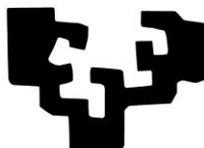


eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

Tesis doctoral por:

Borja Coto Barreiro

2015

Dirigida por:

Dr. José Ramón Sarasúa Oiz

*Your molecular structure
Is really somethin' fine
A first-rate example of functional design*

Mose Allison – Your molecular structure

Agradecimientos

En primer lugar agradezco a mi bisabuela Soledad, a mis abuelos Paco y Alfonso, a mis abuelas Esperanza y Otilia, a mis padres Marlen y Francisco, y a mi hermana Marlen, por su amor y su apoyo incondicional (sabéis que es mutuo); por la educación que me dieron, mucho más importante que la académica; y porque, al fin y al cabo, ellos pusieron las primeras piedras (o las primeras moléculas) para construir esta tesis.

Y después de la sangre, *la familia asturiana* en IK4-TEKNIKER...

Cuando hace años comencé la carrera de Física, no podía imaginarme que allí iba a conocer a alguien como Raquel Bayón. Doy gracias a Raquel por tantos años de amistad (y los que nos quedan...); por estar a mi lado en tantos buenos momentos personales y profesionales, y también en los no tan buenos; y porque no se puede tener mayor fortuna que tener una amiga y compañera como ella.

Doy las gracias a Lorena Pérez, por brindarme su apoyo y ayuda siempre que lo necesito, por esos cafés ricos a los que me invita después de comer, pero sobre todo por todos los años de amor y aprendizaje juntos que nunca olvidaré.

También a mi amiga y compañera Beatriz Fernández (que estará ahora mismo peleándose con su tesis: ¡ánimo con ella!), porque gracias a ella, y a la suerte que tuve de estar en el sitio adecuado y en el momento adecuado, pude iniciar mi carrera profesional en IK4-TEKNIKER, donde a día de hoy seguimos trabajando juntos.

Después de 11 años trabajando en IK4-TEKNIKER tengo que darle las gracias a mucha gente. Primero a mi jefe y amigo Javier Barriga y también a Ana Aranzabe, Directora de Tecnología de IK4-TEKNIKER, a quienes agradezco todas las oportunidades que me han ofrecido desde que entré en IK4-TEKNIKER, con las que nunca hubiese soñado antes de llegar aquí. Esta tesis es tan solo una de todas esas oportunidades. Sólo espero estar a la altura de la confianza que depositan en mí. A mis compañeras y compañeros en IK4-TEKNIKER, y en especial a toda la gente que forma, o ha formado parte, de las unidades de Tecnología y Física de Superficies y Tribología, les doy las gracias por hacerme sentir como en casa desde el primer día. No personalizo más porque tendría que dar cerca de 300 nombres.

Una gran parte del trabajo que refleja esta tesis se ha desarrollado en el marco del proyecto europeo POCO del 7º Programa Marco, que me tocó en suerte coordinar.

Tengo que dar las gracias al equipo de IK4-TEKNIKER que estuvo involucrado en el proyecto POCO, que permitieron que compatibilizara la labor de coordinación del proyecto con el trabajo científico que ha desembocado en esta tesis: a Ibai Antia, compañero en la dinámica molecular, por su ayuda con las simulaciones, los *scripts* y las fructíferas discusiones; a Miren Blanco por su apoyo técnico en todo lo relacionado

con el mundo de los polímeros y por la pelea del día a día en el proyecto; a Elena Fuentes, Alicia Piñeiro y Cristina Zubizarreta que trabajaron desde el primer día para que la propuesta saliera adelante y a Ana Arizaga y Saioa Mondragón por todo el trabajo administrativo, que nos liberó a los investigadores para poder centrarnos en nuestro trabajo. Sin su ayuda en el proyecto, jamás podría haber completado esta tesis.

Agradezco también a todas y cada una de las personas que trabajaron en el proyecto POCO por parte de todos los socios participantes, por todo lo que me han hecho aprender y porque con su calidad humana y científica hicieron que la tarea de coordinación del proyecto fuese una experiencia maravillosa.

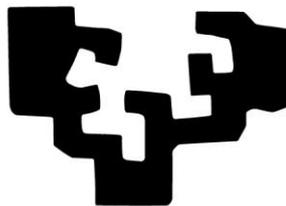
Finalmente, pero no por ello menos importante, doy las gracias a mi Director de Tesis, Joserra Sarasúa, por haber confiado en mí y en este proyecto desde el primer momento y por toda su ayuda para que esta tesis sea una realidad.

The research leading to these results has received funding from the European Community's Seventh Framework Programme FP7/2007-2013 under grant agreement n° 213939 (POCO project).

IK4 TEKNIKER

Research Alliance

eman ta zabal zazu



Universidad
del País Vasco

Euskal Herriko
Unibertsitatea

Contenido

Capítulo 1. Introducción a los nanocompuestos de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono	5
1. Introducción	7
2. Estructura de la tesis	8
3. Nanotubos de carbono.....	9
3.1 Estructura	9
3.2 Propiedades mecánicas.....	11
4. Nanotubos de carbono como refuerzo de matrices poliméricas.....	13
4.1 Interfase nanotubo de carbono-polímero	13
5. Motivación y objetivos	16
6. Referencias.....	17
Capítulo 2. Simulaciones atomísticas de modelizado molecular	23
1. Introducción	25
2. Simulaciones atomísticas de Mecánica Molecular y Dinámica Molecular.....	25
2.1 Aproximaciones basadas en <i>Forcefields</i>	26
2.2 El <i>forcefield</i> COMPASS.....	27
3. Optimización de la energía.....	29
3.1 Algoritmos de minimización.....	29
4. Dinámica molecular.....	30
5. Colectividades estadísticas.....	31
5.1 Colectividad NVT (colectividad canónica)	31
5.2 Colectividad NPT	32
6. Control de la temperatura	32
6.1 Método de Berendsen.....	33
6.2 Método de Andersen	34
7. Control de la presión	34
7.1 El método Berendsen para el control de la presión.....	35
8. Celdas computacionales amorfas.....	35
9. Referencias.....	37

Capítulo 3. Propiedades elásticas de nanotubos de carbono funcionalizados.....39

1. Introducción	41
2. Metodología para el cálculo del módulo de Young mediante simulaciones de dinámica molecular.....	42
3. Simulaciones preliminares	44
3.1 Metodología: tensión-deformación fija frente a energía-deformación fija.....	45
3.2 Influencia del patrón de funcionalización	49
4. Patrones de funcionalización de mínima energía de empaquetado	50
4.1 Estructuras moleculares.....	51
4.2 Energías de empaquetado	55
4.3 Resultados y discusión	56
5. Módulo de Young y coeficiente de Poisson de nanotubos funcionalizados.....	61
5.1 Resultados y discusión	61
6. Conclusiones.....	66
7. Referencias.....	68

Capítulo 4. Influencia de la geometría de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos nanotubo de carbono/epoxi73

1. Introducción	75
2. Estructuras moleculares.....	77
3. Metodología.....	78
4. Resultados y discusión	82
4.1 Efecto de la longitud del nanotubo.....	82
4.2 Efecto del diámetro del nanotubo y la quiralidad.....	87
4.3 Nanotubos de carbono de doble pared	88
5. Conclusiones.....	90
6. Referencias.....	92

Capítulo 5. Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubos de carbono/epoxi95

1. Introducción.....	97
2. Estructuras moleculares.....	99
3. Metodología.....	100
4. Resultados y discusión.....	106
4.1 Propiedades interfaciales con nanotubos NTC –COOH.....	106
4.2 Propiedades interfaciales con nanotubos NTC –NH ₂	110
4.3 Propiedades interfaciales con nanotubos NTC –DDM.....	115
4.4 Comparativa entre distintos grupos funcionales.....	119
5. Conclusiones.....	122
6. Referencias.....	124

Capítulo 6. Conclusiones 127

1. Introducción.....	129
2. Conclusiones generales.....	129
2.1 Funcionalización de nanotubos de carbono y propiedades elásticas.....	129
2.2 Influencia de las propiedades geométricas de los nanotubos en la resistencia interfacial.....	130
2.3 Influencia de la funcionalización de los nanotubos en la resistencia interfacial ..	132
3. Nuevas perspectivas de trabajo a partir de los resultados obtenidos.....	133

Capítulo 1. Introducción a los nanocompuestos de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

1. Introducción

Desde su descubrimiento por Iijima [1], los nanotubos de carbono (NTCs) han sido objeto de numerosos estudios e investigaciones debido a sus excepcionales propiedades estructurales y electrónicas [2][3] que apuntan a un amplio rango de aplicaciones potenciales [4]. Su estructura los dota de propiedades electrónicas [5-7] y eléctricas [8], excelentes propiedades mecánicas [9][10] y propiedades térmicas [11-13] que han atraído la atención de numerosos estudios hasta el punto que desde 1993 se pueden encontrar más de 100.000 artículos que tratan sobre diversos aspectos de los nanotubos de carbono (ver **Figura 1**).

Uno de los campos que más interés y volumen de investigación ha suscitado ha sido el uso de los nanotubos de carbono en materiales compuestos con el objeto de mejorar las propiedades de distintas matrices, aprovechando las propiedades de los nanotubos de carbono, como muestran las más de 20.000 publicaciones sobre nanotubos para materiales nanocompuestos (ver **Figura 1**).

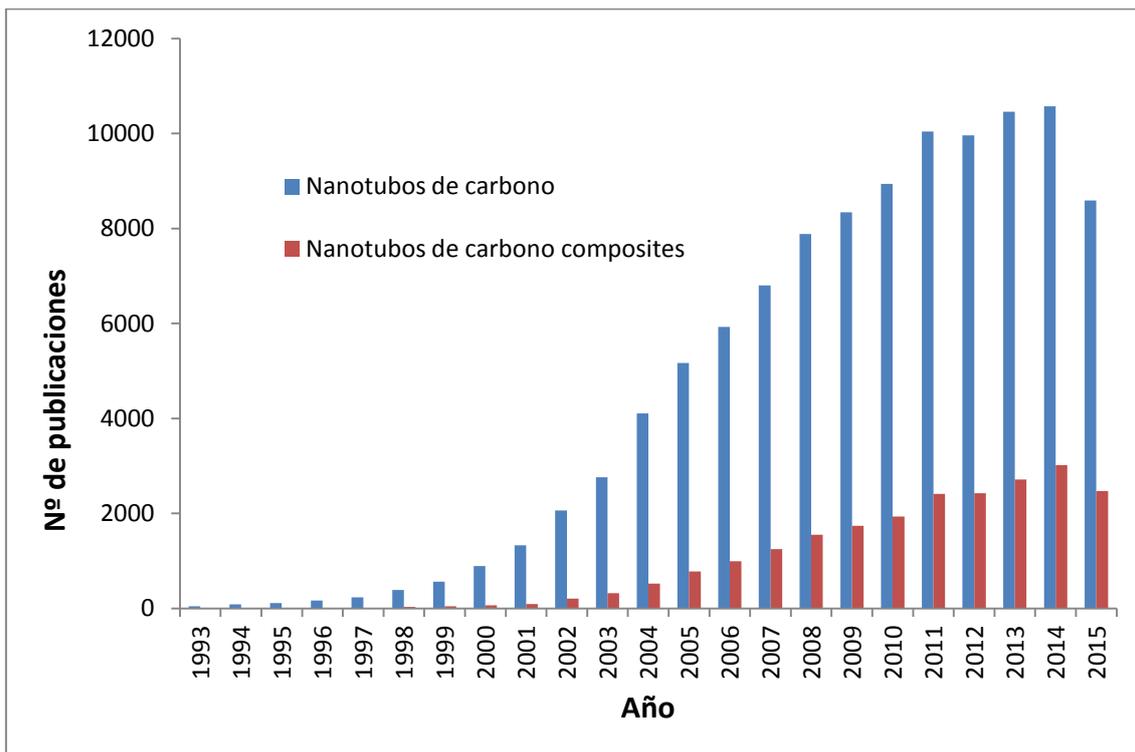


Figura 1. Publicaciones científicas desde 1993 hasta 2015 que mencionan nanotubos de carbono y nanotubos de carbono y composite en el título, resumen o palabras clave. Los datos han sido extraídos del motor de búsqueda bibliográfica Scopus.

En este sentido se han hecho numerosos esfuerzos en trasladar las excelentes propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono a materiales poliméricos, usándolos como refuerzo en nanocompuestos de matriz polimérica. Sin embargo

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

algunos problemas como la dispersión de los NTCs, que tienden a aglomerarse entre ellos por interacciones de Van der Waals o la interacción en la interfase nanotubo polímero que aún no han sido resueltos. A pesar de que se han desarrollado estrategias para mejorar estos aspectos, como la funcionalización de los nanotubos con grupos químicos, y de que hay estudios que muestran la mejora de propiedades mecánicas de diversas matrices poliméricas usando NTCs, aún no se ha desarrollado completamente el potencial de los NTCs como refuerzo mecánico [14-16].

Debido a las escalas que involucran las simulaciones atomísticas de Mecánica Molecular (MM) y Dinámica Molecular (MD), se han mostrado adecuadas para su uso en el estudio de diversos aspectos relacionados con las propiedades mecánicas de nanocompuestos de matriz polimérica reforzados con NTCs, tales como las propiedades mecánicas de los NTCs [17-23] o las propiedades de la interfase matriz/NTC [24-37] proporcionando en muchos casos una dispersión de valores en las propiedades que calculan, dependiendo de la aproximación usada y de los sistemas estudiados.

En este contexto, en la presente tesis se analizan varios aspectos relacionados con la funcionalización de nanotubos y el análisis de las propiedades interfaciales matriz/nanotubo utilizando como herramienta las simulaciones atomísticas de MM/MD, para profundizar en aspectos que no han sido tratados con anterioridad y con el objetivo de aportar nuevas perspectivas al análisis de las interacciones matriz/NTC mediante herramientas de simulación atomísticas.

2. Estructura de la tesis

La tesis se estructura en 6 capítulos cuyo contenido se resume brevemente a continuación:

- Capítulo 1: Se introduce de forma general el contexto y la motivación de la tesis.
- Capítulo 2: Se presentan brevemente algunos aspectos teórico-prácticos relacionados con las simulaciones atomísticas y las herramientas de MM/MD utilizadas a lo largo de la tesis.
- Capítulo 3: Se muestra el estudio de la influencia de la funcionalización con grupos carboxílicos en El módulo de Young y coeficiente de Poisson de nanotubos de pared simple y pared múltiple. Inicialmente se muestra la influencia del patrón de funcionalización y se plantea una estrategia para obtener patrones de referencia, a través de los cuales se obtiene un límite teórico para la funcionalización de los nanotubos de carbono. Estos patrones

de referencia obtenidos, serán usados para el cálculo de los módulos de Young y posteriormente, en el capítulo 4 para estudiar la influencia de la funcionalización en las propiedades interfaciales matriz/polímero.

- Capítulo 4: Se muestra el estudio de la influencia de las propiedades geométricas de los NTCs en las propiedades interfaciales, mostrando como la longitud del modelo utilizado tiene una gran influencia en el resultado de las propiedades interfaciales, lo que permite contextualizar la dispersión de datos en la bibliografía. Se define además la metodología que combina los resultados de las simulaciones MM/MD con la teoría *shear-lag* que permite obtener propiedades que no han sido previamente exploradas mediante simulación, y que será de nuevo utilizada en el capítulo 5.
- Capítulo 5: Se estudia la influencia de distintos grados y tipos de funcionalización en las propiedades interfaciales matriz/polímero, empleando las estructuras funcionalizadas de referencia obtenidas en el capítulo 3 y utilizando la metodología de MM/MD en combinación con el modelo *shear-lag* desarrollada en el capítulo 4.
- Capítulo 6: En el que se resumen las conclusiones más relevantes de la tesis y se analizan distintas perspectivas abiertas de acuerdo a los resultados obtenidos de cara a trabajos futuros.

3. Nanotubos de carbono

3.1 Estructura

Los nanotubos de carbono (NTCs) son alótopos del carbono que tienen una estructura cilíndrica hueca. Así, los nanotubos de pared simple (SWCNTs de sus siglas en inglés) son a menudo descritos como una lámina de grafeno enrollada en forma de cilindro [38]. La estructura del nanotubo está determinada por su vector quiral, $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$, donde n y m son número enteros \vec{a}_1 y \vec{a}_2 son los vectores que definen la celda unidad de la lámina de grafeno. El vector quiral corresponde a la circunferencia del cilindro y se representa normalmente mediante los números quirales, n y m , usando la notación (n,m) . La **Figura 2** muestra un ejemplo de los vectores unidad y el vector quiral para una lámina de grafeno, es decir un nanotubo desenrollado.

Los números quirales se utilizan para caracterizar la estructura del nanotubo. De esta manera se pueden definir 3 tipos de NTCs de la siguiente manera:

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

- Nanotubos quirales con $0 < m < n$
- Nanotubos zigzag con $n > 0$ y $m = 0$
- Nanotubos armchair con $n = m$

El diámetro del nanotubo se determina mediante la ecuación:

$$d = \sqrt{n^2 + mn + m^2} / \pi \quad (\text{E.1})$$

Los nanotubos multipared (MWCNTs de sus siglas en ingles) se definen de la misma manera pero teniendo múltiples laminas de grafeno enrolladas en cilindros concéntricos con un vector quiral para pared del nanotubo con la siguiente notación $(n_1, m_1) @ (n_2, m_2) @ \dots @ (n_i, m_i)$ en la que se ordenan los vectores quirales desde el nanotubo que tiene el diámetro más corto (n_1, m_1) hasta el nanotubo que tiene el diámetro mayor (n_i, m_i) .

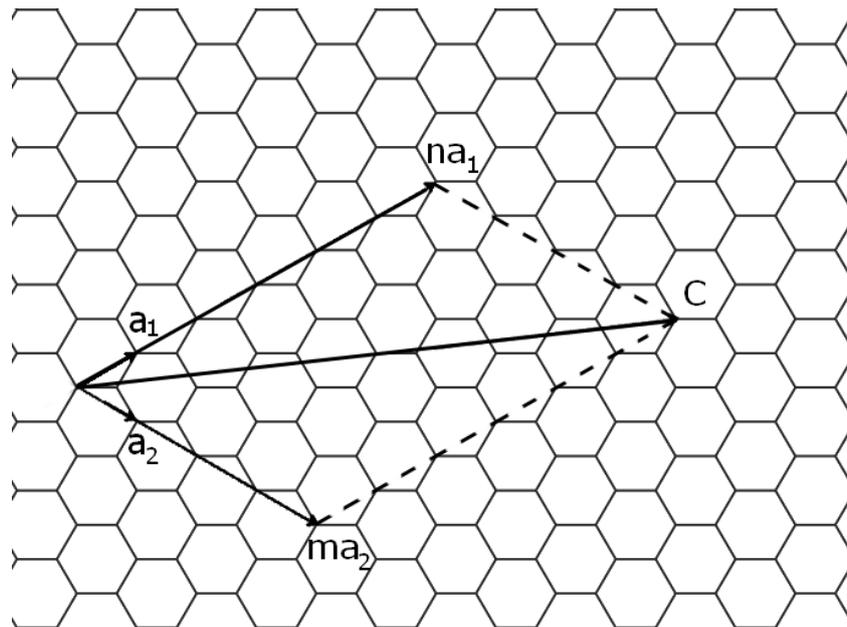


Figura 2. NTC desenrollado mostrando los vectores de la celda unidad y el vector quiral correspondiente a un NTC (6,4).

El arreglo atómico corresponde, por tanto a una estructura con átomos de carbono con hibridación sp^2 que se conectan en una red hexagonal. Sus dimensiones varían dependiendo del método de fabricación pero generalmente, tienen diámetros menores de 100 nm y longitudes que pueden llegar hasta el milímetro. La **Figura 3** muestra modelos de nanotubos de carbono de distintos tipos.

3.2 Propiedades mecánicas

Los estudios sobre las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono son numerosos tanto utilizando técnicas experimentales como simulaciones y modelos teóricos. En cuanto a estudios experimentales, inicialmente en MWCNTs, se han empleado métodos el análisis la amplitud de las vibraciones térmicas en un microscopio electrónico de transmisión para estudiar el módulo de Young obteniendo valores en el rango 0,41–4,15 TPa, la flexión de nanotubos con la punta de un microscopio de fuerza atómica (AFM) para valores de 1,28 TPa, y posteriormente en medidas directas de tracción usando puntas de AFM obteniéndose valores 0.27–0.95 TPa de módulo Young y resistencia a la tracción entorno a 11–63 GPa[10][15].

Las medidas en SWCNT llegaron más tarde debido a una mayor dificultad para manejarlos pero los valores obtenidos se encuentran también alrededor de 1 TPa para el módulo de Young y decenas de GPa para la resistencia a tracción. La dispersión de valores se debe tanto a las distintas calidades de nanotubos como a las incertidumbres asociadas a medidas en la nanoescala. Por estas dificultades, tanto las aproximaciones teóricas como los métodos de simulación computacional han sido ampliamente usados, proporcionando valores de referencia antes que los métodos experimentales. Así, tanto métodos como el de la teoría del funcional densidad (DFT)[5] o el Tight-binding[39], así como las simulaciones de MM/MD han sido usadas para determinar las propiedades mecánicas de los NTCs [17-22], estudiando además la influencia de diversos parámetros como quiralidades y diámetros de nanotubos, obteniéndose en la mayoría de ellos valores en torno a 1 TPa que pueden oscilar ligeramente dependiendo de la aproximación usada. La principal ventaja que ofrecen los métodos de simulación y modelizado es que pueden controlarse parámetros que son más complicados de determinar o controlar en experimentos, como quiralidades, radios o incluso la influencia de defectos [40] o el anclaje de grupos funcionales en la superficie del NTC. Para este último aspecto a pesar de haber sido tratado ampliamente como posible estrategia para mejorar la dispersión y la interacción entre NTC y polímero, son sólo unos pocos los estudios que analizan el efecto de la funcionalización en las propiedades elásticas de los SWCNTs [29][41][42], e incluso menos en el caso de MWCNTs en los que se encuentra el análisis del pandeo de los MWCNTs [43] pero no se calcula el módulo de Young. En este contexto el capítulo 3 se dedica a estudiar el módulo de Young y coeficiente de Poisson de nanotubos funcionalizados, añadiendo nuevos elementos a los disponibles previamente en literatura.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

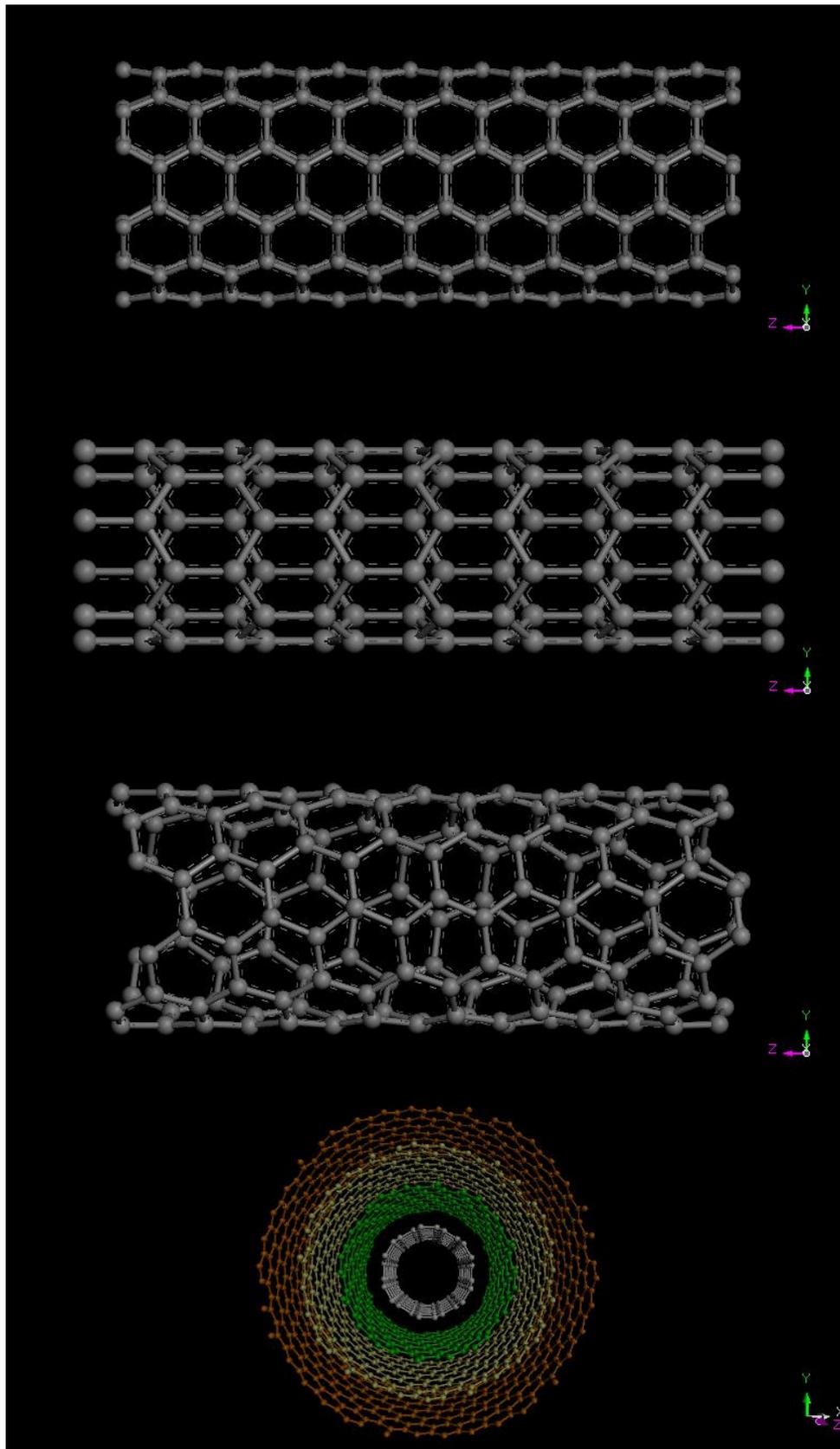


Figura 3. Modelos moleculares de nanotubos. De arriba a abajo: SWCNT armchair (6,6,); SWCNT zigzag(6,0); SWCNT quiral (4,6). MWCNT de 4 paredes.

4. Nanotubos de carbono como refuerzo de matrices poliméricas

Los estudios sobre las propiedades mecánicas de diferentes nanocompuestos formados por NTCs y polímeros son numerosos. Existen en literatura diferentes revisiones [14-16] que recogen cientos de estudios relativos a propiedades mecánicas de nanocompuestos de NTC/polímero, en las que se incluyen resultados para distintos tipos de nanotubos, funcionalizados o no, distintas matrices, métodos de procesado y porcentaje en peso de NTCs utilizado. La cantidad de variables a controlar es amplia, lo que resulta en valores dispares que tanto muestran que se pueden mejorar las propiedades mecánicas de la matriz en algunos casos, como que pueden llegar a empeorarse. No es el objetivo de esta tesis estudiar las propiedades mecánicas de los nanocompuestos dado que se escapan de las capacidades, en cuanto a escala y variables que entran en juego, de las herramientas de modelizado molecular que se pretenden utilizar, por lo que no se entrará a profundizar en los distintos valores que se obtienen en literatura. En lo que sí que coinciden los estudios y revisiones es que hay dos problemas básicos que es necesario controlar para poder mejorar las propiedades mecánicas de las matrices mediante el refuerzo con NTCs: el primero es la correcta dispersión de los nanotubos en las matrices y el segundo la obtención de una interfase polímero-NTC que permita una transferencia de carga adecuada, de forma que el NTC pueda actuar como refuerzo efectivo. En este análisis interfacial es donde esta tesis enfoca su investigación.

La estructura de los NTCs hace que interaccionen entre ellos mediante fuerzas de Van der Waals, de forma que tienden a aglomerarse entre ellos, lo que dificulta su dispersión en distintos medios como puede ser una matriz polimérica que se quiere reforzar, y por lo tanto su procesado. Además una mala dispersión con aglomerados en la matriz provoca que la transferencia de carga entre matriz y NTCs no sea la adecuada dado que los nanocompuestos fallan por el deslizamiento entre NTCs aglomerados cuando los nanocompuestos son sometidos a cargas [44]. Por otra parte y para que puedan actuar como refuerzo efectivo es necesario que una interfase NTC/polímero fuerte que permita la transferencia de carga entre nanotubo y polímero.

4.1 Interfase nanotubo de carbono-polímero

Con la aplicación de una tensión en un material compuesto la matriz sufre mayor deformación que el NTC, dado que el módulo de Young del NTC es mayor que el de la matriz. Esto resulta un campo de tensiones de cizalladura, que van en aumento a medida que decrece la distancia al nanotubo, pudiendo llegar a ser muy altas en las proximidades del nanotubo. Es esta tensión de cizalladura en la interfase la que

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

controla la transferencia de carga al nanotubo. La fuerza aplicada al nanotubo sobre una distancia dl viene dada por [48]:

$$dF = 2\pi R\tau_s(R)dl \quad (E.2)$$

Para un valor crítico de la tensión de cizalladura $\tau(R)$ o bien la matriz en los alrededores de la interfase o la propia interfase matriz-polímero se rompen perdiéndose la cohesión. Este valor crítico es conocido como resistencia interfacial a cizalladura (IFSS de sus siglas en inglés) y gobierna la tensión máxima que se transfiere al nanotubo [15]. Dada la importancia de este valor, han sido varios los esfuerzos dedicados en literatura para calcularlo en nanocompuesto de NTCs.

