

Enfoque teórico de la conductividad térmica de cadenas simples de polietileno utilizando la función de green

Theoretical approach to the thermal conductivity of single polyethylene chains using the green function

Javier Vergara-Lorduy^a, Álvaro García M^b, Eider Iván Vivas^b Ricardo Vivas-Reyes^{a,c}

^a Grupo de Química Cuántica y Teórica, Universidad de Cartagena, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Campus de San Pablo, 130014 Cartagena, Colombia.

^b Grupo GICIS, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Dpto. de Física, Campus San Pablo, 130014 Cartagena, Colombia.

^c Grupo CipTec., Fundación Universitaria Comfenalco, Facultad de ingenierías, Programa de ingeniería Industrial, Cartagena, Colombia.

Recibido: 15 de julio de 2019.

Aceptado: 11 de diciembre de 2019.

RESUMEN

Los estudios sobre la conductividad térmica de cadenas simples de polímeros han sido de vital importancia para mejorar propiedades térmicas de los materiales poliméricos voluminosos. En la presente investigación se calculó la conductividad térmica de nanofibras de polietileno de alta densidad (HDPE por sus siglas en inglés) mediante el enfoque del método de simulación de dinámica molecular en equilibrio Green-Kubo. Los resultados sugieren que la conductividad térmica de una cadena de nanofibra de polietileno es alta (aproximadamente 26 W/mK) a temperatura ambiente, y ésta alcanza valores mayores al aumentar la longitud de la cadena, por ende, dicho enfoque proporciona estrategias útiles para optimizar las propiedades térmicas intrínsecas de las nanoestructuras poliméricas.

Palabras clave: Green-Kubo; Polietileno; Conductividad Térmica; Dinámica Molecular en equilibrio.

ABSTRACT

Studies on thermal conductivity of single polymer chains have been of vital importance to improve thermal properties of bulky polymeric materials. In the present research, the thermal conductivity of high density polyethylene (HDPE) nanofibers was calculated using the Green-Kubo equilibrium molecular dynamics simulation method. Results suggest that the thermal conductivity of a polyethylene nanofiber chain is high (approximately 26 W/mK) at room temperature, and this reaches higher values when increasing the chain length, therefore this approach provides useful strategies to optimize the intrinsic thermal properties of polymeric nanostructures.

Keywords: Green-Kubo; Polyethylene; Thermal Conductivity; Equilibrium molecular dynamics

INTRODUCCIÓN

Los materiales poliméricos, tanto naturales como sintéticos, desempeñan un papel tanto esencial como ubicuo en la vida cotidiana por sus propiedades únicas, que incluyen la dureza, viscoelasticidad y la tendencia a formar vidrios y estructuras semicristalinas en lugar de cristales. En los últimos años, con el progreso en los nanofluidos y nanotecnología, las nanoestructuras de polímeros han atraído una creciente atención por sus amplias aplicaciones potenciales en áreas tales como la fotónica, [1,2] mecatrónica, [3,4], medicina y nanodispositivos fluidicos. [5, 6] conductividad iónica, en las baterías secundarias de estado sólido con matriz polimérica de alta densidad de energía se consideran la nueva generación de dispositivos para almacenamiento de energía debido a su flexibilidad pueden alcanzar grades áreas interfaciales entre el electrodo electrolito seguras, biodegradables y quizás lo más importante soportan numerosos ciclos de carga y descarga

Recientemente se han probado capas de nanoestructuras de polímeros para controlar la conductancia térmica interfacial de los sólidos [7-9]. Sin embargo, los polímeros generalmente tienen una conductividad térmica muy baja (entre 0.1 y 1 W/mK) y las conductividades térmicas de las nanoestructuras están aún más limitadas por la dispersión de los fonones la cual aún no coincide con la condición de la disipación de calor de ultra alta densidad (UHDHD) en la mayoría de los nanodispositivos [10], los electrolitos solidos con matriz de poli (óxido de etileno) (PEO) presentan alta conductividad iónica, mientras que su conductividad térmica es baja. El pobre transporte térmico dentro de las baterías suprime la disipación de calor, aumenta la inhomogeneidad de la temperatura y el estrés térmico dentro de las baterías, lo que deteriora su vida útil. Por lo tanto, rellenar polímeros con aditivos con alta conductividad térmica, como nanopartículas metálicas o nanotubos de carbono, o construir redes de transporte de calor son formas típicas de aumentar su transporte térmico [11]. Sin embargo, la mejora de la conductividad térmica de dichos nanocompuestos sigue siendo muy inferior a las expectativas debido a la alta resistencia térmica de contacto en las interfaces de los polímeros y a la disminución de la conductividad térmica de los aditivos afectada por el entorno. [12, 13] Por lo tanto, aumentar la conductividad térmica intrínseca de las nanoestructuras de polímeros es altamente deseable.

