

# **Simulación del flujo de Polímeros a través de una Contracción-Expansión 4:1:4 mediante Simulación Molecular fuera del Equilibrio: Estudio de la Reología Extensional y el Aumento en la Caída de Presión.**

**A. Rojas Morales<sup>1</sup>, J. Castillo Tejas<sup>1\*</sup>, A. Ortiz Arroyo<sup>1</sup>, Juan F. J. Alvarado<sup>2</sup>, G. Luna Bárcenas<sup>3</sup> y O. Manero<sup>4</sup>**

<sup>(1)</sup> *Facultad de Ciencias Básicas, Ingeniería y Tecnología; Universidad Autónoma de Tlaxcala; Calzada Apizaquito S/N, Apizaco, Tlaxcala. \*Email: jcastillotejas@yahoo.com.mx*

<sup>(2)</sup> *Departamento de Ingeniería Química, Instituto Tecnológico de Celaya, Avenida Tecnológico y García Cubas S/N, Celaya, Guanajuato.*

<sup>(3)</sup> *Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV), Unidad Querétaro, Libramiento Norponiente No. 2000 Fraccionamiento Real de Juriquilla, Querétaro, Querétaro.*

<sup>(4)</sup> *Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM), Ciudad Universitaria 04510, México, D. F.*

## **RESUMEN.**

En este trabajo se desarrollan simulaciones de Dinámica Molecular fuera del Equilibrio para reproducir el flujo de polímeros de cadena lineal y de un fluido Lennard-Jones (L-J) a través de una geometría contracción-expansión 4:1:4. El flujo Poiseuille es inducido por la aplicación de un campo externo de fuerza  $F_e$  en la dirección del flujo donde la región de confinamiento está constituida por paredes repulsivas. Las ecuaciones de movimiento que modelan el flujo se resuelven con un algoritmo con pasos de integración múltiples acoplado con una dinámica de Nosé-Hoover [S. Nosé, J. Chem. Phys., 81, 511 (1984)] para mantener la temperatura constante. De los resultados de las simulaciones para fluidos poliméricos se observa que la caída de presión presenta un incremento ó pérdida de la linealidad en la curva  $\Delta P$  vs  $\langle v \rangle$ , que el fluido L-J no presenta. Los resultados establecen que al aumentar el campo externo de fuerza  $F_e$  y a una distancia aproximada de la entrada de la contracción de 6 veces el radio de giración molecular, las colisiones entre las moléculas aumentan. Este incremento representa una fuerza adicional en dirección normal del flujo originando una modificación en la conformación de las moléculas.

## **INTRODUCCION**

Las técnicas de simulación molecular han sido empleadas para estudiar las propiedades de transporte y estructurales de fluidos complejos como son los polímeros [1-7]. La principal ventaja de las técnicas de simulación sobre otros métodos es la posibilidad de estimar ciertas propiedades, a condiciones, en ocasiones difíciles de reproducir en un experimento. En este trabajo se utiliza la dinámica molecular para estudiar el flujo de polímeros a través de una contracción-expansión 4:1:4. En el flujo de fluidos complejos a través de estas geometrías existen regiones cercanas a las paredes donde se tiene un fuerte flujo de corte y regiones en la línea central de confinamiento sujetas a esfuerzos extensionales no homogéneos [8]. En experimentos para medir la caída de presión de soluciones poliméricas a través de éstas geometrías se ha observado un exceso substancial en la caída de presión por encima del valor observado en fluidos newtonianos, a las mismas condiciones de viscosidad y flujo volumétrico [9, 10]. Este fenómeno lo han asociado con inestabilidades inerciales o elásticas en el flujo. Dichas inestabilidades aún no se han reproducido cualitativamente por medio de modelos matemáticos y su solución numérica. Algunos autores [8] consideran que la falla de los modelos constitutivos para reproducir el fenómeno tiene su origen en su incapacidad por describir la conformación molecular de las cadenas de polímero antes de ingresar en la contracción. La finalidad del presente trabajo es reproducir el exceso en la caída de presión que sufren los polímeros fundidos y analizar su origen molecular, en términos de la conformación de las cadenas.