Desde el punto de vista experimental este valor puede estudiarse de forma directa o indirecta. La forma directa consiste en realizar ensayos de *pull-out* del NTC: se extrae el nanotubo de la matriz y se registran las fuerzas a medida que se va extrayendo. De acuerdo con la ecuación E.2 se puede obtener la IFSS promedio (o aparente):

$$\tau_{promedio} = \frac{F_{pull}}{\pi d_{NT} L_{emb}} \quad (E.3)$$

Donde F_{pull} es la fuerza de *pull-out* durante la ruptura interfacial, d_{NT} el diámetro del nanotubo y L_{emb} la longitud embebida del nanotubo. El IFSS promedio depende por tanto de la longitud embebida. La teoría clásica de extracción de fibras de *shear-lag* de Cox [46] establece que la IFSS promedio se relaciona con la tensión máxima de cizalladura en la interfase según la siguiente ecuación:

$$\tau_{promedio} = \tau_{max} \frac{\tanh(\beta L_{emb})}{\beta L_{emb}} \quad (E.4)$$

Donde τ_{max} es la resistencia máxima de cizalladura y β es un parámetro que depende de las propiedades de la matriz y el refuerzo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\beta = \sqrt{\frac{2G_m}{E_{NT} r_{NT}^2 \ln(R/r_{NT})}} \quad (E.5)$$

Donde G_m es el módulo de cizalladura de la matriz en la interfase, E_{NT} es el módulo del Young del nanotubo, r_{NT} es el radio del nanotubo, R es la distancia desde el nanotubo a la que la tensión de cizalladura en la matriz cae a un valor constante. La relación $R/r_{NT} = (\pi/4V_f)$ es un parámetro relacionado con la fracción de volumen de nanotubos V_f [47]. El valor de τ_{max} puede obtenerse mediante un ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación E.4 con el IFSS promedio obtenido mediante datos experimentales.

Según, la teoría de *shear-lag* la mayor parte de las tensiones de cizalladura se desarrollan en la zona del extremo del nanotubo. El parámetro β tiene dimensiones de inversa de la distancia y se utiliza como medida de la eficiencia de la transferencia de

carga: a mayor valor del parámetro más eficiente será la transferencia de carga [48][49].

Como en el caso de las propiedades mecánicas, la medida directa del IFSS mediante ensayos de *pull-out* es complicada desde el punto de vista experimental por la escala nanométrica de los nanotubos. Sin embargo, aunque escasos [50-53], existen algunos estudios que han logrado realizar experimentos de *pull-out* con nanotubos, anclando el nanotubo a una punta de AFM, curando el polímero alrededor del NTC para posteriormente extraerlo tirando de la punta del nanotubo mientras se registran las fuerzas. Los resultados obtenidos se encuentran en torno a los 47 MPa [51] y valores decrecientes de la IFSS (de 90 a 10 MPa) a medida que se incrementa el radio de los nanotubos de (10 a 70 MPa) [52]. Una tendencia similar pero con un aumento de las tensiones de máximas de cizalladura fue encontrada por Barber *et al.* usando nanotubos funcionalizados en una matriz epoxi [53]. Un aspecto interesante que se muestra en estas aproximaciones es que el módulo de cizalladura de la matriz cambia en el entorno del nanotubo, algo que ya se había observado con anterioridad en el caso de fibras de mayor tamaño. A pesar de lo exitoso de los experimentos, siguen existiendo incertidumbres amplias en los datos debido a la dispersión de datos experimentales.

La tensión de cizalladura interfacial también se puede medir de forma indirecta: Weng ha calculado tensiones de cizalladura interfaciales utilizando ensayos mecánicos de tracción y utilizando los resultados en un modelo de Cox modificado (similar al descrito anteriormente). Uno de los problemas que presenta esta aproximación es que requiere de introducir parámetros como el módulo de cizalladura de la matriz para el que se usa el valor habitual del bulk, cuando tal y como se ha explicado, es un valor que cambia en las proximidades del nanotubo.

Dadas las dificultades técnicas para medir el IFSS de forma directa experimentalmente, gran parte de los esfuerzos se han enfocado en aproximaciones teóricas [55-58], pero principalmente en simulaciones de MM/MD [24-37]. Este tipo de simulaciones son interesantes dado que permiten calcular energías de interacción entre el nanotubo y el polímero y a partir de estas energías hacer un cálculo del IFSS. Los valores obtenidos en los distintos estudios son, sin embargo dispares, mostrando diversidad de valores que oscilan entre 2,7 MPa y 310 MPa, según el estudio. Si bien es cierto que las aproximaciones son ligeramente distintas y que se emplean en ocasiones sistemas diferentes (distintos polímeros y características de los nanotubos) las diferencias son demasiado significativas. Uno de los problemas que no se aborda en estos estudios es que en todos ellos se utiliza una sola longitud de nanotubo. Según lo expuesto anteriormente en la explicación de la teoría de *pull-out* de fibras, la longitud embebida es un parámetro importante para obtener el valor del IFSS promedio, pero además

para una longitud dada lo que permite es el cálculo de ese IFSS promedio, no de la tensión de cizalladura máxima que puede soportar la interfase. Así, es necesario realizar un estudio de la influencia de la longitud del modelo utilizado y analizarlo en el contexto de la teoría de *pull-out* de fibras. El estudio y la discusión sobre estos aspectos es la que ocupa el capítulo 4 de esta tesis.

5. Motivación y objetivos

En el contexto expuesto en los apartados anteriores, esta tesis tiene como objetivo estudiar el comportamiento interfacial de nanotubos de carbono funcionalizados embebidos en una matriz polimérica mediante el uso de herramientas de modelizado molecular.

Para ello se modelizan en primer lugar los nanotubos funcionalizados (capítulo 3) y se estudian sus propiedades elásticas. Posteriormente, se plantea el estudio de la influencia de las propiedades geométricas de los nanotubos (capítulo 4) en el cálculo del IFSS promedio, con el objeto de contextualizar las diferencias que se obtienen en los distintos estudios en la literatura. En este sentido se hace especial hincapié en la influencia de la longitud dado que según las teorías de *pull-out* de fibra es un parámetro de gran importancia para calcular el IFSS. Por otra parte, los resultados obtenidos para distintas longitudes se usan por primera vez en el caso de simulaciones MM/MD como datos de entrada para un modelo de *shear-lag*, siguiendo la metodología de los ensayos experimentales de *pull-out*. Esta aproximación novedosa, no ha sido abordada con anterioridad en la literatura mediante simulaciones MM/MD y permite por una parte entender las diferencias de los valores en literatura y por otra calcular propiedades que estaban fuera del alcance de las aproximaciones previas, tales como la resistencia máxima de cizalladura de la interfase, el valor del módulo de cizalladura de la matriz en las proximidades del nanotubo, y el parámetro β que sirve como medida de la eficiencia en la transferencia de carga. Finalmente, en el capítulo 5 se utilizan los nanotubos funcionalizados y los módulos de Young calculados en el capítulo 3, para aplicar la metodología combinada de MM/MD-teoría de *shear-lag* en nanotubos funcionalizados con distintos grupos funcionales y en distintos porcentajes de funcionalización, con el objetivo de analizar los mejores candidatos de entre los estudiados, para actuar como refuerzo de la matriz polimérica.

La matriz polimérica seleccionada ha sido una matriz epoxi, debido a su amplio uso en distintos sectores como el aeronáutico o el de la construcción, además de permitir la comparación con otros estudios en la literatura.

6. Referencias

- [1] S. Iijima, Helical microtubes of graphite carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
- [2] Mintmire, J. W., & White, C. T.. Electronic and structural properties of carbon nanotubes. *Carbon*, 33(7), (1995) 893-902.
- [3] Odom, T. W., Huang, J. L., Kim, P., & Lieber, C. M. Structure and electronic properties of carbon nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(13), (2000) 2794-2809.
- [4] De Volder, M. F., Tawfick, S. H., Baughman, R. H., & Hart, A. J.. Carbon nanotubes: present and future commercial applications. *Science*, 339(6119), (2013) 535-539.
- [5] Sánchez-Portal, D., Artacho, E., Soler, J. M., Rubio, A., & Ordejón, P. Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59(19), (1999) 12678.
- [6] Rubio, A., Sánchez-Portal, D., Artacho, E., Ordejón, P., & Soler, J. M.. Electronic states in a finite carbon nanotube: A one-dimensional quantum box. *Physical review letters*, 82(17), (1999) 3520.
- [7] Fischer, J. E., & Johnson, A. T.. Electronic properties of carbon nanotubes. *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 4(1), (1999) 28-33.
- [8] Triozon, F., Roche, S., Rubio, A., & Mayou, D. Electrical transport in carbon nanotubes: Role of disorder and helical symmetries. *Physical Review B*, 69(12), (2004) 121410.
- [9] Salvetat-Delmotte, J. P., & Rubio, A. Mechanical properties of carbon nanotubes: a fiber digest for beginners. *Carbon*, 40(10), (2002) 1729-1734.
- [10] Salvetat, J. P., Bonard, J. M., Thomson, N. H., Kulik, A. J., Forro, L., Benoit, W., & Zuppiroli, L.. Mechanical properties of carbon nanotubes. *Applied Physics A*, 69(3), (1999) 255-260.
- [11] Hone, J., Whitney, M., Piskoti, C., & Zettl, A.. Thermal conductivity of single-walled carbon nanotubes. *Physical Review B*, 59(4), (1999) R2514.
- [12] Sun, K., Stroschio, M. A., & Dutta, M. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Journal of Applied Physics*, 105(7), (2009) 074316.
- [13] Che, J., Cagin, T., & Goddard III, W. A. Thermal conductivity of carbon nanotubes. *Nanotechnology*, 11(2), (2000) 65.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

- [14] Thostenson, E. T., Ren, Z., & Chou, T. W. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites science and technology*, 61(13), (2001). 1899-1912.
- [15] Coleman, J. N., Khan, U., Blau, W. J., & Gun'ko, Y. K. Small but strong: a review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. (2006). *Carbon*, 44(9), 1624-1652.
- [16] Spitalsky, Z., Tasis, D., Papagelis, K., & Galiotis, C. Carbon nanotube–polymer composites: chemistry, processing, mechanical and electrical properties. *Progress in polymer science*, 35(3), (2010). 357-401.
- [17] C.C. Hwang, Y.C. Wang, Q.Y. Kuo, J.M. Lu. Molecular dynamics study of multi-walled carbon nanotubes under uniaxial loading, *Physica E*, 42 (2010) 775–778.
- [18] J.L. Zang, Q. Yuan, F-C. Wang, Y-P. Zhao, A comparative study of Young's modulus of single-walled carbon nanotube by CPMD, MD and first principle simulations, *Computational Materials Science* 46 (2009) 621-625.
- [19] P. M. Agrawal, B.S. Sudalayandi, L.M. Raff, R. Komanduri, A comparison of different methods of Young's modulus determination for single-wall carbon nanotubes (SWCNT) using molecular dynamics (MD) simulations, *Computational materials science* 38 (2006) 271-281.
- [20] B. WenXing, Z. ChangChun, C. WanZhao. Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics, *Physica B* 352 (2004) 156-163.
- [21] T. Chang, H. Gao. Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 51 (2003) 1059 – 1074
- [22] K.M. Liew, X.Q. He, C.H. Wong, On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation, *Acta Materialia* 52 (2004) 2521-2527
- [23] Y.D. Kuang, X.Q. He, Young's moduli of functionalized single-wall carbon nanotubes under tensile loading, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 169–175.
- [24] C. Wei, Adhesion and reinforcement in carbon nanotube polymer composite. *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 093108.

- [25] S.C. Chowdhury, T. Okabe, Computer simulation of carbon nanotube pull-out from polymer by the molecular dynamics method. *Composites: Part A* 38 (2007) 747–754
- [26] A. Al-Ostaz, G. Pal, P.R. Mantena, A. Cheng, Molecular dynamics simulation of SWCNT–polymer nanocomposite and its constituents. *Journal of Materials Science* 43 (2008) 164-173.
- [27] Q. Zheng, D. Xia, Q. Xue, K. Yan, X. Gao, Q. Li, Computational analysis of effect of modification on the interfacial characteristics of a carbon nanotube–polyethylene composite system. *Applied Surface Science* 255 (2009) 3534–3543
- [28] Y. Li, Y. Liu, X. Peng, C. Yan, S. Liu, N. Hu, Pull-out simulations on interfacial properties of carbon nanotube-reinforced polymer nanocomposites. *Computational Materials Science* 50 (2011) 1854–1860.
- [29] K. Liao, S. Li. Interfacial characteristics of a carbon nanotube–polystyrene composite system. *Applied Physics Letters*. 79 (25) (2001) 4225-4227.
- [30] J. Gou, B. Minaie, B. Wang, Z. Liang, C. Zhang, Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites. *Computational Materials Science* 31 (2004) 225–236
- [31] S.J.V. Frankland, A. Caglar, D.W. Brenner, M. Griebel, Molecular Simulation of the Influence of Chemical Cross-Links on the Shear Strength of Carbon Nanotube-Polymer Interfaces. *Journal of Physical Chemistry B*. 106 (2002) 3046-3048.
- [32] Zheng, Q., Xue, Q., Yan, K., Gao, X., Li, Q., & Hao, L. Effect of chemisorption on the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube–polymer composites. *Polymer*, 49(3), (2008) 800-808.
- [33] Guru, K., Mishra, S. B., & Shukla, K. K. Effect of temperature and functionalization on the interfacial properties of CNT reinforced nanocomposites. *Applied Surface Science*, 349, 59-65. (2015).
- [34] Haghghatpanah, S., Bohlén, M., & Bolton, K. Molecular level computational studies of polyethylene and polyacrylonitrile composites containing single walled carbon nanotubes: effect of carboxylic acid functionalization on nanotube-polymer interfacial properties. (2014). *Frontiers in chemistry*, 2.
- [35] Yuan, Z., Lu, Z., Chen, M., Yang, Z., & Xie, F. Interfacial properties of carboxylic acid functionalized CNT/polyethylene composites: A molecular dynamics simulation study. *Applied Surface Science*, 351, 1043-1052. (2015)

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

- [36] Yang, J. S., Yang, C. L., Wang, M. S., Chen, B. D., & Ma, X. G. Effect of functionalization on the interfacial binding energy of carbon nanotube/nylon 6 nanocomposites: a molecular dynamics study. *RSC Advances*, 2(7), 2836-2841. (2012).
- [37] Minoia, A., Chen, L., Beljonne, D., & Lazzaroni, R. Molecular modeling study of the structure and stability of polymer/carbon nanotube interfaces. *Polymer*, 53(24), 5480-5490. (2012).
- [38] Barros, E. B., Jorio, A., Samsonidze, G. G., Capaz, R. B., Souza Filho, A. G., Mendes Filho, J., Dresselhaus, M. S. Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes. *Physics Reports*, 431(6), (2006) 261-302.
- [39] Goze, C., Vaccarini, L., Henrard, L., Bernier, P., Hernandez, E., Rubio, A., Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes. *Synth.Met.* 103, (1999.) 2500–2501.
- [40] Sammalkorpi, M., Krasheninnikov, A., Kuronen, A., Nordlund, K., & Kaski, K. Mechanical properties of carbon nanotubes with vacancies and related defects. *Physical Review B*, 70(24), (2004) 245416.
- [41] Z. Mao, A. Garg and S. B Sinnott, Molecular dynamics simulations of the filling and decorating of carbon nanotubules, *Nanotechnology* 10 (1999) 273–277.
- [42] Z. Q. Zhang, B. Liu, Y. L. Chen, H. Jiang, K. C. Hwang and Y. Huang. Mechanical properties of functionalized carbon nanotubes. *Nanotechnology* 19 (2008) 395702 (6pp)
- [43] Y. D. Kuang, S. Q. Shi, P. K. L. Chan and C. Y. Chen The effect of intertube van der Waals interaction on the stability of pristine and functionalized carbon nanotubes under compression., *Nanotechnology*, (2010) Vol 21, 12, 125704 (6pp)
- [44] Ajayan, P. M., Schadler, L. S., Giannaris, C., & Rubio, A. Single-walled carbon nanotube–polymer composites: strength and weakness. *Advanced Materials*, 12(10), (2000). 750-753.
- [45] Kelly A, Macmillan NH. *Strong solids*. Oxford University Press; 1986
- [46] H.L. Cox, The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, 3 (3) (1952) 72-79.
- [47] K.Q. Xiao, L.C. Zhang, The stress transfer efficiency of a single-walled carbon nanotube in epoxy matrix, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 4481 – 4486.

- [48] Li, Z. F., & Grubb, D. T.. Single-fibre polymer composites. *Journal of materials science*, 29(1), 189-202. (1994)
- [49] Galiotis, C., & Paipetis, A. Definition and measurement of the shear-lag parameter, β , as an index of the stress transfer efficiency in polymer composites. *Journal of materials science*, 33(5), 1137-1143. (1998).
- [50] C. A. Cooper, S.R. Cohen, A.H. Barber, H.D. Wagner, Detachment of nanotubes from a polymer matrix. *Applied Physics Letters*. 81 (20) (2002) 3873 - 3875
- [51] A.H. Barber, S.R. Cohen, H.D. Wagner, Measurement of carbon nanotube–polymer interfacial strength. *Applied Physics Letters*. 82 (23) (2003) 4140 – 4142
- [52] A.H. Barber, S.R. Cohen, S. Kenig, H.D. Wagner, Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix. *Composites Science and Technology* 64 (2004) 2283–2289.
- [53] A.H. Barber, S.R. Cohen, A. Eitan, L.S. Schadler, H.D. Wagner, Fracture Transitions at a Carbon-Nanotube/Polymer Interface. *Advanced Materials* 18, (2006) 83–87.
- [54] Wang, Xianping, "Interfacial Bonding Property Study of Functionalized CNT Nanocomposites Based on A Modified Cox's Model" (2009). *Electronic Theses, Treatises and Dissertations*. Paper 1252.
- [55] H.D. Wagner, Nanotube–polymer adhesion: a mechanics approach. *Chemical Physics Letters* 361 (2002) 57–61.
- [56] K. Lau, Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites. *Chemical Physics Letters* 370 (2003) 399–405.
- [57] L.Y. Jiang, Y. Huang, H. Jiang, G. Ravichandran, H. Gao, K.C. Hwang, B. Liu, A cohesive law for carbon nanotube/polymer interfaces based on the van der Waals force. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 54 (2006) 2436–2452.
- [58] K.Q. Xiao, L.C. Zhang, The stress transfer efficiency of a single-walled carbon nanotube in epoxy matrix, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 4481 – 4486.

Capítulo 2. Simulaciones atomísticas de modelizado molecular

1. Introducción

De forma genérica se entiende como Mecánica Molecular (MM) a la técnica de computación de simulaciones atomísticas basada en el uso de campos de fuerza (*forcefields*) parametrizados para estudiar las propiedades de sistemas de átomos interactuantes. Se define Dinámica Molecular (MD) como la técnica de simulación mediante computación en la que se realiza un seguimiento de la evolución temporal de un conjunto de átomos interactuantes a través de la integración de sus ecuaciones del movimiento.

Esta técnica consiste en realizar una serie de aproximaciones, lo que conlleva la resolución numérica de las ecuaciones de Newton del movimiento para sistemas que pueden contener un número relativamente grande átomos. Para resolver las ecuaciones nos servimos de los *forcefields* que describen la superficie de energía potencial que rodea a cada átomo, en función de cómo sea su microentorno. Estos campos de fuerzas son parametrizados mediante cálculos *ab initio* y/o ajustando datos experimentales. Los tiempos implicados en una simulación son del orden de los nanosegundos y las longitudes del orden de nanómetros con tiempos de paso entorno al femtosegundo. Debido a los rangos de espacio y tiempo involucrados se pueden estudiar propiedades que serían difíciles o imposibles de estudiar en el laboratorio.

Todos estos análisis se llevan a cabo estudiando las energías y las trayectorias seguidas por los átomos del sistema bajo distintas condiciones termodinámicas. Para poder controlar variables termodinámicas se usan las colectividades estadísticas, en las cuales determinadas variables termodinámicas son mantenidas constantes, empleando métodos numéricos, a lo largo de la simulación. En este capítulo se presentan brevemente algunos fundamentos de MM/MD implementados en el software MS Modeling 5.0 y utilizados a lo largo del desarrollo de la tesis.

2. Simulaciones atomísticas de Mecánica Molecular y Dinámica Molecular

En el modelizado molecular se asume la aproximación de Born-Oppenheimer, según la cual los movimientos de los electrones y los núcleos puede separarse; debido a la masa más pequeña de los electrones estos pueden ajustarse rápidamente a cualquier cambio en las posiciones de los núcleos. De esta forma la energía de una molécula en su estado electrónico fundamental puede considerarse como una función de la posición de los núcleos. Si alguno de los núcleos se mueve, la energía de la molécula cambia. Esto puede ser debido a un cambio pequeño como la rotación de un enlace o a cambios que involucren el movimiento de muchos átomos. Los cambios en la energía

del sistema pueden ser considerados como movimientos en una superficie multidimensional llamada superficie de energía potencial [1].

2.1 Aproximaciones basadas en *Forcefields*

El propósito del *forcefield* es describir la superficie de energía potencial de clases enteras de moléculas con una precisión razonable. El campo de fuerzas extrapola de los datos empíricos de un conjunto pequeño de modelos usados para parametrizarlo, a un número mayor de conjuntos relacionados. Algunos campos de fuerzas tendrán una gran precisión para un conjunto limitado de elementos y permiten buenas predicciones de algunas propiedades moleculares, mientras que otros abarcarán un número mayor de elementos con la consiguiente pérdida de precisión.

Los campos de fuerza usados comúnmente para describir moléculas emplean una combinación de coordenadas internas y términos (distancias de enlace, ángulos de enlace, torsiones, etc.), para describir la parte de la superficie de energía potencial debida a interacciones entre átomos enlazados covalentemente, y términos no enlazantes para describir las interacciones entre átomos sin enlace covalente (Van der Waals, electrostáticas etc.). El rango de formas funcionales abarca desde funciones cuadráticas simples hasta expansiones de Fourier, potenciales de Lennard-Jones, etc.

El significado físico de la mayor parte de los tipos de interacciones en un campo de fuerzas es fácilmente asimilable ya que describimos los grados internos de libertad en términos de enlaces, ángulos y torsiones. La analogía de bolas conectadas por muelles es muy usada para describir el movimiento molecular. Sin embargo debemos recordar que estos modelos tienen limitaciones (no hay más que considerar las diferencias entre una estructura mecánica como la descrita y un enlace mecano-cuántico).

En la práctica, muchas de las propiedades como frecuencias de vibración, energías de sublimación, y estructuras cristalinas pueden ser reproducidas por un *forcefield*, no porque los sistemas se comporten mecánicamente, si no porque los parámetros del *forcefield* se escogen de manera que encajen con los datos experimentales o se parametrizan con métodos *ab initio*, de forma que ya incluyen gran parte de los efectos cuánticos.

Las transiciones electrónicas (absorción de fotones), los fenómenos de transporte de electrones y las reacciones de transferencia de protones (reacciones ácido-base) están más allá de la capacidad de la mayoría de métodos basados en *forcefields*. Sin embargo no dejan de ser una herramienta muy potente dado que nos permiten manejar sistemas grandes, ya que estas simulaciones son mucho más rápidas que los cálculos basados en la mecánica cuántica. Así, podemos estudiar mediante simulaciones

basadas en *forcefields* sistemas tales como moléculas en fase condensada, macromoléculas, morfología cristalina, interfases orgánicas e inorgánicas, etc. [1]

Además los métodos basados en campos de fuerzas permiten un análisis y descomposición de las distintas contribuciones a la energía debidas a las distintas interacciones posibles.

2.2 El *forcefield* COMPASS

Para los estudios realizados en la tesis se ha empleado el *forcefield* COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potential for Atomistic Simulation Studies) que proporciona una amplia cobertura para moléculas covalentes, incluyendo las orgánicas más comunes, pequeñas moléculas inorgánicas y polímeros. COMPASS ha sido parametrizado para predecir propiedades de moléculas, tanto en estado sólido como aisladas, tales como estructuras moleculares, frecuencias de vibración, momentos dipolares, estructuras de líquidos, estructuras cristalinas, ecuaciones de estado y densidades de energía de cohesión. Incluye además materiales inorgánicos: metales, óxidos metálicos, haluros metálicos usando varios modelos no covalentes.

Es el primer campo de fuerzas que permite una predicción precisa y simultánea de propiedades de fase gaseosa y propiedades de fase condensada para un amplio rango de moléculas y polímeros. También es el primer campo de fuerzas de alta calidad en consolidar parámetros de moléculas orgánicas e inorgánicas.

La parametrización de COMPASS se ha realizado en dos fases. En una primera fase se derivaron las cargas parciales y los parámetros de valencia, ajustándolos con superficies de energía potencial *ab initio*. En este punto se fijaron los parámetros de Van der Waals a un conjunto de parámetros iniciales aproximados. En una segunda fase, el *forcefield* es ajustado de manera que esté de acuerdo con los datos experimentales. Los parámetros de Van der Waals fueron optimizados para ajustar las propiedades de la fase condensada. Para sistemas moleculares covalentes, este afinamiento se hizo basándose en simulaciones de dinámica molecular en líquidos; para sistemas inorgánicos, basándose en la minimización de la energía en cristales.

Los parámetros para moléculas covalentes han sido validados usando varios métodos de cálculo para simulaciones de líquidos, cristales y polímeros. Así, el *forcefield* COMPASS ha sido validado para una amplia variedad de sistemas [3-6] y ya ha sido previamente utilizado en literatura para estudiar las propiedades de nanotubos de carbono [7][8], polímeros [9-11] y nanocompuestos de NTC/polímero [12-14].

La forma funcional del *forcefield* COMPASS tiene 11 términos de valencia y cruzados (relacionados con los enlaces covalentes) y 2 términos de interacción no enlazante, las funciones Coulómbicas y de Lennard Jones para las interacciones electrostáticas y de

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

Van der Waals respectivamente. La expresión de la energía en el *forcefield* COMPASS se muestra en la ecuación E.1:

$$\begin{aligned}
 E_{pot} = & \sum_b [K_2(b - b_0)^2 + K_3(b - b_0)^3 + K_4(b - b_0)^4] \\
 & + \sum_b [H_2(\theta - \theta_0)^2 + H_3(\theta - \theta_0)^3 + H_4(\theta - \theta_0)^4] \\
 & + \sum_b [V_1[1 - \cos(\phi - \phi_1^0)] + V_2[1 \\
 & - \cos(2\phi - \phi_2^0)] + V_3[1 - \cos(3\phi - \phi_3^0)]] + \sum_x K_\chi \chi^2 \\
 & + \sum_b \sum_{b'} F_{bb'}(b - b_0)(b' - b'_0) \\
 & + \sum_\theta \sum_{\theta'} F_{\theta\theta'}(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_b \sum_\theta F_{b\theta}(b - b_0)(\theta - \theta_0) \\
 & + \sum_b \sum_\phi (b - b_0)[V_1 \cos\phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
 & + \sum_{b'} \sum_\phi (b' - b'_0)[V_1 \cos\phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
 & + \sum_\theta \sum_\phi (\theta - \theta_0)[V_1 \cos\phi + V_2 \cos 2\phi + V_3 \cos 3\phi] \\
 & + \sum_\phi \sum_\theta \sum_{\theta'} K_{\phi\theta\theta'} \cos\phi(\theta - \theta_0)(\theta' - \theta'_0) \\
 & + \sum_{i>j} \frac{q_i q_j}{\epsilon r_{ij}} + \sum_{i>j} \left[\frac{A_{ij}}{r_{ij}^9} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right]
 \end{aligned} \tag{E.1}$$

Donde q es la carga atómica, ϵ es la constante dieléctrica r_{ij} es la separación entre los átomos i-j b y b' son las longitudes dos enlaces adyacentes, θ es el ángulo entre dos enlaces, ϕ es el ángulo de torsión dihédrico y χ el ángulo fuera de plano b_0 , K_i (i =2-4), θ_0 , H_i (i = 2 - 4), ϕ_i^0 (i = 1 - 3), V_i (i = 1 - 3), $F_{bb'}$, b'_0 , $F_{\theta\theta'}$, θ'_0 , $F_{b\theta}$, $F_{b\phi}$, $F_{b'\theta}$, F_i (i = 1 - 3), $F_{\theta\phi}$, $K_{\phi\theta\theta'}$, A_{ij} , and B_{ij} son parámetros obtenidos mediante simulaciones *ab initio* y ajustados a datos experimentales.

3. Optimización de la energía

Una actividad fundamental en las simulaciones moleculares es la optimización o minimización de la energía (con respecto a la energía potencial) del sistema que esté siendo examinado [1].

La optimización de una estructura es un proceso de dos pasos[2]:

- Evaluación de la energía: La expresión de la energía debe ser definida y evaluada para una configuración dada.
- Ajuste de la configuración: La configuración se ajusta para reducir el valor de la expresión de la energía. Se puede encontrar un mínimo después de un ajuste o puede requerir varios miles de iteraciones, dependiendo de la naturaleza del algoritmo, la forma de la expresión de la energía y el tamaño de la estructura.

La eficiencia de la optimización es juzgada teniendo en cuenta el tiempo empleado en evaluar la expresión de la energía y el número de ajustes estructurales (iteraciones) necesarios para converger al mínimo.

Dada una expresión que define la superficie de energía y un punto de partida, un algoritmo minimizador debe determinar la dirección hacia el mínimo y la distancia al mínimo en dicha dirección. Una buena dirección inicial es simplemente la pendiente o derivada de la función en el punto.

Sin embargo las derivadas no apuntan necesariamente al mínimo. Así, moviéndose en la dirección de las derivadas iniciales, las nuevas derivadas cambian y apuntan hacia una nueva dirección. Para poder mejorar la eficiencia los algoritmos más sofisticados usan información de cómo cambian las derivadas para determinar la dirección.

3.1 Algoritmos de minimización

La optimización de un sistema molecular puede ser visto en términos matemáticos como una optimización en un espacio multidimensional (el número de dimensiones depende del número de átomos y periodicidad del sistema).

Cuando tratamos con cálculos de optimización macromoleculares, es importante tener en cuenta el significado teórico de la estructura de mínima energía y su energía calculada. Para todos los campos de fuerza usados en cálculos de este tipo el cero de energía es arbitrario por lo que no se pueden comparar energías potenciales totales de diferentes modelos directamente. Sin embargo es útil comparar las energías obtenidas calculadas para configuraciones distintas de modelos químicamente iguales. En principio la energía calculada para estructuras completamente optimizadas es la entalpía clásica en el cero absoluto, ignorando efectos cuánticos.

