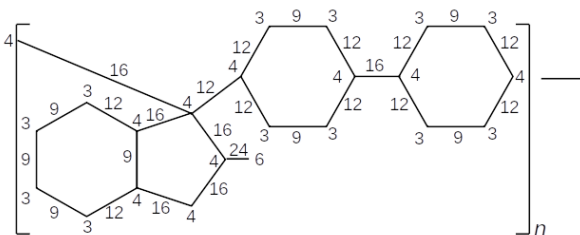


Figura 3.9. Índices atómicos δ^V e índices atómicos de enlace β^V de la estructura POBI-H.

$${}^0\chi \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta}} \right) = \frac{13}{\sqrt{2}} + \frac{7}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{1}} = \mathbf{14.7338 \text{ cc/mol}}$$

$${}^0\chi^V \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta^V}} \right) = \frac{12}{\sqrt{3}} + \frac{9}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{6}} = \mathbf{11.8365 \text{ cc/mol}}$$

$${}^1\chi \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta}} \right) = \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{7}{\sqrt{4}} + \frac{2}{\sqrt{6}} + \frac{4}{\sqrt{12}} + \frac{2}{\sqrt{9}} = \mathbf{10.7977 \text{ cc/mol}}$$

$${}^1\chi^V \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta^V}} \right) = \frac{7}{\sqrt{9}} + \frac{10}{\sqrt{12}} + \frac{8}{\sqrt{16}} + \frac{1}{\sqrt{24}} = \mathbf{7.4242 \text{ cc/mol}}$$

Ya teniendo los índices de enlace y de conectividad se puede proceder al cálculo del volumen de van der Waals. Bicerano calculó el volumen de van der Waals de grupo combinando información de diferentes tablas de contribución de grupos y realizando una regresión lineal en función de los índices de conectividad y agregando un factor de corrección que consiste en una suma de parámetros estructurales, de términos de corrección atómicos y de términos de corrección de grupos [51].

3.4 Cálculo del volumen de van der Waals

El volumen de van der Waals puede estimarse asumiendo que el volumen impenetrable de una molécula está limitado por la superficie exterior de varias esferas interpenetradas [52]. Se asumen los radios de las esferas de los elementos involucrados como radios atómicos constantes. Las distancias entre los centros de las esferas para cada tipo de enlace involucrado se consideran como longitudes de enlace constantes. La contribución de cada átomo al V_{vdW} se puede estimar usando ecuaciones geométricas (Van Krevelen [53] presenta expresiones geométricas para el

cálculo del V_{vdW}). Estas contribuciones atómicas se pueden sumar para estimar el V_{vdW} total. Dado que se trata de un procedimiento largo y tedioso, se han desarrollado varias tablas de contribución de grupos para las contribuciones al V_{vdW} de las unidades estructurales [52].

A partir de estas tablas de contribuciones, Bicerano desarrolló una correlación en función de los índices de conectividad para el V_{vdW} , ajustando estos índices a los valores calculados de contribuciones de grupo del V_{vdW} para un conjunto grande y estructuralmente diverso de polímeros. La expresión obtenida es la que se presenta a continuación:

$$V_{vdW} \approx 2.286940 \cdot \chi^0 + 17.140570 \cdot \chi^1 + 1.369231 \cdot N_{vdW} \quad (3.3)$$

En donde N_{vdW} es el factor de corrección que permite compensar por la subestimación o sobreestimación de la contribución de ciertas unidades estructurales.

$$N_{vdW} \equiv N_{menoar} + N_{mear} + N_{amida} + N_{OH} + 2N_{cianuro} - 3N_{carbonato} - 4N_{cíclico} - 2.5N_{fusionado} + 2N_{C=C} + 7N_{Si} - 8N_{(-S-)} - 4N_{Br} \quad (3.4)$$

Los términos de corrección que se emplean en la expresión de arriba para N_{vdW} se definen a continuación:

N_{menoar} es el número de grupos metilo unidos a átomos no aromáticos.

N_{mear} es el número de grupos metilo directamente unidos a átomos de anillos aromáticos.

N_{amida} es el número total de enlaces entre grupos amida (-CONH-) y grupos similares (como urea) con átomos no aromáticos.

N_{OH} es el número total de grupos -OH.

$N_{cianuro}$ es el número de grupos -C=N.

$N_{carbonato}$ es el número de grupos carbonato (-OCOO-).

$N_{cíclico}$ es el número de anillos no aromáticos (estructuras cíclicas) sin ningun doble enlace en sus lados.

$N_{fusionado}$ es el número de anillos en estructuras de anillo "fusionadas", es decir, cualquier estructura de anillo que contenga al menos un anillo aromático que comparta al menos un borde con otro anillo, y todos los demás anillos con los que comparta un lado.

$N_{C=C}$ es el número de dobles enlaces carbono-carbono en la unidad de repetitiva, excluyendo los enlaces que se encuentran en los bordes de anillos.

N_{Si} , $N_{(-S-)}$ y N_{Br} indican el número de átomos de silicio, átomos de azufre (en el estado de

oxidación más bajo) y átomos de bromo, respectivamente.

Regresando a la estructura del POBI-H, se puede observar que hay 2 anillos fusionados, $N_{\text{fusionado}} = 2$, y un grupo amida -CONH-, $N_{\text{amida}} = 1$.

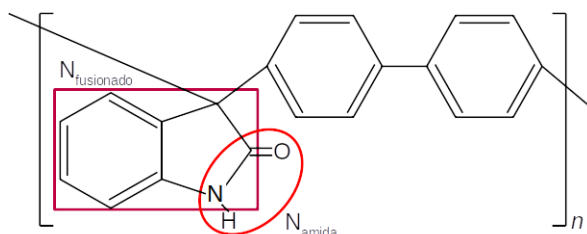


Figura 3.10. Coeficiente $N_{\text{fusionado}}$ encerrado en un rectángulo y coeficiente N_{amida} encerrado en un círculo para la estructura POBI-H.

Por lo tanto, el término N_{vdW} queda:

$$N_{\text{vdW}} \equiv N_{\text{menoar}} \overset{0}{+} N_{\text{meor}} \overset{0}{+} N_{\text{amida}} \overset{1}{+} N_{\text{OH}} \overset{0}{+} 2N_{\text{etánuro}} \overset{0}{-} 3N_{\text{carbonato}} \overset{0}{-}$$

$$- 4N_{\text{cíclico}} \overset{0}{-} 2.5N_{\text{fusionado}} \overset{2}{+} 2N_{\text{C=C}} \overset{0}{+} 7N_{\text{Si}} \overset{0}{-} 8N_{(-S-)} \overset{0}{-} 4N_{\text{Br}} \overset{0}{-}$$

$$N_{\text{vdW}} \equiv 1 - 2.5(2) = -4$$

Reemplazando el valor de N_{vdW} dentro de la expresión de correlación de Bicerano, se obtiene el valor del volumen de van der Waals V_{vdW} para la estructura POBI-H:

$$V_{\text{vdW}} \approx 2.286940(14.7338) + 17.140570(7.4242) + 1.369231(-4)$$

$$V_{\text{vdW}} \approx \mathbf{155.4737}$$

Realizando el mismo procedimiento para las otras dos estructuras (POBI-Ph y POBI-bTFMPh) se obtuvieron los índices de enlace y conectividad, el factor de corrección N_{vdW} y finalmente el volumen de van der Waals V_{vdW} (ver Anexo 1). La diferencia entre ambos métodos, la correlación de Bicerano y la contribución de grupos de Zhao, y entre los tres resultados, los teóricos y el calculado por MS, es en promedio 1.8% para POBI-H, 1% para POBI-Ph y 2% para POBI-bTFMPh, por lo que se concluye que los tres procedimientos (MS, Bicerano y Zhao) producen resultados de buena precisión para el volumen de van der Waals V_{vdW} .

El módulo de Synthia del MS el cual calcula el V_{vdW} está basado en el método de correlación de Bicerano, así que para no duplicar resultados se eligió el V_{vdW} calculado por Synthia del

Tabla 3.11. Comparación de los valores del volumen de van der Waals obtenidos por medio de diferentes métodos.

Unidad repetitiva	Masa molar (g/mol)	V_{vdW} (cm ³ /mol)		
		Synthia de MS	Método de Bicerano	Contribución de grupos
POBI-H	283.33	154.104	155.474	158.463
POBI-Ph	359.43	198.892	199.797	202.189
POBI-bTFMPh	495.42	239.251	243.218	244.939

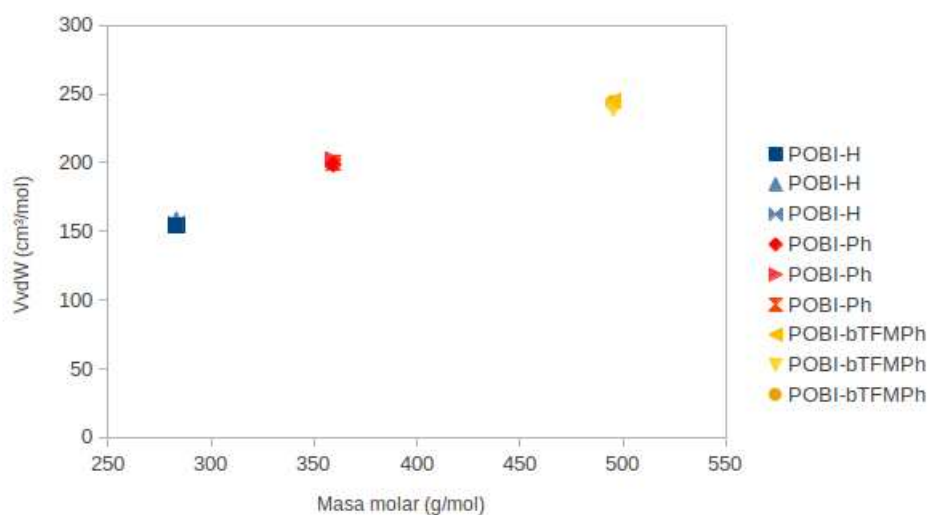


Figura 3.11. Gráfica de los valores del volumen de van der Waals V_{vdW} (cm³/mol) en función de la masa molar (g/mol) de las unidades repetitivas. Los símbolos azules corresponden a la unidad repetitiva POBI-H, los símbolos naranjas a POBI-Ph y los símbolos amarillos a POBI-bTFMPh.

MS sobre el calculado con el método topológico. Para la elección se tomó en cuenta que el cálculo teórico que se hizo con el método de Bicerano produjo resultados con una variación de 0.88% para POBI-H, de 0.45% para POBI-Ph y de 1.66% para POBI-bTFMPh con respecto a los valores de V_{vdW} producidos por el módulo de Synthia del MS. La Figura 3.11, permite observar la buena concordancia entre los 3 procedimientos para el cálculo del V_{vdW} para las 3 estructuras poliméricas (POBI-H, POBI-Ph y POBI-bTFMPh).

3.4.1 Cálculo de la fracción de volumen libre FVL

La fracción de volumen libre (FVL) se calculó usando la densidad de la celda para calcular el volumen de la celda unitaria que contiene las cadenas poliméricas (el volumen de la celda V_{celda}) y tomando como valor para el volumen de van der Waals V_{vdW} el resultado de MS y el resultado del método de Zhao (contribución de grupos). Se comparó el resultado para la FVL

usando el V_{vdW} del MS contra el resultado de FVL usando el V_{vdW} de contribución de grupos.

Para cada una de las estructuras, se compararon los valores de la fracción de volumen libre (FVL) empleando el V_{vdW} obtenido por Synthia de Materials Studio (V_{vdW}^{MS}) y el V_{vdW} obtenido por contribución de grupos de Zhao (V_{vdW}^{CG}); y estos resultados se compararon con respecto al valor experimental. Para la estructura POBI-H (tabla 3.12) se puede notar que el método de contribución de grupos (CG) ofrece un cálculo de FVL más cercano al experimental. Sin embargo para la estructura POBI-Ph (tabla 3.13), esto no es evidente, e incluso se presenta una relación inversa en la que el método del Materials Studio (MS) ofrece una mejor aproximación para cadenas largas (20 ur) y el método de CG lo ofrece para cadenas cortas (5 ur).

Al observar los resultados para la estructura POBI-bTFMPh (tabla 3.14) el método de MS ofrece mejores aproximaciones para el cálculo la FVL que el método de CG. Siendo la FVL de la celda con cadenas de 20 ur la más cercana a la FVL experimental, con un error de 7.9%. Las demás FVL simuladas se encuentran sobreestimadas del valor experimental, de entre 10-21%. Observando las tres estructuras y los dos métodos de cálculo del volumen de van der Waals, se puede inducir que el método de contribución de grupos es más adecuado para estructuras con grupos pendientes pequeños (POBI-H) y el método de Materials Studio, el cual emplea el método de Bicerano, es más adecuado para grupos pendientes voluminosos (POBI-bTFMPh). Por otro lado, uno puede notar igualmente, que el método de CG es más sensible al tamaño de dichos grupos pendientes que el de MS.

Tabla 3.12. Comparación de los valores del volumen de van der Waals (en $\text{\AA}^3/\text{celda}$) y de fracción de volumen libre obtenidos por medio de diferentes métodos, con respecto al valor experimental de FVL para POBI-H.

POBI-H		FVL = $(V_{\text{celda}} - 1.3V_{vdW})/V_{\text{celda}}$						
UR	V_{celda}	V_{vdW}^{MS}	FVL	% Error	V_{vdW}^{CG}	FVL	% Error	FVL Exp.
5	19958.5	12795.1	0.1666	17.7	13157.0	0.1430	1.0	
13	20749.1	13306.9	0.1663	17.4	13683.3	0.1427	0.8	0.1416
20	23884.0	15354.1	0.1643	16.0	15788.4	0.1406	0.7	

En la Figura 3.12 se presenta gráficamente las diferencias de los valores de fracción de volumen libre (FVL) de cada una de las estructuras y la diferencia entre usar V_{vdW}^{MS} o V_{vdW}^{CG} para el cálculo. Se puede observar que para la estructura POBI-H en donde no hay grupos pendientes, V_{vdW}^{CG} permite obtener un valor de FVL prácticamente igual al valor experimental (línea punteada). Y conforme se van agregando grupos pendientes más voluminosos, se comienza a perder la convergencia de los resultados. Para la estructura POBI-Ph, se puede observar que

Tabla 3.13. Comparación de los valores del volumen de van der Waals (en Å³/celda) y de fracción de volumen libre obtenidos por medio de diferentes métodos, con respecto al valor experimental de FVL para POBI-Ph.

POBI-Ph		FVL = (V _{celda} - 1.3V _{vdW})/V _{celda}						
UR	V _{celda}	V _{vdW} ^{MS}	FVL	% Error	V _{vdW} ^{CG}	FVL	% Error	FVL Exp.
5	25997.9	16513.8	0.1742	6.6	16787.5	0.1606	1.8	
13	26996.8	17174.3	0.1730	5.8	17459.0	0.1593	2.6	0.1635
20	30710.5	19816.5	0.1612	1.4	20145.0	0.1472	10.0	

Tabla 3.14. Comparación de los valores del volumen de van der Waals (en Å³/celda) y de fracción de volumen libre obtenidos por medio de diferentes métodos, con respecto al valor experimental de FVL para POBI-bTFMPh.

POBI-bTFMPh		FVL = (V _{celda} - 1.3V _{vdW})/V _{celda}						
UR	V _{celda}	V _{vdW} ^{MS}	FVL	% Error	V _{vdW} ^{CG}	FVL	% Error	FVL Exp.
5	31753.4	19864.7	0.1867	10.3	20337.0	0.1674	19.6	
13	32840.0	20659.3	0.1822	12.5	21150.5	0.1627	21.8	0.2082
20	38341.5	23837.7	0.1918	7.9	24404.4	0.1725	17.1	

V_{vdW}^{MS} sobreestima la FVL, mientras que V_{vdW}^{CG} lo subestima, aunque en promedio se mantienen ambos alrededor del valor experimental. Por otro lado, para la estructura POBI-bTFMPh donde el grupo pendiente es muy voluminoso, se observa que ambos valores de V_{vdW} subestiman la fracción de volumen libre con respecto a la experimental.

Por lo que se puede concluir que ninguno de los métodos empleados para el cálculo del volumen de van der Waals permite incluir información sobre la influencia al V_{vdW} de la posición y geometría de los grupos pendientes en la unidad repetitiva. O la interacción intermolecular entre los grupos pendientes y otras cadenas. Ya que de manera experimental se observó un mayor espacio entre las conformaciones de las cadenas dentro de la membrana para la estructura voluminosa POBI-bTFMPh que la obtenida a través de MS y el método de Zhao.