Más aún, la alta conductividad térmica de una sola cadena de polietileno (PE) o cadenas de PE orientadas se ha confirmado mediante mediciones experimentales. Shen et al. [14] midieron la conductividad térmica de nanofibras de PE ultra estiradas (aproximadamente 104 W/mK). Cao et al. [15-16] descubrieron que la conductividad térmica de las matrices de nanofibras de PE con una alta orientación de las cadenas era de 26,5 W/mK, aproximadamente 300 veces la de su contraparte en masa. Teniendo en cuenta que el PE es uno de los polímeros no conductores que tienen conductividades eléctricas extremadamente bajas, una cadena de PE será un posible candidato de materiales con conductividades térmicas altas mientras tenga una conductividad eléctrica lo suficientemente baja como para ser implementado por ingenieros en un circuito integrado. Con frecuencia, la orientación aleatoria de las cadenas de polímeros con acoplamientos muy débiles entre ellos en

polímeros amorfos o polímeros semicristalinos de fase amorfa acorta la trayectoria libre media de los fonones y produce una conductividad térmica baja. Si las cadenas de polímero están alineadas en una dirección determinada girando [17] o estirándose [18,19], el transporte de calor balístico aumentará y, por lo tanto, la conductividad térmica a lo largo de esta dirección aumentará considerablemente, por lo cual es de mucha utilidad investigar la conducción térmica en una sola cadena del polímero. En el presente trabajo se estudian tanto la conductividad térmica de las cadenas de PE como la dependencia de ésta respecto a la longitud de la cadena por medio de simulaciones de dinámica molecular en equilibrio de cadenas de PE individuales utilizando el enfoque de Green-Kubo para determinar los tiempos de relajación de los fonones, esto con el fin de estudiar teóricamente las propiedades térmicas de nanofibras de carbono alineados y compuestos a base de polímeros, en especial de polietileno.

DETALLES COMPUTACIONALES

Para el diseño de las cadenas de polietileno se empleó un modelo simplificado de una sola cadena de tal forma que se considera cada grupo metilo (monómero CH_2) como un solo átomo con un campo de fuerza que determina las interacciones entre los átomos unidos, como muestra la Figura 1. El modelo desprecia el movimiento de los átomos de hidrógeno al unirlos de forma rígida a los átomos de carbono de la cadena principal. Se utilizó el potencial de búsqueda (modelo de Kirkwood) para describir las interacciones atómicas evaluando el cambio de cuatro términos contribuyentes; estiramiento de enlace, ángulo del enlace, rotación diédrica e interacciones de Van der Waals no enlazantes (Lennard-Jones) [20]. Se escogió el potencial de búsqueda debido a que puede describir con precisión la conductividad térmica de las cadenas de PE a un menor costo computacional respecto a otros sistemas.