Existen varios algoritmos estándar de optimización que mencionamos brevemente a continuación [1][2]:

- **Steepest Descents:** En este método la dirección de búsqueda de línea viene determinada por el gradiente de la superficie de energía. Cada búsqueda de línea produce una dirección perpendicular a la anterior, provocando que las direcciones vayan oscilando en su camino hacia el mínimo. La convergencia es lenta cerca del mínimo pero el método es muy robusto incluso para sistemas que están lejos de ser armónicos. Normalmente se usa este método para los primeros pasos de una optimización mientras que el resto de los métodos se usan después ya que funcionan mejor para configuraciones cercanas al mínimo.
- **Gradiente conjugado:** Este método produce un conjunto completo de bases mutuamente conjugadas tales que cada paso sucesivo refina continuamente la dirección hacia el mínimo. Esta construcción tiene la propiedad de que cada gradiente es ortogonal a los gradientes anteriores y cada dirección es conjugada a las direcciones previas. El método converge aproximadamente en N pasos donde N es el número de grados de libertad. Es el método que se suele usar para modelos grandes.
- **Métodos de Newton-Raphson:** Además de usar el gradiente para identificar una dirección de búsqueda, se usa también la curvatura de la función (segunda derivada) para predecir donde la función pasará a través de un mínimo a lo largo de una dirección. Como la matriz completa de derivadas segundas define la curvatura en cada dirección del gradiente, la inversa de la matriz Hessiana (matriz de derivadas segundas) puede ser multiplicada por el gradiente para obtener el vector que traslada directamente al siguiente mínimo. La superficie de energía generalmente no será armónica de manera que la estructura de energía mínima no puede ser determinada con un paso Newton-Raphson. El algoritmo se aplica pues iterativamente. Existen variantes del método iterativo de Newton-Raphson como son el método cuasi-Newton-Raphson y el método Newton-Raphson truncado.

En las minimizaciones de energía realizadas a lo largo de la tesis, se usa un algoritmo que cambia automáticamente en función del grado de convergencia del método de steepest descents, al de gradiente conjugado, y Newton-Raphson.

4. Dinámica molecular

En las simulaciones de dinámica molecular, las sucesivas configuraciones del sistema son generadas integrando las leyes del movimiento de Newton[1][2]:

$$F_i(t) = m_i a_i(t) \quad (E.3)$$

Donde F_i es la fuerza, m_i la masa, y a_i la aceleración del átomo i -ésimo.

La fuerza en un átomo i se puede computar directamente de la derivada de la energía potencial V con respecto a la coordenada r_i :

$$-\frac{\partial V}{\partial r_i} = m_i \frac{\partial^2 r_i}{\partial t^2} \quad (\text{E.4})$$

Las ecuaciones clásicas del movimiento son deterministas. Esto significa que una vez, se conocen las coordenadas y velocidades iniciales, las coordenadas y velocidades en un tiempo posterior pueden ser determinadas. Las ecuaciones del movimiento se integran utilizando el método de diferencias finitas utilizando un tiempo por paso Δt . Para las simulaciones de MD llevadas a cabo en la tesis se ha empleado el algoritmo de integración de *velocidad Verlet* [15].

5. Colectividades estadísticas

Integrar las ecuaciones de Newton del movimiento permite explorar la superficie de energía constante del sistema. Sin embargo la mayoría de fenómenos naturales ocurren bajo condiciones de presión y/o intercambios de calor con el entorno. Bajo estas condiciones la energía total del sistema ya no se conservará y necesitamos formas extendidas de la dinámica molecular para poder tener en cuenta esto.

Existen varios métodos para controlar la temperatura y la presión. Dependiendo de qué variables de estado permanezcan constantes, se generan diferentes colectividades estadísticas. Las colectividades que más habituales en simulaciones MD son las siguientes:

- Temperatura y presión constantes (NPT) (sólo para sistemas periódicos)
- Energía y volumen constantes (NVE)
- Presión y entalpía constantes (NPH) (sólo para sistemas periódicos)
- Temperatura y volumen constantes (NVT)

En los trabajos desarrollados en esta tesis se han usado las colectividades NVT y NPT.

5.1 Colectividad NVT (colectividad canónica)

Se obtiene manteniendo el control sobre la temperatura. Se suele usar en modelos sin condiciones de contorno periódicas e incluso cuando existen estas condiciones y la presión es un factor insignificante.

5.2 Colectividad NPT

Permite un control sobre la temperatura y la presión. Los vectores de la celda unidad pueden cambiar y la presión se ajusta cambiando el volumen. La presión puede ser controlada mediante los métodos de Berendsen, Andersen o Parrinello-Raman. Sin embargo con los métodos de Berendsen y de Andersen sólo podemos cambiar el tamaño de la celda unidad, no la forma.

La tensión puede ser controlada por el método de Parrinello-Raman, ya que permite cambiar el volumen y la forma de la celda unidad.

La temperatura puede ser controlada mediante cualquier método.

La colectividad NPT es la que usamos en caso de que la presión, el volumen y las densidades correctas sean importantes para la simulación. Esta colectividad también puede ser usada mientras se alcanza el equilibrio, y una vez alcanzadas la temperatura y presión deseadas, cambiar a la colectividad de volumen constante o de energía constante.

6. Control de la temperatura

La temperatura es una variable de estado que especifica el estado termodinámico del sistema. La cantidad macroscópica está relacionada con la descripción de simulaciones a través de la energía cinética, la cual es calculada de las velocidades atómicas.

La temperatura y la distribución de velocidades atómicas en un sistema están relacionadas mediante la ecuación de Maxwell-Boltzmann:

$$f(v)dv = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2kT}} 4\pi v^2 dv \quad (\text{E.5})$$

que expresa la probabilidad de que una molécula de masa m tenga una velocidad v cuando está a la temperatura T .

Las componentes x , y , z de las velocidades tiene distribuciones Gaussianas:

$$g(v_x)dv_x = \left(\frac{m}{2\pi kT}\right)^{1/2} e^{-\frac{mv_x^2}{2kT}} dv_x \quad (\text{E.6})$$

La temperatura está relacionada con la energía cinética promedio del sistema a través del principio de equipartición. Este principio establece que cada grado de libertad que aparezca con un término cuadrático en el hamiltoniano, tiene una energía cinética promedio de $kT/2$ asociada para los momentos p_i .

De esta manera tenemos:

$$\left\langle \sum_i^N \frac{p_i^2}{2m} \right\rangle = \langle K \rangle = \frac{N_f k_B T}{2} \quad (\text{E.7})$$

Al lado izquierdo de la ecuación tenemos la energía cinética promedio del sistema, N_f es el número de grados de libertad del sistema, y T la temperatura termodinámica. En un sistema no restringido, con N átomos el número de grados de libertad será $3N$, debido a que tenemos tres componentes de la velocidad para cada átomo.

La temperatura se calcula de la energía cinética y de los grados de libertad del sistema.

Tendremos entonces que para un sistema no periódico se sustraen 6 grados de libertad, ya que la traslación y rotación del centro de masas son ignorados:

$$\frac{(3N - 6)k_B T}{2} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} \quad (\text{E.8})$$

Mientras que para un sistema periódico sólo sustraemos 3 grados de libertad correspondientes a la traslación:

$$\frac{(3N - 3)k_B T}{2} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2} \quad (\text{E.9})$$

A pesar de que las velocidades iniciales son generadas de manera que produzcan una distribución Gaussiana a la temperatura deseada, la distribución no se mantiene constante a medida que la simulación avanza. Esto es especialmente cierto cuando el sistema no comienza con una configuración de mínima energía de la estructura. Durante la dinámica, se intercambian energía cinética y potencial y por tanto cambiará la temperatura. Para mantener la temperatura correcta, las velocidades computadas deben ajustarse apropiadamente. Además de mantener la temperatura deseada, el mecanismo de control de la temperatura debe producir la colectividad estadística correcta.

A continuación se explican brevemente los métodos de control de temperatura utilizados a lo largo de las simulaciones en la tesis.

6.1 Método de Berendsen

Después de alcanzar el equilibrio, un cambio de energía térmica entre el sistema y el baño térmico puede introducirse a través del método Berendsen, en el que cada velocidad es multiplicada por un factor λ por [1]:

$$\lambda = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau} \left(\frac{T - T_0}{T} \right) \right]^{-1/2} \quad (\text{E.10})$$

Donde Δt es el tamaño de del paso, τ es el tempo característico de relajación, T_0 es la temperatura objetivo y T la temperatura instantánea.

Para una buena aproximación este tratamiento da una colectividad de temperatura constante que puede ser controlada ajustando la temperatura objetivo y cambiando el tiempo de relajación (generalmente entre 0.1 y 0.4 ps).

6.2 Método de Andersen

Existen dos versiones del método de Andersen. La primera (que es la implementada en el software MS Modeling 5.0) controla la temperatura aleatorizando las velocidades de todos los átomos en una colisión de frecuencia determinada. La otra versión involucra la elección de un átomo cada paso de tiempo y el cambio de su velocidad de acuerdo con la distribución de Boltzmann.

7. Control de la presión

La presión es otra variable termodinámica básica que define el estado del sistema. Está definida como la fuerza por unidad de área y toma forma de tensor:

$$P = \begin{pmatrix} P_{xx} & P_{xy} & P_{xz} \\ P_{yx} & P_{yy} & P_{yz} \\ P_{zx} & P_{zy} & P_{zz} \end{pmatrix} \quad (\text{E.11})$$

Cada elemento del tensor es la fuerza que actúa en la superficie de un volumen cúbico infinitesimal que tiene los bordes paralelos a los ejes x , y , y z . El primer subíndice se refiere a la dirección de la normal al plano en el que actúa la fuerza y la segunda a la dirección sobre la cual actúa la fuerza.

La presión se calcula por el teorema del virial y está definida sólo cuando el sistema está contenido en un recipiente de volumen definido. En la simulación por computador, la celda unidad bajo condiciones de contorno periódicas es vista como el recipiente y la presión en forma tensorial toma la forma:

$$P = \frac{1}{V} \left[\sum_{i=0}^N m_i v_i v_i^T + \sum_{i=1}^N r_i f_i^T \right] \quad (\text{E.12})$$

Donde P es la presión, V el volumen de la celda computacional, m_i la masa del átomo i ésimo, y r_i , v_i , y f_i los vectores de componentes de posición, velocidad y fuerza del átomo i ésimo en un sistema de coordenadas tridimensional.

Como ocurría con la temperatura, el mecanismo de control de la presión debe producir la colectividad estadística correcta. Esto significa que la probabilidad de ocurrencia de una cierta configuración obedece a las leyes de la mecánica estadística.

Existen distintos métodos para el control de la presión en las simulaciones moleculares. El método de control de presión utilizado en las simulaciones realizadas en la tesis es el método Berendsen.

7.1 El método Berendsen para el control de la presión

La presión se puede cambiar modificando las coordenadas de las partículas y el tamaño de la celda unidad bajo condiciones de contorno periódicas.

El método Berendsen acopla el sistema a un baño de presión. Con el objetivo de mantener el sistema a una presión determinada. A cada paso, las coordenadas x, y, y z son modificadas por el factor [2]:

$$\mu = \left(1 + \frac{\Delta t}{\tau} \gamma [P - P_0] \right)^{1/3} \quad (\text{E.13})$$

donde γ será la compresibilidad del sistema, τ el tiempo de relajación, Δt es el paso de tiempo, P es la presión instantánea y P_0 la presión objetivo. Las componentes cartesianas de la celda unidad cambian todas en el mismo factor.

Tal y como está implementado el método cambia la celda uniformemente, así que se cambia el tamaño de la celda pero no su forma. Por lo tanto será inapropiado para simulaciones tales como transiciones de fase de cristales.

8. Celdas computacionales amorfas

El flujo de trabajo en las simulaciones comienza con la especificación de una estructura inicial que es optimizada. En materiales cristalinos esto se hace trabajando desde los parámetros de red adecuados para el material. Sin embargo el tratamiento cuando se trata de materiales amorfos debe ser distinto dado que carecen de orden de largo alcance. Para construir representaciones realistas de polímeros amorfos los grados de libertad de torsión de las cadenas principales del polímero juegan un papel clave. Además de generar configuraciones realistas de las cadenas moleculares, es necesaria una forma de empaquetar las cadenas poliméricas en una celda computacional tridimensional sujeta a condiciones de contorno periódicas con una densidad realista sin contactos cercanos entre las cadenas.

Para abordar la generación de celdas amorfas poliméricas se ha empleado la herramienta Amorphous Cell de MS Modelling 5.0 que aborda el problema mediante la

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

inclusión de cadenas, teniendo en cuenta la interacción con átomos ya posicionados mientras monitoriza continuamente las distintas configuraciones moleculares, teniendo en cuenta los grados de libertad de torsión de las cadenas a incluir en secuencia. La inclusión o no de la cadena dentro de la celda computacional y la posición, orientación y conformación se seleccionan mediante criterios que priman las posiciones de mínima energía. De esta forma se cargan las celdas computacionales hasta la densidad deseada. Posteriormente es necesario realizar una optimización de la energía y un equilibrado mediante dinámica molecular para obtener la celda computacional de trabajo. Esta metodología se ha usado anteriormente en literatura para matrices epoxi [9][10] y para la generación de celdas computacionales de nanocompuestos de NTC/polímero [12-14]. En el caso de matrices epoxi [9][10] se ha mostrado cómo los valores para propiedades mecánicas y térmicas que se obtienen con celdas computacionales generadas de esta forma son capaces de reproducir resultados experimentales.

9. Referencias

- [1] Leach, A. R. *Molecular modelling: principles and applications*. Pearson education. (2001)
- [2] MS Modeling 5.0. User Manual, Accelrys Inc., San Diego, CA, 2009.
- [3] H. Sun, COMPASS: An Ab Initio Forcefield Optimized for Condensed-Phase Application-Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *J Phys Chem B* 1998;102.7338-7364.
- [4] H. Sun, P. Ren, J. R. Fried, The COMPASS Forcefield: Parameterization and Validation for Phosphazenes, *Comput. Theor. Polymer Sci.*,1998, 8, 229-246.
- [5] S.W. Bunte, H. Sun, Molecular Modeling of Energetic Materials: The Parameterization and Validation of Nitrate Esters in the COMPASS Forcefield, *J. Phys. Chem.*, 2000, B104, 2477-2489.
- [6] M.J. McQuaid, H. Sun, D.Rigby, Development and validation of COMPASS force field parameters for molecules with aliphatic azide chains, *J. Comput. Chem*, 2004, 25(1),61-71.
- [7] Y.D. Kuang, X.Q. He, Young's moduli of functionalized single-wall carbon nanotubes under tensile loading, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 169–175.
- [8] W. H. Duan, M. Wang, and W. X. Tang, Collision of a suddenly released bent carbon nanotube with a circular graphene sheet, *Journal of Applied Physics* 107, 074303 (2010).
- [9] C. Wu, W. Xu, Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin, *Polymer* 47 (2006) 6004-6009.
- [10] J. L. Tack, D. M. Ford, Thermodynamic and mechanical properties of epoxy resin DGEBF crosslinked with DETDA by molecular dynamics, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 26 (2008) 1269–275.
- [11] I. M. Arenaza, E. Meaurio, B. Coto and J. Sarasua, Molecular dynamics modelling for the analysis and prediction of miscibility in polylactide/polyvinilphenol blends, *Polymer*. Volume 51, Issue 19, 3 (2010) 4431-4438.
- [12] Q. Zheng, Q. Xue, K Yan, X Gao, Q. Li, L. Hao. Effect of chemisorption on the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube polymer composites. *Polymer* 49 (2008) 800-808.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

[13] M. Grujicic, Y.-P. Sun, K.L. Koudela, The effect of covalent functionalization of carbon nanotube reinforcements on the atomic-level mechanical properties of poly-vinyl-ester-epoxy, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3009–3021.

[14] Y. Han, J. Elliott, Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites, *Computational Materials Science* 39 (2007) 315–323.

[15] Swope, W. C., Andersen, H. C., Berens, P. H., & Wilson, K. R.. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76(1), (1982). 637-649.

Capítulo 3. Propiedades elásticas de nanotubos de carbono funcionalizados

1. Introducción

Desde su descubrimiento por lijima [1], los nanotubos de carbono (NTCs) han sido objeto de numerosos estudios e investigaciones debido a sus excepcionales propiedades estructurales y electrónicas que apuntan a un amplio rango de aplicaciones potenciales que abarcan distintos campos como la electrónica [2] o su uso como refuerzos mecánicos en nanocompuestos [3]. En consecuencia, los nanotubos de carbono han sido propuestos como posibles candidatos para reforzar matrices poliméricas para obtener nanocompuestos con mejores propiedades mecánicas, eléctricas o térmicas. Sin embargo, existen dificultades que deben ser abordadas para poder usar los NTCs de forma efectiva como refuerzo en composites de matriz polimérica. En este sentido la dispersión de los NTCs, que tienden a aglomerarse entre ellos debido a interacciones de Van der Waals, y la baja transferencia de carga a través de la interfase NTC/ matriz [3-5] son problemas que deben ser resueltos para poder obtener nanocompuestos poliméricos reforzados con nanotubos con propiedades mejoradas. La funcionalización de los NTCs con distintos grupos funcionales químicos es una posible estrategia para mejorar la dispersión de los NTCs y su interacción con la matriz [5-8], pero la modificación química de la superficie de los nanotubos puede conllevar también el cambio de su estructura y, en consecuencia, modificar sus propiedades [9][10]. Así, es importante comprender el modo en el que la funcionalización de los NTCs afecta a sus propiedades mecánicas, dado que puede afectar a su capacidad como refuerzo mecánico en matrices poliméricas.

Las propiedades mecánicas de los nanotubos de carbono de pared única y multipared (respectivamente SWCNTs y MWCNTs de sus siglas en inglés) han sido extensamente estudiadas en la literatura científica, utilizando aproximaciones experimentales así como métodos de computacionales [11][12] como DFT [13]; Tight-binding [14]; MM/MD [15-18]; mecánica de medios continuos [19] y el modelo empírico de fuerza constante [20], que llevan a una variedad de valores, en el rango de 0.29-5.5 TPa, dependiendo del método usado y de las propiedades estructurales del nanotubo (quiralidad, diámetro y número de paredes)[21][22], estando la mayoría de ellos entorno a 1 TPa, valor que suele considerarse como referencia [11]. En la literatura, han sido estudiadas distintas propiedades mecánicas de los NTCs no funcionalizados, tales como su comportamiento a flexión [19] y fractura [23] así como los efectos de aproximaciones a compresión [24] y a tracción [25]. Por otra parte, el efecto de la funcionalización en las propiedades electrónicas ha sido también tratado en la literatura [26] así como el efecto que ejercen los grupos funcionales, anclados en la superficie del NTC, en la interacción entre NTC y matriz polimérica [27][28]. Sin embargo son sólo unos pocos los estudios analizan el efecto de la funcionalización en las propiedades elásticas de los SWCNTs [29-31], e incluso menos en el caso de

MWCNTs en los que se encuentra el análisis del pandeo de los MWCNTs [32] pero no se calcula el módulo de Young.

En este contexto, se analiza en este capítulo el efecto que ejercen los grupos funcionales carboxílicos (-COOH) anclados a la superficie del nanotubo en el módulo de Young y coeficiente de Poisson de SWCNTs y MWCNTs. Los grupos carboxílicos han sido seleccionados como objeto del estudio dado que muchas reacciones de funcionalización requieren un paso de carboxilización de la superficie [8]. Según se describe en la literatura [33][34] la hibridación de un átomo de la superficie del nanotubo cambia de sp^2 a sp^3 , cambiando la estructura del nanotubo a nivel local pudiendo por tanto afectar a las propiedades del nanotubo.

2. Metodología para el cálculo del módulo de Young mediante simulaciones de dinámica molecular

El módulo de Young (E) o módulo de elasticidad longitudinal es un parámetro que caracteriza el comportamiento de un material elástico, según la dirección en la que se aplica una tensión. Para un material elástico lineal el módulo de Young es una constante que relaciona la tensión con la deformación (para valores dentro del límite elástico del material) según la siguiente ecuación:

$$\sigma = E\varepsilon \quad (E.1)$$

Donde σ es la tensión aplicada sobre la sección transversal, y ε la deformación unitaria en cualquier punto (con $\varepsilon = \Delta L/L$ siendo L la longitud).

A su vez la tensión longitudinal aplicada genera una contracción en la sección transversal. La relación entre la deformación transversal y la deformación longitudinal se conoce como coeficiente de Poisson (ν):

$$\nu = -\frac{\varepsilon_{trans}}{\varepsilon_{long}} \quad (E.2)$$

En el caso de los nanotubos de carbono, cuya estructura direccional hace que tenga propiedades anisótropas, se suele denominar módulo de Young, al módulo de elasticidad según la dirección longitudinal del nanotubo [17][18] (aunque en ocasiones se hace explícito el término axial), convención que es adoptada en este estudio.

Existen distintos métodos posibles para el estudio del módulo de Young de NTCs. Agrawal et al [17] han estudiado y comparado 5 posibles métodos para estudiar el módulo de Young de NTCs mediante dinámica molecular:

1. Determinación de la deformación para una tensión fija.
2. Determinación de la tensión para una deformación fija.

3. Determinación de la energía de deformación para una deformación fija.
4. Método de la vibración longitudinal.
5. Método de la vibración transversal.

Para los 5 métodos es necesario asignar un valor de grosor al nanotubo. El resultado del módulo de Young dependerá del valor de grosor asignado. El valor más común en literatura es de 0.34 nm y es por tanto el que usará en este estudio.

Los métodos 1 y 4 requieren de la aplicación de una tensión sobre el nanotubo. La suite de modelizado molecular Materials Studio 5.0 no permite la aplicación de fuerzas externas: para ello sería necesaria la inclusión de un término en el *forcefield* que ejerciera una fuerza en una dirección dada. Sin embargo, los tipos de *forcefields* soportados por el software no incluyen términos de potencial asociados a una fuerza externa. Por otra parte cabría la posibilidad de tensionar el sistema trabajando con la colectividad NPT (número de partículas, presión y temperaturas fijas). En esta colectividad presión y tensión son equivalentes pero con sentidos opuestos. Para su aplicación se requiere una celda computacional con condiciones de contorno periódicas ya que para definir una presión el sistema tiene que estar contenido en un volumen definido, que en las simulaciones de dinámica molecular se corresponde con el tamaño de la celda unidad. De esta forma podrían asignarse presiones fijas y estudiar la deformación del nanotubo. En esta colectividad el barostato numérico que controla la presión lo hace variando tanto las coordenadas atómicas como las dimensiones de la celda. La principal desventaja es que al controlar la presión se varían las dimensiones de la celda y por tanto para una presión dada las deformaciones van variando. Por estas razones se descartan inicialmente los métodos 1 y 4 para el estudio.

Por otra parte, el método 5 de vibración transversal presenta diferencias en los resultados con respecto al resto de métodos. Estas diferencias dependen de la relación de aspecto del nanotubo y de los efectos de borde nanotubo. También se presentan diferencias con respecto a otros métodos cuando se usan diámetros pequeños de nanotubos [17]. Por estas razones se descarta también el método 5 para el estudio del módulo de Young realizado en este capítulo.

Para los métodos 2 y 3 es necesaria la introducción de una deformación en el nanotubo. Esta deformación puede introducirse desplazando los átomos de un extremo del nanotubo dejando los átomos del extremo opuesto fijos. Posteriormente se fijan los átomos desplazados y se ejecuta una dinámica molecular para equilibrar el sistema, de manera que la deformación se reparte a lo largo de todo el nanotubo. Otra alternativa posible es el cambio de los parámetros de red de la celda unidad computacional utilizada. Para ello es necesario aplicar condiciones de contorno periódicas continuas en la dirección longitudinal. Es decir el nanotubo no tiene bordes,

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

si no que se repite conectado longitudinalmente a lo largo de celdas contiguas. Un aumento del parámetro de celda unidad genera una deformación de tracción. De esta forma el nanotubo contenido en la celda computacional se deforma uniformemente para estirarse según la dirección en la que se haya aumentado el parámetro de red. Se ejecuta entonces una simulación de dinámica molecular NVT (número de átomos, volumen y temperatura constantes) generalmente usando el termostato de Berendsen [17].

En el caso del método 2, para determinar la tensión correspondiente a la deformación se utiliza el resultado de la dinámica en la colectividad NVT para computar la tensión mediante el teorema del virial, que se puede expresar en la forma tensorial:

$$P = \frac{1}{V} \left[\sum_{i=0}^N m_i v_i v_i^T + \sum_{i=1}^N r_i f_i^T \right] \quad (\text{E. 3})$$

Donde P es la presión, V el volumen de la celda computacional, N el número de átomos en el sistema m_i la masa del átomo i ésimo, y r_i , v_i , y f_i los vectores de componentes de posición, velocidad y fuerza del átomo i ésimo en un sistema de coordenadas tridimensional. De esta forma para cada deformación fijada se obtiene una tensión, lo que permite representar una curva tensión deformación cuya pendiente corresponderá con el módulo de Young del nanotubo. [16]

En el método 3, el módulo de Young se calcula utilizando las energías de deformación. Para cada estado de deformación se calcula la energía potencial del nanotubo, ya sea mediante una minimización de la energía [30] o mediante una simulación de dinámica molecular [15]. El módulo de Young se relaciona con la energía de deformación mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{V} \left. \frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon^2} \right|_{\varepsilon=0} \quad (\text{E.4})$$

Donde E es el módulo de Young, V es el volumen del nanotubo (no el de la celda unidad), U la energía potencial y ε la deformación. Así, representando la energía potencial frente la deformación, se puede realizar un ajuste polinómico, de forma que la energía se puede representar mediante una función polinómica de la deformación:

$$U = \sum_{i=0}^i a_i \varepsilon^i \quad (\text{E.5})$$

Donde a_i son los coeficientes del polinomio del ajuste (con $i=0,1,2,\dots$).

3. Simulaciones preliminares

Con objeto de establecer la metodología a utilizar y los sistemas a estudiar se plantean unas simulaciones preliminares en las que se examinará, en un primer paso, la

metodología de cálculo a utilizar, para posteriormente analizar la posible influencia que distintos patrones de funcionalización pueden tener en el resultado del cálculo del módulo de Young.

3.1 Metodología: tensión-deformación fija frente a energía-deformación fija

Una vez descartados por los motivos anteriormente expuestos los métodos 1, 4 y 5, se realiza una simulación preliminar con objeto de determinar qué método es el más adecuado para continuar el estudio. Los candidatos son el método 2 (cálculo de la tensión para una deformación fija) y el método 3 (cálculo de la energía de deformación para una deformación fija).

Para esta simulación preliminar se plantea como sistema de estudio un nanotubo (6,6) funcionalizado con grupos -COOH anclados de forma aleatoria a la superficie del nanotubo. El porcentaje de átomos del nanotubo que llevan anclado un grupo funcional es del 12.5% con respecto al número total de átomos del nanotubo. Se emplea una celda computacional de dimensiones $50 \text{ \AA} \times 50 \text{ \AA} \times 14.76 \text{ \AA}$. El eje del nanotubo está situada a lo largo de la dirección Z y centrado en el plano XY. La celda computacional tiene condiciones de contorno periódicas, tal y como se ha explicado en el apartado 2. En un primer paso se realiza una optimización de la geometría de la estructura mediante una minimización de la energía del sistema. Para la minimización de la energía se ha utilizado un algoritmo inteligente disponible en MS 5.0 que consiste en la utilización de los métodos de minimización steepest descents, ABNR, y quasi-Newton en cascada. El *forcefield* COMPASS [35-38] se ha utilizado para describir los parámetros de energía del sistema y las interacciones no enlazantes (Van der Waals y Coulomb) se han calculado con el método de suma de Ewald. El resultado es la celda computacional inicial mostrada en la **Figura 4**. Una vez optimizada la celda se ejecuta una simulación de dinámica molecular en la colectividad NPT a presión $P=0 \text{ GPa}$. Las condiciones utilizadas en la simulación se muestran en la **Tabla 1** (columna a la izquierda).

Tras equilibrar el sistema se deforma la celda a tracción en pasos de 0.5%. Después de cada paso de deformación se lleva a cabo una dinámica molecular en la colectividad NVT con las condiciones mostradas en la **Tabla 1** (columna de la derecha).

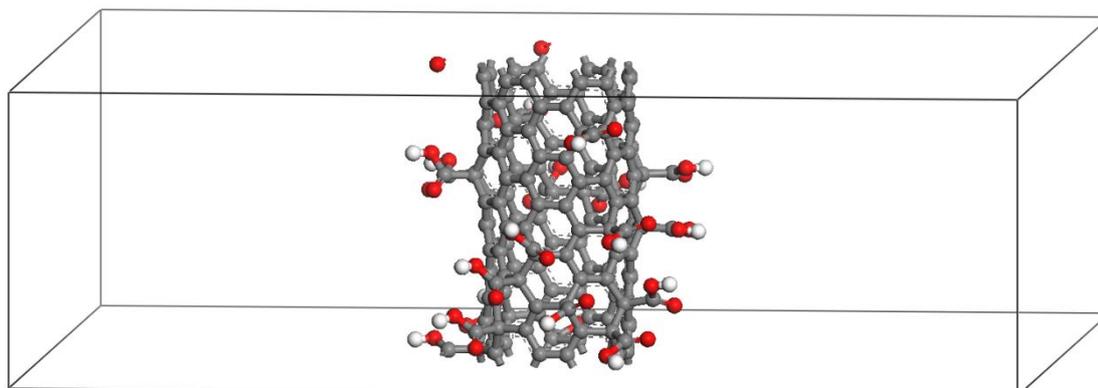


Figura 4. Celda computacional inicial. Los átomos están representados por esferas de colores: carbono (gris), oxígeno (rojo) e hidrógeno (blanco).

Tabla 1. Condiciones utilizadas en las dinámicas moleculares para el cálculo del modulo de Young. Columna izquierda: simulación previa para llevar el sistema a un estado inicial de tensión cero. Columna derecha: condiciones de las simulaciones efectuadas por cada paso de deformación.