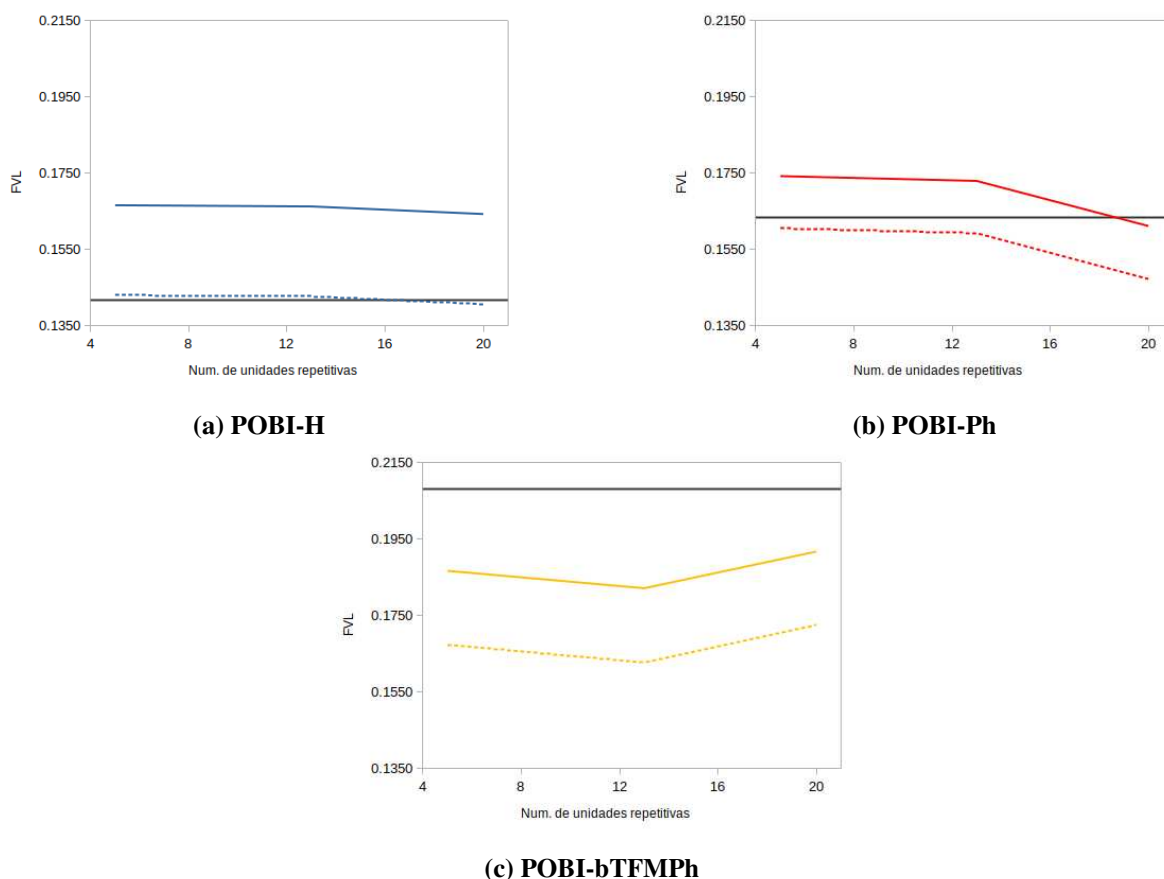


Figura 3.12. Fracción de volumen libre (FVL) en función del número de unidades repetitivas (UR). Las líneas sólidas representan al V_{vdW}^{MS} y las líneas discontinuas al V_{vdW}^{CG} . Las líneas grises representan los valores experimentales para cada estructura.

3.5 Cálculo del coeficiente de difusión D

La difusión fue obtenida a partir de la recta de regresión lineal de la función de desplazamiento cuadrático medio DCM (\AA^2) con respecto al tiempo (ps). Para el trazo de la regresión lineal se tomaron diferentes puntos de corte, con el fin de analizar el valor del coeficiente de difusión D con respecto a un intervalo de tiempo dado dentro de la simulación. Después de acotar la curva de DCM, se calculó la regresión, seguido del coeficiente de difusión D.

Se tomaron 4 secciones de la curva de DMC: se calculó la regresión para la curva sin tomar en cuenta los extremos y para 3 secciones de interés que van del sitio de corte hasta el final de la curva (sin tomar en cuenta el extremo final). En las gráficas de desplazamientos cuadráticos medios (DCM) puede observarse que todas las simulaciones resultaron en trayectorias muy diferentes entre sí sin aparente relación directa al número de unidades repetitivas. Esto debe entenderse desde la perspectiva de un fenómeno ergódico y estocástico: al tratarse de un fenómeno ergódico, uno puede afirmar que las curvas obtenidas a una duración suficientemente

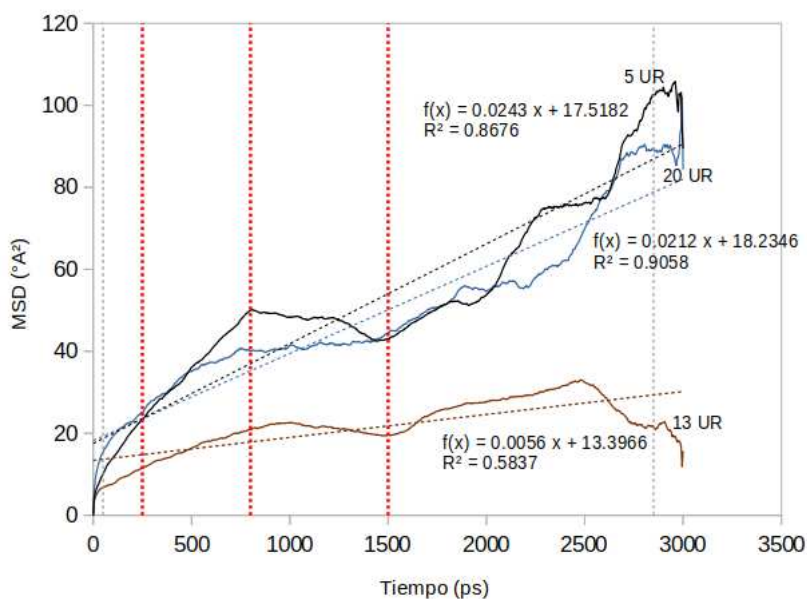


Figura 3.13. Gráfica del desplazamiento medio cuadrático de las moléculas de CO₂ dentro de la celda de POBI-H a lo largo de la duración de la simulación de 3000ps.

larga de tiempo (3 ns es suficientemente largo) son representativas de la trayectoria del conjunto de curvas de desplazamientos medios cuadráticos, sin embargo, para obtener un valor promedio representativo del fenómeno real (la difusión del CO₂) se necesitan una mayor cantidad de curvas de trayectoria de DCM para poder describir correctamente su carácter estocástico. Es decir, lo que se observa son imágenes instantáneas, como fotografías de un proceso fluctuante alrededor de un valor medio.

Tabla 3.15. Comparación de los valores del coeficiente de difusión D obtenido de la simulación de la membrana POBI-H contra el coeficiente D experimental para diferentes secciones de las curvas MSD.

POBI-H	Coeficiente D x 10 ⁸ (cm ² /s)			
Sección	5 UR	13 UR	20 UR	Exp.
[50ps:2850ps]	37.10	10.75	33.08	3.38
[250ps:2850ps]	109.52	41.13	73.53	
[800ps:2850ps]	84.76	31.56	54.65	
[1500ps:2850ps]	36.57	15.05	26.47	

En la tabla 3.15 se presenta la comparación de los coeficientes de difusión obtenidos a partir de la simulación dinámica molecular y el coeficiente obtenido a partir de la experimentación. Para este polímero (POBI-H) todos los coeficientes estuvieron sobreestimados, siendo la celda de 13 unidades repetitivas por cadena la que más se acercó al valor experimental usando toda la curva (a excepción de los extremos) para la regresión lineal.

Para el polímero POBI-Ph de nuevo todos los coeficientes de difusión estuvieron sobrestimados, remarcablemente para la celda de 13 unidades repetitivas, contrario al polímero anterior. Y en esta ocasión, la celda de 20 unidades repetitivas fue la que se acercó al valor experimental, al calcular el coeficiente de difusión usando toda la curva.

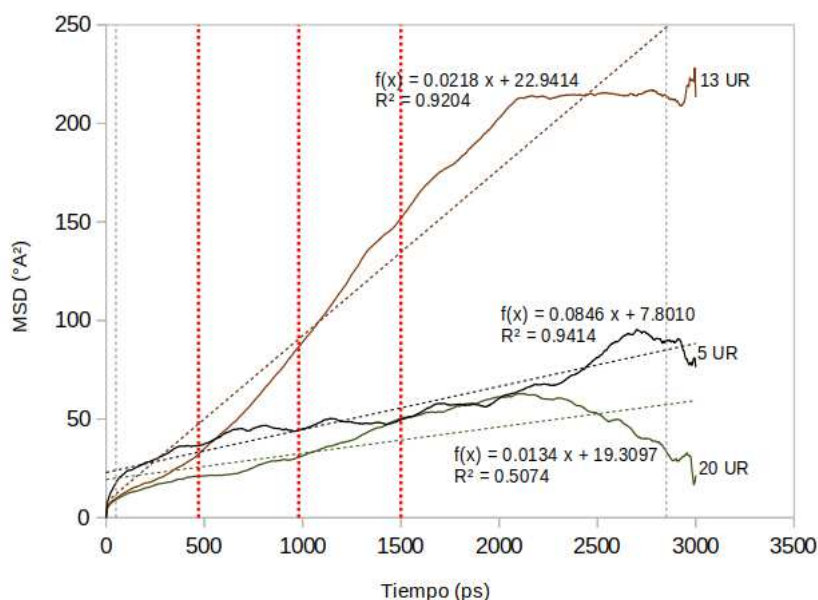


Figura 3.14. Gráfica del desplazamiento medio cuadrático de las moléculas de CO₂ dentro de la celda de POBI-Ph a lo largo de la duración de la simulación de 3000ps.

Tabla 3.16. Comparación de los valores del coeficiente de difusión D obtenido de la simulación de la membrana POBI-Ph contra el coeficiente D experimental para diferentes secciones de las curvas MSD.

POBI-Ph	Coeficiente D x 10 ⁸ (cm ² /s)				
	Sección	5 UR	13 UR	20 UR	Exp.
	[50ps:2850ps]	35.95	148.93	27.35	10.08
	[470ps:2850ps]	72.91	81.76	45.59	
	[980ps:2850ps]	46.65	135.53	33.72	
	[1500ps:2850ps]	29.58	172.80	41.78	

Finalmente, para el polímero POBI-bTFMPh, hubo una mejoría notable en la convergencia de los coeficientes de difusión simulados y los valores experimentales, lo cual actuó a favor de la hipótesis planteado al inicio de este trabajo escrito. Todos los valores se encuentran alrededor o cercanos del valor experimental sin sobrepasarse por órdenes de magnitud como en los dos polímeros anteriores.

La Figura 3.16 ofrece un análisis más profundo de los resultados obtenidos, puede observarse que con 20 unidades repetitivas, a pesar de que los coeficientes de difusión se encuen-

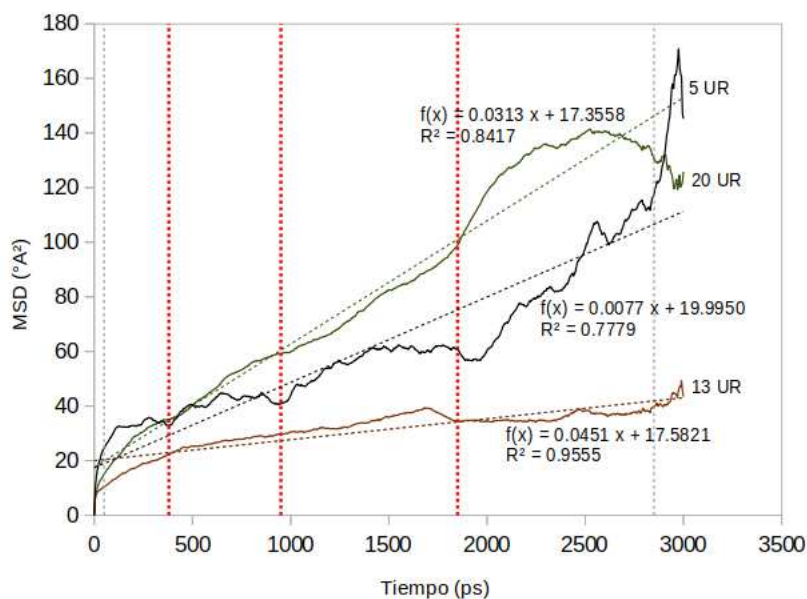


Figura 3.15. Gráfica del desplazamiento medio cuadrático de las moléculas de CO₂ dentro de la celda de POBI-bTFMPh a lo largo de la duración de la simulación de 3000ps.

Tabla 3.17. Comparación de los valores del coeficiente de difusión D obtenido de la simulación de la membrana POBI-bTFMPh contra el coeficiente D experimental para diferentes secciones de las curvas MSD.

POBI-bTFMPh	Coeficiente $D \times 10^8$ (cm ² /s)				
	Sección	5 UR	13 UR	20 UR	Exp.
[50ps:2850ps]		45.09	11.96	79.43	49.26
[380ps:2850ps]		33.76	54.45	86.14	
[950ps:2850ps]		27.64	31.74	77.68	
[1850ps:2850ps]		35.44	23.46	68.76	

tran alejados del valor experimental, persiste una convergencia de los valores para todos los polímeros. En contraste, a 13 unidades repetitivas, aunque los coeficientes de difusión para los polímeros POBI-H y POBI-bTFMPh se encuentran en concordancia con los valores experimentales, la dispersión de los coeficientes de difusión para POBI-Ph puede ser señal de que la celda polimérica POBI-Ph aún no se encuentra en equilibrio energético. A 5 unidades repetitivas los resultados parecen tener una tendencia de convergencia en al menos dos de los polímeros (POBI-Ph y POBI-bTFMPh) pero aún se necesitan más datos para concluir al respecto.

En el trabajo realizado por Wang y Hou [54], ellos afirman que no se pueden predecir los valores absolutos del coeficiente de difusión D, pero que se pueden lograr buenas correlaciones usando una estrategia de muestreo que consiste en promediar el desplazamiento cuadrático medio (DCM) recopilado en múltiples simulaciones cortas de dinámica molecular (DM), lo

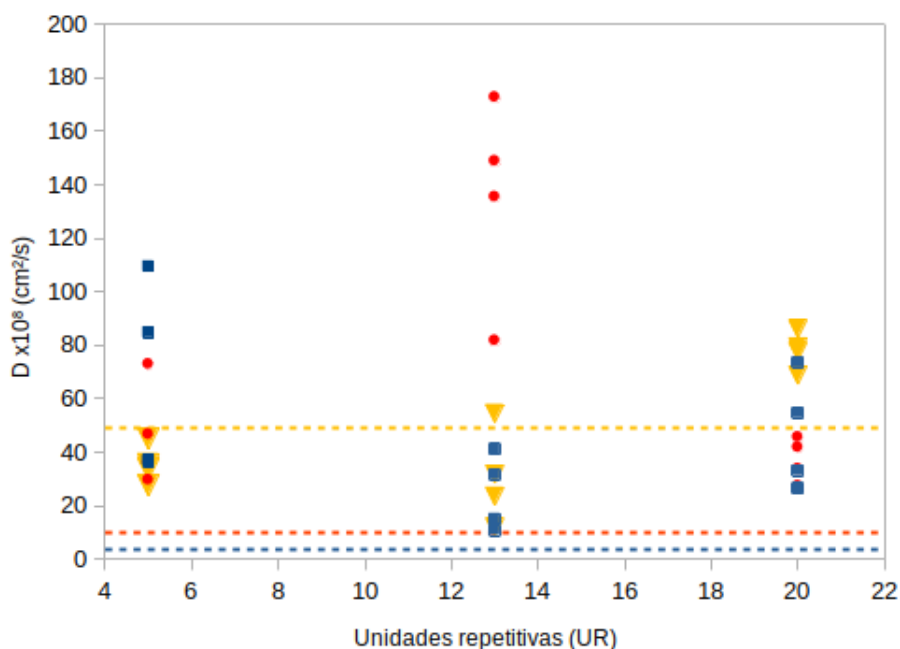


Figura 3.16. Coeficiente de difusión D versus el número de unidades repetitivas. Los símbolos sólidos corresponden a la simulación, cuadrados azules: POBI-H; círculos naranjas: POBI-Ph; triángulos amarillos: POBI-bTFMPh. Las líneas punteadas corresponden a los resultados experimentales, línea azul: POBI-H; línea naranja: POBI-Ph; línea amarilla: POBI-bTFMPh.

cual permite mejorar las estadísticas y acortar el tiempo de simulación de DM. De acuerdo con Wang y Hou [54], esta estrategia mejora la estadística del cálculo del coeficiente de difusión D. Wang y Hou realizaron 20 ejecuciones de DM independientes. En este trabajo se realizaron 10 ejecuciones de DM independientes para cada estructura y para cada longitud de cadena.