## FUNDAMENTO TEÓRICO

**Definición del sistema y geometría de la simulación.** Los sistemas en estudio son de dos tipos: moléculas de cadena lineal de 13 segmentos cada una y fluido Lennard-Jones descrito por partículas esféricas. El flujo es inducido en dirección  $x$  por la aplicación de un campo externo de fuerza  $F_e$  a todas las partículas del sistema. Las paredes se ubican en los planos  $xy$  e  $yz$ , como se ilustra en la Figura 1. La relación de contracción-expansión es 4:1:4 con dimensiones  $z_0=43.476\sigma$ ,  $z_1=10.869\sigma$ ,  $x_0=181.84\sigma$ ,  $x_1=13.987\sigma$  e  $y=3.46\sigma$ . La condición de mínima imagen y de fronteras periódicas es aplicada en las direcciones  $x$  e  $y$ . El número total de partículas  $N$  es de 21658 para ambos fluidos, con una densidad  $\rho^*=0.84$  y temperatura  $T^*=4.0$ . Los resultados de la simulación se expresan en unidades reducidas, tomando como unidades básicas  $\sigma$ ,  $\epsilon$  y la masa de cada partícula  $m_i$ .

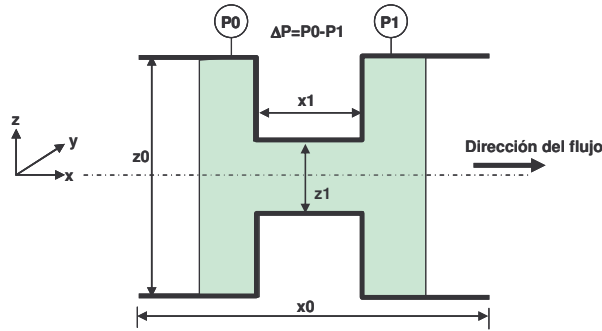


Figura 1. Representación esquemática de la geometría de la simulación.

**Modelo de interacción molecular.** El modelo de interacción molecular detalla las interacciones entre las moléculas del sistema y entre las moléculas del sistema y sus alrededores. La forma funcional del potencial está dada por la sumatoria de las contribuciones entre pares de partículas:

$$U(r^N) = \sum_i \sum_{j>i} U(r_{ij})$$

donde  $r^N$  representa la posición de todas las partículas,  $U(r_{ij})$  es la energía potencial par descrita por el potencial Lennard-Jones truncado a  $r_c = 2^{1/6}\sigma$  y  $r_{ij}$  es la distancia escalar entre las partículas  $i$  y  $j$ . La fuerza que actúa sobre una partícula  $i$  se obtiene del gradiente de la función del potencial. La conectividad o enlace químico entre dos segmentos adyacentes de una molécula de polímero esta dada por el potencial atractivo FENE. Con este potencial se han reproducido muchos de los fenómenos que se presentan en los experimentos con soluciones poliméricas [11].

**Ecuaciones de movimiento.** Al aplicar una fuerza externa  $F_e$  se genera trabajo sobre el sistema y este se convierte en calor, incrementando la temperatura. Para mantener la temperatura controlada se utiliza el termostato de Nose-Hoover. Éste permite que fluya energía entre el sistema y los alrededores. Las ecuaciones de movimiento para una dinámica de no equilibrio son:

$$\begin{aligned} \frac{dr_i}{dt} &= v_i \\ \frac{dv_i}{dt} &= \frac{F_i}{m_i} + iFe - v_e v_i \end{aligned}$$

$$\frac{de}{dt} = v_e$$

$$\frac{dv_e}{dt} = \frac{1}{Q_s} \left( \sum_i m_i v_i^2 - \frac{L_s}{B} \right)$$