	Dinámica inicial: Estado de tensión cero	Dinámica por cada paso de deformación
Colectividad	NPT	NVT
Presión (GPa)	0	No aplicable
Temperatura (K)	298	298
Duración (ps)	5	5
Tiempo/paso (fs)	1	1
Termostato	Berendsen	Berendsen
Barostato	Berendsen	No aplicable

3.1.1 Método energía-deformación fija

Con los resultados obtenidos en las simulaciones de dinámica molecular se calcula el promedio de energía potencial para cada estado de deformación utilizando los últimos 2,5 ps de la trayectoria. En la **Figura 5** se representan los valores obtenidos junto con las líneas de tendencia polinómicas ajustadas para distintos grados. Se puede observar

cómo las líneas de tendencia para todos los grados de polinomio probados (de grado 2 a grado 6) se ajustan bien a los valores de simulación, de forma que las distintas líneas de tendencia prácticamente se solapan.

La **Tabla 2** presenta las ecuaciones correspondientes a las curvas de ajuste, el valor R^2 del ajuste y el valor del módulo de Young obtenido para cada ajuste de acuerdo con la ecuación E.4. Se puede observar cómo se obtienen diferentes valores dependiendo el grado del polinomio utilizado, obteniéndose incluso, para el grado 6, valores negativos que corresponderían a valores de tensión a compresión para deformaciones de tracción lo cual no tiene sentido físico.

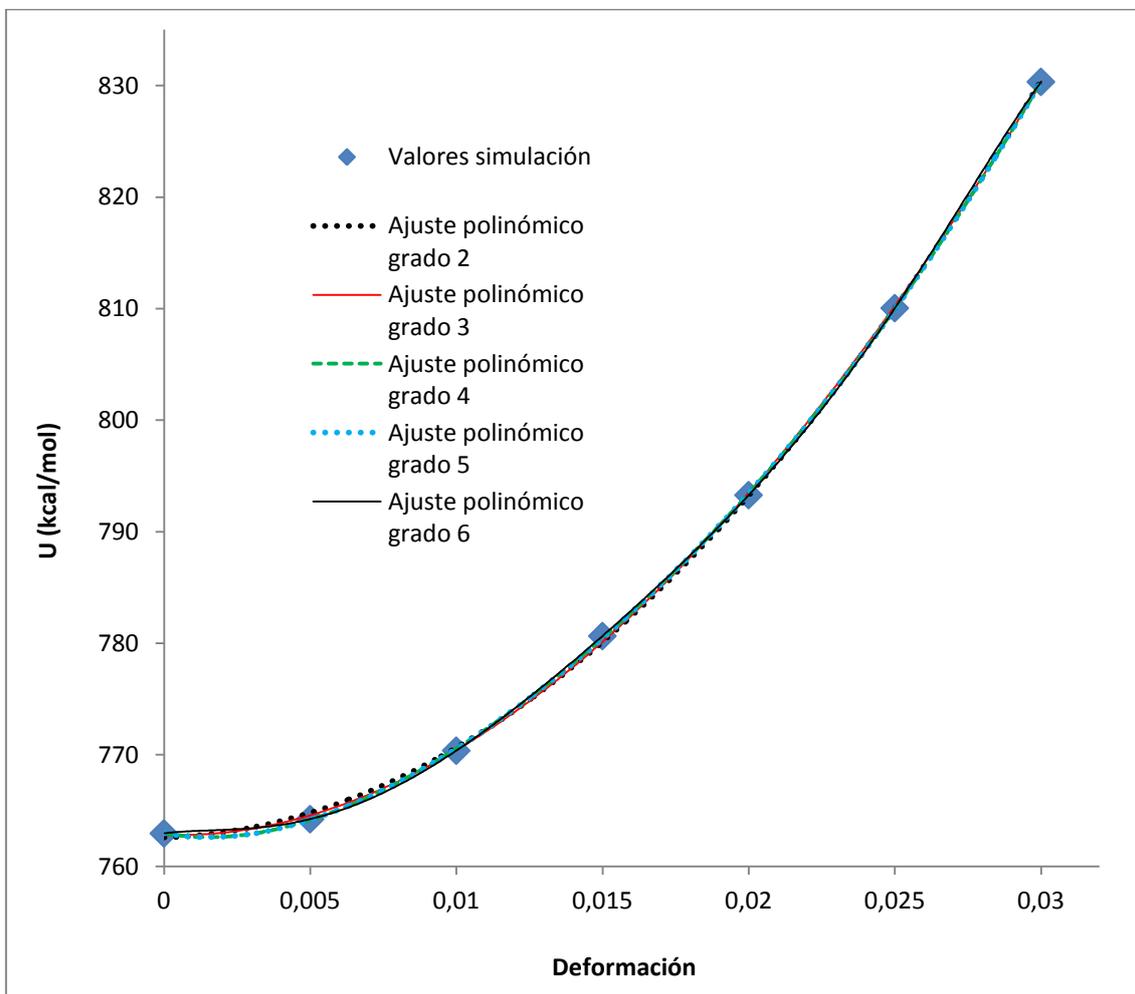


Figura 5. Curva energía potencial – deformación con curvas de tendencia polinómicas de grado 2 a grado 6 para NTC (6,6) funcionalizado al 12,5 % de forma aleatoria.

Tabla 2. Ajustes polinómicos a la curva Energía potencial – Deformación y valores de del modulo de Young obtenidos.

Grado	Ecuación de ajuste	R ²	E (TPa)
2	$y = 7,2794x^2 + 0,7828x + 762.58$	0,9998	0,79
3	$y = -0,2991x^3 + 8,6254x^2 + 0,7127x + 762.81$	0,9999	0,93
4	$y = 0,452x^4 - 3,0108x^3 + 13,645x^2 - 3,5697x + 762,95$	1	1,48
5	$y = -0,1804x^5 + 1,8049x^4 - 6,5435x^3 + 17,366x^2 - 4,8658x + 762,97$	1	1,88
6	$y = -0,9372x^6 + 8,2542x^5 - 26,736x^4 + 38,185x^3 - 14,418x^2 + 3,0736x + 762,96$	1	-1,56

3.1.2 Método tensión deformación fija

Las mismas dinámicas moleculares (**Tabla 1**) empleadas para el cálculo del módulo de Young con el método de energía-deformación fija, son utilizadas para el cálculo mediante el método Tensión deformación fija. En este caso para cada dinámica molecular llevada a cabo tras cada deformación se promedia la tensión en la dirección Z (computada de acuerdo a la ecuación E.3) utilizando los últimos 2.5 segundos de la trayectoria. La gráfica tensión – deformación se muestra en la **Figura 6** junto con el ajuste lineal obtenido. La ecuación de la recta de ajuste es $y = 0,8281x + 0,0003$ con un valor $R^2=0,9997$. Así el valor obtenido para el módulo de Young es de $E = 0,83$ TPa.

3.1.3 Discusión

Se ha observado que los resultados, en el caso del uso del método energía-deformación fija, dependen altamente del ajuste polinómico realizado. Así, los resultados arrojan grandes diferencias siendo en el caso extremo, el valor del grado 2 un 42% del grado 5, presentando ambos buenos valores de ajuste a la curva. El valor promedio para los distintos resultados obtenidos (obviando el grado 6 que es negativo y no tiene sentido físico) es de $E = 1,27 \pm 0,50$ TPa.

Por otra parte, usando el método tensión-deformación fija, se obtiene un único valor de $E = 0,83$ TPa para un buen ajuste lineal de $R^2 = 0,9998$.

De esta forma se selecciona el método de tensión – deformación fija para continuar con el estudio, dado que no presenta los problemas de variabilidad según el tipo de ajuste que muestra el de energía-deformación.

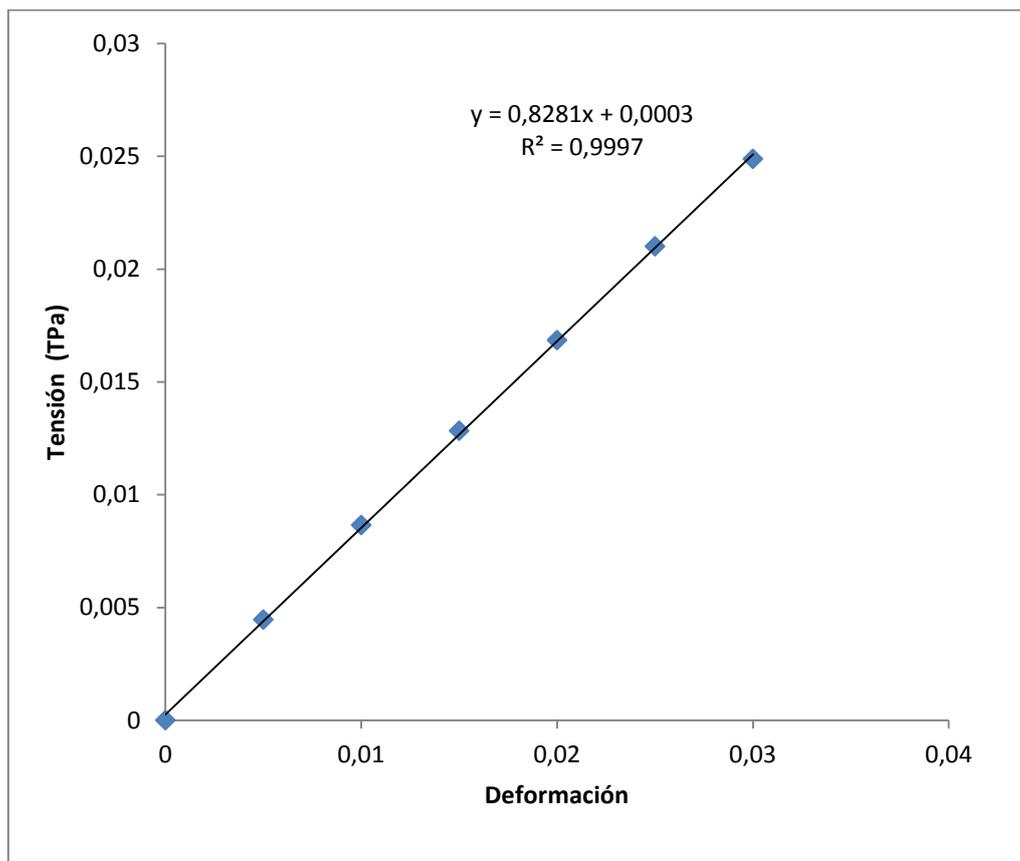


Figura 6. Gráfica tensión-deformación para NTC (6,6) funcionalizado al 12,5 % de forma aleatoria.

3.2 Influencia del patrón de funcionalización

Para un porcentaje concreto de átomos funcionalizados en la superficie del nanotubo, existen diferentes posiciones posibles para distribuir los grupos funcionales sobre la superficie del nanotubo. Definimos entonces como patrón de funcionalización a la forma concreta en la que se distribuyen los grupos funcionales en la superficie.

Partiendo de la hipótesis de que el módulo de Young de los NTCs puede verse influenciado por el grado de funcionalización, es necesario tener en cuenta que también puede verse influenciado por el patrón de funcionalización empleado para un grado de funcionalización dado. Para demostrar las diferencias que pueden existir entre distintos patrones se ha estudiado el módulo de Young en nanotubos de carbono (6,6) funcionalizados con grupos $-COOH$ al 12,5% para 3 patrones de funcionalización distintos. La metodología empleada es la de tensión-deformación fija y los parámetros utilizados en las simulaciones son los descritos en el apartado 3.1 (**Tabla 1**). Los 3 patrones de funcionalización examinados se muestran en la **Figura 7**, y se corresponden con un patrón de funcionalización distribuido regularmente a lo largo de la nanotubo (**Figura 7**, izquierda), un patrón aleatorio (**Figura 7**, centro) y un patrón

tipo clúster en el que los grupos funcionales se encuentran agrupados en una zona concreta del nanotubo (**Figura 7**, derecha).

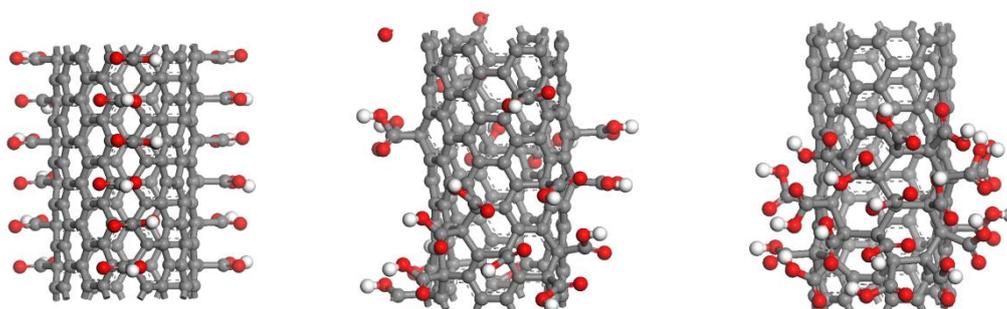


Figura 7. Patrones de funcionalización utilizados para el estudio preliminar de la influencia del patrón en el módulo de Young. Izquierda: regular; Centro: aleatorio; Derecha: Clúster.

Los resultados obtenidos se presentan en la **Tabla 3**. Se puede observar cómo los distintos patrones resultan en distintos valores del módulo de Young. Tomando como referencia el patrón regular, los valores obtenidos para los patrones aleatorios y de clúster son un 4,6% y 9,3% más bajos respectivamente.

Tabla 3. Valores de E obtenidos para los 3 patrones de funcionalización estudiados.

Patrón de funcionalización	E (TPa)
Regular	0,86
Aleatorio	0,82
Clúster	0,78

4. Patrones de funcionalización de mínima energía de empaquetado

Debido a la influencia que juegan los patrones de funcionalización en el valor del módulo de Young, es necesaria una estrategia para determinar qué patrones de funcionalización se usarán en el estudio.

Una primera aproximación puede ser el uso de nanotubos funcionalizados de forma aleatoria [31]. Otra alternativa es el estudio de diferentes patrones. Así, Kuang y He [30] han examinado la influencia de 3 tipos de distribuciones para grupos funcionales C_2H_6 sobre la superficie del nanotubo para distintos porcentajes de funcionalización. Los distintos patrones propuestos por Kuang y He se muestran la **Figura 8**. En su

estudio muestran como los distintos patrones llevan a distintos valores del módulo de Young. Sin embargo los patrones son seleccionados de acuerdo a una densidad de grupos funcionales distribuidos de forma arbitraria en cada hexágono. Esto obliga a concentrar los grupos funcionales en el centro del nanotubo dejando los bordes libres hasta una extensión que depende de la densidad del patrón para un grado de funcionalización dado.

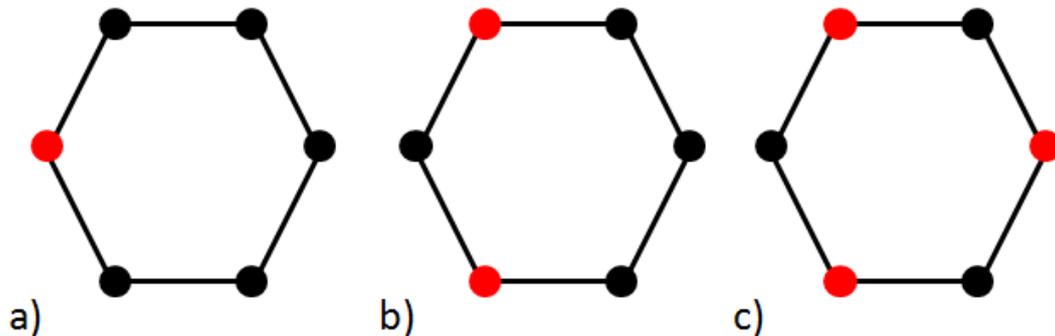


Figura 8. Patrones propuestos en referencia [30] para distintas densidades de funcionalización: a) baja densidad; b) moderada densidad y c) alta densidad. Los puntos negros representan átomos del nanotubo, los puntos rojos representan átomos del nanotubo a los que se ancla un grupo funcional.

En cualquiera de los casos, estos estudios no permiten dilucidar un patrón de referencia que pueda servir para comparación entre diferentes estudios y patrones. En este sentido, en el presente estudio se ha diseñado una estrategia distinta basada en el estudio de la energía de empaquetado de distintos patrones con el objetivo de seleccionar los patrones de mínima energía de empaquetado como patrones de referencia, para los cuales se estudiará el módulo de Young.

4.1 Estructuras moleculares

Para la realización del estudio se utilizan nanotubos de pared simple, doble y triple. Las características de los nanotubos usados se listan en la **Tabla 4**.

Para cada tipo de nanotubo se han creado estructuras de nanotubos funcionalizados para distintos grados de funcionalización. Para cada grado de funcionalización se han creado distintos patrones de funcionalización empleando patrones regulares, aleatorios y en forma de clúster. Algunos ejemplos de patrones de funcionalización empleados se muestran en la **Figura 9**.

Tabla 4. Nanotubos de carbono utilizados en el estudio.

Nº de paredes	Números quirales (n,m)	Diámetro externo (Å)	Número de átomos en un anillo de pared externa
1	(6,6)	8,12	12
1	(12,12)	16,27	24
2	(7,7)@(12,12)	16,27	24
3	(8,8)@(13,13)@(18,18)	24,42	36

El uso de nanotubos armchair permite la definición de una notación simple para conocer qué átomos del nanotubo han sido funcionalizados cuando se utilizan patrones regulares. Se puede definir una distancia z a lo largo de la longitud del nanotubo con cada unidad de z correspondiente a un anillo de átomos de carbono en el nanotubo. Cada anillo unidad tiene un número de átomos (N_a) que depende del diámetro del nanotubo. Cada átomo en el anillo puede identificarse entonces con una posición (con un número de 0 a N_a-1) y una posición z . Para definir un patrón de funcionalización regular un número de átomos del anillo inicial es funcionalizado y usado como motivo o conjunto base que se repite a lo largo de la longitud del nanotubo aplicando translaciones y rotaciones. La siguiente notación se aplica para identificar el motivo de átomos funcionalizados en el anillo inicial: $[k \cdot j]_{k=0}^{k_{max}}$ donde para cada motivo j es una constante entera y k es un índice entero que varía entre 0 y k_{max} , obteniéndose de esta forma la posición de los átomos funcionalizados en el anillo inicial. A partir de este motivo se aplican translaciones y rotaciones para obtener el patrón de funcionalización en todo el nanotubo. Así, un paso de translación Δz se define como un número entero que cuenta el avance a lo largo de la dirección Z con respecto al anillo inicial ($z = 0$) y paso de rotación $\Delta \theta$ que define el número de posiciones que el motivo inicial es rotado. La **Figura 10** muestra un ejemplo de las posiciones Δz y $\Delta \theta$ para un nanotubo (6,6). De esta manera, la combinación del motivo inicial, un paso de translación y un paso de rotación, permite definir cada patrón regular con una notación compacta empleando 4 números enteros (j , k_{max} , Δz , $\Delta \theta$). Los patrones de funcionalización regulares empleados en el estudio se muestran con esta notación en la **Tabla 5**. Además de patrones regulares para cada grado de funcionalización se han empleado un patrón con grupos distribuidos al azar y otro con grupos funcionales agrupados en configuración de clúster.

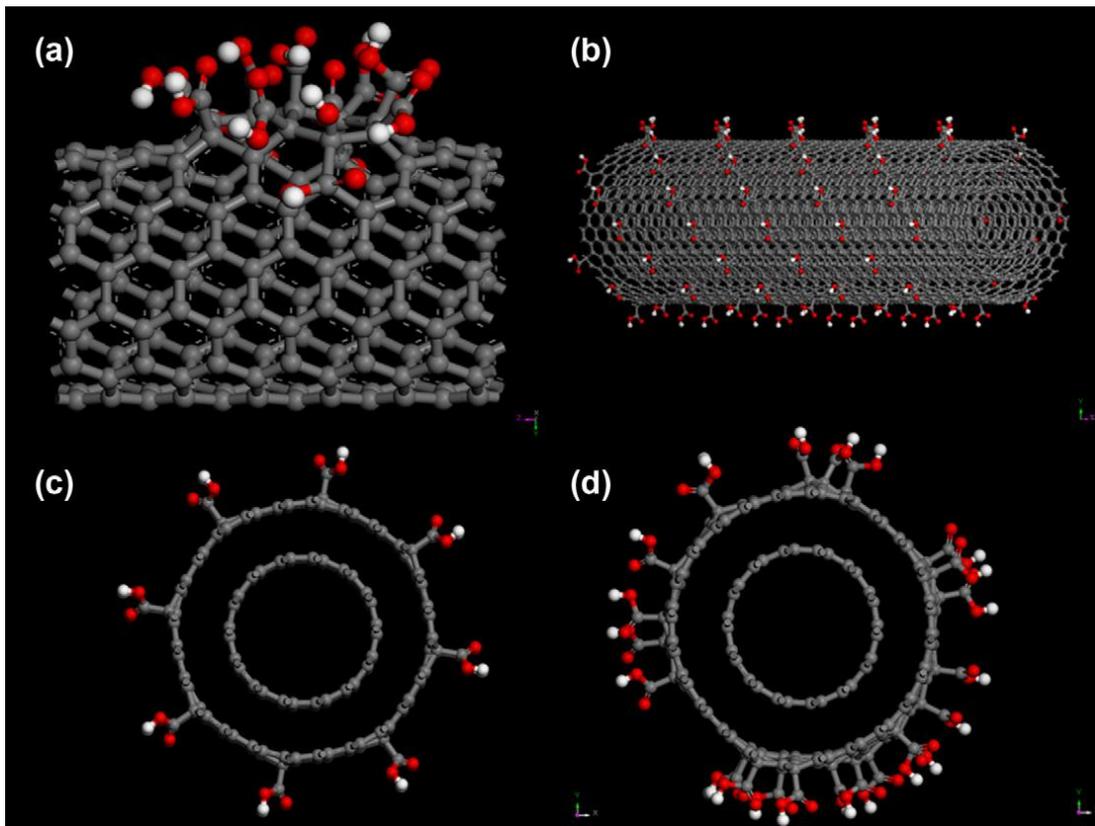


Figura 9. Ejemplos de patrones de funcionalización. (a) SWCNT (6,6) patron de clúster, grado de funcionalización 8,33 %; (b) TWCNT patrón regular, grado de funcionalización 4,17%; (c) DWCNT patron regular, grado de funcionalización 8,33%; (d) DWCNT patrón aleatorio, grado de funcionalización 8.33%.

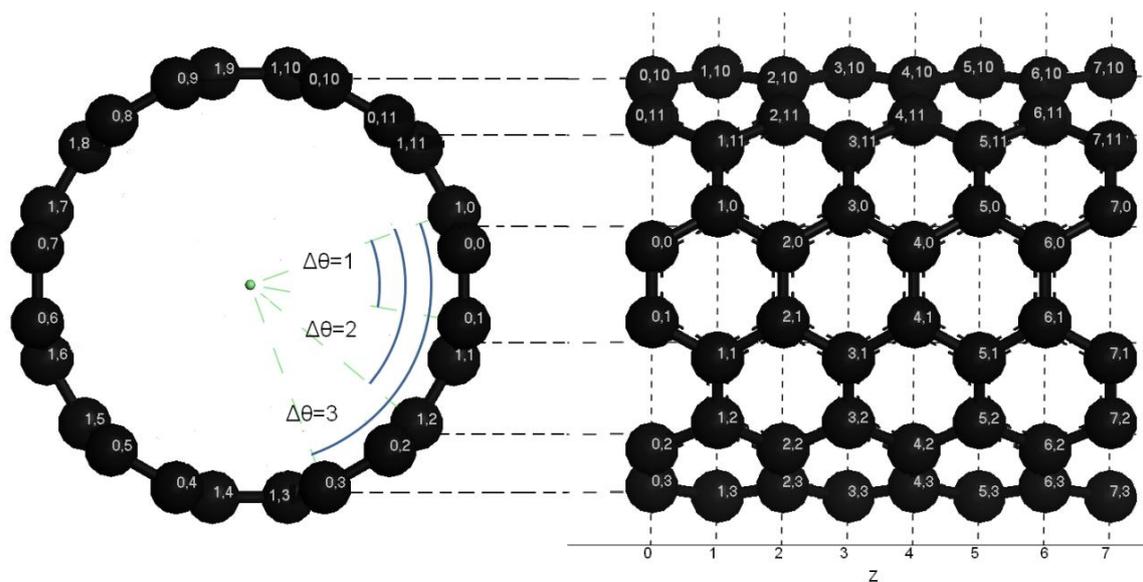


Figura 10. Esquema de posiciones Δz y $\Delta \theta$. El primer número denota la posición Δz y el segundo la posición $\Delta \theta$.

Tabla 5. Patrones regulares analizados.

Números quirales tubo externo (n,m)	Grado de funcionalización (%)	Patrones (j,k _{max} ,Δz,Δθ)
(6,6)	2,08	(0,0,4,0); (4,2,12,0)
	4,17	(0,0,2,0); (0,0,2,4); (6,1,4,0); (4,2,6,0); (2,5,12,0); (0,0,2,2)
	5,00	(4,2,5,1); (2,5,10,0);
	8,33	(6,1,2,0); (0,0,1,3); (7,1,2,4); (6,1,2,4); (2,5,6,0); (6,1,2,2); (0,0,1,1)
	10,00	(2,5,5,1)
	12,50	(4,2,2,0); (2,5,4,0); (4,2,2,2)
	16,67	(6,1,1,1); (2,5,3,1); (3,3,2,0)
	25,00	(2,5,2,0); (4,2,2,1)
	33,33	(3,3,1,1); (3,3,1,0)
	50,00	(2,5,1,1)
(12,12)	2,08	(0,0,2,0); (12,1,4,0); (6,3,8,0); (4,5,12,0); (0,0,2,2); (8,2,6,0); (0,0,2,8); (0,0,2,6)
	4,17	(12,1,2,0); (6,3,4,0); (12,1,2,6); (4,5,6,0); (12,1,2,6); (6,3,4,0); (2,11,12,0); (0,0,1,1); (0,0,1,3);
	5,00	(2,11,10,0); (4,5,5,1)
	8,33	(6,3,2,0); (12,1,1,3); (2,11,6,0); (6,3,2,8); (12,1,1,3); (12,1,1,1)
	10,00	(2,11,5,0)
	12,50	(4,5,2,0); (8,2,1,3); (2,11,4,0)
	16,67	(6,3,1,3); (6,3,1,1)
	25,00	(2,11,2,0); (4,5,1,3)
	33,33	(3,7,1,1); (3,7,1,0)
	50,00	(2,11,1,1)

Números quirales tubo externo (n,m)	Grado de funcionalización (%)	Patrones (j,k _{max} ,Δz,Δθ)
(18,18)	2,08	(12,2,4,0); (6,5,8,0); (4,8,12,0); (12,2,4,6)
	4,17	(12,2,2,0); (12,2,2,6); (6,5,4,0); (4,8,6,0); (12,2,2,4); (6,5,4,2)
	5,00	(2,17,10,0)
	8,33	(6,5,2,0); (12,2,1,3); (6,5,2,2); (2,17,6,0); (4,8,3,1)
	10,00	(2,17,5,1)
	12,50	(4,8,2,0); (4,8,2,2); (2,17,4,0)
	16,67	(6,5,1,3); (6,5,1,1); (2,17,3,1)
	25,00	(2,17,2,0); (4,8,1,1)
	33,33	(3,11,1,1);(3,11,1,0)
	50,00	(2,11,1,1)

4.2 Energías de empaquetado

Con el objeto de seleccionar los patrones de funcionalización para el estudio del módulo Young, se plantea un estudio de las energías de empaquetado de los patrones propuestos. Para ello se emplea un modelo de autoensamblado para obtener las estructuras óptimas de empaquetado de grupos funcionales. Este tipo de modelo ha sido usado previamente por diferentes investigadores para estudiar el anclaje de distintas moléculas sobre superficies [48-50]. En este modelo, se analizan distintos grados de funcionalización y patrones de funcionalización de acuerdo a la energía de cada configuración. Así, la energía de empaquetado por grupo funcional se define como:

$$U_{Empaquetado} = \frac{U_{COOH-NTC} - U_{NTC} - N \cdot U_{COOH}}{N} \quad (E.6)$$

Donde $U_{COOH-CNT}$ es la energía correspondiente al nanotubo funcionalizado con grupos funcionales $-COOH$; U_{NTC} la energía correspondiente al nanotubo sin funcionalizar; N el número de grupos $-COOH$ anclados a la superficie del nanotubo y U_{COOH} la energía correspondiente a un grupo funcional $COOH$. Los valores de energía para cada uno de los términos en la ecuación E.6 son calculados mediante la minimización de la energía

potencial de cada sistema utilizando la metodología descrita en el apartado 3.1 del presente capítulo. Los valores obtenidos para la energía de empaquetado por grupo funcional son comparados y aquellos patrones que proporcionen el mínimo de energía de empaquetado para cada grado de funcionalización son seleccionados como patrones de empaquetado óptimos. Estos patrones de empaquetado óptimos serán usados posteriormente para el cálculo del módulo de Young.

4.3 Resultados y discusión

Los resultados obtenidos para las energías de empaquetado muestran como en la mayoría de los casos analizados, los patrones óptimos de empaquetado se corresponden con patrones regulares. En algún caso los valores de mínima energía de empaquetado corresponden con patrones aleatorios, mientras que los patrones en forma de clúster son los más desfavorables desde un punto de vista energético.

La **Tabla 6** muestra los patrones de empaquetado óptimos obtenidos para cada grado de funcionalización y para cada tipo de nanotubo analizado. La **Figura 11** muestra las energías de empaquetado correspondientes a los patrones de empaquetado óptimo obtenidas para cada grado de funcionalización para los distintos nanotubos estudiados.