Durante las simulaciones iniciales en este trabajo, se observó que la linealidad de los DCM contra el tiempo de simulación de DM individual es deficiente y por lo tanto, el coeficiente de difusión D no se puede predecir de manera confiable. Sin embargo, según Wang y Hou, cuando se promedian varios DCM, la linealidad del DCM promedio en función del tiempo de simulación, mejora significativamente y el coeficiente de difusión D se puede predecir de manera confiable.

A continuación en las Figuras 3.17, 3.18 y 3.19 se presentan las gráficas de los desplazamientos cuadráticos medios (DCM) de 10 corridas independientes y su curva promedio, a la cual se le aplica una regresión lineal. Y el coeficiente de difusión D se calcula a partir del valor de la pendiente de dicha curva. Se presenta un solo resultado para cada una de las 3 estructuras, seleccionados por la cercanía del coeficiente R de la curva de regresión a 1. Es decir, para la estructura POBI-H, de entre las 3 longitudes de cadena, la celda con cadenas de 13 ur fue la

que presentó el coeficiente R^2 más cercano a 1 en su recta de regresión lineal. Para la estructura POBI-Ph, fue aquella de 20 ur, y para la estructura POBI-bTFMPh fue también aquella con 20 ur. Los resultados completos se presentan en el Anexo 2.

En la Figura 3.17 podemos observar las 10 corridas de simulación de la estructura POBI-H de 13 unidades repetitivas, después de promediar dichas corridas se calcula la curva de regresión cuyo coeficiente R^2 es de 0.95, lo cual es una buena aproximación de linealidad. Para una mejor convergencia, se consideran únicamente las corridas contenidas dentro de un cono de 2 desviaciones estándar de ancho, esto con el fin de conservar aquellas corridas con comportamiento mayormente ergódico, es decir, que siguen una tendencia. En este caso, no se tomó en cuenta para el promedio, la curva morada de valores de DCM más elevados.

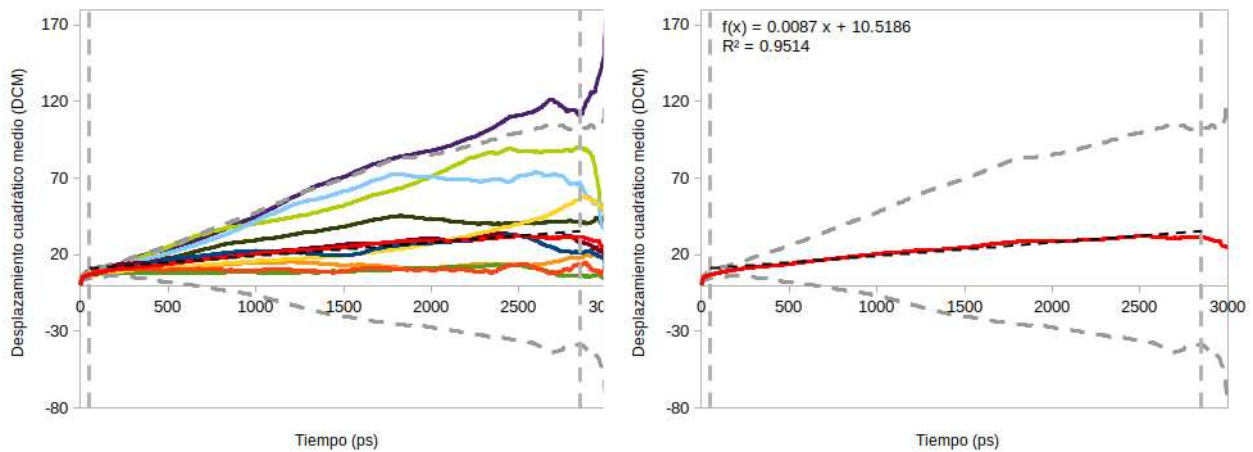


Figura 3.17. POBI-H (13 ur). DCM de múltiples corridas DM independientes. Izquierda: curvas de DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD. Derecha: DCM promedio vs. tiempo de simulación. La línea roja representa el promedio de los DCM de 9 corridas independientes y las líneas grises punteadas representan $\pm 2\sigma$ con respecto a la curva promedio.

A partir de la pendiente de la curva de regresión perteneciente a la curva promedio de las 9 corridas conservadas, y usando la sección de la simulación que va de 50ps a 2850ps, se obtuvieron los coeficientes de difusión D presentados en la Tabla 3.18. Para el caso de POBI-H de 13 ur (Figura 3.17) el coeficiente de difusión D es mayor un 300% con respecto al valor experimental. En el caso de POBI-H de 5 ur, D simulado es mayor de más de 300% con respecto a la D experimental; y para POBI-H de 20 ur, D simulado es 800% mayor del valor de D experimental. Las posibles razones de estas variaciones se discutirán más adelante.

Tabla 3.18. Comparación de los valores del coeficiente de difusión D con respecto al valor experimental POBI-H.

POBI-H	Coeficiente $D \times 10^8$ (cm ² /s)			
Sección	5 UR	13 UR	20 UR	Exp.
[50ps:2850ps]	14.6450	14.5580	31.5247	3.38

En la Figura 3.18 podemos observar las 10 corridas de simulación de la estructura POBI-Ph de 20 unidades repetitivas, después de promediar dichas corridas se calcula la curva de regresión cuyo coeficiente R^2 es de 0.99, lo cual representa un mejor ajuste a la curva promedio que en el resultado para POBI-H. En este caso, no se tomó en cuenta para el promedio, la curva verde que presenta los valores de DCM más elevados.

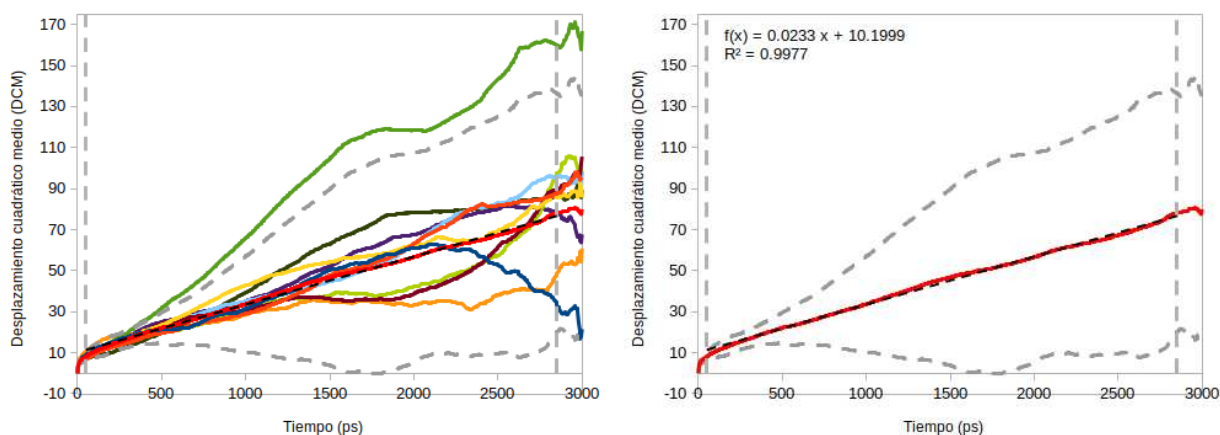


Figura 3.18. POBI-Ph (20 ur). DCM de múltiples corridas DM independientes. Izquierda: curvas de DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD. Derecha: DCM promedio vs. tiempo de simulación. La línea roja representa el promedio de los DCM de 9 corridas independientes y las líneas grises punteadas representan $\pm 2\sigma$ con respecto a la curva promedio.

A partir de la pendiente de la curva de regresión perteneciente a la curva promedio de las 9 corridas conservadas, y usando la porción de la simulación que va de 50ps a 2850ps, se obtuvieron los coeficientes de difusión D presentados en la Tabla 3.19. En el caso de POBI-Ph de 20 ur (Figura 3.18), la variación del coeficiente de difusión D es 250% mayor al valor experimental. Para la estructura de POBI-Ph de 5 ur, el coeficiente D simulado es un 113% mayor con respecto al coeficiente D experimental; y para POBI-Ph de 13 ur, el coeficiente D simulado es 119% mayor al coeficiente D experimental. Con respecto a estas dos últimas estructuras mencionadas, a pesar de la gran variación con respecto al valor D experimental, es de remarcar que existe consistencia entre ambos coeficientes D simulados a 5 y 13 unidades

repetitivas para POBI-Ph.

Tabla 3.19. Comparación de los valores del coeficiente de difusión D con respecto al valor experimental POBI-Ph.

POBI-Ph	Coeficiente $D \times 10^8$ (cm^2/s)				
	Sección	5 UR	13 UR	20 UR	Exp.
[50ps:2850ps]		21.5548	22.1013	38.8776	10.08

En la Figura 3.19 podemos observar las 10 corridas de simulación de la estructura POBI-bTFMPH de 20 unidades repetitivas, después de promediar dichas corridas, se calcula la curva de regresión cuyo coeficiente R^2 es de 0.99. En este caso, no se tomó en cuenta para el promedio, la curva verde claro con los valores de DCM más elevados.

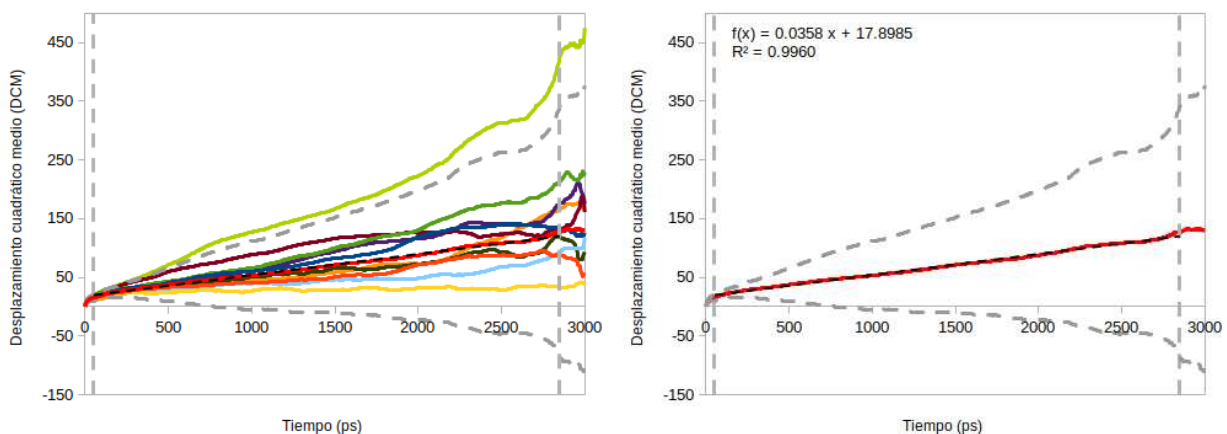


Figura 3.19. POBI-bTFMPH (20 ur). DCM de múltiples corridas DM independientes. Izquierda: curvas de DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD. Derecha: DCM promedio vs. tiempo de simulación. La línea roja representa el promedio de los DCM de 9 corridas independientes y las líneas grises punteadas representan $\pm 2\sigma$ con respecto a la curva promedio.

A partir de la pendiente de la curva de regresión perteneciente a la curva promedio de las 9 corridas conservadas, y usando la sección de la simulación que va de 50ps a 2850ps, se obtuvieron los coeficientes de difusión D presentados en la Tabla 3.20. En el caso de POBI-bTFMPH de 20 ur (Figura 3.19), la difusión es un 21% mayor con respecto del valor experimental.

Para la estructura de POBI-bTFMPH de 5 ur, el coeficiente D simulado es solamente 0.13% mayor con respecto al coeficiente D experimental, es decir, prácticamente igual, con una variación de $<1\%$. Para POBI-bTFMPH de 13 ur, el coeficiente D simulado es 79% menor al coeficiente D experimental, este fue el único caso de los 9 sistemas en el que el coeficiente D se encuen-

Tabla 3.20. Comparación de los valores del coeficiente de difusión D con respecto al valor experimental POBI-bTFMPh.

Sección	Coeficiente $D \times 10^8$ (cm ² /s)			
	5 UR	13 UR	20 UR	Exp.
[50ps:2850ps]	49.3269	10.2064	59.7348	49.26

tra subestimado con respecto al coeficiente de difusión experimental. En general, esta es la estructura que mejor aproximación tuvo al valor experimental de difusión.

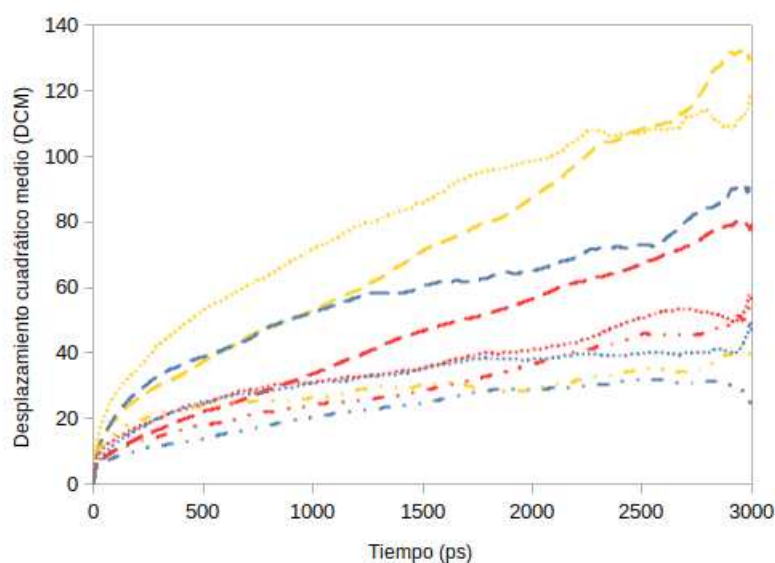


Figura 3.20. Desplazamientos cuadráticos medios para cada estructura y para cada longitud de cadena. POBI-H en azul, POBI-Ph en rojo y POBI-bTFMPh en amarillo. 5 ur: ···, 13 ur:—· y 20 ur: — — —

En la Figura 3.20 se comparan las curvas promedio provenientes de las múltiples corridas para cada estructura (POBI-H, POBI-Ph y POBI-bTFMPh) y para cada longitud de cadena (5 ur, 13 ur y 20 ur). En la gráfica para POBI-H (Figura 3.20, gráfica superior) y para POBI-Ph (Figura 3.20, gráfica media) se puede observar que existe consistencia en las curvas promedio de 5 y 13 ur, a excepción de la gráfica para POBI-bTFMPh (Figura 3.20, gráfica inferior) en donde las curvas promedio para 5 y 20 ur son las que presentan consistencia.

En la Figura 3.20, se puede apreciar la poca convergencia entre los valores estimados de difusión D en función de la longitud de cadena (5 ur, 13 ur y 20 ur): para las estructuras POBI-H y POBI-Ph las longitudes de 5 ur y 13 ur presentan consistencia en la predicción del coeficiente de difusión, mientras que en la estructura POBI-bTFMPh son las longitudes de 5 ur y 20 ur las que son consistentes en el valor del coeficiente de difusión. Esto indicaría que algo

más está sucediendo durante la simulación independientemente del régimen de difusión. Para investigar más a fondo los resultados de difusión, se analizaron los desplazamientos totales de cada una de las 4 moléculas penetrantes de CO₂ en cada uno de los 9 sistemas. En el siguiente apartado se presentan los resultados de ese análisis.