donde  $r_i$  y  $v_i$  son los vectores de posición y velocidad respectivamente,  $m_i$  es la masa de la partícula  $i$ ,  $iF_e$  es la fuerza externa aplicada en dirección  $x$ ,  $F_i$  es la fuerza de interacción fluido-fluido y fluido-pared,  $e$ ,  $v_e$  y  $Q_s$  son la posición, velocidad y masa asociada al termostato respectivamente,  $L_s$  son los nuevos grados de libertad y  $B$  es el inverso de la temperatura.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La configuración inicial de los fluidos que se utilizó en la dinámica de no equilibrio se generó a partir de una configuración asignada sobre un enrejado, la cual es equilibrada en ausencia de  $F_e$ . Esta etapa tuvo una duración de 1 millón de pasos de integración, con un  $\Delta t = 0.001$ . Durante los primeros 500 mil pasos de integración, la velocidad de las partículas del sistema es escalada a la temperatura objetivo. Lo anterior se debe a que la aplicación de una fuerza externa  $F_e$  a una configuración inicial asignada sobre un enrejado puede generar inestabilidad numérica y ruptura en los enlaces. Una vez que se cuenta con una configuración equilibrada, ésta es sometida a una  $F_e$  generando el movimiento del fluido en dirección  $x$ . Por la condición de mínima imagen y de fronteras periódicas, las propiedades de transporte y estructurales del fluido a la entrada y salida de la geometría de simulación (Ver Figura 1) son similares. Por lo anterior, las mediciones de las propiedades promedio se realizan considerando únicamente el 50 % de la longitud en  $x$  (área sombreada de la Figura 1). El resto de la geometría de simulación le permite al fluido cumplir con las condiciones de frontera periódicas y de mínima imagen.

La presión en la superficie o plano  $xy$  está dada por la componente  $T_{zz}$  del tensor molecular de esfuerzo. Para determinar esta componente se utiliza el método de planos [12] desarrollado para fluidos no homogéneos. Al aplicar el método, se conoce la presión a la entrada de contracción  $P_0$  y a la salida de la misma  $P_1$ . Del mismo modo, la región central de confinamiento y la distancia  $z_0$  en la expansión, son divididas en planos [13] para obtener los perfiles de velocidad, conformación y esfuerzo extensional. En la Figura 2 se muestra la variación de la caída de presión  $\Delta P = P_0 - P_1$  como una función de la velocidad promedio  $\langle v \rangle$  que lleva el fluido antes de entrar en la contracción.

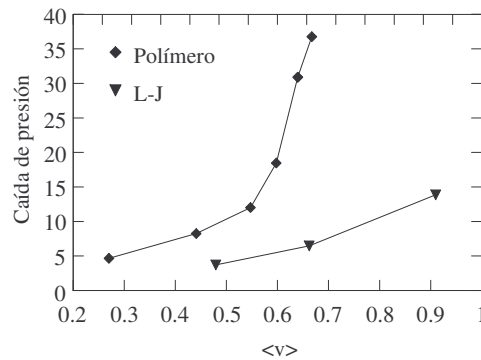


Figura 2. Caída de presión  $\Delta P = P_0 - P_1$  para fluido polimérico y Lennard-Jones, como una función de la velocidad promedio, a distintos valores del campo externo de fuerza  $F_e$ .

De la Figura 2 puede apreciarse que el polímero presenta un exceso en la caída de presión, que el fluido Lennard-Jones no exhibe. Para identificar el origen molecular del exceso en  $\Delta P$  que exhibe el polímero, en la Figura 3 se presenta el comportamiento del radio de giración molecular  $R_g$ , la componente  $T_{xx}$  del tensor molecular de esfuerzo y la velocidad que tienen las cadenas en la región central del confinamiento. De la Figura 3 se puede establecer, que las cadenas son deformadas drásticamente con un máximo en su radio de giración  $R_g$  justo a la entrada de la contracción. La causa de la deformación molecular que sufren las moléculas puede tener su origen en el aumento en las colisiones (competencia por ingresar a la contracción). Este aumento en las colisiones moleculares representa una fuerza adicional  $F_z$  en dirección normal a las paredes incrementado la presión  $P_0$ . Es importante notar que una vez que las cadenas han ingresado a la contracción, éstas comienzan a relajar su conformación. También puede observarse que el inicio de la deformación coincide con un aumento en la velocidad de las cadenas, el cual depende del valor de la fuerza  $F_e$ . Al aumentar  $F_e$ , la velocidad máxima que llegan a desarrollar las cadenas en la línea central de confinamiento alcanza su máximo en la región posterior a la contracción. A partir de este valor máximo, la velocidad de las moléculas disminuye a un valor menor al correspondiente a la contracción. Lo anterior se debe a que la presión en la expansión es mayor que en la contracción. Finalmente, en la Figura 3 también puede observarse que la deformación molecular induce modificaciones en la componente  $T_{xx}$  del tensor molecular de esfuerzo. Cuando las moléculas comienzan a deformarse, la fuerza en dirección del flujo  $F_x$  ejercida por el fluido comienza a disminuir hasta el punto de ingreso a la contracción, a partir del cual aproximadamente se mantiene constante. En simulación de dinámica molecular, el tensor molecular de esfuerzo incluye la contribución de la presión, así como, el esfuerzo viscoso ( $\mathbf{T} = -p\mathbf{I} + \boldsymbol{\tau}$ ).