En la **Figura 11** se observa que las curvas de energía de empaquetado son cualitativamente similares para los distintos tipos de nanotubo evaluados. Sin embargo, el comportamiento es cuantitativamente diferente. Las energías obtenidas son iguales para el nanotubo SWCNT (12,12) y el DWCNT (7,7)@(12,12) que tienen el mismo diámetro externo y los mismos patrones óptimos de empaquetado. En cambio se observan diferencias entre estos y el SWCNT (6,6) y el TWCNT (8,8)@(13,13)@(18,18). Esto es indicativo de que las diferencias vienen del diferente diámetro externo mientras que el número de paredes no parece jugar ningún papel. Por otra parte en todos los casos se observa un incremento suave de la energía de empaquetado hasta que se alcanza un grado de funcionalización entorno al 16,67%. Para grados de funcionalización mayores (entre 25% y 50%) la energía de empaquetado aumenta de forma más pronunciada. Para analizar este aumento de la energía de empaquetado se han separado las contribuciones de cada uno de los términos del *forcefield* COMPASS. En las **Figuras 12, 13 y 14** se muestran las contribuciones de cada uno de los términos del *forcefield* a la energía potencial del sistema, para cada grado de funcionalización y para nanotubos de pared simple, doble y triple respectivamente.

Tabla 6. Patrones de empaquetado óptimo para cada grado de funcionalización y tipo de nanotubo.

% de funcionalización	SWCNT (6,6)	SWCNT (12,12)	DWCNT (7,7)@(12,12)	TWCNT (8,8)@(13,13)@(18,18)
2,08	(0,0,4,0)	(12,1,4,0)	Aleatorio	(4,8,12,0)
4,17	(6,1,4,0)	Aleatorio	Aleatorio	(6,5,4,2)
5,00	(4,2,5,1)	(4,5,5,1)	(4,5,5,1)	(2,17,10,0)
8,33	(6,1,2,0)	(12,1,1,1)	(2,11,6,0)	(2,17,6,0)
10,00	Aleatorio	(2,11,5,0)	(2,11,5,0)	(2,17,5,1)
12,50	(4,2,2,0)	(8,2,1,3)	(8,2,1,3)	(2,17,4,0)
16,67	(2,5,3,1)	(6,3,1,1)	(6,3,1,1)	(2,17,3,1)
25,00	(4,2,1,1)	(4,5,1,3)	(4,5,1,3)	(4,8,1,1)
33,33	(3,3,1,1);	(3,7,1,1)	(3,7,1,1)	(3,11,1,1)
41,17	Aleatorio	Aleatorio	Aleatorio	Aleatorio
50,00	(2,5,1,1)	(2,11,1,1)	(2,11,1,1)	(2,17,1,1)

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

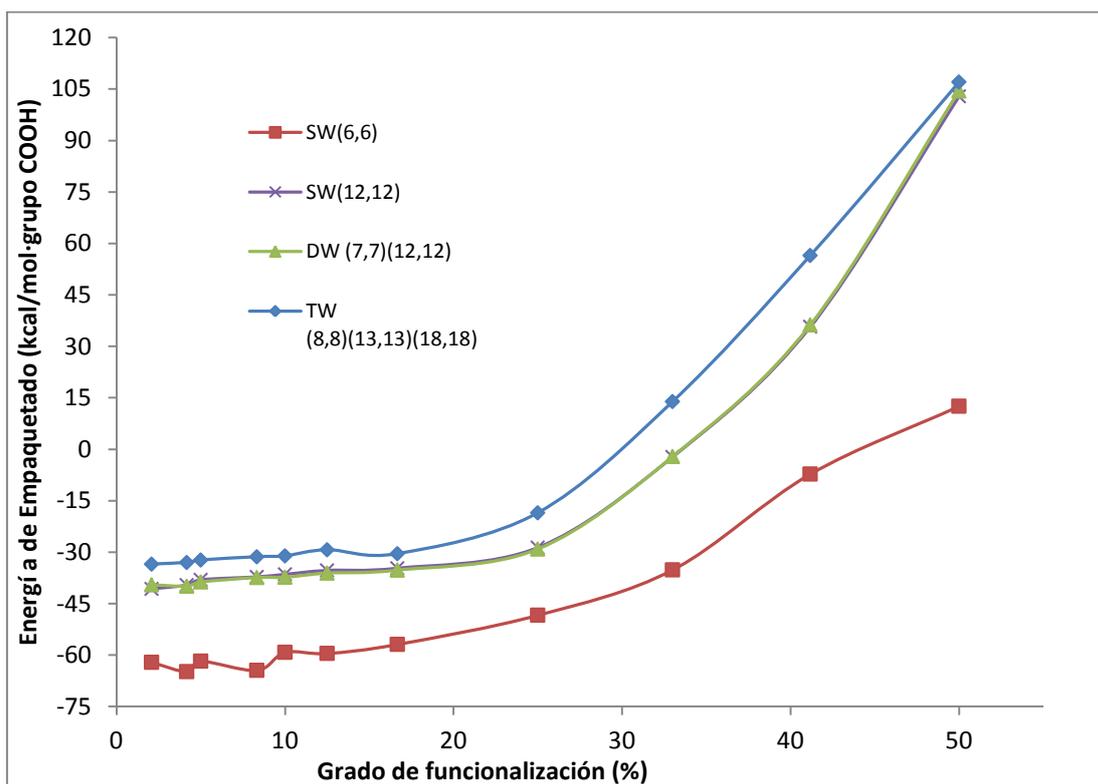


Figura 11. Energía de empaquetado – Grado de funcionalización para las estructuras de empaquetado óptimo.

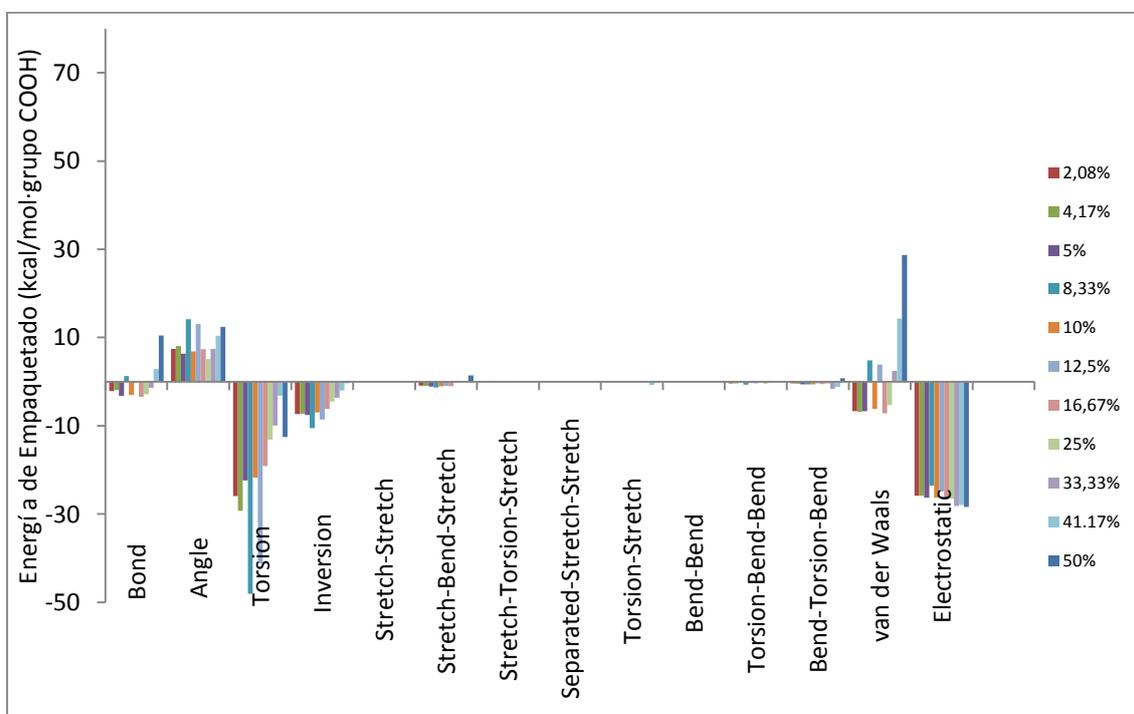


Figura 12. Energía de empaquetado – Grado de funcionalización. Contribución a la energía de empaquetado de cada término del *forcefield* para nanotubos SWCNT (6,6).

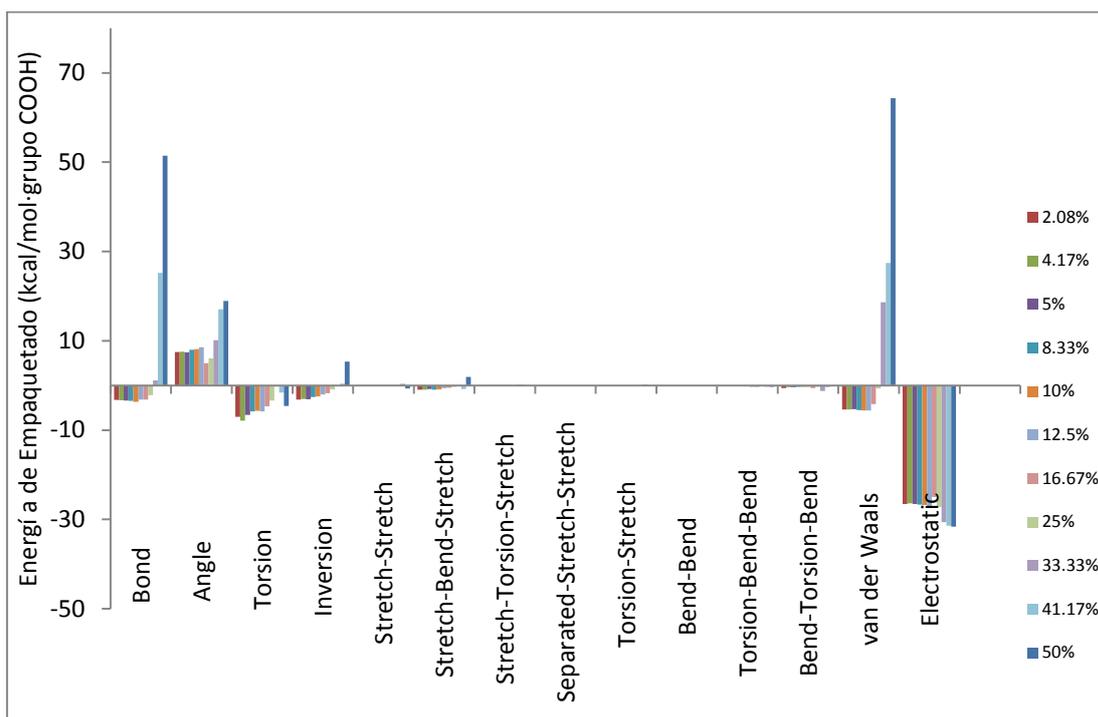


Figura 13. Energía de empaquetado – Grado de funcionalización. Contribución a la energía de empaquetado de cada uno de los términos del *forcefield* para nanotubos DWCNT (7,7)@(12,12).

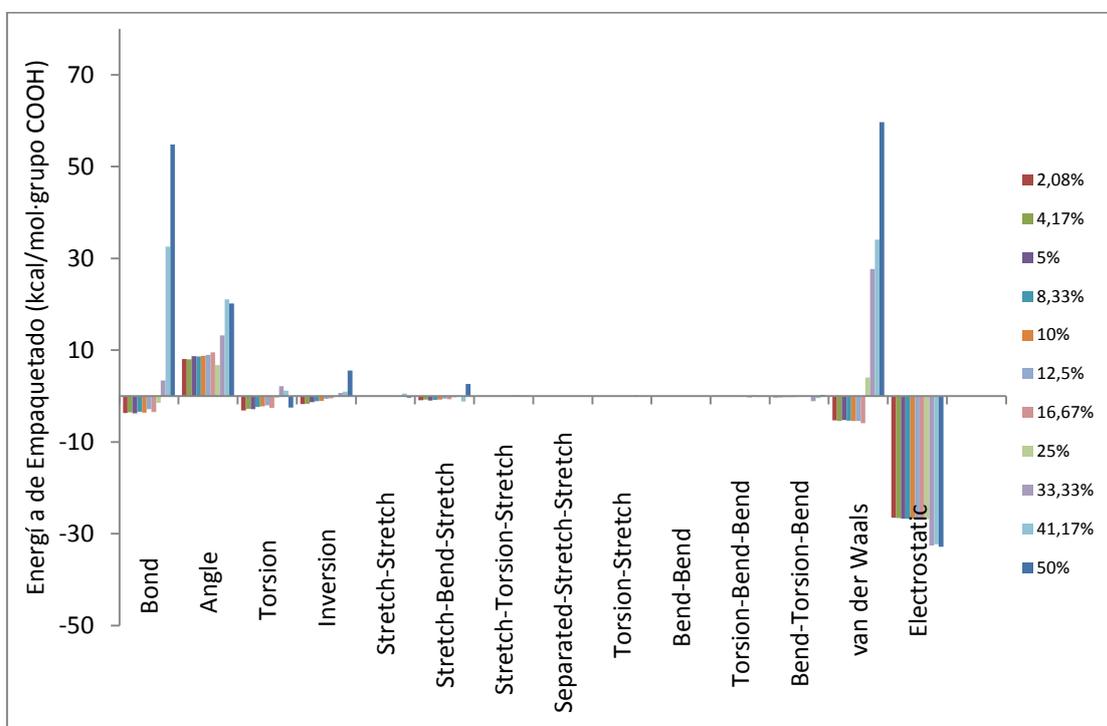


Figura 14. Energía de empaquetado – Grado de funcionalización. Contribución a la energía de empaquetado de cada término del *forcefield* para nanotubos TWCNT (8,8)@(13,13)@(18,18).

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

Al comparar las **Figuras 12, 13 y 14** se observa que las principales diferencias entre los NTCs de distintos radios proviene de los términos de energía asociados a Torsión e Inversión, lo cual tiene sentido dado que están relacionados con la curvatura del nanotubo, siendo estos términos mayores en valor absoluto para los nanotubos de radio menor (**Figura 12**) mientras que las contribuciones se van reduciendo a medida que el radio aumenta (**Figura 13 y Figura 14**). Para grados de funcionalización altos (41,17% y 50%) son los términos de enlace y de VdW los que marcan las diferencias. Esto se observa más claramente en la **Figura 15** que muestra el peso de cada término del *forcefield* en la diferencia total de energía de empaquetado entre nanotubos SWCNT (6,6) y DWCNT (7,7)@(12,12) para distintos grados de funcionalización.

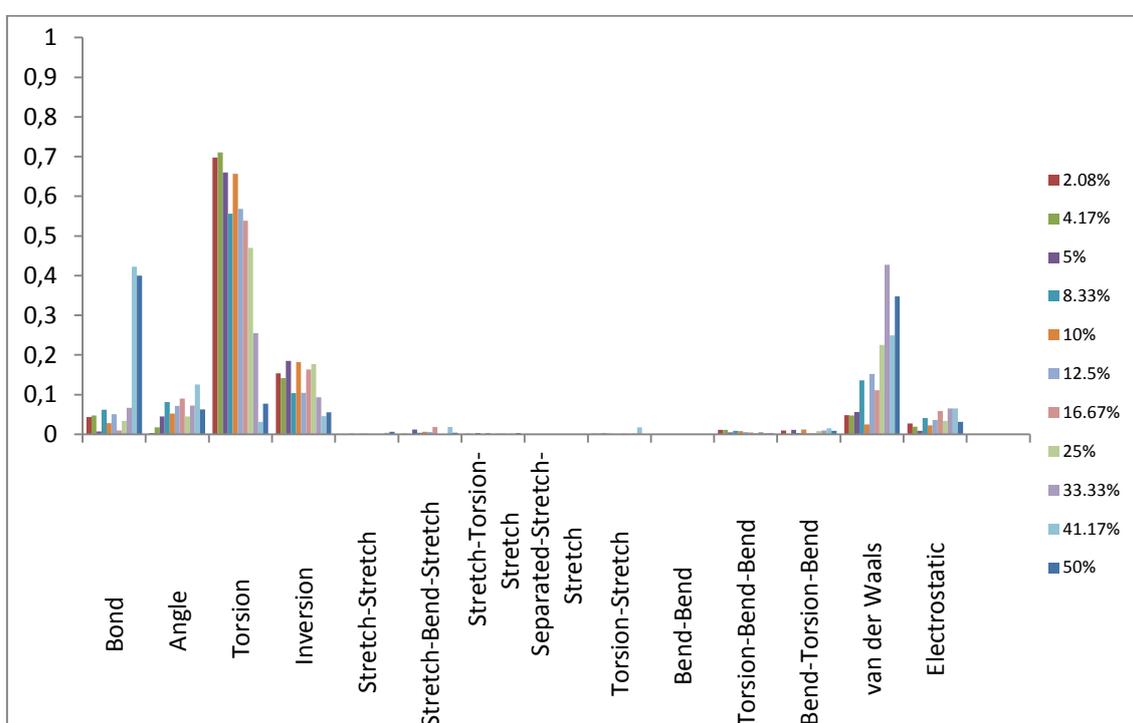


Figura 15. Peso de cada término del *forcefield* en las diferencias de energía entre nanotubos SWCNT(6,6) y DWCNT para cada grado de funcionalización.

Por otra parte, las **Figuras 12, 13 y 14** muestran que el incremento más brusco de la energía de empaquetado que se observaba en la **Figura 11** a partir del 25% de funcionalización viene asociado a un incremento de los términos de enlace (Bond), ángulo, y VdW, siendo los de enlace y los de VdW más pronunciados. Esta tendencia se puede observar en los 3 tipos de nanotubos examinados. En cuanto al término de VdW, parte de valores negativos correspondientes a energías de interacción atractivas entre los grupos funcionales para grados de funcionalización por debajo del 25%. Para grados de funcionalización mayores, el término de energía de VdW pasa a valores positivos. Este cambio se explica porque la distancia entre grupos funcionales disminuye a medida que el grado de funcionalización aumenta, haciendo que la

interacción pase a ser repulsiva debido a que los grupos funcionales se encuentran demasiado próximos entre sí.

Los términos de enlace y ángulo también se incrementan de forma considerable para grados de funcionalización mayores de 25%. Este incremento de las contribuciones de enlace y ángulo está asociado a un alto grado de deformación de la estructura del NTC. La forma funcional del *forcefield* COMPASS no permite estudiar la ruptura de enlaces pero se pueden obtener algunas conclusiones del incremento de la energía de enlace para valores altos del grado de funcionalización. La interacción de enlace en el *forcefield* COMPASS tiene una forma de potencial de oscilador armónico que hace que la energía potencial se incremente de forma cuadrática a medida que se aumenta la distancia de enlace a valores lejos de la posición de equilibrio. Así el incremento brusco de energía que se produce para valores altos de empaquetado puede asociarse a una deformación alta que podría conllevar la ruptura de los enlaces, dado que estarían lejos de su posición de equilibrio.

De esta forma los resultados obtenidos para las energías de empaquetado sugieren la existencia de un límite físico en el grado de funcionalización entorno al 25% de átomos de la superficie del nanotubo funcionalizados. Para grados de funcionalización mayores las fuerzas de Van der Waals se vuelven repulsivas debido al empaquetamiento cercano de los grupos funcionales y la energía debida a los enlaces se incrementa debido a una deformación excesiva de la estructura que puede indicar la ruptura de la estructura.

5. Módulo de Young y coeficiente de Poisson de nanotubos funcionalizados

Las estructuras con los patrones de empaquetado óptimos (de mínima energía) obtenidos mediante la estrategia de autoensamblado descrita en el apartado 4.2 y listadas en la **Tabla 6** son seleccionadas como estructuras de referencia para realizar el estudio de la influencia del grado de funcionalización en el módulo de Young y coeficiente Poisson de los NTCs.

Para los cálculos del módulo de Young se ha usado el método de tensión-deformación fija descrito previamente en este capítulo. Los parámetros utilizados en las simulaciones son los que se muestran la **Tabla 1**.

5.1 Resultados y discusión

5.1.1 Módulo de Young

En la **Figura 16** se muestran los resultados obtenidos para el módulo de Young de los distintos NTCs estudiados con distintos grados de funcionalización.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

Los valores obtenidos para nanotubos no funcionalizados están de acuerdo con los descritos en la literatura (alrededor de 1 TPa de acuerdo a la revisión de Lau [11] y otras referencias relevantes [14] [18] [20] [22]). El diámetro del nanotubo no tiene influencia en el rango examinado: cuando se duplica el diámetro de 8,14 a 16,27 Å, las diferencias entre las constantes elásticas son menores del 1% ($E = 0,939$ TPa y $E = 0.933$ TPa respectivamente). Este resultado está en buen acuerdo cuantitativo con los resultados obtenidos por Lu [20] que van desde los 0,939 TPa a los 0,975 TPa para varios radios y quiralidades y con los obtenidos por WenXing et al ($0,930 \pm 0,011$ TPa) [18], que muestran una dependencia muy débil del radio y la quiralidad. Por otra parte el módulo de Young aumenta ligeramente cuando el número de paredes se incrementa (3,6% de un SWCNT (12,12) a un TWNT) que también concuerda con los resultados de Lu [20] que muestra una baja dependencia del módulo de Young con el número de paredes.

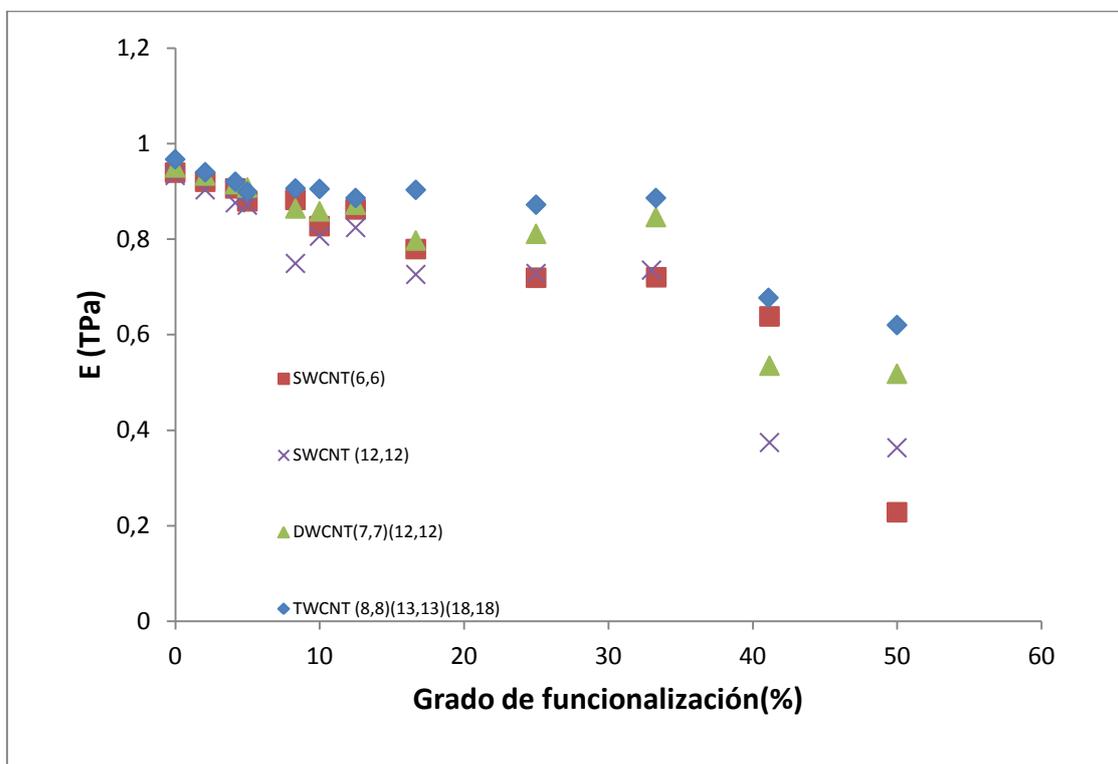


Figura 16. Módulo de Young frente a grado de funcionalización

En cuanto a la dependencia del grado de funcionalización la **Figura 16** muestra cómo el módulo de Young disminuye a medida que el grado de funcionalización aumenta. Kuang y He [30] también encontraron una caída similar del módulo de Young en SWCNTs funcionalizados con vinilo analizados mediante dinámica molecular, mientras que Zhang *et al.* [31] usaron un modelo de elementos finitos a escala atómica para encontrar un descenso similar en SWCNTs funcionalizados con hidrógeno. Dado que los tipos de NTCs, los patrones de funcionalización y los grados de funcionalización

usados en este estudio son diferentes a los de las mencionadas referencias, no es posible realizar una comparación directa con resultados de la literatura, pero aún así es posible comparar algunos puntos cuando los grados de funcionalización, números quirales y distribución de grupos funcionales son similares. Así la **Tabla 7** muestra que los resultados concuerdan bien con los de la referencia [30] en el caso de SWNTs (6,6) y (5,5), mientras que se encuentran algunas diferencias en el caso de nanotubos (12,12) y (10,10). En cualquier caso las diferencias encontradas no son grandes y pueden ser atribuidas al uso de diferentes patrones de funcionalización. Por otra parte la caída del módulo de Young obtenida en este estudio es mayor que la que obtiene en la referencia [31]. En este caso las diferencias pueden venir del uso de distintos modelos (MD frente a elementos finitos). Esta caída del módulo de Young está también alineada con los estudios de pandeo de nanotubos funcionalizados sometidos a fuerzas de compresión [29], que muestran que la fuerza a aplicar es menor en el caso de nanotubos funcionalizados cuando son comparados con nanotubos sin funcionalizar.

En el caso de MWCNTs funcionalizados, no es posible realizar comparaciones con la literatura, dado que no existen referencias que hayan realizado el estudio para nanotubos de pared múltiple funcionalizados.

Por otra parte la **Figura 16** muestra que la caída del módulo de Young se hace más pronunciada para grados altos de funcionalización. Así, cuando el grado de funcionalización supera el 25-33,33% el módulo de Young cae bruscamente, lo que está en consonancia con los resultados obtenidos en el estudio de las energías de empaquetado que muestran que el grado de deterioro de la estructura del nanotubo para esos porcentajes de funcionalización es alto.

A pesar de que los valores del módulo de Young para nanotubos de pared simple y múltiple sin funcionalizar son similares, los resultados obtenidos muestran que el número de paredes sí tiene influencia cuando se trata de nanotubos funcionalizados. De esta forma, E_{SWCNT} se ve más afectado que E_{DWCNT} que a su vez se ve más afectado que E_{TWCNT} . La caída de E para un grado de funcionalización del 25% cuando se compara con un nanotubo sin funcionalizar es de $E_{\text{SWCNT}(6,6)} = 23,43\%$; $E_{\text{SWCNT}(12,12)} = 21,97\%$; $E_{\text{DWCNT}} = 14,63\%$ y $E_{\text{TWCNT}} = 9,82\%$. Por tanto, estos resultados muestran que la estabilidad del módulo de Young frente a la funcionalización es mayor en el caso de los nanotubos multipared frente a nanotubos de pared única, aunque sus módulos son similares cuando están sin funcionalizar. Este resultado está alineado con el que obtiene Kuang *et al.* [32] para el comportamiento de pandeo bajo compresión para MWCNTs. En su trabajo, Kuang *et al.* Encontraron que la deformación crítica de pandeo de MWCNTs funcionalizados es mayor que para SWCNTs funcionalizados. Este resultado se justifica por las interacciones de Van der Waals entre tubos que

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

proporcionan mayor estabilidad en el comportamiento a compresión. En el caso de estudiado en el presente capítulo la mayor estabilidad viene dada porque la funcionalización ocurre solamente en la pared exterior del nanotubo, de forma que la estructura de los tubos interiores sigue intacta y por tanto capaz de mantener las propiedades mecánicas del nanotubo.

Tabla 7. Variación de E con el grado de funcionalización en este estudio comparado con las referencias [30] y [31]. La comparación con la referencia [31] se ha realizado para distribuciones de baja densidad. Los valores de la referencia [31] son aproximados obtenidos de las gráficas de la referencia.

Números quirales (n,m)			% de funcionalización			ΔE (%)		
Este estudio	[30]	[31]	Este estudio	[30]	[31]	Este estudio	[30]	[31]
(6,6)	(5,5)	(5,5)	8,33	7,14	7,5	-10,12	-10,24	-5
(6,6)	(5,5)	(5,5)	12,50	11,9	12,5	-16,72	-15,67	-5
(6,6)		(5,5)	16,67		17,5	-26,30		-5
(6,6)		(5,5)	25,00		25	-25,4		-7
(12,12)	(10,10)	(10,10)	8,33	7,14	25	-19,72	-11,04	-5
(12,12)	(10,10)	(10,10)	12,50	11,9	12,5	-11,68	-16,91	-5
(12,12)		(10,10)	16,67		17,5	-22,19		-7
(12,12)		(10,10)	25,00		25	-21,97		-12

5.1.2 Coeficiente de Poisson

El coeficiente Poisson también ha sido calculado analizando las variaciones del radio que se producen al aplicar la deformación. Los valores obtenidos (entre 0.233 y 0.258) para nanotubos no funcionalizados concuerda también con los resultados de la literatura (entre 0,280 y 0,29 [20]; 0,247 (SWCNT (6,6)) y 0,256 (SWCNT (10,10)) [14].

La **Figura 17** muestra cómo el coeficiente Poisson también decrece a medida que el grado de funcionalización aumenta hasta que alcanza el 25 % de funcionalización. Por encima del 25 % de funcionalización el coeficiente de Poisson aumenta en vez de disminuir. Esto es debido a la alta deformación de las paredes externas de los nanotubos y el debilitamiento de la estructura para altos grados de funcionalización

como ya mostró también el análisis de las energías de empaquetado. Para comprobarlo se han analizado también los coeficientes de Poisson de los tubos internos de los DWCNT y TWCNT. En la **Figura 18** se muestran los resultados obtenidos para el coeficiente de Poisson de los tubos externos e internos de los nanotubos de pared múltiple. Se puede observar cómo incluso para porcentajes altos de funcionalización el coeficiente de Poisson continúa descendiendo en vez de aumentar como para las paredes externas.