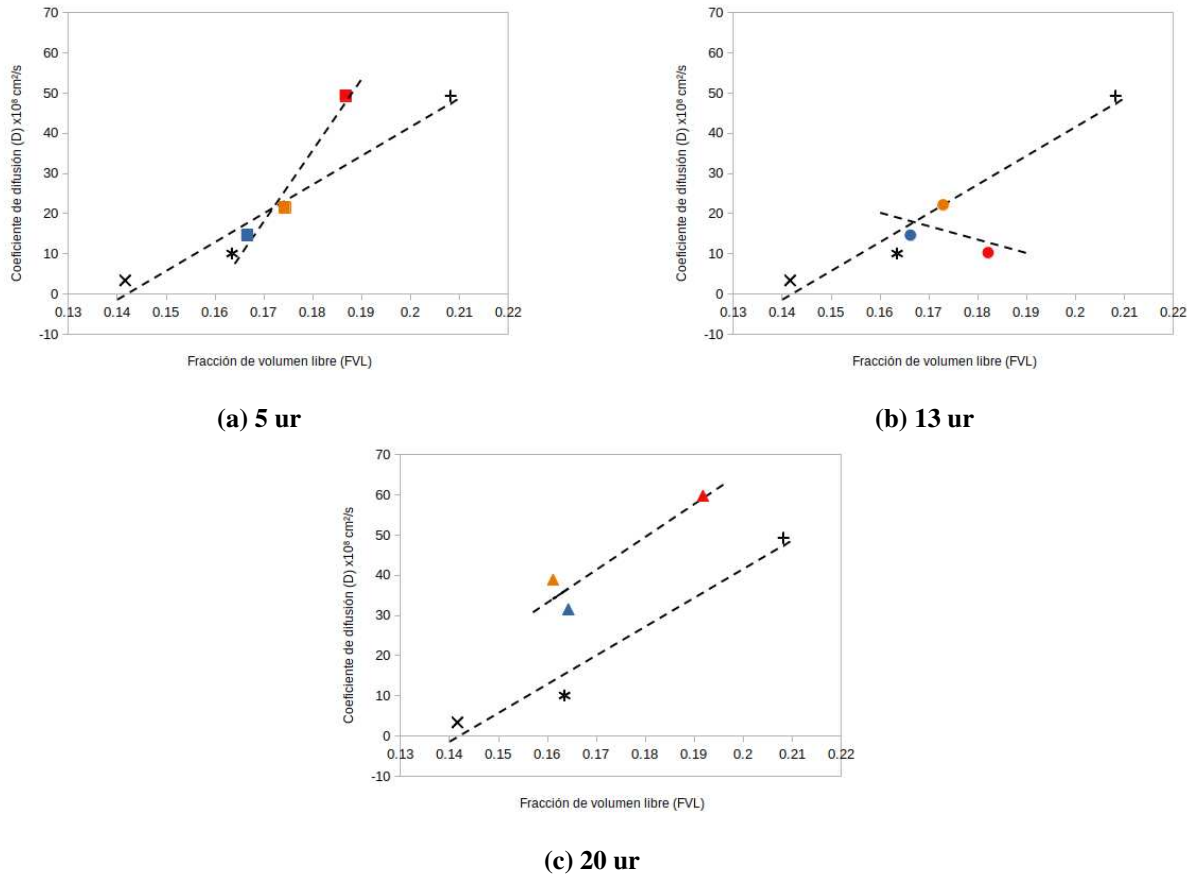


Figura 3.21. Coeficientes de difusión D del CO₂ de las 3 estructuras de estudio vs la fracción de volumen libre (FVL). Se comparan los valores simulados (en color) contra los valores experimentales (en negro). POBI-H: color azul, POBI-Ph: color naranja, POBI-bTFMPh: color rojo. Los valores experimentales de D vs FVL están representados por símbolos negros, POBI-H: ×, POBI-Ph: *, POBI-bTFMPh: +.

En la Figura 3.21 se analizó el efecto de la fracción de volumen libre sobre el valor del coeficiente de difusión. Se sabe que la relación entre la fracción de volumen libre FVL y el coeficiente de difusión D es directamente proporcional, es decir, a mayor volumen libre, mayor será la difusión, por lo que en la Figura 3.21 se espera que al trazar una curva de regresión sobre las estructuras en función de la adición de grupos preñidentes, ésta posea un pendiente positiva (ascendente). La fracción de volumen libre para cada una de las 3 estructuras (POBI-H, POBI-Ph y POBI-bTFMPh) sigue el siguiente orden ascendente POBI-H < POBI-Ph < POBI-bTFMPh, los resultados experimentales (los símbolos en negro en la Figura 3.21) podemos

observar claramente el aumento en el coeficiente de difusión con la fracción de volumen libre. Este mismo análisis se realizó para los resultados de simulación, siendo las estructuras de 5 ur simbolizadas por ■, las de 13 ur simbolizadas por ● y las de 20 ur por ▲; POBI-H esta representado en azul, el POBI-Ph en naranja y el POBI-bTFMPh en rojo.

En la Figura 3.21, únicamente en las estructuras de 5 ur (■) podemos notar una clara tendencia ascendente conforme aumentan de tamaño los grupos pendientes. Para las estructura de 20 ur (▲), el valor de la estructura POBI-H (azul) es inconsistente con lo esperado, se esperaría que la celda POBI-H este más empaquetada (menor FVL) que la estructura POBI-Ph, y tomando en cuenta el valor de FVL del dato experimental para POBI-H (×), uno puede notar que la FVL simulada de POBI-H esta sobreestimada aunque su coeficiente de difusión sigue una tendencia ascendente en contraste con las otras dos estructuras. En cuanto a la estructura de 13 ur (●), las FVL de POBI-H y POBI-Ph están sobreestimadas pero siguen una tendencia ascendente, mientras que POBI-bTFMPh a pesar de tener una FVL mayor a las otras 2, el valor del coeficiente de difusión cayó considerablemente con respecto a las estructuras de 5 ur y 20 ur, rompiendo la tendencia ascendente que confirmaría el aumento del coeficiente de difusión ante el aumento de la FVL.

Finalmente, observando únicamente las estructuras poliméricas (POBI-H: azul, POBI-Ph: naranja y POBI-bTFMPh: rojo) en la simulación de la difusión, podemos notar que POBI-H está sobreestimada con respecto al valor experimental (Figura 3.21, símbolo ×) y que POBI-bTFMPh se encuentra subestimada con respecto al valor experimental (Figura 3.21, símbolo +). En general, la Figura 3.21 parece indicar que una nueva corrección en la fracción de volumen libre, lo que significa, una nueva corrección en el volumen de van der Waals mejoraría considerablemente la razón de aumento del coeficiente de difusión para las estructura de 5 y 20 unidades repetitivas. La estructura de 13 ur, específicamente la POBI-bTFMPh parece presentar un error más bien relacionado con la simulacion de dinámica molecular.

3.6 Desplazamientos totales de las moléculas penetrantes de CO₂

Para analizar los resultados del coeficiente de difusión obtenido a partir de la simulación de dinámica molecular y la variación con respecto a los valores experimentales, se analizó el desplazamiento de las moléculas penetrantes de CO₂ a lo largo de toda la simulación con respecto a su posición inicial (ver Anexo 3).

En la Figura 3.22 se comparan los desplazamientos de las moléculas de dióxido de carbono

CO₂ en función del tiempo de simulación. A primera vista, observamos que estas Figuras ilustran el mecanismo de salto de las moléculas penetrantes dentro de una matriz de polímero, ya que se pueden observar varios eventos de salto dentro de un tiempo de simulación de 3 ns con longitudes de salto que oscilan entre 0.15 y 0.5 Å. Sin embargo, la celda de simulación que consiste en un cubo, tiene un volumen de 19958.5 Å³, es decir, una longitud de 27.13 Å por lado, lo cual corresponde a 0.6% y 1.8% la longitud de la celda. Y tomando en cuenta que el diámetro de una molécula de CO₂ es de 3.47 Å [39]. Las moléculas de CO₂ se encuentran rotando u oscilando dentro de una cavidad de polímero antes de realizar un salto a una jaula vecina. Además, se puede observar que las moléculas regresan a la cavidad anterior, o se encuentran realizando saltos de borde o laterales y no solo saltos axiales o transversales [55]. En la Figura 3.22, se puede observar que sólo la molécula de carbono C1 se encuentra avanzando dentro del polímero al momento de finalizar la simulación, las demás moléculas se mantuvieron en la vecindad dentro de porciones muy pequeñas de volumen.

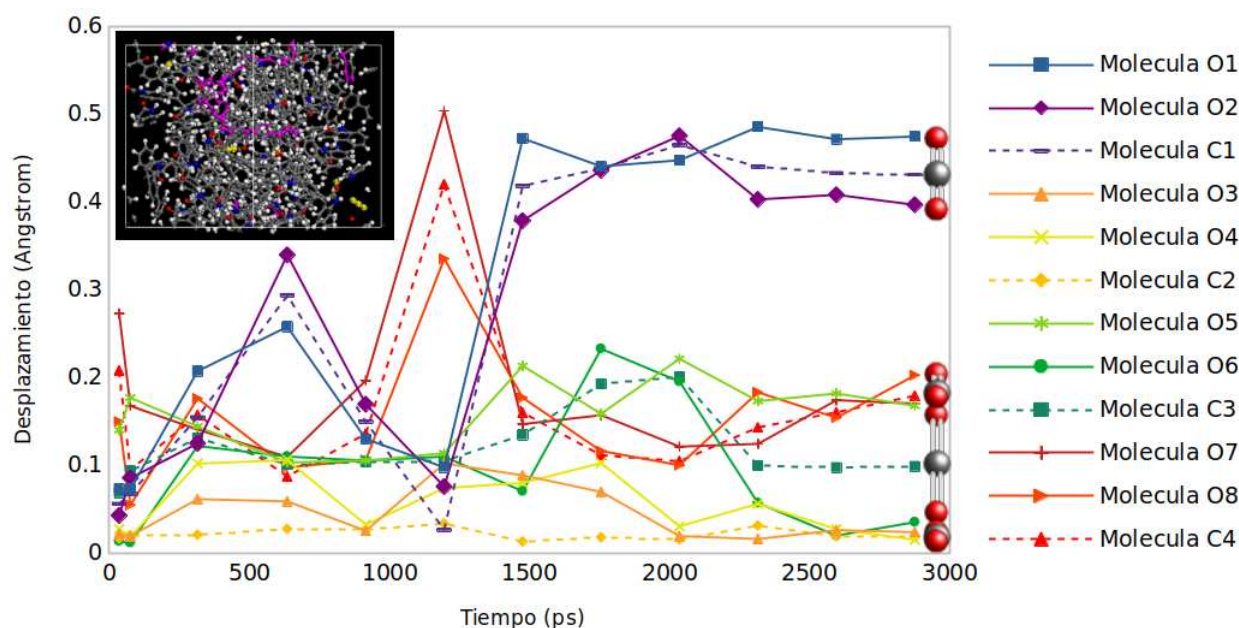


Figura 3.22. Desplazamientos totales de las moléculas de CO₂ de la estructura POBI-H (5 ur). Las líneas punteadas representan el desplazamiento del átomo de carbono y las líneas sólidas representan el desplazamiento de los átomos de oxígeno. La imagen incrustada en la esquina superior izquierda es la celda de polímero con las 4 moléculas penetrantes de CO₂ en color amarillo.

Observando únicamente el movimiento de las moléculas penetrantes, uno puede concluir que ésta no realizaron un viaje sobre una trayectoria suficientemente larga como para poder predecir el valor del coeficiente de difusión. Sin embargo, la Figura 3.22 representa una sola corrida, y el carácter ergódico del fenómeno posee la propiedad de poder obtener estadísticamente

la tendencia característica del sistema si se realizan suficientes repeticiones. La consistencia de los datos sobre la media, es decir, el coeficiente R^2 indicaría que así fue, no obstante, otros esfuerzos pueden ser realizados para garantizar el carácter aleatorio (estocástico) de las trayectorias de simulación necesarias para un movimiento browniano y por consiguiente poder observar una tendencia estadística.

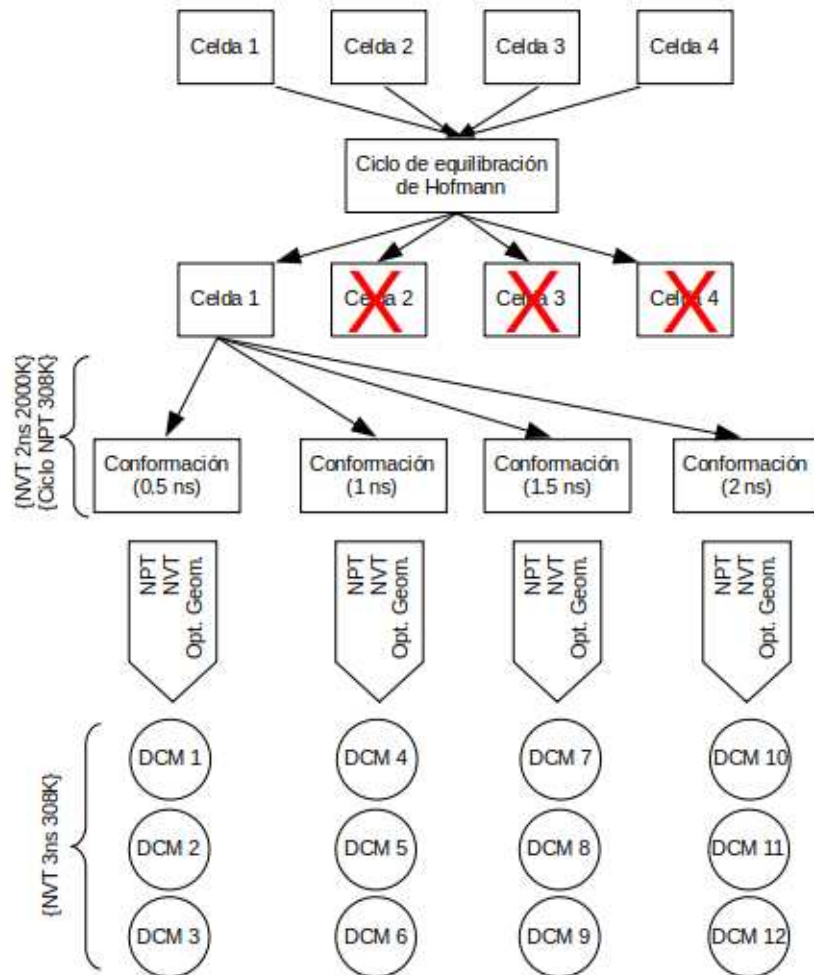


Figura 3.23. Protocolo de simulación extendido de Karayiannis et al. [4] para la producción de 12 DCM a partir de 4 ramas de conformaciones aleatoriamente independientes.

3.7 Protocolo de simulación extendido

Para mejorar la convergencia de los resultados con respecto a los datos experimentales para el coeficiente de difusión, se extendió el protocolo de simulación empleando una adaptación del protocolo de Karayiannis et al. [4] para la producción de desplazamientos cuadráticos medios (DCM). Esta consiste en tomar una mayor cantidad de conformaciones aleatoriamente independientes, a partir de la etapa de minimización de energía (protocolo de Hofmann et al. [5]),

lo que permitiría iniciar la relajación de la celda con 4 conformaciones independientes, y por último, repetir 3 veces la corrida de producción de DCM, por lo que se obtendrían 12 resultados de DCM provenientes de 4 ramas independientes en vez de una sola rama. En el diagrama presentado en la Figura 3.23 se desglosa gráficamente la metodología extendida propuesta por Karayiannis et al. [4].

El objetivo del protocolo de Karayiannis et al. [4] es prestar mayor atención a la minimización de la energía total de la celda, es decir, aumentar la aleatoriedad de los resultados de simulación, y de esa forma mejorar la convergencia de las curvas de desplazamiento cuadrático medio, obteniendo así una mejor aproximación del coeficiente de difusión.

Para analizar la propuesta del protocolo extendido de simulación, se escogió la estructura POBI-bTFMPh (5 ur), la cual presentó el menor error del coeficiente de difusión con respecto al valor experimental (0.14% de error). La razón de esta elección fue la de observar consistencia del resultado, es decir, al obtener de nuevo un resultado cercano al experimental, se tendría información sobre los factores que suman o restan al error de la simulación dinámica molecular, con respecto a los grupos pendientes y a la longitud de cadena. En la Figura 3.24 podemos observar las 10 corridas de simulación de la estructura POBI-bTFMPh de 5 unidades repetitivas, después de promediar dichas corridas se calcula la curva de regresión cuyo coeficiente R^2 es de 0.96.

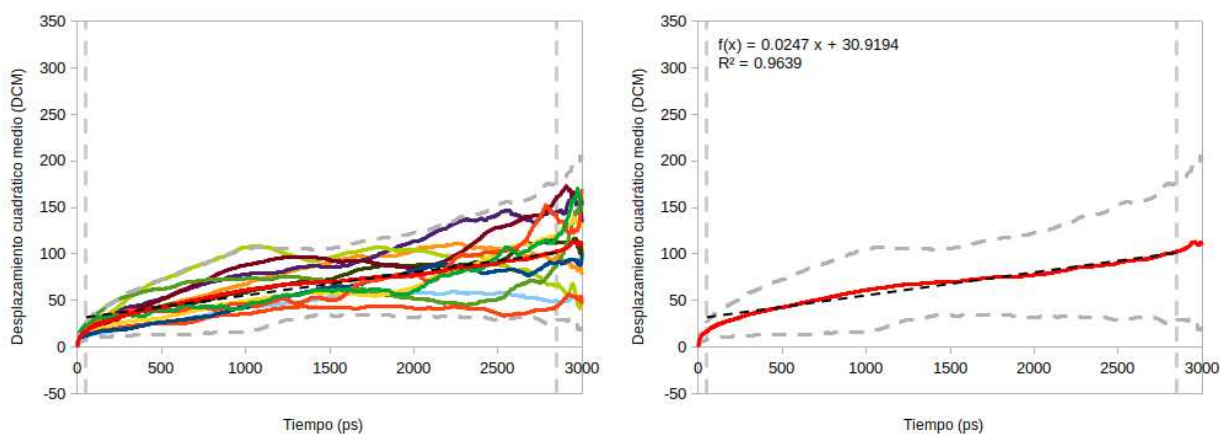


Figura 3.24. POBI-bTFMPh (5 ur). Gráfica izquierda: DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de DM; gráfica derecha: DCM promedio vs tiempo de simulación. Las líneas grises punteadas representan $\pm 2\sigma$ con respecto a la curva promedio.