Para el análisis de la simulación de los procesos de transferencia de calor a una escala atómica en el sistema de cadenas de PE se escogió el método de simulación de dinámica molecular en equilibrio Green-Kubo incluido en el paquete del software LAMMPS desarrollado por el Sandia National Laboratories [21]. Se utilizaron condiciones de frontera periódicas para todas las simulaciones con un time step de 0.5 femtosegundos y se corrieron en equilibrio durante 5 nanosegundos en total, con un tiempo de equilibrio de 100 picosegundos. Las condiciones preliminares para todas las simulaciones emplearon las posiciones de la conformación más estable (energía mínima de conformación) y se estableció una temperatura ambiente de 298,15 K aproximadamente de tal forma que la dispersión de los límites no ocultó ningún comportamiento divergente permitiendo la propagación de los modos de fonones en una longitud lineal de átomos. Por lo tanto, estos resultados de la función de dinámica molecular en equilibrio de Green-Kubo nos permitieron explorar y analizar la conductividad térmica limitante de algunas cadenas lineales de polietileno variando la longitud de éstas desde 50 hasta 100 nm de longitud.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al disponer de la estructura bidimensional de las nanofibras de polietileno se inició la construcción tridimensional de las cadenas simples por medio del *sketcher* de Gaussian 09 [22], luego se minimizaron las estructuras hasta encontrar la conformación de menor energía libre de minimización y éstas fueron escogidas para el posterior análisis. La simulación de dinámica molecular de la función de autocorrelación del flujo de calor definida en la integral de Green-Kubo de conductividad térmica se muestra en la Figura 2. Se evidencia que la conductividad térmica general de las cadenas simples de nanofibras de polietileno mejora ampliamente respecto a la conductividad térmica de polietileno de alta densidad voluminoso (aproximadamente 0.5 W / mK).

La cadena de nanofibras de diámetro de 100 nm de longitud es la que posee la más alta conductividad térmica general, por ende, fue la utilizada para analizar los datos principales derivados de ésta. Los resultados obtenidos muestran que la conductividad térmica aumenta con el tiempo de integración dentro del primer nanosegundo y ésta continúa aumentando en el límite de integración hasta aproximadamente 2,2 ns, lo cual muestra que la conductividad térmica presenta un comportamiento distinto respecto a los materiales cristalinos tridimensionales voluminosos estudiados por el método de la función de Green-Kubo, dado que la integración de la función de autocorrelación del flujo de calor normalmente converge dentro de los primeros 500 ps (0,5 ns) de tiempo de corrida de la simulación [23]. A pesar de atípico, tal comportamiento podría ser debido a una característica de la trayectoria en vez de sólo ser por las velocidades iniciales aleatorias. A temperatura ambiente, las conductividades térmicas promedio son de 22.5 W/mK y 26.5 W/mK para las nanofibras individuales de polietileno con longitudes de 90 nm y 100 nm, respectivamente. Al comparar estos valores con la conductividad térmica de las nanofibras de PE de ultra alta densidad de Shen et al. [14] obtenemos valores menores debido a que las cadenas de nanofibra no se encuentran tan alineadas respecto a éstas y esto limita los efectos de la dispersión de fonones a lo largo de la cadena, por ende, la conductividad térmica intrínseca de las matrices de nanofibras de polietileno aún puede ser mejorada.

La Figura 3 muestra el cambio del tensor de flujo de calor J en el tiempo de simulación para un máximo de $t = 5,0$ ns para la cadena de nanofibra de longitud de 100 nm. Se aprecia que el resultado del flujo de calor converge entre 2,5 y 4,0 ns de corrida, lo cual muestra que la duración del tiempo de simulación de 5,0 ns es suficiente para que la función converja. Sin embargo, se pudo apreciar ciertos saltos dentro de los límites de convergencia de la simulación, estos pueden atribuirse a la existencia de modos de borde localizados (LEM por sus siglas en inglés) y la acumulación de LEM causada por el intercambio de velocidad.

La figura 4 muestra las conductividades térmicas de simulación de las nanofibras de PE al variar la longitud de sus cadenas. Se realizó la simulación del mismo modo que se hizo para la cadena de 100 nm de longitud y luego se promedió cada una de las conductividades térmicas respecto a cada cadena. Como se esperaba, la conductividad térmica es

directamente proporcional al tamaño de las cadenas a una temperatura constante (temperatura ambiente), es decir, el aumento del flujo de calor debido a la dispersión de fonones es mayor entre más grande es el polímero, mientras que la tendencia se debilita con la disminución de la longitud, como por ejemplo para el valor de 50 nm, que es el menor de las cadenas escogidas.

Aunque en cálculos anteriores se ha observado evidencia de modos no atenuantes en polímeros, nuestros cálculos revelan que dichos modos tendrían un efecto poco significativo para cadenas menores de 1 μm de longitud. Respecto al diseño potencial de nuevas nanofibras de polietileno, existen futuros factores a evaluar para mejorar las propiedades de transporte de las cadenas de polímeros, tales como la resistencia térmica de contacto relacionada con los extremos de las cadenas, velocidad de corte, perturbación vibracional, translocación, nano-confinamiento y cristalización, los cuales podrían jugar un papel importante en la alta orientación de las nanofibras de PE de tal forma que se puedan mejorar nuevas simulaciones que permitan dar con materiales poliméricos con alta conductividad térmica.