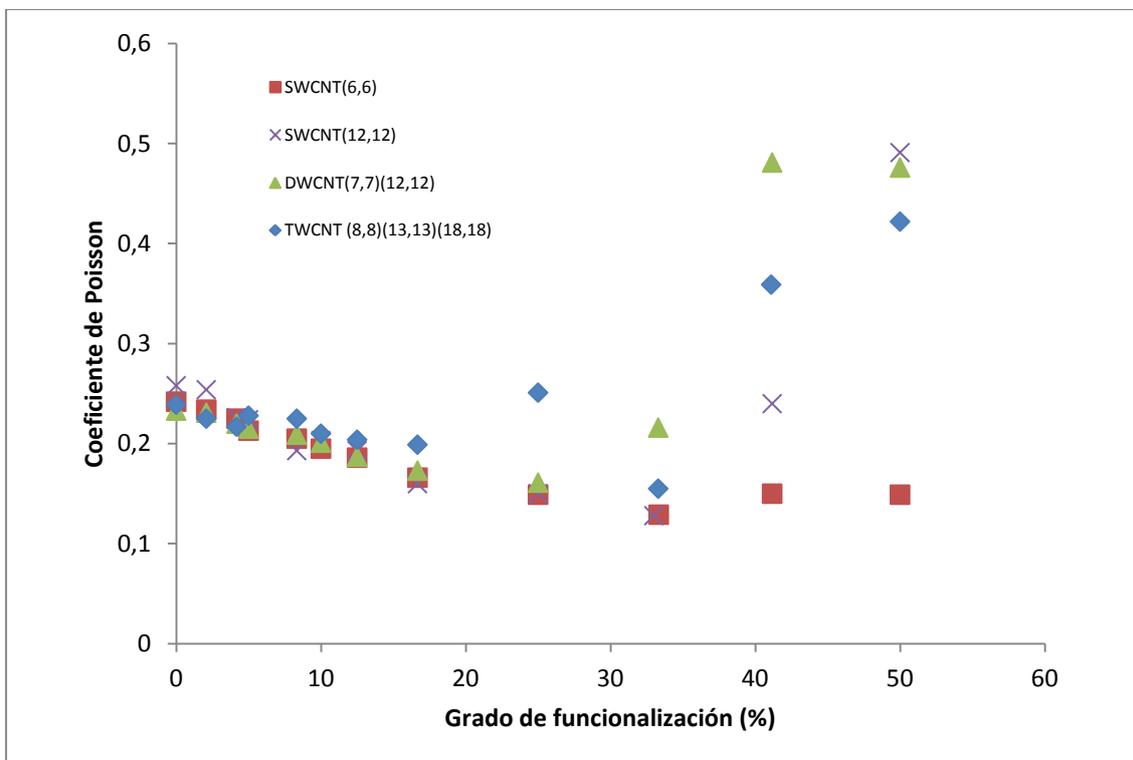


Figura 17. Coeficiente de Poisson frente a grado de funcionalización.

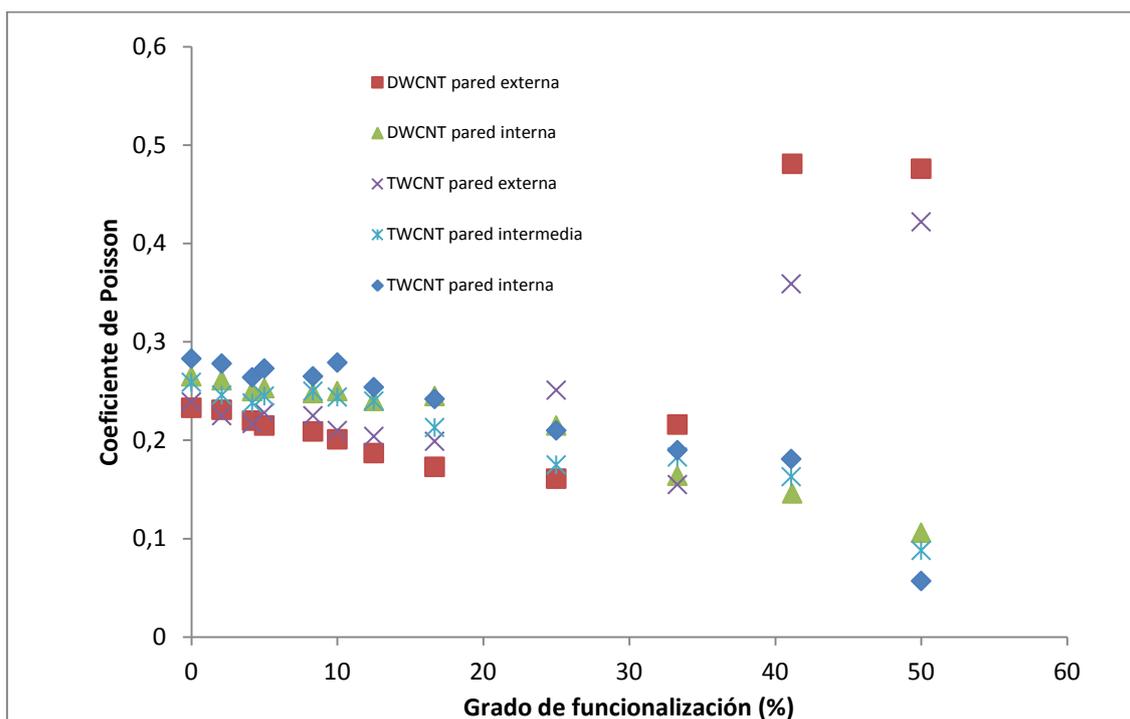


Figura 18. Coeficiente de Poisson frente a grado de funcionalización para cada pared en los MWCNTs

6. Conclusiones

En este capítulo se ha examinado la influencia de la funcionalización con grupos –COOH en SWCNT y MWCNT mediante el empleo de simulaciones de MM/MD. Los átomos en la estructura de los nanotubos de carbono tienen orbitales híbridos de tipo sp^2 que cambian a hibridación sp^3 cuando son funcionalizados. Este cambio distorsiona la estructura de los NTCs que conlleva un cambio en las propiedades.

Inicialmente se han estudiado las energías de empaquetado de distintas distribuciones de grupos funcionales –COOH en la superficie de los nanotubos con el objetivo de obtener configuraciones de mínima energía de empaquetado de los grupos funcionales. Se ha observado un incremento brusco de la energía de empaquetado para grados de funcionalización altos. Mediante el análisis de los distintos términos de la energía potencial asociada a las estructuras de mínima energía se ha concluido que este incremento viene principalmente de las interacciones de Van der Waals entre grupos funcionales y de las interacciones enlazantes en los átomos de nanotubos. Los resultados sugieren un límite físico en el grado máximo de funcionalización de la superficie del nanotubo que de acuerdo con los resultados obtenidos se encontraría alrededor del 16% y el 25% de átomos superficiales funcionalizados. Más allá de este porcentaje de funcionalización las interacciones de Van der Waals entre grupos funcionales pasan a ser repulsivas y la energía asociada a los enlaces aumenta debido a

una alta deformación de la estructura del nanotubo. Según las simulaciones de MM llevadas a cabo estos porcentajes altos de funcionalización serían poco favorables desde el punto de vista energético.

Seguidamente se han usado estas estructuras de mínima energía en simulaciones MD utilizando el método de Tensión-deformación fija para calcular el módulo de Young y el coeficiente de Poisson. Los resultados obtenidos muestran como el módulo de Young y el coeficiente de Poisson decrecen a medida que el grado de funcionalización aumenta. Los cambios bruscos que se producen a altos grados de funcionalización confirman el análisis de energías de empaquetado que mostraban una deformación muy alta de los nanotubos. Aunque en nanotubos sin funcionalizar el módulo de Young es similar en el caso de nanotubos de pared única y múltiple, la situación cambia cuando se trata de nanotubos funcionalizados, para los que el número de paredes sí tiene una influencia. En este caso las propiedades elásticas se ven menos afectadas en el caso de nanotubos de pared múltiple en comparación a nanotubos de pared simple debido a que las paredes internas de los nanotubos de pared múltiple permanecen sin funcionalizar, de forma que son capaces de amortiguar la caída de propiedades debida a la funcionalización de la cara exterior.

7. Referencias

- [1] S. Iijima, Helical microtubes of graphite carbon, *Nature* 354 (1991) 56–58.
- [2] L. Merhari, *Hybrid Nanocomposites for Nanotechnology: Electronic, Optical, Magnetic and Biomedical Applications*; Springer. New York, 2009
- [3] O. Breuer, U. Sundararaj. Big Returns From Small Fibers: A Review of Polymer/Carbon Nanotube Composites, *Polymer Composites*, Vol. 25, No. 6. (2004) 630-645.
- [4] A.H. Barber, S.R. Cohen, S. Kenig, H.D. Wagner, Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix, *Composites Science and Technology* 64 (2004) 2283–2289.
- [5] F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R.E. Gorga, Polymer-matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing, and Application: An Overview, *Journal of Composite Materials*, Vol. 40, No. 17. (2006), pp. 1511-1575.
- [6] E.T. Thostenson, C. Li, T-W. Chou, Nanocomposites in context, *Composites Science and Technology* 65 (2005) 491–516.
- [7] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y. K. Gun'ko, Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites *Carbon*, Vol. 44, No. 9. (2006), pp. 1624-1652.
- [8] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials* 17. N°1. 2005. 17-29.
- [9] H. Park, J. Zhao, and J.P. Lu, Effects of sidewall functionalization on conducting properties of single wall carbon nanotubes, *Nano Letters*, Vol. 6, No. 5, 2006. 916-919
- [10] A. Hirsch, O. Vostrowsky, Functionalization of carbon nanotubes. In: S.A. Dieter (Ed). *Functional Molecular Nanostructures*. 2005. Springer Berlin / Heidelberg. 193-237.
- [11] K. Lau, C. Gu, D. Hui, A critical review on nanotube and nanotube/nanoclay related polymer composite materials *Composites: Part B* 37 430 (2006) 425–436.
- [12] M.F. Yu. Fundamental mechanical properties of carbon nanotubes: current understanding and the related experimental studies. *Journal of Engineering Materials and Technology* 2004, Vol. 126. 271-278.

- [13] D. Sanchez-Portal, E. Artacho, J.M. Solar, A. Rubio, and P. Ordejon. 1999, Ab initio structural, elastic, and vibrational properties of carbon nanotubes. *Phys. Rev. B* 59, 12678–12688.
- [14] Goze, C., Vaccarini, L., Henrard, L., Bernier, P., Hernandez, E., Rubio, A., Elastic and mechanical properties of carbon nanotubes. *Synth.Met.* 103, (1999.) 2500–2501.
- [15] C.C. Hwang, Y.C. Wang, Q.Y. Kuo, J.M. Lu. Molecular dynamics study of multi-walled carbon nanotubes under uniaxial loading, *Physica E*, 42 (2010) 775–778.
- [16] J.L. Zang, Q. Yuan, F-C. Wang, Y-P. Zhao, A comparative study of Young's modulus of single-walled carbon nanotube by CPMD, MD and first principle simulations, *Computational Materials Science* 46 (2009) 621-625.
- [17] P. M. Agrawal, B.S. Sudalayandi, L.M. Raff, R. Komanduri, A comparison of different methods of Young's modulus determination for single-wall carbon nanotubes (SWCNT) using molecular dynamics (MD) simulations, *Computational materials science* 38 (2006) 271-281.
- [18] B. WenXing, Z. ChangChun, C. WanZhao. Simulation of Young's modulus of single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics, *Physica B* 352 (2004) 156-163.
- [19] P. Zhang, Y. Huang, P.H. Geubelle, P.A. Klein, K.C. Hwang. The elastic modulus of single-wall carbon nanotubes: a continuum analysis incorporating interatomic potentials. *International Journal of Solids and Structures* 39 (2002) 3893-3906
- [20] J. P. Lu, Elastic Properties of Carbon Nanotubes and Nanoropes, 79, *Physical Review Letters* (1997) 1297-1300.
- [21] S. Iijima, C. Brabec, A. Maiti, J. Bernholc. Structural flexibility of carbon nanotubes. *Journal of Chemical Physics* 104, (1996) 2089 - 2092.
- [22] T. Chang, H. Gao. Size-dependent elastic properties of a single-walled carbon nanotube via a molecular mechanics model. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 51 (2003) 1059 – 1074
- [23] B.I. Yakobson, M.P. Campbell, C.J. Brabec, J. Bernholc. High strain rate fracture and C-chain unraveling in carbon nanotubes. (1997) *Computational Materials Science* 8, 341-348.
- [24] C.F. Cornwell, L.T. Wille. Elastic properties of single-walled carbon nanotubes in compression. *Solid State Communications* 101, (1997) 555-558.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

- [25] K.M. Liew, X.Q. He, C.H. Wong, On the study of elastic and plastic properties of multi-walled carbon nanotubes under axial tension using molecular dynamics simulation, *Acta Materialia* 52 (2004) 2521-2527
- [26] M. Burghard. Electronic and vibrational properties of chemically modified single-wall carbon nanotubes, *Surface Science Reports* 58 (2005) 1–109.
- [27] S. J. V. Frankland, A. Caglar, D. W. Brenner, and M. Griebel, Molecular Simulation of the Influence of Chemical Cross-Links on the Shear Strength of Carbon Nanotube-Polymer Interfaces, *J. Phys. Chem. B* 2002, 106, 3046-3048.
- [28] Q Zheng, Q Xue, K Yan, X Gao, Q Li, L Hao. Effect of chemisorption on the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube polymer composites. *Polymer* 49 (2008) 800-808.
- [29] Z. Mao, A. Garg and S. B Sinnott, Molecular dynamics simulations of the filling and decorating of carbon nanotubules, *Nanotechnology* 10 (1999) 273–277.
- [30] Y.D. Kuang, X.Q. He, Young's moduli of functionalized single-wall carbon nanotubes under tensile loading, *Composites Science and Technology* 69 (2009) 169–175.
- [31] Z. Q. Zhang, B. Liu, Y. L. Chen, H. Jiang, K. C. Hwang and Y. Huang. Mechanical properties of functionalized carbon nanotubes. *Nanotechnology* 19 (2008) 395702 (6pp)
- [32] Y. D. Kuang, S. Q. Shi, P. K. L. Chan and C. Y. Chen The effect of intertube van der Waals interaction on the stability of pristine and functionalized carbon nanotubes under compression., *Nanotechnology*, (2010) Vol 21, 12, 125704 (6pp)
- [33] L. Shao, G Tobias, C G. Salzmann, B Ballesteros, S. Y. Hong, A. Crossley, B. G. Davis and M. L. H. Green, Removal of amorphous carbon for the efficient sidewall functionalisation of single-walled carbon nanotubes, *Chem. Commun.*, 2007, 5090–5092.
- [34] K.D. Slater. *Handbook of nanophysics*. 788. CRC Press (2011) Taylor and Francis.
- [35] H. Sun, COMPASS: An Ab Initio Forcefield Optimized for Condensed-Phase Application-Overview with Details on Alkane and Benzene Compounds, *J Phys Chem B* 1998;102.7338-7364.
- [36] H. Sun, P. Ren, J. R. Fried, The COMPASS Forcefield: Parameterization and Validation for Phosphazenes, *Comput. Theor. Polymer Sci.*, 1998, 8, 229-246.

- [37] S.W. Bunte, H. Sun, Molecular Modeling of Energetic Materials: The Parameterization and Validation of Nitrate Esters in the COMPASS Forcefield, *J. Phys. Chem.*, 2000, B104, 2477-2489.
- [38] M.J. McQuaid, H. Sun, D.Rigby, Development and validation of COMPASS force field parameters for molecules with aliphatic azide chains, *J. Comput. Chem*, 2004, 25(1),61-71.
- [39] W. H. Duan, Q. Wang, K. M. Liew, and X. Q. He, Molecular mechanics modeling of carbon nanotube fracture, *Carbon* 45, 1769 (2007).
- [40] W. H. Duan, M. Wang, and W. X. Tang, Collision of a suddenly released bent carbon nanotube with a circular graphene sheet, *Journal of Applied Physics* 107, 074303 (2010).
- [41] C. Wu, W. Xu, Atomistic molecular modelling of crosslinked epoxy resin, *Polymer* 47 (2006) 6004-6009.
- [42] J. L. Tack, D. M. Ford, Thermodynamic and mechanical properties of epoxy resin DGEBF crosslinked with DETDA by molecular dynamics, *Journal of Molecular Graphics and Modelling* 26 (2008) 1269–275.
- [43] I. M. Arenaza, E. Meaurio, B. Coto and J. Sarasua, Molecular dynamics modelling for the analysis and prediction of miscibility in polylactide/polyvinilphenol blends, *Polymer*. Volume 51, Issue 19, 3 (2010) 4431-4438.
- [44] M. Grujicic, Y.-P. Sun, K.L. Koudela, The effect of covalent functionalization of carbon nanotube reinforcements on the atomic-level mechanical properties of poly-vinyl-ester-epoxy, *Applied Surface Science* 253 (2007) 3009–3021.
- [45] Y. Han, J. Elliott, Molecular dynamics simulations of the elastic properties of polymer/carbon nanotube composites, *Computational Materials Science* 39 (2007) 315–323.
- [46] E. B. Barros, A. Jorio, G. G. Samsonidze, R. B. Capaz, A. G. Souza Filho, J. Mendes Filho, G. Dresselhaus, M. S. Dresselhaus, Review on the symmetry-related properties of carbon nanotubes, *Physics Reports*, Vol. 431, I6, (2006) 261-302
- [47] J. Zhao, H. Park, J. Han, and J. P. Lu, Electronic Properties of Carbon Nanotubes with Covalent Sidewall Functionalization, *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 4227-4230.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

[48] J. Barriga, B. Coto, B. Fernandez, Molecular dynamics study of optimal packing structure of OTS self-assembled monolayers on SiO₂ surfaces Tribology International, Volume 40, 6, (2007), 960-966.

[49] L. Zhang, K. Wesley, S. Jiang, Molecular Simulation Study of Alkyl Monolayers on Si(111), Langmuir (2001), 17, 6275-6281.

[50] P. T. Mikulski, J. A. Harrison, Packing-Density Effects on the Friction of n-Alkane Monolayers, J. Am. Chem. Soc. (2001), 123, 6873-6881.

[51] H. Fehske, R. Schneider and A. Weiß (Eds.), Computational Many-Particle Physics, Lect. Notes Phys. 739. Springer, Berlin Heidelberg. 2008.

Capítulo 4. Influencia de la geometría de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos nanotubo de carbono/epoxi

1. Introducción

Tal y como se ha explicado en capítulos precedentes, uno de los principales problemas a resolver a la hora de utilizar los NTCs como refuerzo en matrices poliméricas es el de las interacciones interfaciales entre matriz y NTC. En ese sentido una interfase débil afectaría a la efectividad de la transferencia de carga que puede llevar al fallo por falta de cohesión entre polímero y NTC [1-5]. Así, el problema de la adhesión interfacial entre NTCs y matriz debe ser resuelto para alcanzar una transferencia de carga que permita aprovechar las propiedades mecánicas de los nanotubos para actuar como refuerzo. Por esta razón, distintos trabajos de investigación han puesto el foco en las interacciones interfaciales entre NTC y matriz.

Debido a las escalas involucradas, es complicado realizar un análisis experimental de las interacciones interfaciales en materiales compuestos basados en NTCs. Sin embargo, unos pocos grupos han logrado realizar medidas directas de la resistencia interfacial de cizalladura (IFSS de las siglas en inglés) de nanocompuestos basados en MWCNTs realizando experimentos de *pull-out* (extracción mecánica de las fibras del material compuesto). Cooper *et al.* [6] utilizaron un microscopio de barrido para extraer nanotubos multipared de una matriz epoxi, obteniendo valores de IFSS desde los 376 MPa a los 3 MPa. Sus resultados muestran la dependencia de la IFSS con la longitud de nanotubo embebida, obteniendo valores más altos para longitudes embebidas pequeñas y una caída brusca a medida que la longitud embebida se incrementa, atribuyendo este comportamiento a una longitud efectiva sobre la cual tiene lugar la mayor parte de la transferencia de tensión de cizalladura. Este resultado concuerda con la teoría de *shear-lag* desarrollada por Cox [7]. Barber *et al.* [8][9] también han llevado a cabo experimentos de *pull-out*, en una matriz de polietileno-buteno, engancho los MWNTCs a la punta de un cantilever de un microscopio de fuerza atómica (AFM), para posteriormente embeber el nanotubo en la matriz y realizar la extracción mientras monitorizaban las fuerzas. Obtuvieron un valor promedio de la IFSS de 47 MPa [8] y valores decrecientes de la IFSS (de 90 a 10 MPa) a medida que se incrementa el radio de los nanotubos de (10 a 70 MPa) [9]. Una tendencia similar fue encontrada por Barber *et al.* usando nanotubos funcionalizados en una matriz epoxi [10]. Además, usando la teoría de *shear-lag* con sus datos experimentales encontraron que el módulo de cizalladura de la matriz epoxi en los alrededores de la interfase debería ser más alto (alrededor de 10 GPa) que el de la matriz en bulk. Más recientemente, Strus *et al.* [11] llevaron a cabo un experimento de *peeling* de MWCNTs de superficies de polimida y epoxi usando un AFM para obtener la energía interfacial entre nanotubos y matriz. A pesar de estas aproximaciones experimentales exitosas, la medida directa de las interacciones interfaciales sigue siendo una tarea complicada debido a dificultades como la manipulación de los

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

nanotubos o la dispersión de datos debido a la escala que involucran. Por estas razones muchos investigadores han enfocado sus esfuerzos en aproximaciones al problema basadas en estrategias de modelizado para analizar la resistencia interfacial en nanocompuestos de nanotubo de carbono/polímero. De esta manera, un modelo de adhesión de mecánica del continuo [12] predice un efecto del diámetro del nanotubo para diámetros de nanotubo menores de 2-3 nm. Lau [13] usó un modelo de densidad local para estudiar las características del enlace interfacial, mostrando que la tensión interfacial de cizalladura depende de la quiralidad de los nanotubos de carbono. Basándose en las fuerzas de Van der Waals, Jiang *et al.* [14] desarrollaron una ley cohesiva para interfases de nanotubo de carbono/polímero. Xiao y Zhang [15] usaron un modelo de Cox [7] modificado para determinar la transferencia de carga de composites reforzados mediante SWNTCs. Encontraron que diámetros de nanotubos más pequeños eran más efectivos a la hora de reforzar la matriz y que existe una longitud óptima de nanotubo para la que el refuerzo se maximiza. El método de elementos finitos (FEM) fue también usada para analizar el efecto del tamaño del nanotubo en el *pull-out*, mostrando una gran dependencia las tensiones de cizalladura de la longitud embebida [16]. Esta dependencia está de acuerdo con el perfil de tensiones que predice el modelo de *shear-lag* en el cual la tensión de cizalladura es máximo en los bordes de la fibra y decrece a $\tau = 0$ en la longitud crítica de la fibra.

Las simulaciones atomísticas han sido la herramienta de modelizado más utilizada para analizar las interacciones interfaciales en nanocompuestos de SWNTCs/polimérico. Así, simulaciones de mecánica molecular y dinámica molecular han sido usadas para estudiar el IFSS en nanocompuestos de SWNTCs en matrices de polietileno [17-22], poliestireno [23], epoxi [24][25] y poli(fluoruro vinilideno) [26]. Los valores obtenidos en estos estudios se encuentran entre 2,7 MPa y 310 MPa dependiendo de la matriz y de los parámetros geométricos de los NTCs. La dispersión de resultados puede venir del uso de distintos parámetros de la simulación. Por otra parte un trabajo reciente [22] en matrices de PE muestra algunos resultados en modelos moleculares de experimentos de *pull-out* que muestran una dependencia de la tensión de cizalladura interfacial con el radio de los nanotubos pero no con la longitud, lo que está en aparente contradicción con los resultados experimentales y de otros modelos.

Por otra parte, la interacción de Van der Waals en agrupaciones de nanotubos [27] así como la transferencia de tensión en nanotubos multipared [28] han sido analizados en la literatura para mostrar cómo la eficiencia de la transferencia de cizalladura entre paredes de los nanotubos pueden afectar a las propiedades mecánicas de agrupaciones de nanotubos y de nanotubos multipared.

En este contexto, este trabajo explora la influencia de distintos parámetros geométricos (longitud, diámetro y quiralidad) de nanotubos de carbono en la

resistencia interfacial de nanocompuestos de epoxi-NTC usando una aproximación basada en mecánica molecular (MM) y dinámica molecular (MD).

2. Estructuras moleculares

Se han empleado modelos moleculares de nanotubos de carbono con diferentes longitudes, diámetros y quiralidades para analizar la influencia de los distintos parámetros geométricos de los nanotubos en la IFSS de un nanocompuesto de epoxi /nanotubo de carbono. Las características de los diferentes tipos de SWCNTs usados se muestran en la **Tabla 1**.

Se han utilizado cuatro diámetros distintos y 4 tipos de quiralidades por diámetro (armchair y zigzag). Los números quirales determinan el diámetro del SWCNT, así se han usado números quirales que dan lugar a nanotubos de diámetro similar para SWCNTs armchair y zigzag para estudiar distintas quiralidades. Así se han utilizado pares de nanotubos armchair y zigzag que tienen un diámetro similar, pero ligeramente diferente (por ejemplo: (6,6) y (10,0) que tienen diámetros de 0,81 y 0,78 nm respectivamente).

Los SWCNTs con diferentes longitudes se han construido partiendo una celda unidad periódica cuya longitud también depende la quiralidad de los nanotubos. De esta forma, en el caso de nanotubos cortos, la celda unidad de nanotubos con distintas quiralidades es ligeramente distinta (por ejemplo para quiralidades (6,6) y (10,0) tenemos longitudes ligeramente diferentes 2,98 y 2,95 nm respectivamente). Para analizar la influencia de la longitud se han empleado valores de longitud cada 3 nm, con una longitud mínima de 3 nm y máxima de 12 nm. Debido a las restricciones que impone la celda unidad, las longitudes son aproximadamente 3, 6, 9 y 12 nm.

Para la matriz polimérica se ha empleado una estructura de resina epoxi Epikote curada con ancamina para generar los modelos moleculares de una matriz epoxi curada.

Tabla 1. Características geométricas de los nanotubos usados en el estudio.

Quiralidad	Longitud (nm)	Diámetro (nm)
(6,0)	2,98	0,47
(4,4)	2,95	0,54
(10,0)	2,98	0,78
(6,6)	2,95; 6,15; 8,85; 12,30	0,81
(9,9)	2,95	1,22
(16,0)	2,98	1,25
(12,12)	2,95	1,63
(21,0)	2,98	1,64

3. Metodología

La celda computacional ha sido creada usando el módulo Amorphous Cell del paquete de modelizado Materials Studio 5.0 de Accelrys, para cargar aleatoriamente la estructura molecular de epoxi curada (**Figura 1**) en una celda computacional que contiene el nanotubo hasta alcanzar una densidad $1,19 \text{ gr/cm}^3$. Después de la etapa de carga se lleva a cabo una optimización de geometría para minimizar la energía de los sistemas seguida por una etapa de dinámica molecular usando la colectividad NVT a una temperatura de 298 K durante 40 ns con un tiempo por paso de $\Delta t = 1 \text{ fs}$ para equilibrar el sistema. La fracción de volumen de SWCNT en la matriz es de 2,08 % de volumen para todos los casos estudiados. La celda computacional obtenida tiene condiciones contorno periódicas. Esto significa que la celda se repite en las tres direcciones del espacio para simular el comportamiento del material en bulk dado que las interacciones entre las imágenes periódicas de la celda unidad son tenidas en

Influencia de la geometría de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

cuenta en los cálculos. En la **Figura 2** se muestra una vista frontal de la celda computacional.

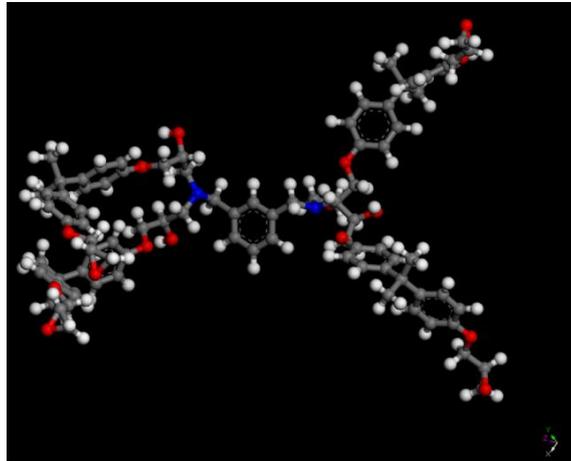


Figura 1. Modelo molecular de la epoxi curada utilizada en el estudio. Los diferentes átomos representados son H (blanco), C (gris), O (rojo) y N (azul).

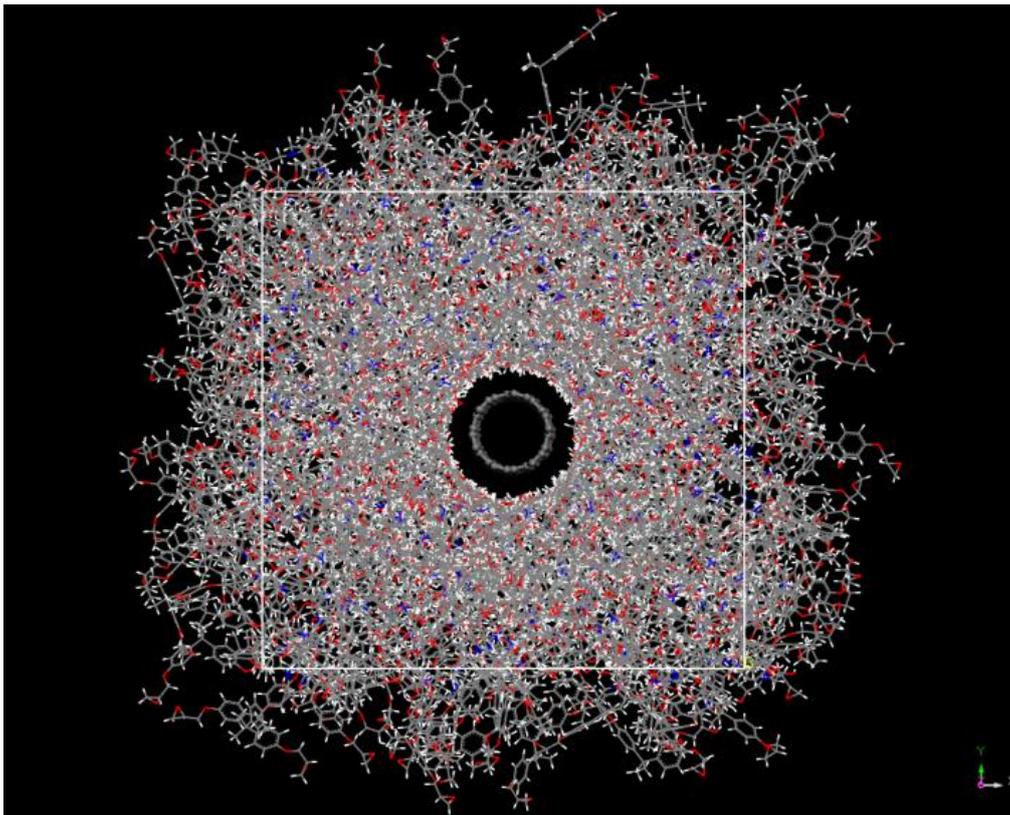


Figura 2. Vista frontal del modelo de nanocompuesto. La distancia entre la superficie del nanotubo y el polímero es de 3 nanómetros.