A partir de la pendiente de la curva de regresión perteneciente a la curva promedio de las 10 corridas conservadas, y usando la porción de la simulación que va de 50ps a 2850ps, se obtuvieron los siguientes resultados para el coeficiente de difusión D (tabla 3.21), el cual en el

caso de POBI-bTFMPh de 5 ur (Figura 3.24), la variación es de un 17.56% con respecto al valor experimental. Esto significa una aumento en el error con respecto al protocolo inicial el cual varió solo en 0.14%.

Tabla 3.21. Comparación del coeficiente de difusión D para POBI-bTFMPh (5 ur) a partir del protocolo de Karayiannis.

POBI-bTFMPh	Coeficiente $D \times 10^8$ (cm ² /s)		
	5 UR		Exp.
Sección	Protocolo inicial	Protocolo de Karayiannis	
[50ps:2850ps]	49.3269	40.6080	49.26

Esta aumento en el error significaría que el error en la estimación del coeficiente de difusión podría deberse al método de extracción de la información de las curvas de desplazamiento cuadrático medio. Para ilustrar esta idea, se presenta en la Figura 3.25 los diferentes regimenes de difusión observables en una curva de desplazamientos cuadráticos medios y se analizará más a fondo este punto en la siguiente sección.

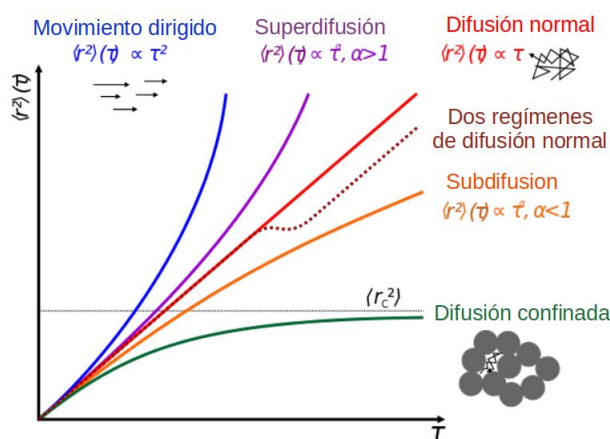


Figura 3.25. Curvas DCM para diferentes tipos de movimientos.

Poniendo ahora atención al efecto del tamaño de los grupos pendientes y de la longitud de la cadena sobre la aproximación del coeficiente de difusión D, a partir de los resultados presentados se observa un mejor acoplamiento de las estructuras con grupos pendientes voluminosos (POBI-bTFMPh) al protocolo de simulación propuesto en este trabajo, que para las estructuras con grupos pendientes pequeños (POBI-H), esto podría tener un efecto directo en la movilidad segmental simulada a través de COMPASS II, el cual en vez de empaquetar las cadenas con

grupos pendientes pequeños, produce interacciones intermoleculares lo que genera espacios amplios entre las cadenas, aumentando así la movilidad de las moléculas penetrantes de CO₂ y por lo tanto sobreestimando el coeficiente de difusión. Conforme el grupo pendiente aumenta en volumen su efecto en las interacciones entre cadenas es de mayor influencia, produciendo un sistema de mayor aproximación al experimental.

Dicho lo anterior, el error en la estimación del coeficiente de difusión para grupos voluminosos pequeños podría estar en la elección del tamaño del sistema, la resolución de los efectos inter e intramoleculares [56, 57]. Una elección que tome en cuenta este punto, sería la de un sistema mesoescala (de grano grueso) en vez del sistema atómico usado en este trabajo, lo cual podría mejorar la exactitud de las simulaciones para cadenas con grupos pendientes pequeños, reduciendo la sobreestimación. Usando un sistema mesoescala permitiría elegir entre varios niveles de detalle, de tal manera que las interacciones interatómicas que no sean relevantes a la simulación dinámica de la difusión no son tomadas en cuenta.

A partir del modelo totalmente atómico que es empleado en este trabajo, el siguiente nivel de escala (de grano grueso) consiste en utilizar un modelo de átomos unidos (AU), en el que los átomos de hidrógeno no se consideran de forma explícita. En cambio, esferas representan los grupos funcionales CH₃, CH₂ y CH y se retiene el efecto del estiramiento del enlace C-C, el estiramiento angular C-C-C y el movimiento de torsión C-C-C-C. Esto reduce los tiempos de cálculo en uno o más órdenes de magnitud según el tamaño de las moléculas y el método que se utilice, logrando así, largos tiempos de relajación y de simulación dinámica sobre las conformaciones relajadas. Esto permitiría garantizar que los promedios medidos representen el promedio de una muestra representativa de configuraciones en equilibrio y de las interacciones moleculares dentro de un régimen estacionario.

3.8 Análisis del régimen de difusión

En el movimiento Browniano de una partícula y de un ensamble de partículas realizando una trayectoria aleatoria existe una relación de proporción entre la distancia recorrida a partir de su posición inicial y el tiempo transcurrido, la cual es de la forma:

$$y = kx^\alpha \tag{3.5}$$

donde $y = \text{DCM}(t)$, $x = t$ y k es una constante de proporcionalidad, por lo tanto,

$$\text{DCM}(t) = kt^\alpha \quad (3.6)$$

$$\ln \text{DCM}(t) = \ln kt^\alpha = \ln k + \ln t^\alpha = \ln k + \alpha \ln t \quad (3.7)$$

escrito de otra forma y en resumen,

$$\langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \propto t^\alpha \quad (3.8)$$

donde $\alpha < 1$ subdifusión
 $\alpha = 1$ difusión normal
 $\alpha > 1$ superdifusión

En la Figura 3.25 podemos observar ilustrados los diferentes regímenes de difusión descritos a partir de las curvas de desplazamientos cuadráticos medios en donde la pendiente de la curva corresponde a un valor α , presentando por lo tanto una relación de proporcionalidad del tipo $\text{DCM}(t) \propto t^\alpha$, en donde $\alpha = 1$ representa el régimen de difusión normal y un $\alpha < 1$ representa un régimen de subdifusión [55]. Al analizar la curva de DCM para la estructura POBI-bTFMPH de 5 ur que se obtuvo a partir del protocolo de Karayiannis (Figura 3.26) podemos observar un paso gradual del régimen de subdifusión ($\alpha = 0.37$ seguido de $\alpha = 0.43$) hacia un régimen lineal de difusión normal ($\alpha = 1$).

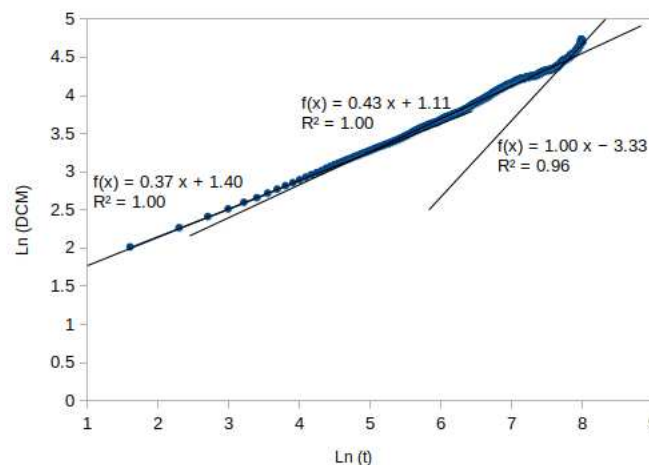


Figura 3.26. Diferentes regímenes de difusión encontrados en la curva de DCM.

Tomando entonces la porción de la curva que corresponde únicamente a la relación $\text{DCM}(t) \propto t^1$, el cual corresponde al intervalo de tiempo 2510ps:2910ps, se obtiene el valor de $D \times 10^8$

(cm^2/s) = 60.64, el cual corresponde a una sobreestimación del 23% con respecto al valor experimental. Este error puede estar dado por ruido estadístico dentro de las curvas individuales de DCM que fue transmitido a la curva promedio de DCM. Para analizar este efecto se analizó la convergencia de los datos a un régimen estacionario. Sin embargo, es importante remarcar que de los 3000ps de información disponible, solo 400ps de la curva pertenecen al régimen lineal, es decir, solo un poco más de un séptimo (0.13 de la curva total) de los datos de DCM son proporcionales a t^1 , lo cual indicaría que la simulación no es lo suficientemente larga para dejar que la celda de polímero alcance el régimen estacionario y las moléculas penetrantes de CO_2 se muevan a través de la celda durante un tiempo de igual forma, suficientemente largo [58, 59] para describir correctamente el fenómeno y así obtener un coeficiente de difusión más aproximado al experimental.

Se parte de la definición de la curva de DCM como una función del tipo $y = ax + b$ en donde la pendiente a de la curva es proporcional al coeficiente de difusión ($a = D/6$), se trazó la razón de cambio del coeficiente a (la pendiente de la curva) con respecto al tiempo (Figura 3.27, izquierda), y se obtuvo una curva que permite observar los valores altos de difusión al inicio de simulación correspondientes al régimen balístico, una sección intermedia que varía alrededor del valor promedio, dentro de un rango de $\pm 0.5\sigma$ en donde se considera que se ha llegado a un régimen estacionario. Y una región al final en donde se puede observar ruido estadístico. [60]

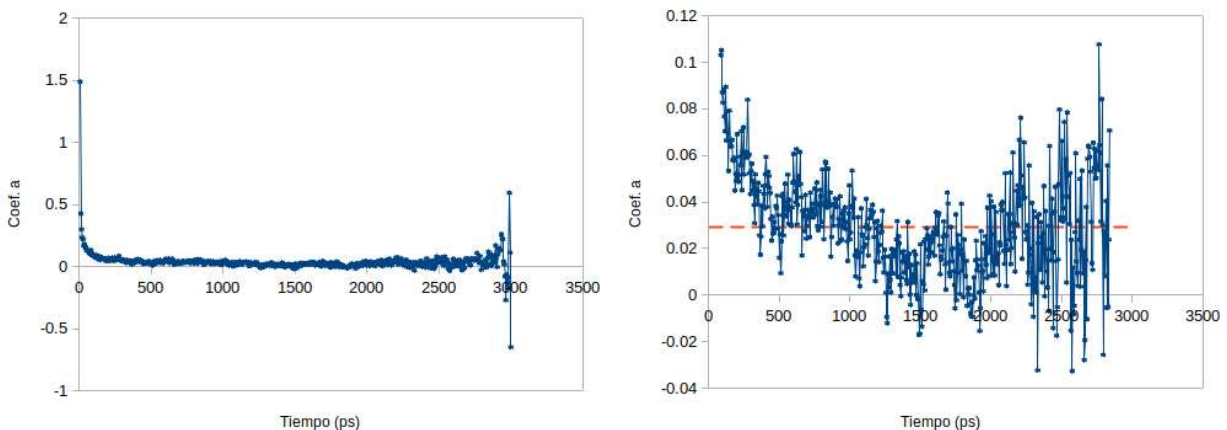


Figura 3.27. Razón de cambio del coeficiente a que describe el valor de difusión.

Aislando la región donde se considera que se ha llegado al régimen estacionario (3.27, derecha), se obtiene una distribución discreta de valores que oscilan alrededor de 0.03, a partir del cual se obtiene un coeficiente de difusión de $D \times 10^8$ (cm^2/s) = 50.05, el cual corresponde a una sobreestimación del 1.6% con respecto al valor experimental, mejorando así la exactitud

del resultado [61]. A pesar de el visible mejoramiento del calculo del coeficiente de difusión para la estructura POBI-bTFMPH de 5 ur empleando en protocolo de Karayiannis, al realizarse este mismo análisis en las demás estructuras, nos mejoró satisfactoriamente la exactud de los resultados.

Tabla 3.22. Componentes de los valores de FVL obtenidos de la simulación contra los valores de FVL experimentales.

Resultados	Dx10 ⁸ (cm ² /s)						Exp.
	5 ur		13 ur		20 ur		
	Antes	Después	Antes	Después	Antes	Después	
POBI-H	14.64	19.66	14.55	20.9	31.52	30.65	3.38
POBI-Ph	21.55	22.46	22.10	22.95	38.87	37.23	10.08
POBI-bTFMPH	49.32	60.85	10.22	6.71	59.73	55.96	49.26

En la tabla 3.22 el análisis estadístico propuesto para identificar la región estacionaria, disminuyó el coeficiente de difusión de entre 2.7% y 6.3% para las estructuras de 20 ur. Sin embargo, para las estructuras de 5 ur y 13 ur, en la mayoría de los casos (solo con excepción de POBI-bTFMPH de 13 ur) aumento el valor de D. Para POBI-H este aumento fue de un 34% (5 ur) a un 43% (13 ur) con respecto al valor antes del análisis estadístico. Para POBI-Ph el aumento fue de un 4% (5 ur) a un 3% (13 ur) con respecto a los valores anteriores. Para POBI-H este aumento fue de un 34% (5 ur) a un 43% (13 ur) con respecto al valor antes del análisis estadístico. Y para POBI-bTFMPH hubo un aumento de 23% (5 ur) y una disminución de 34% (13 ur) con respecto a los anteriores. De lo anterior, se puede concluir que los factores que se añaden al error en la estimación del coeficiente de difusión van más allá del análisis estadístico.

Una de las condiciones más importantes para que el coeficiente de difusión (y otras propiedades de transporte) puedan ser calculadas correctamente (o al menos confiablemente) a través de métodos de simulación, ya sea por medio de la dinámica molecular DM como es en este caso (o por medio de otros métodos como Monte Carlo) es que el fenómeno debe presentar un comportamiento ergódico. Esto quiere decir que a pesar del carácter estocástico de los procesos de transporte, después de una longitud de tiempo suficientemente larga, se puede observar estadísticamente una tendencia promedio. Por ello la importancia de que la curva de regresión lineal represente correctamente ($R^2 \sim 1$) el promedio de las corridas de DCM. Los valores del coeficiente de difusión simulados con respecto a los experimentales se mantienen muy sobreestimados en la gran mayoría de los resultados.

Son varios los factores posibles que pueden darse para explicar que la simulación DM haya producido valores tan elevados de difusión con respecto al valor experimental. Tomando en cuenta los valores de difusión obtenidos, la simulación DM está indicando que las moléculas penetrantes de CO₂ se mueven con mayor facilidad (que en el caso experimental) a través del polímero. Durante la difusión las moléculas de CO₂ se mueven al azar debido a las frecuentes colisiones, por lo que la difusión molecular es impulsada por energía térmica. En una solución, la energía térmica es generada de colisiones entre soluto (CO₂) y solvente (polímero). Por lo tanto, si el campo de fuerza COMPASSII calcula mayor movimiento entre las cadenas poliméricas (mayores grados de libertad), más rápido ocurren estas colisiones entre las moléculas de CO₂ y la membrana, por lo tanto, se genera mayor energía térmica y un coeficiente de difusión mayor [54, 62].

De ser así, lo que se está observando en la simulación, es una difusión anómala (de no-Einstein o no-Fickiana), la difusión se encuentra en un “régimen anómalo” donde las escalas de los desplazamientos cuadráticos medios de las moléculas penetrantes con respecto al tiempo son proporcionales a t^α donde $\alpha < 1$. Para ejemplificar lo anterior, se toma como ejemplo la curva promedio de los DCM de la estructura POBI-H de 5 ur (Figura 3.28), la recta negra punteada representa la regresión lineal, la curva amarilla punteada representa una función de la forma $f(t) = a + bt^\alpha$ donde $a=0$ y $\alpha=0.5$; y la curva verde punteada representa también una función de la forma $f(t) = a + bt^\alpha$ que fue ajustada a la curva promedio de los DCM y resultó en un $\alpha=0.34$, mucho menor a $\alpha=1$ del régimen lineal de difusión. Se puede apreciar como la curva de $f(t)$ de $\alpha=0.34$ es una mejor aproximación a la curva promedio de DCM que empleando una regresión lineal por el método de los mínimos cuadrados.