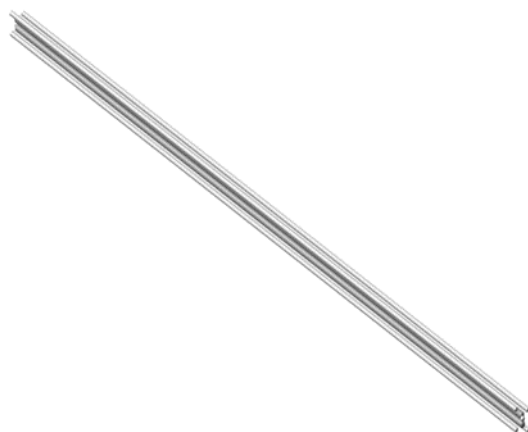


Fig. 1. Diseño de un modelo simplificado de una nanofibra de PE.

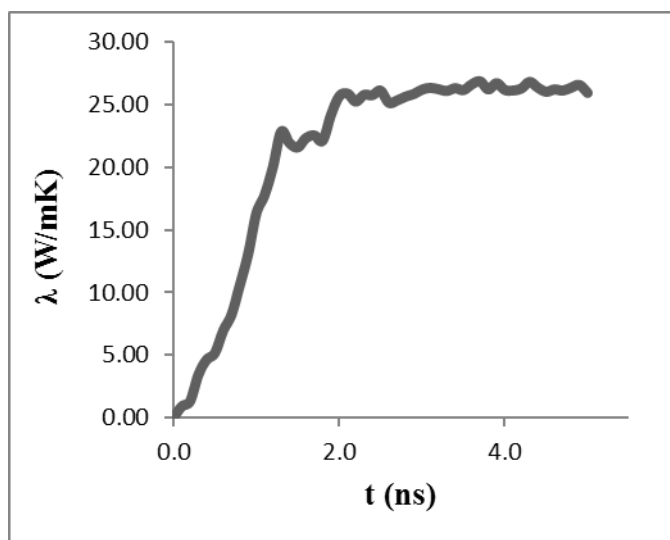


Fig. 2. Conductividad térmica de una cadena simple de polietileno de longitud de 100 nm.

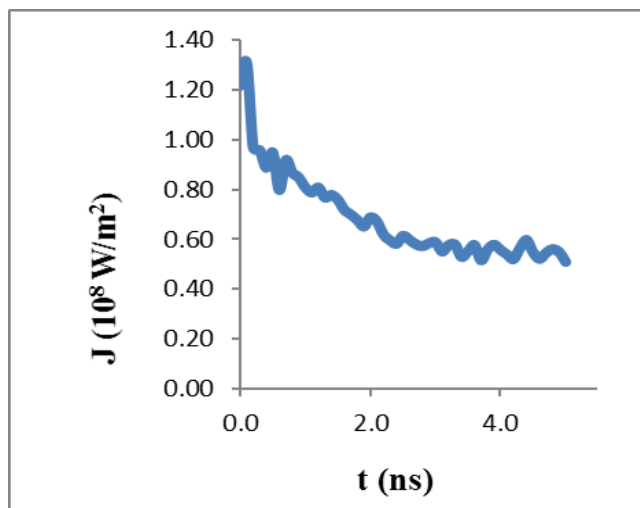


Fig. 3. Evolución del flujo de calor (tensor J) en el tiempo para una nanofibra de PE.

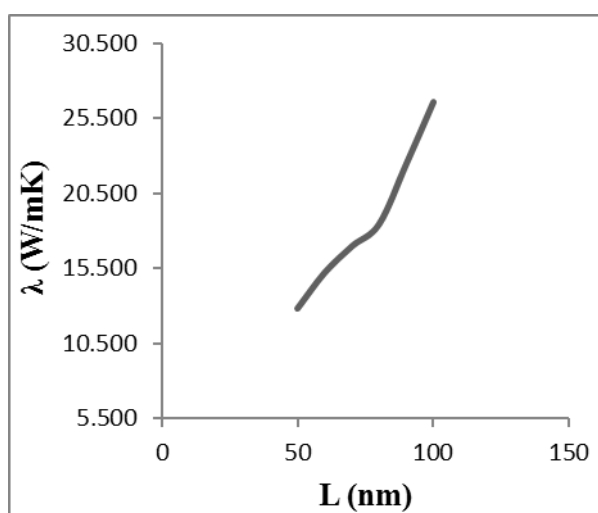


Fig. 4. Dependencia de la conductividad térmica de las nanofibras de PE con respecto a la longitud de sus cadenas.