Posteriormente se crea en la celda una región vacía para crear una superficie que permita simular la extracción del nanotubo de la matriz. El tamaño de la región vacía

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

tiene la longitud del nanotubo más una distancia de 6 nm para tener suficiente distancia entre el nanotubo y la matriz de la celda contigua y evitar así interacciones entre el nanotubo y la repetición de la celda en la dirección z cuando el nanotubo ha sido extraído completamente de la matriz. Las simulaciones de *pull-out* han sido llevadas a cabo de una forma similar a las mostradas en literatura [23][24]. Los nanotubos son extraídos de la matriz en desplazamientos consecutivos del nanotubo en la dirección z. En los estudios en literatura el nanotubo es extraído en cada paso al en bloque, sin deformar. En este estudio, se ha optado por una estrategia distinta para simular la extracción del nanotubo: para cada paso de *pull-out* los átomos del anillo en el borde del nanotubo se desplazan 1 nm inicialmente en la dirección z para crear una deformación. Estos átomos desplazados se fijan en su posición desplazada y se lleva a cabo una minimización de la energía para dejar que el resto de los átomos del sistema evolucionen a una posición sin deformación. De esta manera se llevan cabo pasos consecutivos de *pull-out* hasta que el nanotubo se encuentra completamente fuera de la matriz. La **Figura 3** muestra distintos etapas de la extracción del nanotubo para un nanotubo con longitud $L = 12,30$ nm.

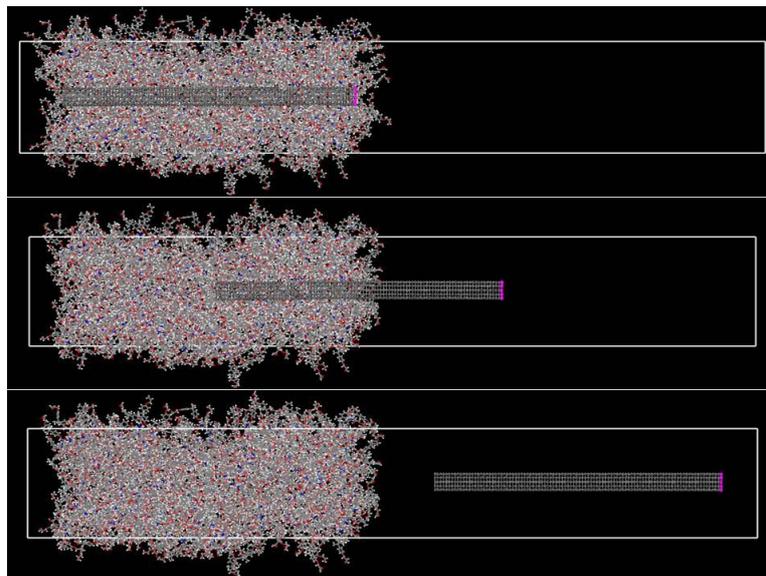


Figura 3. Diferentes etapas de la simulación de *pull-out* de un NTC (6,6) de longitud $L = 12,30$ nm. Arriba: Configuración inicial con el nanotubo completamente embebido. En el centro: Configuración con el nanotubo parcialmente extraído. Abajo Configuración final con el nanotubo completamente extraído. La distancia entre nanotubo y polímero en la configuración final es de 3 nm.

Tras cada paso de *pull-out* se computa la energía de los sistemas para obtener la energía de interacción entre el nanotubo y la matriz. La energía de interacción se define como $E_{int} = E_{total} - E_{epoxi} - E_{CNT}$ donde E_{total} es la energía total de la celda

Influencia de la geometría de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

nanocompuesto que contiene al nanotubo y la matriz, E_{epoxi} es la energía asociada a la estructura de la matriz y E_{CNT} la energía asociada a la estructura del nanotubo. En todos los casos examinados, la energía de interacción entre el polímero y el nanotubo cuando este está completamente embebido en la matriz ha resultado ser negativa, lo que corresponde a interacciones atractivas entre matriz y nanotubo. Después de cada paso de *pull-out* la magnitud de la interacción decrece hasta que el nanotubo es completamente extraído de la matriz y la energía de interacción es cero (no hay interacción entre matriz y polímero). La figura 4 muestra la evolución de la energía de interacción en los sucesivos pasos del *pull-out* para un nanotubo (6,6) de longitud $L=6,15$ nm.

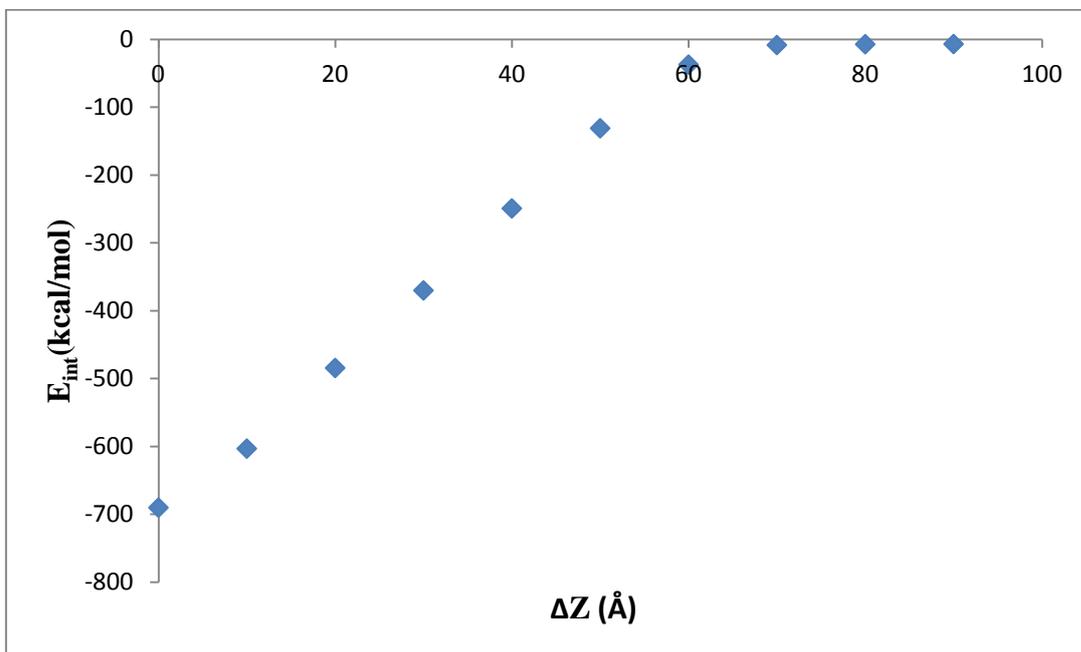


Figura 4. Energía de interacción para cada paso de las simulaciones de pull out en un nanotubo (6,6) de longitud $L = 6,15$ nm.

El cálculo de la IFSS se hizo de acuerdo a la metodología en literatura para calcular el IFSS promedio [23][24] a partir de las los cálculos de energía de las simulaciones de MM. La energía de *pull-out* ($E_{pull-out}$) se define como la diferencia entre las energías de interacción del estado inicial E_i , con el nanotubo completamente embebido, y la energía de interacción final, E_f , una vez completado el *pull-out*: $E_{pull-out} = E_f - E_i$. La energía de *pull-out* puede relacionarse con el IFSS promedio mediante la siguiente expresión:

$$E_{pull-out} = \int_0^L 2\pi r(L-x)\tau dx = \pi r\tau L^2 \quad (E.1)$$

Y por tanto

$$\tau = \frac{E_{pull-out}}{\pi r L^2} \quad (E.2)$$

Donde r es el radio del nanotubo y L la longitud del nanotubo.

4. Resultados y discusión

4.1 Efecto de la longitud del nanotubo

El efecto de la longitud de los nanotubos se ha examinado llevando a cabo simulaciones de MM en un nanotubo (6,6) para cuatro longitudes diferentes (2,95 nm; 6,15 nm; 8,85 nm y 12,30 nm). Los resultados obtenidos están representados en la **Figura 5**. Los datos obtenidos para el IFSS se han ajustado a una función potencial mostrando un buen ajuste ($R^2 = 0,9924$). En el gráfico se han incluido además puntos correspondientes a otros estudios de literatura utilizando aproximaciones de MM [19-21, 23-26] y experimentales [8] para comparar y discutir la relevancia de los resultados obtenidos.

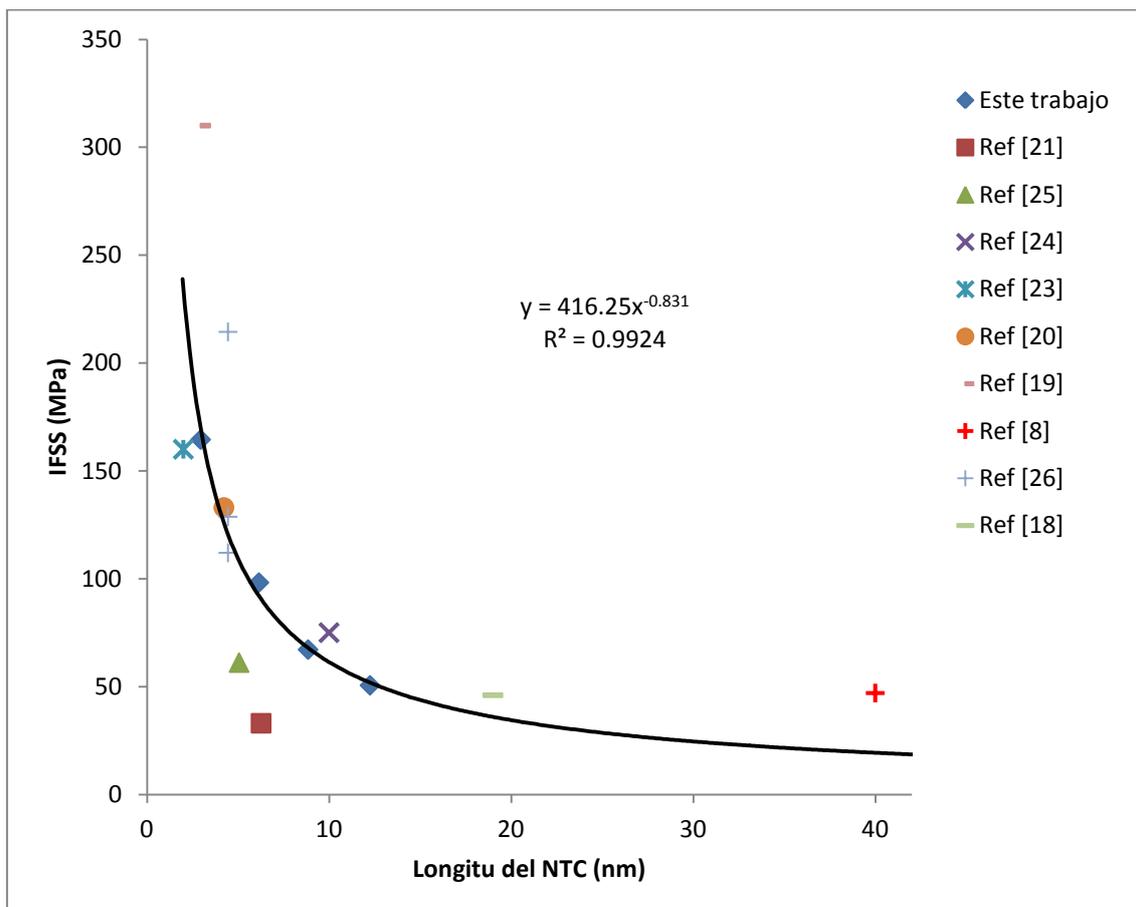


Figura 5. IFSS frente a la longitud del NTC. Se han añadido otras referencias en literatura para la comparación de resultados.

Influencia de la geometría de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

Los resultados obtenidos muestran una caída en forma potencial del promedio de IFSS que va desde 164,9 MPa (L= 2,95 nm) a 50,58 MPa (L = 12,30 nm) de acuerdo a la relación $y = 416.5x^{-0,831}$. Los valores obtenidos están en consonancia con los obtenidos en literatura para estudios realizados para una sola longitud, teniendo en cuenta que las desviaciones pueden ser debidas al uso de distintas matrices y distintas quiralidades en los nanotubos, tal y como se muestra en la **Tabla 2**.

A pesar de que longitudes mayores de 12,30 nm no han sido calculadas debido a limitaciones de computación (tiempos de computación prohibitivos y limitaciones del software para manejar cantidades tan grandes de átomos), el ajuste de la curva ha sido extrapolado para comparar los resultados con los medidos experimentalmente en literatura [8] con la longitud embebida más corta (para MWCNTs), encontrándose un acuerdo razonable siguiendo una tendencia cualitativamente similar.

Tabla 2. Matrices y NTCs usados en los estudios referenciados

REF	Matriz	D (nm)	L (nm)	Quiralidad	Terminación del NTC
[23]	PS	1,33	2,00	(10,10)	
[21]	PE	1,36	6,27	(10,10)	H
[18]	PE	0,78	19,00	(10,0)	cerrado
[20]	PE	0,78	4,23	(10,0)	
[19]	PE	0,68	2,95	(5,5)	
[25]	Epoxi	1,36	5,06	(10,10)	cerrado
[24]	Epoxi	1,36	10,00	(10,10)	H
[26]	PVDF	0,68	4,45	(5,5)	

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

Para estudiar la longitud efectiva de transferencia de tensión de cizalladura se ha extrapolado la curva potencial obtenida a distancias más largas (**Figura 6**). La caída del IFSS con la longitud embebida es consistente con los modelos de *shear-lag* [7] y test de *pull-out* de una fibra [10][29][30] que muestran una longitud efectiva desde el borde del nanotubo sobre la que tiene lugar la transferencia de carga. En el modelo de *shear-lag* el IFSS promedio se calcula según la siguiente ecuación:

$$\tau_{promedio} = \tau_{max} \frac{\tanh(\beta L_{emb})}{\beta L_{emb}} \quad (E.3)$$

Donde τ_{max} es la resistencia máxima de cizalladura y β es un parámetro que depende de las propiedades de la matriz y el refuerzo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\beta = \sqrt{\frac{2G_m}{E_{NT}r_{NT}^2 \ln(R/r_{NT})}} \quad (E.4)$$

Donde G_m es el módulo de cizalladura de la matriz en la interfase, E_{NT} es el módulo del Young del nanotubo, r_{NT} es el radio del nanotubo y $R/r_{NT} = (\pi/4V_f)$ es un parámetro relacionado con la fracción de volumen de nanotubos V_f [15]. El valor de τ_{max} puede obtenerse mediante un ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación E.3 con el IFSS promedio obtenido mediante datos experimentales. En este trabajo, los puntos obtenidos del ajuste potencial de los datos obtenidos en las simulaciones se han usado para llevar a cabo el ajuste de mínimos cuadrados usando la ecuación de *shear-lag*. Los valores usados para calcular el parámetro β han sido $G_m = 1,2$ GPa [15]; $E_{NT} = 0,939$ TPa obtenido en el capítulo 3; y los valores usados en las simulaciones para $r_{NT} = 0,407$ nm y un volumen de filler de 2,08 % lo que da un valor $\beta = 9,22 \times 10^7$ m⁻¹. Los resultados del ajuste al modelo *shear-lag* dan un $\tau_{max} = 119,93$ MPa. De acuerdo con este valor y la curva de ajuste de la **Figura 6** (curva Shear Lag G_m fijo), las simulaciones de MM tienden a sobrestimar el IFSS para longitudes embebidas cortas (que son las usadas en las simulaciones) mientras que la longitud de transferencia de carga es similar. Sin embargo, algunos autores [2][10] han mostrado como las propiedades de la matriz cambian en la zona de la interfase. Así el valor del bulk que se ha usado para los cálculos ($G_m = 1,2$ GPa) puede no ser el más adecuado para llevar a cabo los cálculos. Es más, Barber *et al.* [10] estimaron mediante un *pull-out* experimental de MWCNTs de una matriz epoxi que el valor de G_m era del orden 10 GPa. Por esta razón, se ha realizado un nuevo ajuste de mínimos cuadrados a la ecuación de *shear-lag* incluyendo 2 variables τ_{max} y G_m .

Los valores obtenidos en el nuevo ajuste fueron $\tau_{max} = 210,41$ MPa y $G_m = 12,9$ GPa. Este valor es del mismo orden de magnitud que el obtenido experimentalmente por Barber *et al* [10]. Utilizando este valor de G_m se obtiene un $\beta = 3,08 \times 10^8$ m⁻¹. Por otra parte $\tau_{max} = 210,41$ MPa está en buen acuerdo con el valor obtenido por Lau [13] para

Influencia de la geometría de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

SWCNTs utilizando métodos analíticos, y el ajuste de mínimos cuadrados de la curva de *shear-lag* coincide con la curva potencial. A la vista de los resultados y dado que las interacciones moleculares entre el CNT y el polímero gobiernan las disposiciones moleculares del polímero en los alrededores del nanotubo, los modelos de MM/MD (que se basan en interacciones moleculares) son capaces de mostrar el incremento efectivo de G_m de la matriz en la región polimérica interfacial. La longitud efectiva cae en el rango de 500-1000 nm que está nuevo de acuerdo con los valores obtenidos en estudios experimentales [10].

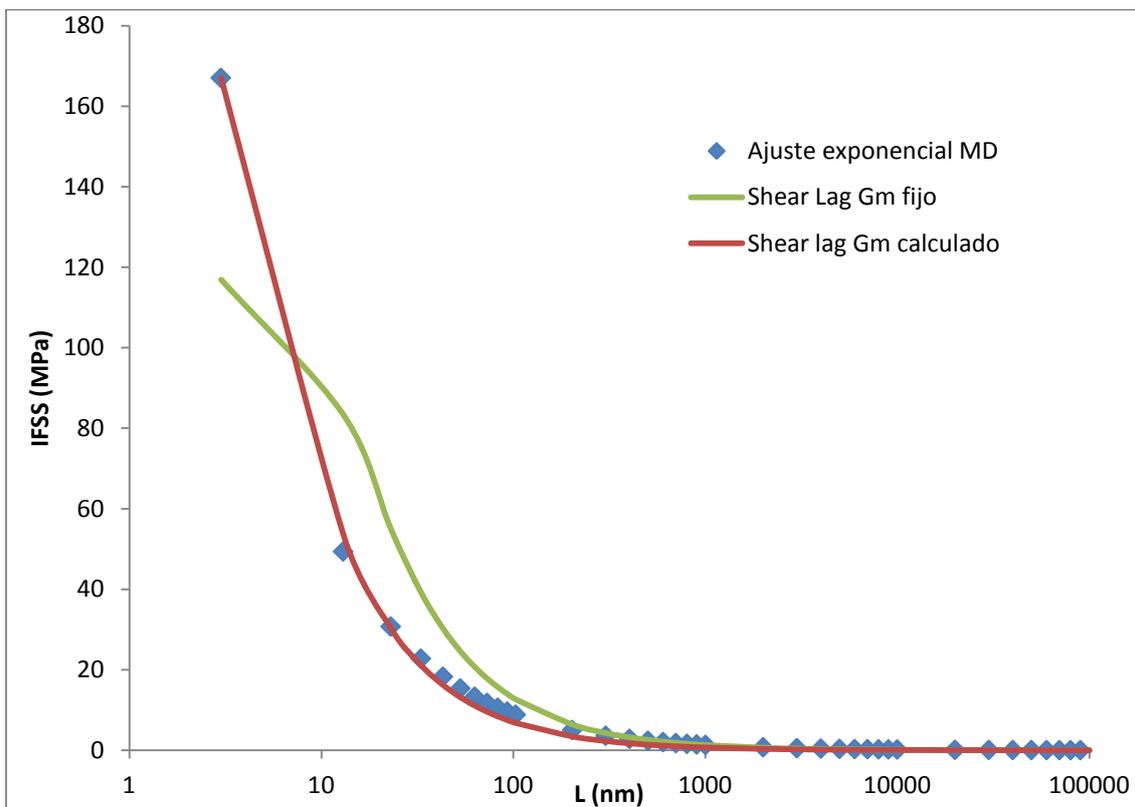


Figura 6. Extrapolación de la curva potencial hasta 100000 nm y ajustes del modelo *shear lag*.

Por otra parte los resultados remarcan la importancia de tener en cuenta la longitud del nanotubo cuando se usan técnicas de MM para obtener un valor referencia del IFSS. Así en el caso de usar una sola longitud para llevar a cabo el estudio, una longitud corta proporciona valores próximos al IFSS máximo, mientras que usar una longitud más larga puede permitir calcular otras propiedades como G_m o la longitud efectiva de transferencia de carga. En este estudio para la longitud más corta usada ($L = 3$ nm) se obtiene un valor máximo de 165,49 MPa. A este respecto, Li *et al.* [22] han calculado el IFSS para un nanocompuesto de polímero/CNT usando una aproximación distinta

aunque usando MM. Para ello usaron un modelo independiente de la longitud basado en incrementos de energía en el cual, la resistencia interfacial a cizalladura se considera distribuida en 1 nm de longitud desde los bordes del nanotubo. Partiendo de esa premisa define el incremento de la energía de interacción durante cada paso de *pull-out* como ΔE . De esta forma se pueden representar los datos en un gráfico de incremento de energía frente a desplazamiento del *pull-out*. En la figura, se muestra la gráfica de incremento de energía frente a desplazamiento para los resultados obtenidos con el nanotubo (6,6) de longitud 12,30 nm en la presente tesis.

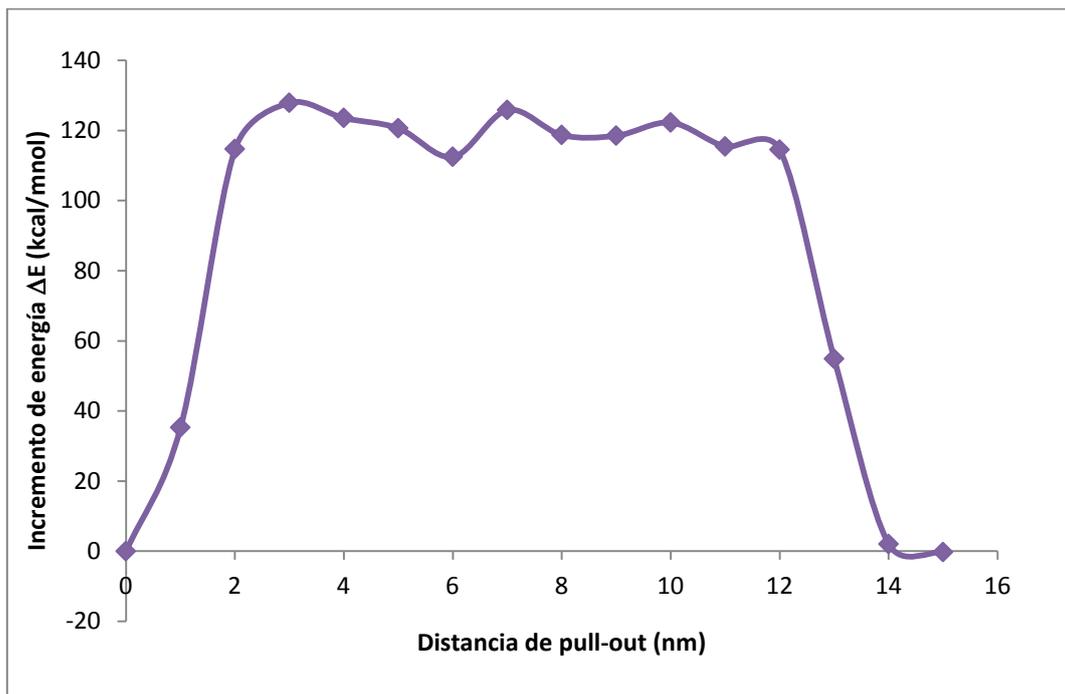


Figura 7. Variación del incremento de energía durante el *pull-out* de un nanotubo (6,6) de 12,30 nm de longitud.

De acuerdo a Li, la **Figura 7** puede dividirse en 3 zonas: una zona I donde el incremento de energía aumenta en los primeros pasos de *pull-out*; una zona II donde el incremento de energía se estabiliza, con fluctuaciones debido a la distribución de la matriz a lo largo del nanotubo, y una zona III donde el incremento decae de nuevo cuando el nanotubo ya ha sido completamente extraído. Li basa su análisis en la zona II. Así, calcula el promedio de las energías de interacción ΔE_{II} , utilizando este promedio para calcular la fuerza de *pull-out* (F_{II}) según:

$$F_{II} = \frac{\Delta E_{II}}{\Delta x} \quad (E.5)$$

Donde Δx es la desplazamiento de *pull-out* aplicado.

A partir de la de la fuerza calcula IFSS (τ_{II}) como:

$$\tau_{II} = \frac{F_{II}}{2\pi Da} \quad (\text{E.6})$$

Donde D es el diámetro del nanotubo y a corresponde a la longitud de 1 nm que es donde considera que se concentra el IFSS (en ambos extremos del nanotubo).

De acuerdo con los resultados obtenidos en esta tesis, la aproximación en la que se tiene en cuenta la longitud es más adecuada que la presentada por Li, dado que permite extraer datos como la IFSS máxima, la longitud de transferencia de carga efectiva y la variación en el módulo de cizalladura de la matriz, siguiendo el paralelismo con los *pull-out* experimentales y mostrando tendencias de acuerdo a estos y al modelo de *shear lag*. Sin embargo, se ha utilizado también la aproximación de Li para hacer los cálculos con los resultados de las simulaciones del nanotubo (6,6) y longitud 12,30 nm (**Figura 7**) y comparar ambas aproximaciones. Así, se obtiene un valor de 162,39 MPa, que se desvía sólo un 1,87 % del valor obtenido para L= 3 nm, lo que indica que en el límite de nanotubos cortos, ambos modelos están de acuerdo, proporcionando valores similares.

4.2 Efecto del diámetro del nanotubo y la quiralidad

Para analizar el efecto de la quiralidad y del diámetro de los nanotubos en el IFSS se han utilizado 4 nanotubos armchair (L = 2,95 nm, números quirales (4,4); (6,6); (9,9); (12,12)) y 4 nanotubos zigzag (L = 2,982 nm, números quirales (6,0); (10,0); (16,0); (21,0)). Los resultados se representan en la **Figura 8**. Se han añadido a la gráfica datos de otros estudios de MM en literatura con radios y longitudes similares [19][20][22][23][26] para comparar los resultados.

Los resultados muestran una influencia pequeña del radio en el rango examinado, obteniéndose un descenso del IFSS a medida que el diámetro aumenta. Los valores más altos se obtienen para un diámetro de alrededor de 0,5 nm. Desde este valor máximo el IFSS decae un 16,7% (armchair) y un 15,4% (zigzag) para diámetros entre 0,5 y 0,8 nm siendo el descenso menos pronunciado a medida que aumenta el diámetro (<5% para armchair y <10% para los zigzag entre 0,8 y 1,6 nm), lo que indica que la caída tiende a estabilizarse a medida que aumenta el radio. A pesar de la que influencia del radio parece pequeña no puede considerarse despreciable teniendo en cuenta el corto rango de diámetros examinado y que nanotubos reales pueden tener radios significativamente mayores. A este respecto Li et al [22], han obtenido un valor mínimo de IFSS = 106,7 MPa para nanocompuestos de SWCNT/PE que se estabiliza cuando el diámetro alcanza valores de mayores de 10 nm.

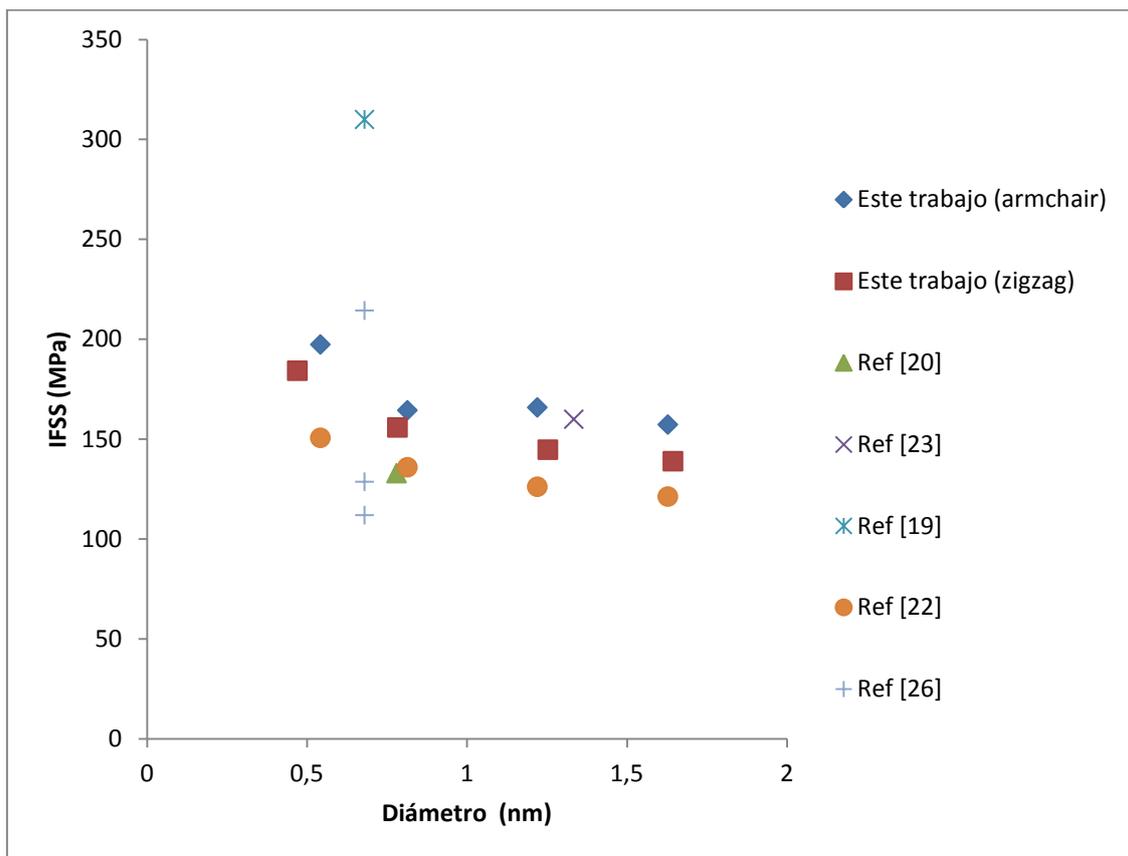


Figura 8. IFSS frente al diámetro del nanotubo. Se comparan los resultados obtenidos en este estudio con referencias en literatura.