Este comportamiento es general para moléculas penetrantes en polímeros, ya que el movimiento de los penetrantes requiere tiempos mucho más largos de simulación para entrar al régimen lineal, el régimen de difusión de Einstein (o Fickiano), que el movimiento molecular en un líquido simple [59]. Y el tiempo de duración de la simulación que se requiere para entrar al régimen lineal en un modelo gas/polímero puede variar ampliamente, de 150 ps a 6 ns, o incluso más [63, 64, 65]. Las simulaciones realizadas para la producción de desplazamientos cuadráticos medios fueron de 3 ns, lo cual pudo no haber sido suficiente, como se discutió en la Figura 3.26.

Para entender mejor este fenómeno, hay que entender el mecanismo de salto por el cual las moléculas de gas migran a través del polímero. Una matriz polimérica no contiene caminos

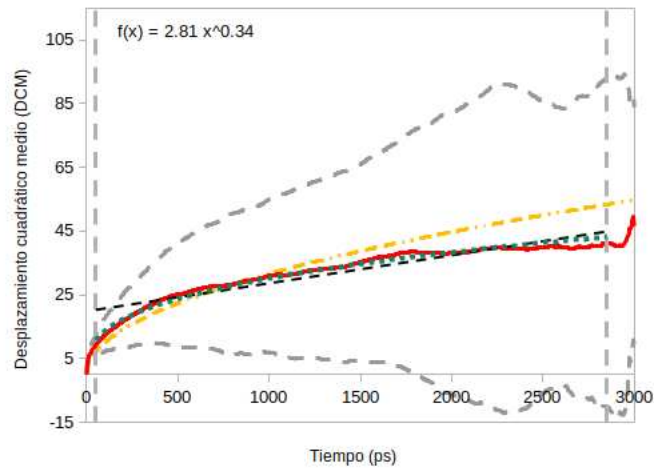


Figura 3.28. Promedio del desplazamiento cuadrático medio DCM del centro de masa de las moléculas de CO₂ en POBI-H calculado de 9 corridas independientes. También se muestra una línea de mínimos cuadrados ajustada a la región de 50ps-2850ps de la curva sólida roja, una función de la forma $f(t)=t^{0.5}$ (curva punteada amarilla) y una función $f(t)=bt^\alpha$ con $\alpha=0.34$ (curva punteada verde).

conectados de volumen libre, lo cual permitiría la difusión libre de moléculas de gas, en realidad se trata de canales transitorios de volumen libre que se abren y se cierran conectando cavidades dentro del polímero, y las moléculas de gas toman ventaja de estos canales para la difusión. La ausencia de caminos disponibles para la difusión es lo que produce una difusión anómala (no-Einstein) a distancias y duraciones cortas. En este periodo inicial de difusión anómala el DCM de las moléculas de gas es proporcional a $t^{0.5}$, después de un cierto periodo de tiempo sucede un cruzamiento al régimen de difusión normal (de Einstein) donde el DCM de las moléculas de gas es proporcional a t . En tiempos de simulación muy cortos, la molécula penetrante tiende a ejecutar movimientos de vaivén a lo largo de cavidades alargadas o cadenas de cavidades más o menos paralelas a la cadena principal de la macromolécula. Por lo que extraer el coeficiente de difusión D de la pendiente del DCM con respecto al tiempo para duraciones más cortas que el tiempo al que sucede el cruzamiento al régimen normal de difusión lleva a una sobreestimación significativa de la difusión D [51, 63].

De acuerdo a lo anterior, es razonable concluir que uno de los factores principales de la sobreestimación de los valores de difusión se deben a que el sistema requiere tiempos de simulación más largos. Karayiannis et al. [66] indica que a pesar de la presencia de difusión anómala, aún es posible estimar la difusión D extraída de la parte lineal del DCM con respecto al tiempo, si las estructuras del modelo (la celda de simulación) empleadas en la simulación son suficientemente grandes y numerosas. La pregunta, sin embargo, es, ¿qué tan grande y qué tan numeroso

sería suficiente para un sistema de estructuras de polioxindoles? De acuerdo con los resultados obtenidos, el sistema es más sensible al efecto de difusión anómala en estructuras poco voluminosas (POBI-H) que en estructuras más voluminosas (POBI-bTFMPh) donde se logró estimar el coeficiente de difusión D para la estructura de 5 unidades repetitivas.

CONCLUSIONES

La simulación de las propiedades estructurales (densidad, V_{vdW} y FVL) son independientes de las longitudes de cadena. Esto significa que para un análisis estructural de un sistema polimérico, uno puede obtener resultados cercanos a los experimentales (un error de 1.7% para la densidad, un error de entre 0.45% y 1.66% para el V_{vdW} y un error de entre 0.7% y 21.8% para la FVL), empleando una celda de cadenas cortas lo que reduciría el tiempo de simulación y por lo tanto permitiría simular un mayor número de estructuras diferentes.

A mayor volumen del grupo pendiente, mejor convergencia de los resultados de la simulación. El protocolo de simulación desarrollado en este trabajo produjo un mejor comportamiento descriptivo del sistema polimérico con el mayor tamaño de grupo pendiente (POBI-bTFMPh), sin embargo, sobreestimó la actividad de difusión en el sistema de grupo pendiente pequeño (POBI-H). Esto indicaría que el protocolo tiende a sobreestimar los desplazamientos de la moléculas penetrantes en sistemas con mayores grados de libertad que en aquellos con movimiento restringido por los grupos pendientes voluminosos. Un cambio en el tamaño de escala del sistema, de escala atómica a mesoescala podría amortiguar este efecto.

El cálculo de los coeficientes de difusión con el protocolo desarrollado en tiempos de simulación de 3000 ps de duración no es suficiente para simular el régimen lineal de difusión normal y por lo tanto, produce una sobreestimación de la difusión. A pesar de extender el protocolo de simulación hacia uno que inicia con cuatro conformaciones independientes y que mejora la convergencia estadística, la longitud de la simulación no es suficiente para tener un ventana de datos significativa que permita calcular el coeficiente de difusión a partir de los desplazamientos cuadráticos medios. Una simulación el doble de larga (6000ps), como es propuesta en la literatura para sistemas poliméricos complejos sería de gran interés como trabajo futuro.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Yu Chen, Qing Lin Liu, Ai Mei Zhu, Qiu Gen Zhang, and Jian Yang Wu. Molecular simulation of co₂/ch₄ permeabilities in polyamide–imide isomers. *Journal of Membrane Science*, 348(1-2):204–212, 2010.
- [2] Sheetal S Jawalkar and Tejraj M Aminabhavi. Molecular dynamics simulations to compute diffusion coefficients of gases into polydimethylsiloxane and poly {(1, 5-naphthalene)-co-[1, 4-durene-2, 2'-bis (3, 4-dicarboxyl phenyl) hexafluoropropane diimide]}. *Polymer international*, 56(7):928–934, 2007.
- [3] M Meunier. Diffusion coefficients of small gas molecules in amorphous cis-1, 4-polybutadiene estimated by molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, 123(13):134906, 2005.
- [4] Nikos Ch Karayiannis, Vlasis G Mavrantzas, and Doros N Theodorou. Detailed atomistic simulation of the segmental dynamics and barrier properties of amorphous poly (ethylene terephthalate) and poly (ethylene isophthalate). *Macromolecules*, 37(8):2978–2995, 2004.
- [5] Dieter Hofmann, Lydia Fritz, Jens Ulbrich, Claudia Schepers, and Martin Böhning. Detailed-atomistic molecular modeling of small molecule diffusion and solution processes in polymeric membrane materials. *Macromolecular theory and simulations*, 9(6):293–327, 2000.
- [6] William A Poe and Saeid Mokhatab. *Modeling, control, and optimization of natural gas processing plants*. gulf professional publishing, 2016.
- [7] Colin A Scholes, Geoff W Stevens, and Sandra E Kentish. Membrane gas separation applications in natural gas processing. *Fuel*, 96:15–28, 2012.
- [8] Chengzhen Sun, Boyao Wen, and Bofeng Bai. Application of nanoporous graphene membranes in natural gas processing: Molecular simulations of ch₄/co₂, ch₄/h₂s and ch₄/n₂ separation. *Chemical Engineering Science*, 138:616–621, 2015.
- [9] Asghar Abedini, Ellis Crabtree, Jason E Bara, and C Heath Turner. Molecular simulation of ionic polyimides and composites with ionic liquids as gas-separation membranes. *Langmuir*, 33(42):11377–11389, 2017.
- [10] Yadava Krishnan Ponraj and Bhaskarjyoti Borah. Separation of methane from ethane and propane by selective adsorption and diffusion in mof cu-btc: A molecular simulation study. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 97:107574, 2020.

- [11] Yoshinori Tamai, Hideki Tanaka, and Koichiro Nakanishi. Molecular simulation of permeation of small penetrants through membranes. 1. diffusion coefficients. *Macromolecules*, 27(16):4498–4508, 1994.
- [12] Richard W Baker et al. Overview of membrane science and technology. *Membrane technology and applications*, 3:1–14, 2004.
- [13] Thomas Graham. Xviii. on the absorption and dialytic separation of gases by colloid septa. *Philosophical transactions of the Royal Society of London*, (156):399–439, 1866.
- [14] Adele Brunetti, Francesco Scura, Giuseppe Barbieri, and Enrico Drioli. Membrane technologies for co₂ separation. *Journal of Membrane Science*, 359(1-2):115–125, 2010.
- [15] Richard W Baker. *Membrane technology and applications*. John Wiley & Sons, 2012.
- [16] S Alexander Stern. Polymers for gas separations: the next decade. *Journal of Membrane Science*, 94(1):1–65, 1994.
- [17] Justin Vaughn. *Development and evaluation of aromatic polyamide-imide membranes for H₂S and CO₂ separations from natural gas*. PhD thesis, Georgia Institute of Technology, USA, Atlanta, Georgia, February 2013.
- [18] Jay MS Henis and Mary K Tripodi. The developing technology of gas separating membranes. *Science*, 220(4592):11–17, 1983.
- [19] Thomas Graham. Notice of the singular inflation of a bladder (reprinted from quarterly journal of science, no ii, pg 88, 1829). *Journal of Membrane Science*, 100(1):9–9, 1995.
- [20] David Dortmund and Kishore Doshi. Recent developments in co₂ removal membrane technology. *UOP LLC*, 1, 1999.
- [21] A Bos, IGM Pünt, Matthias Wessling, and H Strathmann. Plasticization-resistant glassy polyimide membranes for co₂/co₄ separations. *Separation and Purification Technology*, 14(1-3):27–39, 1998.
- [22] Matthias Wessling, S Schoeman, Th Van der Boomgaard, and CA Smolders. Plasticization of gas separation membranes. *Gas separation & purification*, 5(4):222–228, 1991.
- [23] AY Houde, SS Kulkarni, and MG Kulkarni. Permeation and plasticization behavior of glassy polymers: a waxd interpretation. *Journal of membrane science*, 71(1-2):117–128, 1992.
- [24] Norman R Horn and DR Paul. Carbon dioxide sorption and plasticization of thin glassy polymer films tracked by optical methods. *Macromolecules*, 45(6):2820–2834, 2012.

- [25] ES Sanders. Penetrant-induced plasticization and gas permeation in glassy polymers. *Journal of Membrane Science*, 37(1):63–80, 1988.
- [26] John Kearsley Mitchell. On the penetrativeness of fluids. *Journal of Membrane Science*, 100(1):11–16, 1995.
- [27] William J Koros and Rey T Chern. Separation of gaseous mixtures using polymer membranes. *Handbook of separation process technology*, pages 862–953, 1987.
- [28] Richard W Baker. Future directions of membrane gas separation technology. *Industrial & engineering chemistry research*, 41(6):1393–1411, 2002.
- [29] Yoshiyuki Okamoto, Hao-Chun Chiang, Minfeng Fang, Michele Galizia, Tim Merkel, Milad Yavari, Hien Nguyen, and Haiqing Lin. Perfluorodioxolane polymers for gas separation membrane applications. *Membranes*, 10(12):394, 2020.
- [30] Michele Galizia, Won Seok Chi, Zachary P Smith, Timothy C Merkel, Richard W Baker, and Benny D Freeman. 50th anniversary perspective: polymers and mixed matrix membranes for gas and vapor separation: a review and prospective opportunities. *Macromolecules*, 50(20):7809–7843, 2017.
- [31] A Bos, IGM Pünt, Matthias Wessling, and H Strathmann. Co₂-induced plasticization phenomena in glassy polymers. *Journal of membrane science*, 155(1):67–78, 1999.
- [32] Kaushik Nath. *Membrane separation processes*. PHI Learning Pvt. Ltd., 2017.
- [33] William J Koros. Simplified analysis of gas/polymer selective solubility behavior. *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition*, 23(8):1611–1628, 1985.
- [34] DR Paul. Gas sorption and transport in glassy polymers. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, 83(4):294–302, 1979.
- [35] Scott Matteucci, Yuri Yampolskii, Benny D Freeman, and Ingo Pinnau. Transport of gases and vapors in glassy and rubbery polymers. *Materials science of membranes for gas and vapor separation*, 1:1–2, 2006.
- [36] RB Pumps Bird, WE Stewart, and EN Lightfoot. *Transport phenomena*, revised, 2007.
- [37] TA Barbari and RM Conforti. Recent theories of gas sorption in polymers. *Polymers for Advanced Technologies*, 5(11):698–707, 1994.
- [38] Kanchan Ghosal and Benny D Freeman. Gas separation using polymer membranes: an overview. *Polymers for advanced technologies*, 5(11):673–697, 1994.
- [39] Nada Mehio, Sheng Dai, and De-en Jiang. Quantum mechanical basis for kinetic diame-

- ters of small gaseous molecules. *The Journal of Physical Chemistry A*, 118(6):1150–1154, 2014.
- [40] Michael P Allen and Dominic J Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [41] Enoc Cetina Mancilla, Hugo Hernández-Martínez, Mikhail G Zolotukhin, F Alberto Ruiz-Treviño, María Ortencia González-Díaz, Jorge Cardenas, and Ullrich Scherf. Poxinar membrane family for gas separation. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(33):15280–15287, 2019.
- [42] Gunnar Karlsson. *Diffusion in poly (vinyl alcohol) and polyethylene as determined by computational simulations and modeling*. PhD thesis, Institutionen för polymerteknologi, 2002.
- [43] Huai Sun, Zhao Jin, Chunwei Yang, Reinier LC Akkermans, Struan H Robertson, Neil A Spenley, Simon Miller, and Stephen M Todd. Compass ii: extended coverage for polymer and drug-like molecule databases. *Journal of molecular modeling*, 22(2):47, 2016.
- [44] Suzanne Sánchez-García, F Alberto Ruiz-Treviño, Manuel J Aguilar-Vega, and Mikhail G Zolotukhin. Gas permeability and selectivity in thermally modified poly (oxyindole biphenylene) membranes bearing a tert-butyl carbonate group. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 55(25):7012–7020, 2016.
- [45] Jesús Ortiz-Espinoza, F Alberto Ruiz-Treviño, Hugo Hernández-Martínez, Manuel J Aguilar-Vega, and Mikhail G Zolotukhin. Gas transport properties in cross-linked and vacuum annealed poly (oxyindole biphenylene) membranes. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(37):12511–12518, 2018.
- [46] José Luis Santiago García, María Isabel Loría Bastarrachea, and Manuel de Jesús Aguilar Vega. Aromatic polyamides density from molecular dynamics simulation. In *Macromolecular Symposia*, volume 325, pages 120–124. Wiley Online Library, 2013.
- [47] Richard H Boyd. An off-lattice constant-pressure simulation of liquid polymethylene. *Macromolecules*, 22(5):2477–2481, 1989.
- [48] Yuan H Zhao, Michael H Abraham, and Andreas M Zissimos. Fast calculation of van der waals volume as a sum of atomic and bond contributions and its application to drug compounds. *The Journal of organic chemistry*, 68(19):7368–7373, 2003.
- [49] Cristian Carrera-Figueiras and Manuel Aguilar-Vega. Gas permeability and selectivity of