CONCLUSIONES

En conclusión, en el presente trabajo se estudió la conductividad térmica de varias cadenas simples de polietileno mediante simulaciones de Dinámica Molecular por medio de la función de Green-Kubo. La conductividad térmica estimada de una nanofibra individual alcanzó un valor promedio máximo de 26.5 W/mK a temperatura ambiente, lo que indica que éstas poseen una orientación de aproximadamente 4 órdenes de magnitud menores a las cadenas de ultra alta densidad reportadas previamente, lo que quiere decir que aún existe un margen de mejora para las nanofibras estudiadas. Por otro lado, los resultados muestran que la conductividad térmica aumenta al aumentar la longitud de la cadena mientras que la tendencia se debilita al disminuir la longitud, lo que indica que el enfoque de la función de Green-Kubo proporciona estrategias útiles para optimizar las propiedades térmicas intrínsecas de las nanoestructuras poliméricas como aumentar la conductividad térmica del electrolito aumentando el alineamiento de las cadenas poliméricas en la región cristalina, sin desmejorar la conductividad iónica ya que en que esta se presenta en la región amorfa.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Li G, Shrotriya V, Huang J, Yao Y, Moriarty T, Emery K and Yang Y 2005 *Nat. Mater.* 4 864
- Nie Z and Kumacheva E 2008 *Nat. Mater.* 7 277
- Liu C 2007 *Adv. Mater.* 19 3783
- Ryan A J 2008 *Nature* 456 334

- Bruening M and Dotzauer D 2009 *Nat. Mater.* 8 449
- Charnley M, Textor M and Acikgoz C 2011 *React. Funct. Polym.* 71 329
- Wang RY, Segalman RA, Majumdar A. *Appl Phys Lett* 2006; 89:173113.
- Jin JZ, Manoharan MP, Wang Q, Haque MA. *Appl Phys Lett* 2009; 95:033113.
- Losego MD, Moh L, Arpin KA, Cahill DG, Braun PV. *Appl Phys Lett* 2010; 97:011908.
- Cahill DG, Ford WK, Goodson KE, Mahan GD, Majumdar A, Maris HJ, *et al.* *J Appl Phys* 2003; 93:793-818.
- Varshney V, Patnaik SS, Roy AK, Farmer BL. *Polymer* 2009; 50:3378-85.
- Padgett C W and Brenner C W 2004 *Nano Lett.* 4 1051
- Cao B Y and Hou Q W 2008 *Chin. Phys. Lett.* 25 1392
- Shen S, Henry A, Tong J, Zheng R T and Chen G 2010 *Nat. Nanotechnol.* 5 251
- Cao B Y, Li Y W, Kong J, Chen H, Xu Y, Yung K L and Cai A 2011 *Polymer* 52 1711
- Cao B Y, Kong J, Xu Y, Yung K L and Cai A 2013 *Heat Transfer Eng.* 34 131
- Choy CL, Fei Y, Xi TG. *J Polym Sci B Polym Phys* 1993; 31:365-70.
- Choy CL, Luk WK, Chen FC. *Polymer* 1978; 19:155-62.
- Choy CL, Wong YW, Yang GW, Kanamoto T. *J Polym Sci B Polym Phys* 1999; 37:3359-67.
- Kirkwood J G 1939 *J. Chem. Phys.* 7 506
- S. Plimpton, *J. Comput. Phys.* 1995; 117, 1 19.
- Frisch, M.J., Trucks, G.W.; Schlegel, H.B., Gaussian 09; *Molecular wave function calculator to obtain a series of atomic and molecular properties*; Gaussian Inc, Wallingford CT, 2004.
- Volz S and Chen G 2000 *Phys. Rev. B* 61 2651.