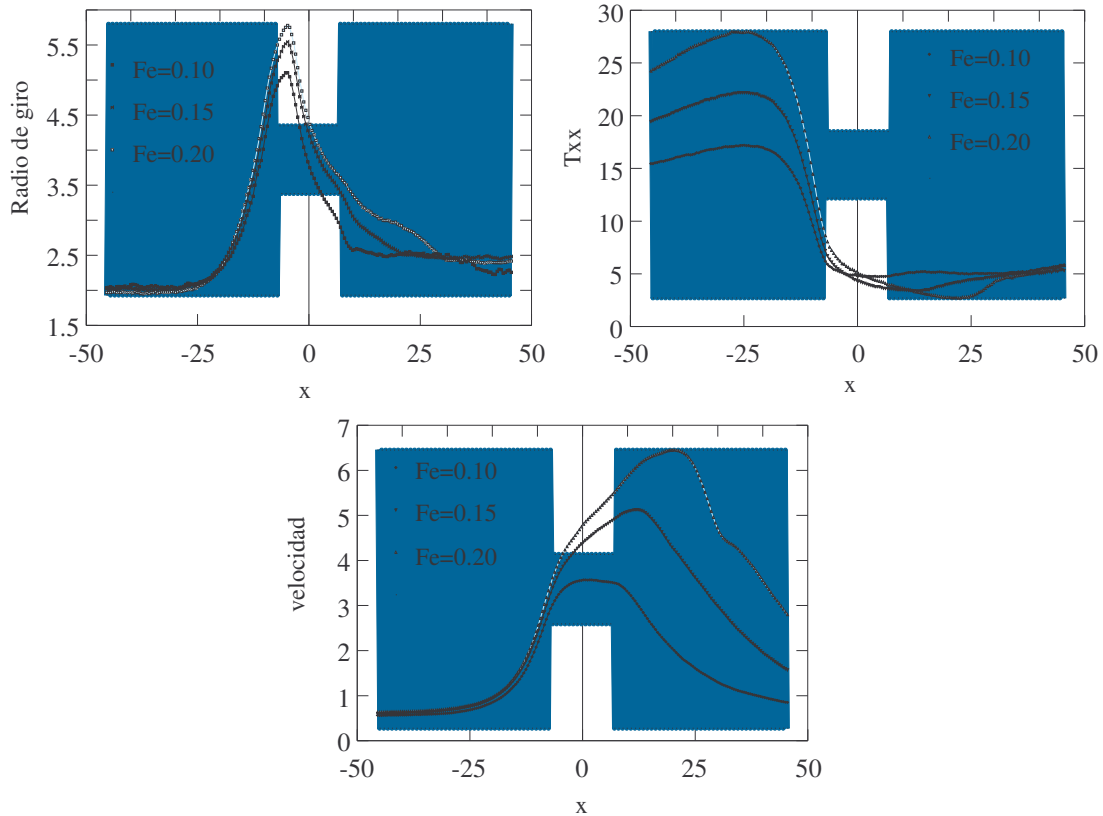
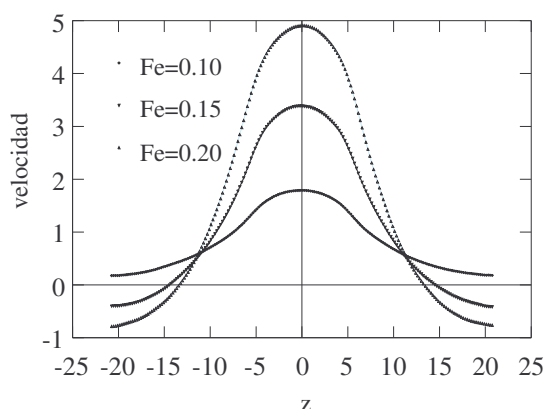
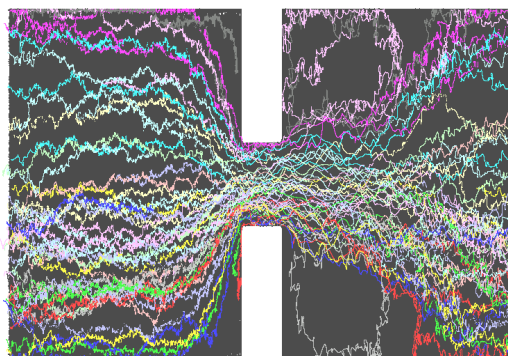