- hexafluoroisopropylidene aromatic isophthalic copolyamides. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 43(19):2625–2638, 2005.
- [50] Maria Ortencia González-Díaz, Rita Sulub-Sulub, Wilberth Herrera-Kao, Humberto Vázquez-Torres, Mikhail G Zolotukhin, and Manuel Aguilar-Vega. Enhanced gas transport performance of polyamide membranes by postpolymerization modification. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(27):8989–8996, 2018.
- [51] Jozef Bicerano. *Prediction of polymer properties*. cRc Press, 2002.
- [52] Yuli K Godovsky. *Thermophysical properties of polymers*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [53] DW Van Krevelen. *Properties of polymers*, third completely revised edition, 1990.
- [54] Junmei Wang and Tingjun Hou. Application of molecular dynamics simulations in molecular property prediction ii: diffusion coefficient. *Journal of computational chemistry*, 32(16):3505–3519, 2011.
- [55] Javier Sacristan and Carmen Mijangos. Free volume analysis and transport mechanisms of pvc modified with fluorothiophenol compounds. a molecular simulation study. *Macromolecules*, 43(17):7357–7367, 2010.
- [56] In-Chul Yeh and Gerhard Hummer. System-size dependence of diffusion coefficients and viscosities from molecular dynamics simulations with periodic boundary conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40):15873–15879, 2004.
- [57] Thomas R Cuthbert, Norman J Wagner, Michael E Paulaitis, Giovanni Murgia, and Bruno D’Aguanno. Molecular dynamics simulation of penetrant diffusion in amorphous polypropylene: diffusion mechanisms and simulation size effects. *Macromolecules*, 32(15):5017–5028, 1999.
- [58] Gaurav Pranami and Monica H Lamm. Estimating error in diffusion coefficients derived from molecular dynamics simulations. *Journal of chemical theory and computation*, 11(10):4586–4592, 2015.
- [59] R Chitra and S Yashonath. Estimation of error in the diffusion coefficient from molecular dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(27):5437–5445, 1997.
- [60] Patricia Gestoso and Nikos Ch Karayiannis. Detailed atomistic simulation of the barrier properties of linear and short-chain branched polyethylene melts through a hierarchical modeling approach. In *Computer Aided Chemical Engineering*, volume 22, pages 201–

239. Elsevier, 2006.
- [61] Xavier Michalet. Mean square displacement analysis of single-particle trajectories with localization error: Brownian motion in an isotropic medium. *Physical Review E*, 82(4): 041914, 2010.
- [62] Florian Müller-Plathe, Stephen C Rogers, and Wilfred F van Gunsteren. Computational evidence for anomalous diffusion of small molecules in amorphous polymers. *Chemical physics letters*, 199(3-4):237–243, 1992.
- [63] Benny Freeman, Yuri Yampolskii, and Ingo Pinnau. *Materials science of membranes for gas and vapor separation*. John Wiley & Sons, 2006.
- [64] Florian Müller-Plathe, Stephen C Rogers, and Wilfred F van Gunsteren. Gas sorption and transport in polyisobutylene: Equilibrium and nonequilibrium molecular dynamics simulations. *The Journal of chemical physics*, 98(12):9895–9904, 1993.
- [65] Constantine S Chassapis, John K Petrou, John H Petropoulos, and Doros N Theodorou. Analysis of computed trajectories of penetrant micromolecules in a simulated polymeric material. *Macromolecules*, 29(10):3615–3624, 1996.
- [66] Nikos Ch Karayiannis, Vlasis G Mavrantzas, and Doros N Theodorou. Diffusion of small molecules in disordered media: study of the effect of kinetic and spatial heterogeneities. *Chemical engineering science*, 56(8):2789–2801, 2001.

ANEXO 1

A1.1. Cálculo de los valores de V_{vdW} para POBI-Ph mediante índices de Bicerano

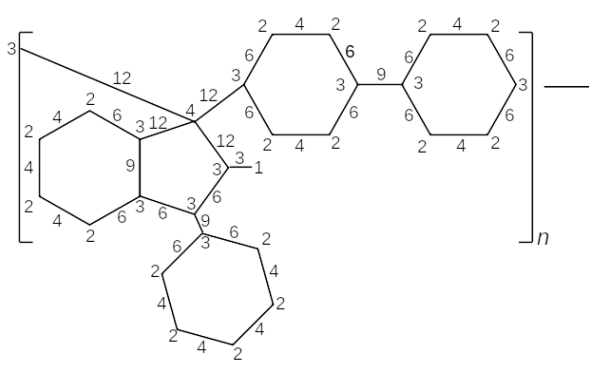


Figura 3.29. Índices atómicos δ e índices atómicos de enlace β de la estructura POBI-Ph.

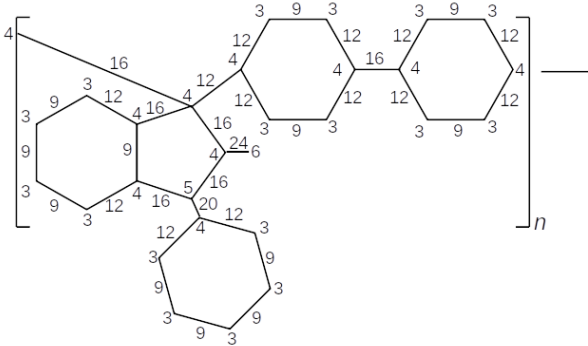


Figura 3.30. Índices atómicos δ^V e índices atómicos de enlace β^V de la estructura POBI-Ph.

$${}^0\chi \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta}} \right) = \frac{17}{\sqrt{2}} + \frac{9}{\sqrt{3}} + \frac{1}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{1}} = \mathbf{18.7170 \text{ cc/mol}}$$

$${}^0\chi^V \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta^V}} \right) = \frac{16}{\sqrt{3}} + \frac{10}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{5}} = \mathbf{15.0931 \text{ cc/mol}}$$

$${}^1\chi \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta}} \right) = \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{11}{\sqrt{4}} + \frac{14}{\sqrt{6}} + \frac{4}{\sqrt{12}} + \frac{3}{\sqrt{9}} = \mathbf{13.9475 \text{ cc/mol}}$$

$${}^1\chi^V \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta^V}} \right) = \frac{11}{\sqrt{9}} + \frac{12}{\sqrt{12}} + \frac{8}{\sqrt{16}} + \frac{1}{\sqrt{24}} + \frac{1}{\sqrt{20}} = \mathbf{9.5585 \text{ cc/mol}}$$

$$N_{vdW} \equiv N_{\text{menoar}}^0 + N_{\text{mear}}^0 + N_{\text{amida}}^0 + N_{OH}^0 + 2N_{\text{cianuro}}^0 - 3N_{\text{carbonato}}^0 \\ - 4N_{\text{cíclico}}^0 - 2.5N_{\text{fusionado}}^2 + 2N_{C=C}^0 + 7N_{Si}^0 - 8N_{(-S-)}^0 - 4N_{Br}^0$$

$$N_{vdW} \equiv -2.5(2) = \mathbf{-5}$$

$$V_{vdW} \approx 2.286940(18.7170) + 17.140570(9.5585) + 1.369231(-5)$$

$$V_{vdW} \approx \mathbf{199.7966}$$

A1.2. Cálculo de los valores de V_{vdW} para POBI-bTFMPh mediante índices de Bicerano

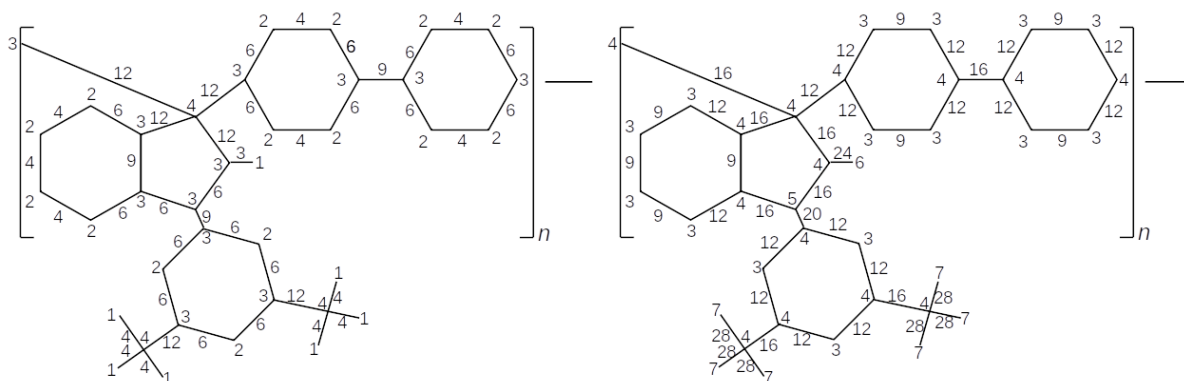


Figura 3.31. Índices atómicos δ e índices atómicos de enlace β de la estructura POBI-bTFMPh.

Figura 3.32. Índices atómicos δ^V e índices atómicos de enlace β^V de la estructura POBI-bTFMPh.

$${}^0\chi \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta}} \right) = \frac{15}{\sqrt{2}} + \frac{11}{\sqrt{3}} + \frac{3}{\sqrt{4}} + \frac{7}{\sqrt{1}} = \mathbf{25.4575 \text{ cc/mol}}$$

$${}^0\chi^V \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\delta^V}} \right) = \frac{14}{\sqrt{3}} + \frac{14}{\sqrt{4}} + \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{\sqrt{5}} + \frac{6}{\sqrt{7}} = \mathbf{18.2062 \text{ cc/mol}}$$

$${}^1\chi \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta}} \right) = \frac{1}{\sqrt{3}} + \frac{7}{\sqrt{4}} + \frac{14}{\sqrt{6}} + \frac{6}{\sqrt{12}} + \frac{3}{\sqrt{9}} = \mathbf{17.5249 \text{ cc/mol}}$$

$${}^1\chi^V \equiv \sum_{\text{vértices}} \left(\frac{1}{\sqrt{\beta^V}} \right) = \frac{11}{\sqrt{9}} + \frac{12}{\sqrt{12}} + \frac{10}{\sqrt{16}} + \frac{1}{\sqrt{24}} + \frac{1}{\sqrt{20}} + \frac{6}{\sqrt{28}} = \mathbf{11.1924 \text{ cc/mol}}$$

$$N_{vdW} \equiv \overset{0}{N_{\text{menoar}}} + \overset{0}{N_{\text{near}}} + \overset{0}{N_{\text{amida}}} + \overset{0}{N_{\text{OH}}} + \overset{0}{2N_{\text{cianuro}}} - \overset{0}{3N_{\text{carbonato}}} \\ - \overset{0}{4N_{\text{cíclico}}} - \overset{0}{2.5N_{\text{fusionado}}} + \overset{2}{2N_{\text{C}=\text{C}}} + \overset{0}{7N_{\text{Si}}} - \overset{0}{8N_{\text{(S)}}} - \overset{0}{4N_{\text{Br}}}$$

$$N_{vdW} \equiv -2.5(2) = \mathbf{-5}$$

$$V_{vdW} \approx 2.286940(25.4575) + 17.140570(11.1924) + 1.369231(-5)$$

$$V_{vdW} \approx \mathbf{243.2175}$$

ANEXO 2

A2.1. Desplazamientos cuadráticos medios para POBI-H y longitud de cadena de 5 y 20 UR

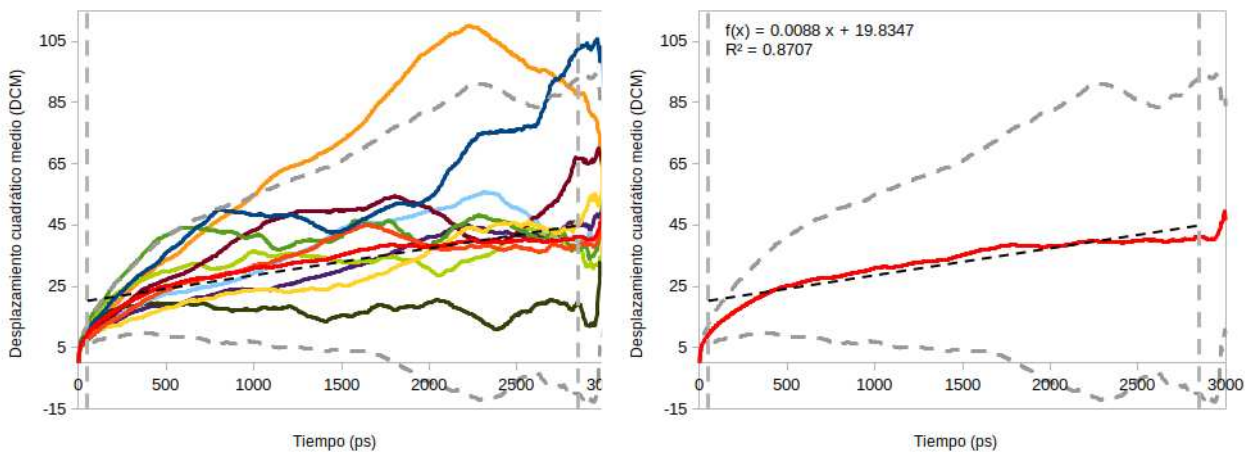


Figura 3.33. POBI-H (5 ur). Izquierda: DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD; derecha: DCM promedio vs. tiempo de simulación. Las líneas grises punteadas representan $\pm 2\sigma$.

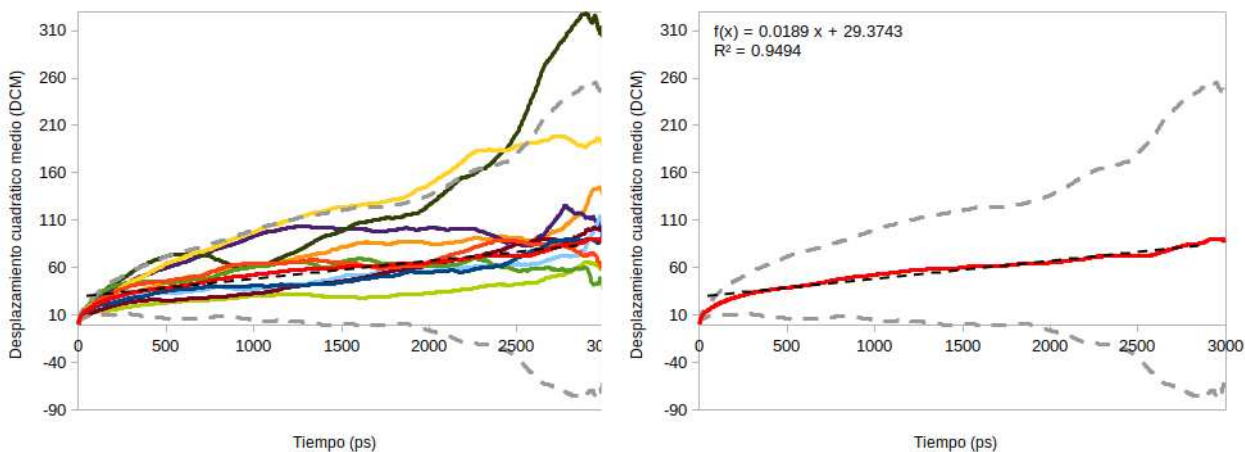


Figura 3.34. POBI-H (20 ur). Izquierda: DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD; derecha: DCM promedio vs. tiempo de simulación. Las líneas grises punteadas representan $\pm 2\sigma$.

A2.2. Desplazamientos cuadráticos medios para POBI-Ph y longitud de cadena de 5 y 13 UR

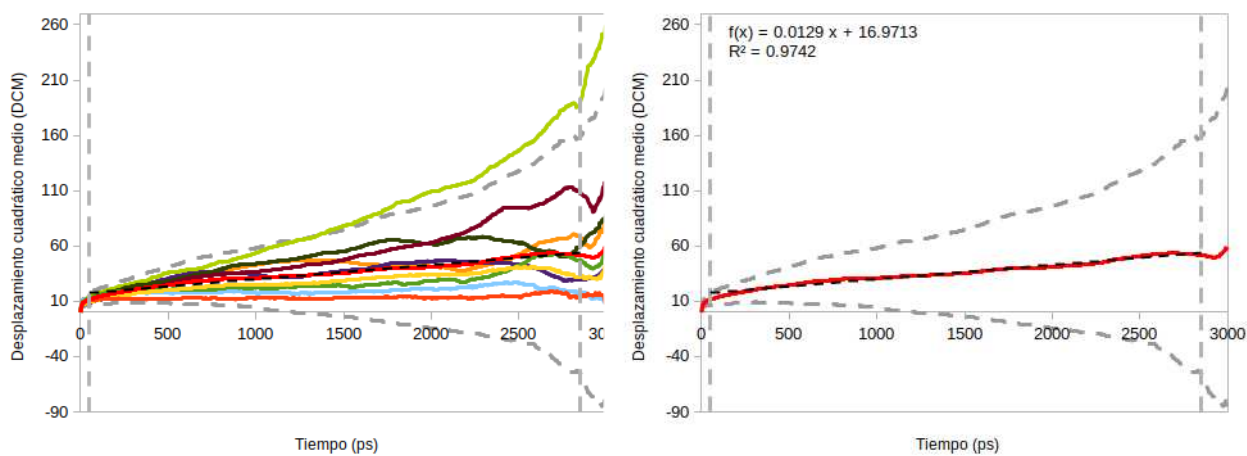


Figura 3.35. POBI-Ph (5 ur). Izquierda: DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD; derecha: DCM promedio vs. tiempo de simulación. Las líneas grises punteadas representan $\pm 2\sigma$.

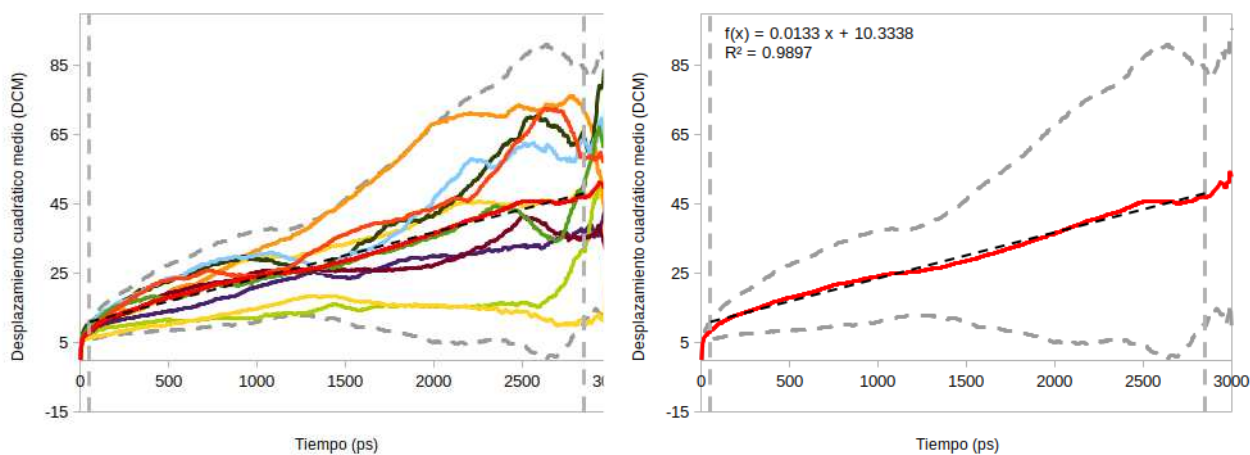


Figura 3.36. POBI-Ph (13 ur). Izquierda: DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD; derecha: DCM promedio vs. tiempo de simulación. Las líneas grises punteadas representan $\pm 2\sigma$.

A2.3. Desplazamientos cuadráticos medios para POBI-bTFMPh y longitud de cadena de 5 y 13 UR

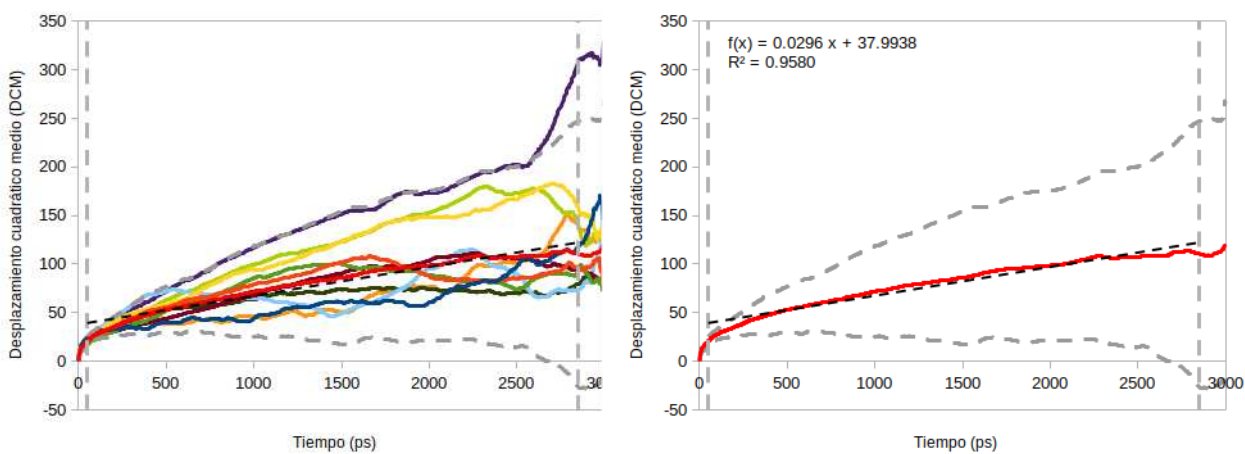


Figura 3.37. POBI-bTFMPh (5 ur). Izquierda: DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD; derecha: DCM promedio vs. tiempo de simulación. Las líneas grises punteadas representan $\pm 2\sigma$.

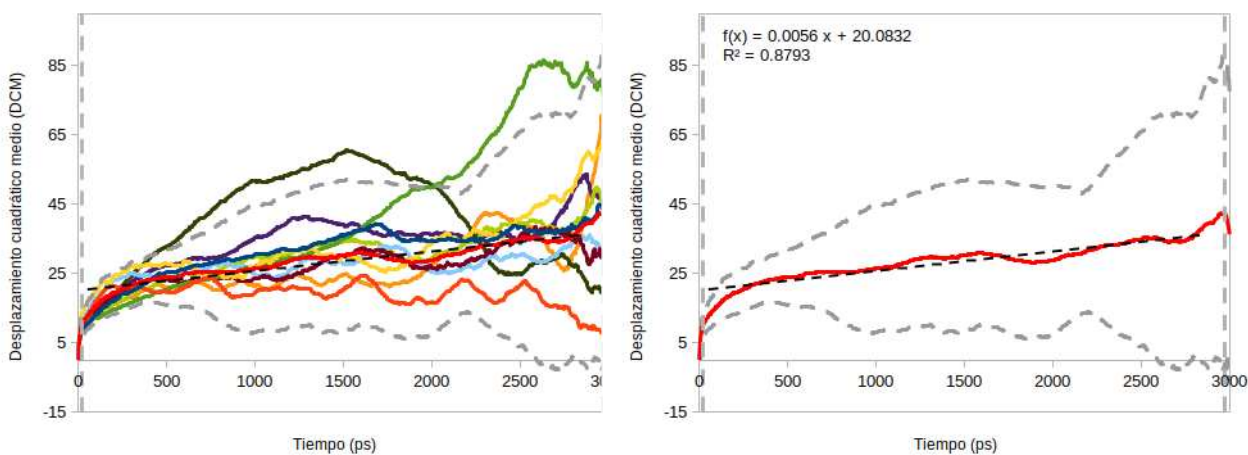


Figura 3.38. POBI-bTFMPh (13 ur). Izquierda: DCM vs. tiempo de simulación para 10 corridas de MD; derecha: DCM promedio vs. tiempo de simulación. Las líneas grises punteadas representan $\pm 2\sigma$.

ANEXO 3

A3.1. Desplazamientos totales de las moléculas de CO₂ dentro de la celda de POBI-H

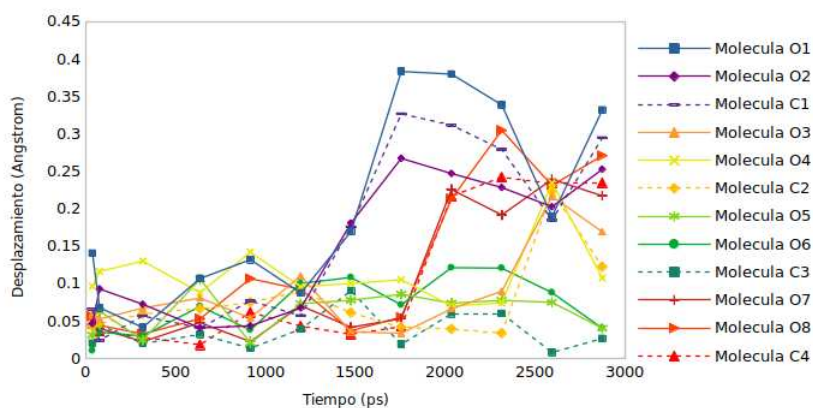


Figura 3.39. POBI-H (13 ur). Desplazamientos totales de los CO₂. Las líneas punteadas representan el desplazamiento del carbono y las líneas sólidas el de los oxígenos.

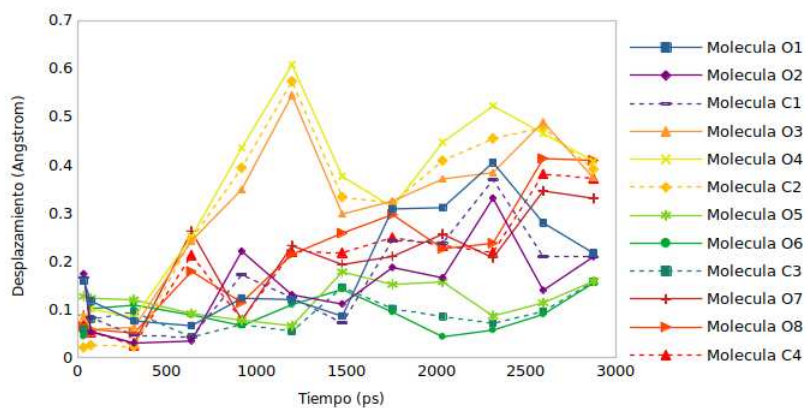


Figura 3.40. POBI-H (20 ur). Desplazamientos totales de los CO₂. Las líneas punteadas representan el desplazamiento del carbono y las líneas sólidas el de los oxígenos.

A3.2. Desplazamientos totales de las moléculas de CO₂ dentro de la celda de POBI-Ph

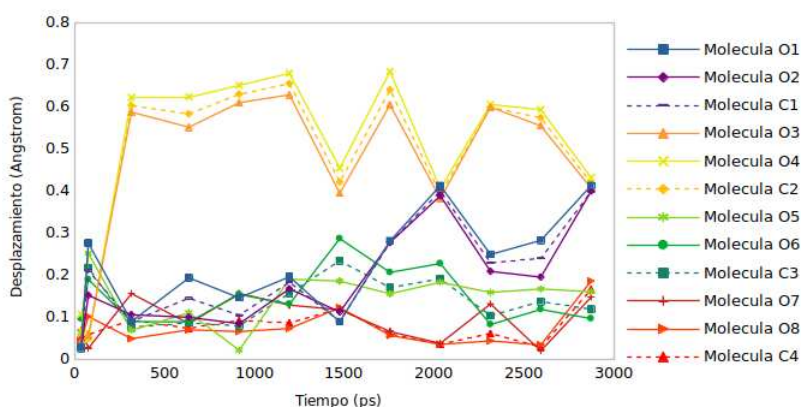


Figura 3.41. POBI-Ph (5 ur). Desplazamientos totales de los CO₂. Las líneas punteadas representan el desplazamiento del carbono y las líneas sólidas el de los oxígenos.

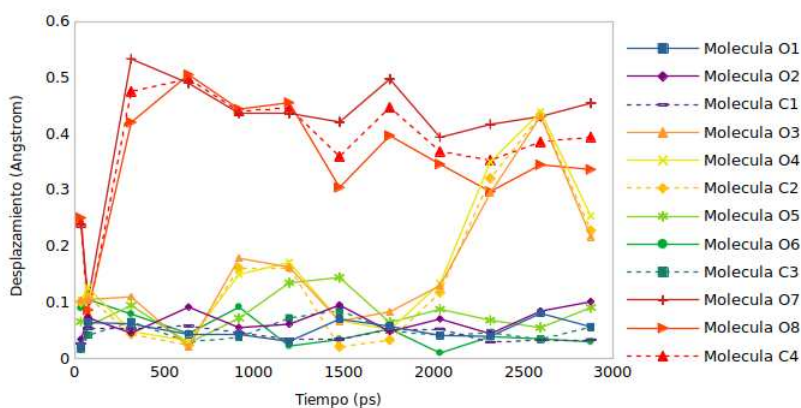


Figura 3.42. POBI-Ph (13 ur). Desplazamientos totales de los CO₂. Las líneas punteadas representan el desplazamiento del carbono y las líneas sólidas el de los oxígenos.

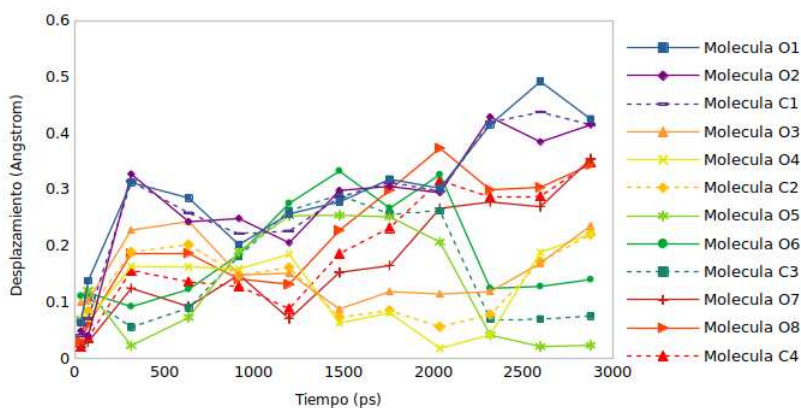


Figura 3.43. POBI-Ph (20 ur). Desplazamientos totales de los CO₂. Las líneas punteadas representan el desplazamiento del carbono y las líneas sólidas el de los oxígenos.

A3.3. Desplazamientos totales de las moléculas de CO₂ dentro de la celda de POBI-bTFMPh

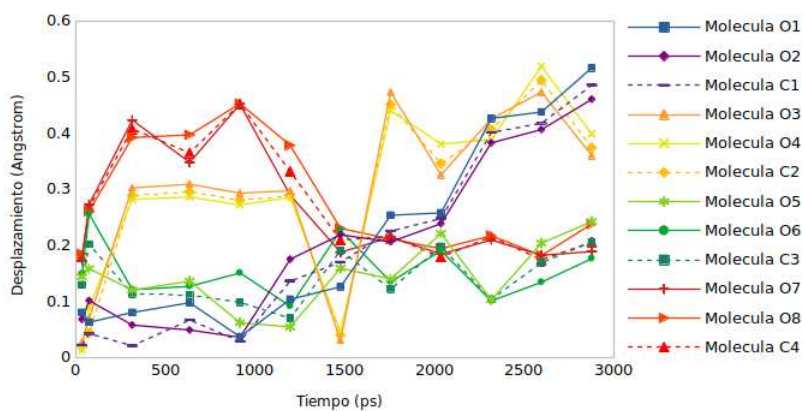


Figura 3.44. POBI-bTFMPh (5 ur). Desplazamientos totales de los CO₂. Las líneas punteadas representan el desplazamiento del carbono y las líneas sólidas el de los oxígenos.

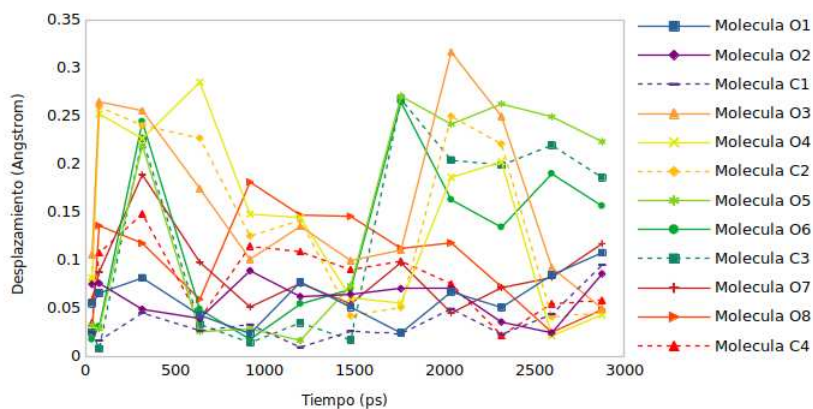


Figura 3.45. POBI-bTFMPh (13 ur). Desplazamientos totales de los CO₂. Las líneas punteadas representan el desplazamiento del carbono y las líneas sólidas el de los oxígenos.

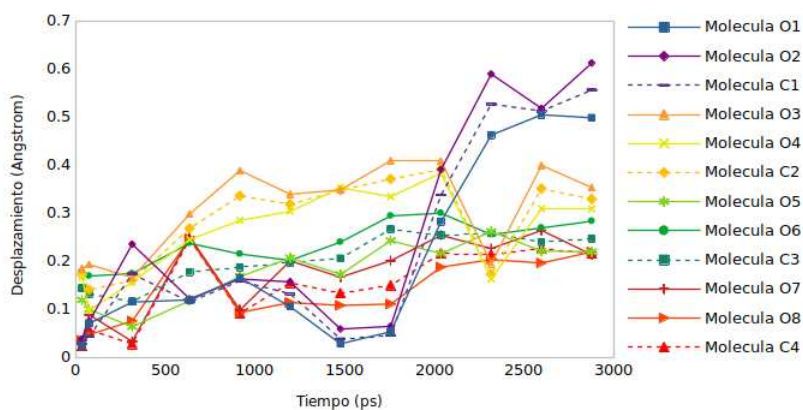


Figura 3.46. POBI-bTFMPh (20 ur). Desplazamientos totales de los CO₂. Las líneas punteadas representan el desplazamiento del carbono y las líneas sólidas el de los oxígenos.