Figura 3. Radio de giro  $R_g$ , Componente  $T_{xx}$  del tensor molecular de esfuerzo y velocidad de corriente  $v_x$  como una función de la coordenada axial  $x$ .

En la Figura 4 se muestra el perfil de velocidad como una función de la distancia de confinamiento en la expansión. Se observa que al aumentar  $F_e$ , la velocidad del fluido cercano a la pared tiene valores negativos. Lo anterior se debe a la formación de vórtices en la expansión como se muestra en la Figura 5.



**Figura 4.** Perfil de velocidad  $V_x(z)$  como una función de  $z$  en la región de la expansión.



**Figura 5.** Líneas de corriente desarrolladas por algunas cadenas que muestran la formación de vórtices a la salida de la contracción.

## CONCLUSIONES

En base a resultados se establece que:

- El fluido polimérico exhibe un exceso en la caída de presión que no presenta el fluido Lennard-Jones. Este fenómeno se debe a un incremento en la fuerza normal a la pared ejercida por el fluido, cuyo origen es el aumento en las colisiones moleculares de las cadenas en su intento por ingresar en una sección transversal de área reducida. El aumento en las colisiones deforma drásticamente el fluido induciendo modificaciones en la fuerza ejercida por él en la dirección del flujo y en su velocidad.
- Finalmente, existe formación de vórtices a la salida de la contracción que dependen de la magnitud del campo externo de fuerza  $F_e$ .

## AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el soporte financiero otorgado por parte del CONACYT: Convenio 47192.

## REFERENCIAS

1. Jabbarzadeh, J. Atkinson, y R. Tanner, *Macromolecules* **36**, 5020 (2003).
2. L. Kioupis y E. Magín, *J. Phys. Chem. B* **104**, 7774 (2000).
3. J. Moore, S. Cui, H. Cochran, y P. Cummings, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **93**, 83 (2000).
4. J. Moore, S. Cui, H. Cochran, y P. Cummings, *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* **93**, 101 (2000).
5. Z. Xu, J. de Pablo, y S. Kim, *J. Chem. Phys.* **102**, 5836 (1995).
6. Z. Xu, R. Khare, J. de Pablo, y S. Kim, *J. Chem. Phys.* **106**, 8285 (1997).
7. M. Kröger, W. Loose, y S. Hess, *J. Rheol.* **37**, 1057 (1993).
8. J. P. Rothstein y G. H. McKinley, *J. Non Newtonian Fluid Mech.* **98**, 33 (2001).
9. J. P. Rothstein y G. H. McKinley, *J. Non Newtonian Fluid Mech.* **86**, 61 (1999).
10. U. Cartalos y J. M. Piau, *J. Non Newtonian Fluid Mech.* **45**, 231 (1992).
11. R. K. Bird, C. F. Curtis, R. C. Armstrong y O. Hassager, *Dynamics of polymer liquids*, Vol. 2 Kinetic Theory 2da. Edición, Wiley-Interscience, New York, 1987.
12. B. Todd, D. Evans y P. Daivis, *Phys. Rev. E* **52**, 1627 (1995).