Con respecto a la quiralidad los nanotubos en zigzag muestran valores más bajos del IFSS en comparación con los armchair de radios similares. Sin embargo la influencia de la quiralidad es también pequeña (menos del 12,75% en el peor de los casos). Los datos extraídos de la literatura muestran tendencias cualitativamente similares y están en acuerdo razonable teniendo en cuenta el tipo de nanotubos y matrices son ligeramente diferentes tal y como se muestra en la **Tabla 2**.

4.3 Nanotubos de carbono de doble pared

Las simulaciones de *pull-out* se llevaron a cabo en nanotubos de doble pared (7,7)@(12,12) con longitud $L = 2,951$ nm. Por otra parte se han comparado con los obtenidos para un nanotubo (12,12) de pared sencilla de la misma longitud (con la misma quiralidad y diámetro que el tubo exterior del de doble pared). Al comparar los valores obtenidos para el IFSS en ambos nanotubos, se obtiene que en el caso del nanotubo de doble pared el IFSS es mayor en un factor 1,18 que el nanotubo de pared sencilla. Esto está en consonancia con los resultados de Li [22] que usando un modelo distinto muestra un factor de 1,2 entre nanotubos de pared sencilla y nanotubos multipared. Esto es debido al hecho de que la matriz polimérica interactúa también

Influencia de la geometría de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

con el tubo interior del de doble pared. Para corroborar esta interacción se han realizado simulaciones de *pull-out* del tubo interior del DWCNT. Inicialmente se ha realizado el *pull-out* del tubo interior en el sistema completo con el DWCNT embebido en la matriz polimérica y se han calculado la energía de *pull-out* y la IFSS entre el nanotubo interior y el conjunto formado por la pared externa y la matriz dando valores de $E_{pull-out} = 786,42$ kcal/mol y $\tau = 420,78$ MPa respectivamente. Por otra parte se ha realizado un *pull-out* del tubo interior sin la matriz rodeando el DWCNT obteniéndose valores de $E_{pull-out} = 708,92$ kcal/mol y $\tau = 379,31$ MPa. Así, la contribución de la matriz a la energía de *pull-out* del tubo interior puede calcularse extrayendo la energía de *pull-out* del tubo interior sin la matriz, de la energía de *pull-out* del tubo interior en el sistema completo de DWCNT + matriz. Esto da un valor de contribución de la matriz a la energía de *pull-out* de 77,5 kcal/mol. Esta energía ha sido utilizada para calcular la contribución de la matriz a la IFSS del tubo interior y del DWCNT completo dando valores de 41,47 MPa y 24,19 MPa respectivamente.

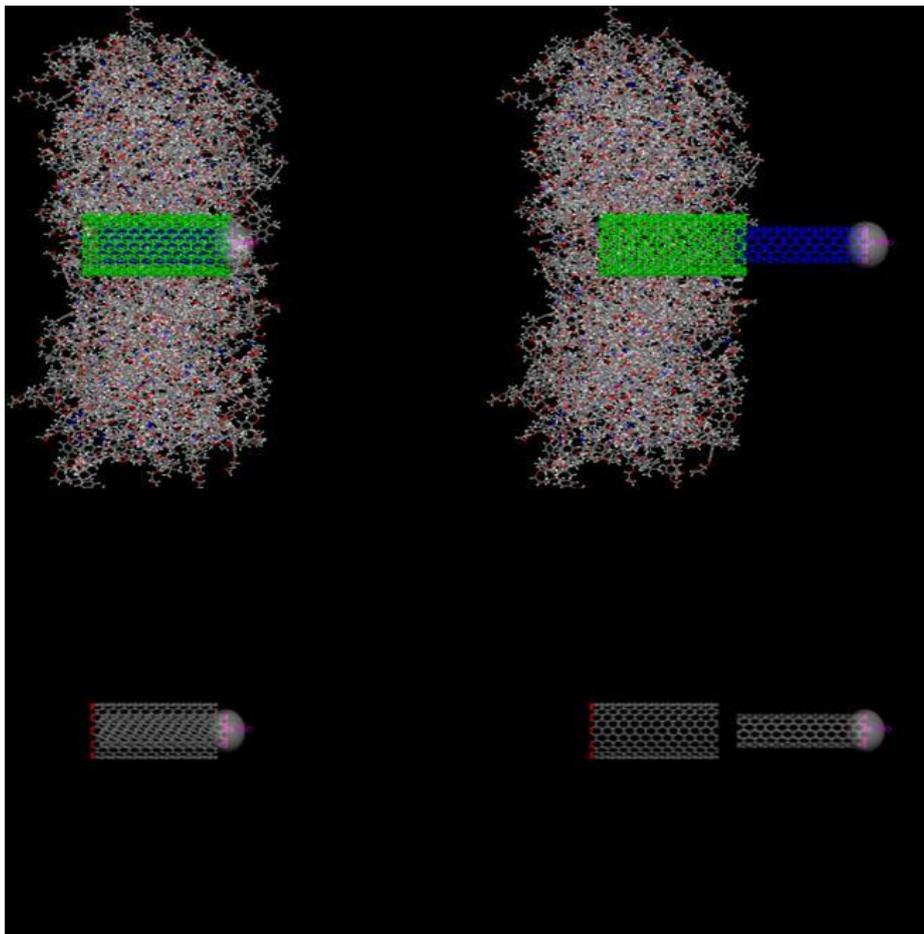


Figura 9. *Pull-out* del tubo interior de un nanotubo de pared doble. Arriba con el DWCNT embebido en la matriz. Abajo sin la matriz rodeando al nanotubo. La diferencia entre ambas configuraciones se ha utilizado para analizar la interacción entre matriz y tubo interior.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

Las diferentes contribuciones del *pull-out* se muestran de forma gráfica en la figura 8 que muestran cómo en el caso del *pull-out* del tubo interior la combinación de las contribuciones más la calculada para la influencia de la matriz sobre el tubo interior alcanzan el mismo nivel que la del sistema completo. Lo mismo ocurre cuando se compara la energía de *pull-out* de un DWCNT con un SWCNT (12,12) si a este se le añade la contribución calculada de la interacción entre la matriz y el tubo interior. Por tanto, estos resultados corroboran la interacción entre matriz y tubo interior.

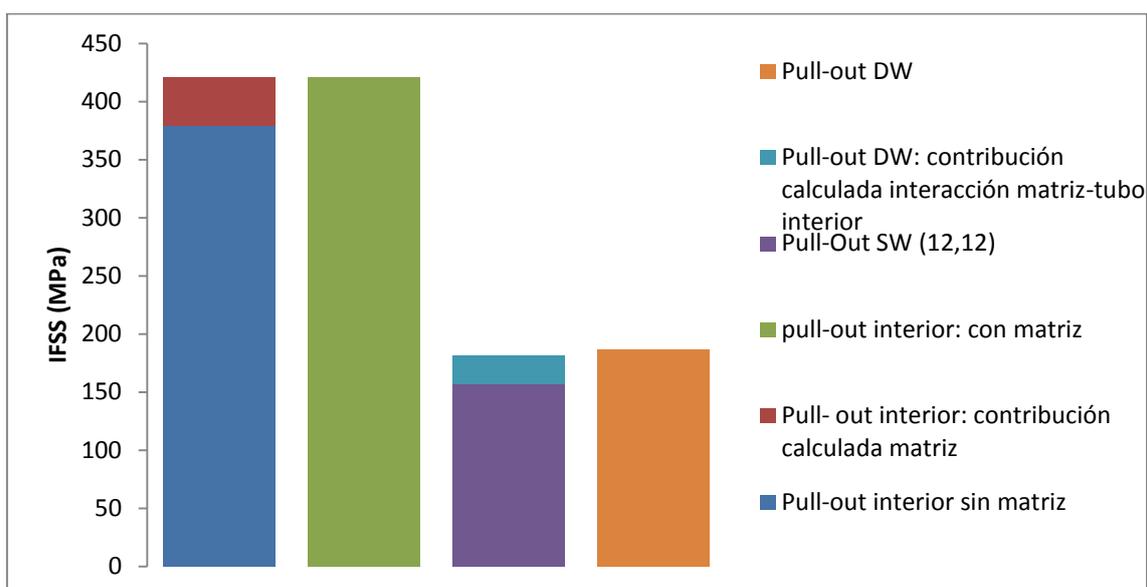


Figura 10. IFSS calculada para el *pull-out* del tubo interior y del DWCNTS comparado con las diferentes contribuciones de las interacciones al IFSS en cada caso.

5. Conclusiones

Se han usado modelos moleculares de nanocompuestos epoxi/nanotubo de carbono para llevar a cabo simulaciones de *pull-out* con el objetivo de analizar la influencia de los parámetros geométricos de los nanotubos de carbono en las interacciones interfaciales entre nanotubo y matriz.

Los resultados muestran como la influencia de la longitud del modelo de nanotubo usado es crítico a la hora de interpretar los resultados obtenidos mediante simulaciones de MM/MD dado que influyen de forma significativa los valores obtenidos del IFSS. En ese sentido los resultados obtenidos muestran concordancia con los pocos resultados experimentales disponibles en literatura mostrando que existe una región de transferencia de carga efectiva que se extiende entre los 500 - 1000 nm desde el borde del nanotubo. Con los datos obtenidos, utilizando el modelo *shear-lag* siguiendo el paralelismo con las aproximaciones experimentales se ha mostrado como

Influencia de la geometría de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

el módulo de cizalladura de la matriz epoxi en las inmediaciones del nanotubo es mayor en un factor 10 que el valor de la epoxi en el bulk, lo que se atribuye a la disposición molecular de la epoxi entorno al nanotubo debido a las interacciones con este. En este sentido cabe destacar el buen acuerdo entre el valor obtenido para el módulo de cizalladura con los resultados experimentales disponibles en literatura.

El trabajo realizado ha sido usado para poner en contexto diferentes estudios de *pull-out* realizados usando MM/MD. A este respecto los diferentes valores que se obtienen en literatura son debidos al uso de SWCNT de distintas longitudes. Tal y como muestran los resultados obtenidos en este estudio, la longitud del nanotubo usado es un parámetro que afecta en gran medida el valor que se obtiene para el IFSS en las simulaciones. En este sentido la estrategia a seguir puede ser la de usar nanotubos cortos para obtener el valor máximo de del IFSS como referencia o el empleo de nanotubos lo más largos posible para analizar los resultados desde una perspectiva de la teoría *shear-lag*, de la cual se puede extraer más información como la longitud efectiva de transferencia de carga o la variación del módulo de cizalladura de la matriz.

En cuanto a la influencia del diámetro del nanotubo también se ha encontrado que el IFSS decrece al aumentar el radio. En el rango examinado (0,47 -1,644 nm) la caída del IFSS es de hasta el 24,6%. Los resultados son consistentes con otras aproximaciones en literatura. La quiralidad de los SWCNTs juega un papel pequeño en la IFSS con los nanotubos armchair mostrando valores similares a los zigzag aunque ligeramente más altos.

Finalmente, el comportamiento interfacial de nanotubos de carbono de doble pared muestran que la matriz epoxi puede interactuar con el tubo interior de un DWCNT resultando en un incremento del IFSS en un factor de 1,18 cuando se compara con un nanotubo de pared sencilla.

6. Referencias

- [1] J.-H. Du, J. Bai, H.-M. Cheng, The present status and key problems of carbon nanotube polymer composites. *Express Polymer Letters*. 1 (5) (2007) 253–273.
- [2] J.N. Coleman, U. Khan, W.J. Blau, Y.K. Gun'ko, Small but strong: A review of the mechanical properties of carbon nanotube–polymer composites. *Carbon* 44 (9) (2006) 1624–1652.
- [3] R. Andrews, M.C. Weisenberger, Carbon nanotube polymer composites. *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 8 (2004) 31–37.
- [4] A.V. Desai, M.A. Haque, Mechanics of the interface for carbon nanotube–polymer composites. *Thin-Walled Structures*. 43 (2005) 1787–1803.
- [5] W. Wang, P. Ciselli, E. Kuznetsov, T. Peijsanda, A.H. Barber, Effective reinforcement in carbon nanotube–polymer composites. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*. 366 (2008) 1613–1626.
- [6] C. A. Cooper, S.R. Cohen, A.H. Barber, H.D. Wagner, Detachment of nanotubes from a polymer matrix. *Applied Physics Letters*. 81 (20) (2002) 3873 - 3875
- [7] H.L. Cox, The elasticity and strength of paper and other fibrous materials. *British Journal of Applied Physics*, 3 (3) (1952) 72-79.
- [8] A.H. Barber, S.R. Cohen, H.D. Wagner, Measurement of carbon nanotube–polymer interfacial strength. *Applied Physics Letters*. 82 (23) (2003) 4140 – 4142
- [9] A.H. Barber, S.R. Cohen, S. Kenig, H.D. Wagner, Interfacial fracture energy measurements for multi-walled carbon nanotubes pulled from a polymer matrix. *Composites Science and Technology* 64 (2004) 2283–2289.
- [10] A.H. Barber, S.R. Cohen, A. Eitan, L.S. Schadler, H.D. Wagner, Fracture Transitions at a Carbon-Nanotube/Polymer Interface. *Advanced Materials* 18, (2006) 83–87.
- [11] M.C. Strus, C.I. Cano, R.B. Pipes, C.V. Nguyen, A. Raman, Interfacial energy between carbon nanotubes and polymers measured from nanoscale peel tests in the atomic force microscope. *Composites Science and Technology* 69 (2009) 1580–1586
- [12] H.D. Wagner, Nanotube–polymer adhesion: a mechanics approach. *Chemical Physics Letters* 361 (2002) 57–61.
- [13] K. Lau, Interfacial bonding characteristics of nanotube/polymer composites. *Chemical Physics Letters* 370 (2003) 399–405.

- [14] L.Y. Jiang, Y. Huang, H. Jiang, G. Ravichandran, H. Gao, K.C. Hwang, B. Liu, A cohesive law for carbon nanotube/polymer interfaces based on the van der Waals force. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 54 (2006) 2436–2452.
- [15] K.Q. Xiao, L.C. Zhang, The stress transfer efficiency of a single-walled carbon nanotube in epoxy matrix, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 4481 – 4486.
- [16] Q.-S. Yang, Q.-H. Qin, X.-R. Peng, Size effects in the fiber pullout test. *Composite Structures* 61 (2003) 193–198.
- [17] S.J.V. Frankland, A. Caglar, D.W. Brenner, M. Griebel, Molecular Simulation of the Influence of Chemical Cross-Links on the Shear Strength of Carbon Nanotube-Polymer Interfaces. *Journal of Physical Chemistry B*. 106 (2002) 3046-3048.
- [18] C. Wei, Adhesion and reinforcement in carbon nanotube polymer composite. *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 093108.
- [19] S.C. Chowdhury, T. Okabe, Computer simulation of carbon nanotube pull-out from polymer by the molecular dynamics method. *Composites: Part A* 38 (2007) 747–754
- [20] A. Al-Ostaz, G. Pal, P.R. Mantena, A. Cheng, Molecular dynamics simulation of SWCNT–polymer nanocomposite and its constituents. *Journal of Materials Science* 43 (2008) 164-173.
- [21] Q. Zheng, D. Xia, Q. Xue, K. Yan, X. Gao, Q. Li, Computational analysis of effect of modification on the interfacial characteristics of a carbon nanotube–polyethylene composite system. *Applied Surface Science* 255 (2009) 3534–3543
- [22] Y. Li, Y. Liu, X. Peng, C. Yan, S. Liu, N. Hu, Pull-out simulations on interfacial properties of carbon nanotube-reinforced polymer nanocomposites. *Computational Materials Science* 50 (2011) 1854–1860.
- [23] K. Liao, S. Li. Interfacial characteristics of a carbon nanotube–polystyrene composite system. *Applied Physics Letters*. 79 (25) (2001) 4225-4227.
- [24] J. Gou, B. Minaie, B. Wang, Z. Liang, C. Zhang, Computational and experimental study of interfacial bonding of single-walled nanotube reinforced composites. *Computational Materials Science* 31 (2004) 225–236
- [25] J. Gou, Z. Liang, C. Zhang, B. Wang, Computational analysis of effect of single-walled carbon nanotube rope on molecular interaction and load transfer of nanocomposites. *Composites: Part B* 36 (2005) 524–533.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

- [26] M. Bohlén, K. Bolton, Molecular dynamics studies of the influence of single wall carbon nanotubes on the mechanical properties of Poly(vinylidene fluoride). *Computational Materials Science* 68 (2013) 73–80.
- [27] R.B. Pipes, P. Hubert, J.-P. Salvetat, L. Zalamea, Flexural Deflection as a Measure of van der Waals Interaction Forces in the CNT Array. *Composites Science and Technology*, 66 (9) (2006) 1125-1131.
- [28] Zalamea, L., Kim, H., and Pipes, R.B., Stress Transfer in Multiwalled Carbon Nanotubes. *Composites Science and Technology*, 67 (15) (2007) 3425-3433.
- [29] D. Hull, *An Introduction to Composite Materials*, Cambridge University Press, 1981.
- [30] A. Kelly, W.R. Tyson. Tensile properties of fibre-reinforced metals: Copper/tungsten and copper/molybdenum *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*. 13 (1965) 329

Capítulo 5. Influencia de la
funcionalización de los nanotubos en las
propiedades interfaciales de
nanocompuestos de nanotubos de
carbono/epoxi

1. Introducción

La funcionalización de los nanotubos de carbono es una posible estrategia a seguir de cara a mejorar su dispersión y la interacción con las matrices poliméricas cuyas propiedades se buscan mejorar con la adición de nanotubos. En el capítulo 3 se ha estudiado la influencia de la funcionalización en el módulo de Young de los NTCs, mostrando cómo las propiedades elásticas de los nanotubos se ven afectadas por el grado de funcionalización. Por otra parte, en el capítulo 4 se ha estudiado la influencia de las propiedades geométricas de los nanotubos sin funcionalizar en el comportamiento interfacial de los nanocompuestos, mostrando como la longitud del modelo de nanotubo usado tiene gran influencia en el resultado y la conveniencia de utilizar los resultados de las simulaciones como datos de entrada en un modelo *shear-lag*. En el presente capítulo se examina la influencia de la funcionalización de los nanotubos en la interfase polímero-nanotubo. Tal y como se introdujo en el capítulo 4, la dinámica molecular es una herramienta muy interesante para estudiar las interacciones interfaciales entre nanotubos y matriz, dada la dificultad que presenta el estudio experimental mediante ensayos de *pull-out*. Se pueden encontrar varios estudios en literatura de modelizado molecular que se centran en el cálculo de la resistencia interfacial (IFSS) en nanotubos sin funcionalizar [1-6]. Existen también algunos estudios basados en simulaciones de dinámica molecular para nanotubos funcionalizados. Así, Zheng *et al.* [7] han estudiado mediante técnicas de MM/MD la influencia de la funcionalización de nanotubos con grupos funcionales carboxílicos ($-\text{COOH}$), amida ($-\text{CONH}_2$), alquilo ($-\text{C}_6\text{H}_{11}$), y fenilo ($-\text{C}_6\text{H}_5$) con un grado de funcionalización del 5%, en la resistencia interfacial entre nanotubos (10,10) y matrices de polietileno, obteniendo un incremento del IFSS de un orden magnitud en el caso de los grupos fenilo comparados con nanotubos sin funcionalizar, que atribuye a la mayor superficie de interacción disponible gracias a la inclusión de grupos funcionales, siendo la influencia de los otros grupos poco significativa en comparación con los nanotubos sin funcionalizar. Posteriormente Zheng *et al.* [8] examinaron la influencia de distintos grados de funcionalización con grupos fenilo desde 0% a 10% en matrices de PMMA y PE, mostrando que el IFSS se incrementa hasta llegar a un grado de 5% obteniendo que para valores superiores de funcionalización el IFSS se estabiliza. Guru *et al.* [9] han utilizado la misma aproximación para calcular la dependencia del IFSS con el grado de funcionalización de nanotubos con grupos amida y fenil en matrices epoxi. Haghghatpanah *et al.* [10] también han usado simulaciones atomísticas para calcular la influencia del uso de NTCs funcionalizados con grupos carboxílicos en matrices de PE y PAN, mostrando un incremento del IFSS con el grado de funcionalización. Por su parte Frankland *et al.* [1] han mostrado mediante simulaciones de MD como el enlace covalente entre nanotubo y una matriz de polietileno puede incrementar el IFSS en un orden de magnitud. Recientemente, Yuan *et al.* [11] han usado una aproximación

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

distinta basada en simulaciones MD con NTC en deslizamiento continuo en la interfase, para calcular la influencia de la funcionalización con grupos carboxílicos en la tensión crítica de cizalladura (la necesaria para iniciar el desplazamiento del tubo) en matrices de PE.

En todo caso en estos estudios no se ha tenido en cuenta la influencia de la longitud del nanotubo utilizado en el modelo y su importancia a la hora de ofrecer valores cuantitativos obtenidos mediante simulaciones de MM/MD tal y como se demostró en el capítulo 4. Otras aproximaciones mediante dinámica molecular no calculan el IFSS si no que cuantifican el efecto de los nanotubos funcionalizados en la energía de interacción [12] o de adhesión [13], que como se verá en este capítulo son insuficientes para determinar qué tipo de refuerzo puede ser mejor.

En el apartado de estudios experimentales, en la mayoría de los casos se centran en determinar la mejora de alguna propiedad mecánica [14-17] cuando se usan nanotubos funcionalizados, como medida indirecta de que las propiedades interfaciales mejoran con la funcionalización, pero sin analizar directamente cómo se mejoran las propiedades interfaciales. Una aproximación experimental desde las propiedades mecánicas para determinar propiedades interfaciales es la usada por Wang, que usa ensayos mecánicos para obtener datos de entrada para un modelo de Cox modificado con el que calcula la IFSS [18]. Por otra parte existen estudios cualitativos como el planteado por Gojny *et al.* [19] que han mostrado mediante ensayos de fractura como nanotubos funcionalizados con grupos carboxílicos y con grupos amida que enlazan covalentemente con la epoxi, siendo estos últimos capaces de interactuar mejor con la matriz epoxi, pero sin cuantificar la magnitud de la interacción.

En el caso de medidas directas del IFSS mediante *pull-out*, si los estudios experimentales cuantitativos de *pull-out* con nanotubos sin funcionalizar eran escasos, tal y como se mostró en el capítulo 4, en el caso de nanotubos funcionalizados son aún más limitados. En ese sentido Barber *et al.* [20] han cuantificado experimentalmente la influencia de la funcionalización con grupos carboxílicos en la resistencia interfacial en una matriz epoxi, mediante ensayos nanomecánicos de *pull-out* y aplicando la teoría de *shear-lag*, obteniendo un factor 5 de incremento del IFSS cuando se usan nanotubos funcionalizados. En este contexto, se plantea en este capítulo 4 el estudio del *pull-out* de nanotubos funcionalizados con distintos grupos funcionales mediante simulaciones de MM/MD y utilizando la teoría de *shear-lag* según la metodología establecida en el capítulo 4.

2. Estructuras moleculares

Para el estudio de nanotubos funcionalizados se parte de las estructuras de mínima energía obtenidas en el capítulo 3 con grupos carboxílicos para nanotubos de quiralidad (6,6). Se han seleccionado 4 grados funcionalización distintos: 4,17%; 8,33%, 12,50% y 16,67%. Los grupos $-\text{COOH}$ de estas estructuras iniciales se han usado para la posterior funcionalización con grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{DDM}$ (4,4'-diamino-difenilmetano) dado que los grupos $-\text{COOH}$ pueden ser activados mediante SOCl_2 para reaccionar posteriormente con aminas resultando en grupos amida anclados en la superficie de los nanotubos [21]. Así, el estudio de *pull-out* se realiza sobre nanotubos con 3 tipos de grupos funcionales distintos para 4 grados de funcionalización. Para generar las estructuras moleculares de trabajo se han anclado los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{DDM}$ en los grupos $-\text{COOH}$, en los que se elimina el OH siguiendo la reacción descrita en [21] y anclando las aminas al $-\text{CO}$ a través del N. Una vez anclados los grupos se procede a una minimización de la energía utilizando el algoritmo en cascada descrito en el capítulo 3, seguido de una dinámica molecular en la colectividad NVT a 298K durante 40 ps. La estructura obtenida al final de la dinámica se minimiza de nuevo para dar las estructuras finales de nanotubos funcionalizados que son usadas en las simulaciones de *pull-out*. La **Figura 1** muestra las estructuras de nanotubos funcionalizados al 4,17% para los grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{DDM}$. En lo sucesivo se empleará la notación NTC- COOH ; NTC- NH_2 y NTC- DDM para referirse a nanotubos funcionalizados con cada uno de los grupos funcionales.

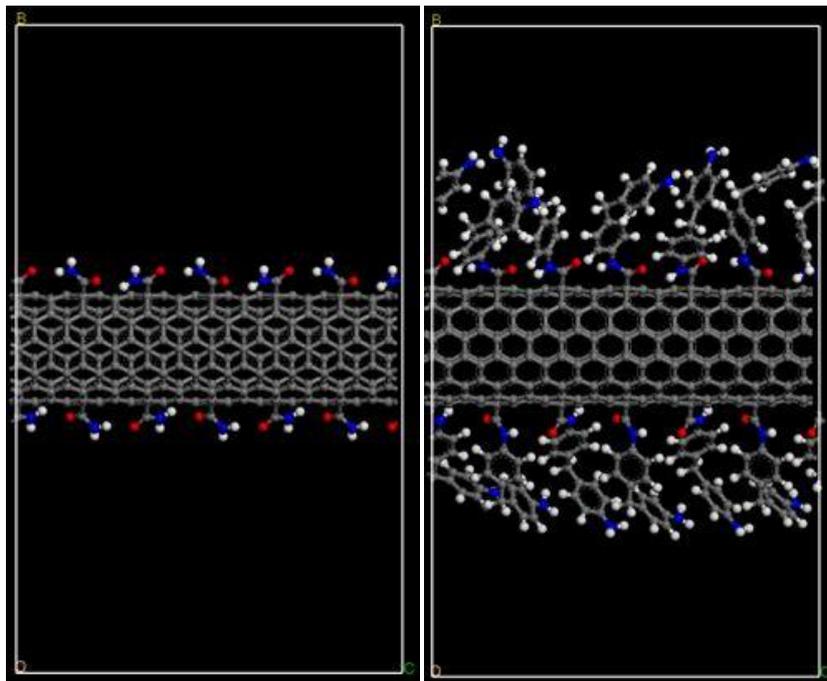


Figura 1. Izquierda: nanotubo funcionalizado al 4,17% con grupos $-\text{NH}_2$. Derecha: nanotubo funcionalizado al 4,17% con grupos DDM.

3. Metodología

Para generar la celda computacional a usar en las simulaciones de *pull-out* se utiliza el módulo Amorphous Cell del paquete de modelizado Materials Studio de Accelrys, para cargar aleatoriamente la estructura molecular de la epoxi curada (ver figura 1 del capítulo 3) en celdas computacionales que contienen el nanotubo, para cada uno de los grupos funcionales (-COOH; -NH₂ y DDM) y para cada porcentaje de funcionalización, hasta alcanzar una densidad 1,19 gr/cm³. Después de la etapa de carga se lleva a cabo una optimización de geometría para minimizar la energía de los sistemas, seguida por una etapa de dinámica molecular usando la colectividad NVT a una temperatura de 298 K durante 40 ns con un tiempo por paso de $\Delta t = 1$ fs para equilibrar el sistema. La fracción de volumen de SWCNT en la matriz es de 2,08 % de volumen para todos los casos estudiados. Las celdas así creadas tienen una longitud de 2,95 nm. Esta celda unidad se extiende en la dirección Z para obtener celdas computacionales periódicas de longitud 11,81 nm a las que se aplica una etapa de dinámica molecular NVT de 20 ns a 298K con un tiempo por paso de 1fs. Las **Figuras 2, 3 y 4** muestran vistas frontales de algunas de las celdas computacionales usadas.

Para obtener la superficie que permita realizar las simulaciones de *pull-out*, se crea en la celda una región vacía en la celda computacional periódica que permita simular la extracción del nanotubo de la matriz. El tamaño de la región vacía tiene la longitud del nanotubo más una distancia de 6 nm para tener suficiente distancia entre el nanotubo y la matriz de la celda contigua y evitar así interacciones entre el nanotubo y la repetición de la celda en la dirección z cuando el nanotubo ha sido extraído completamente de la matriz. La Figura 5 muestra vistas laterales de distintos pasos de *pull-out* con nanotubos parcialmente extraídos de la matriz para los ejemplos de NTC-NH₂ al 8,33% y NTC-DDM al 16,67%.

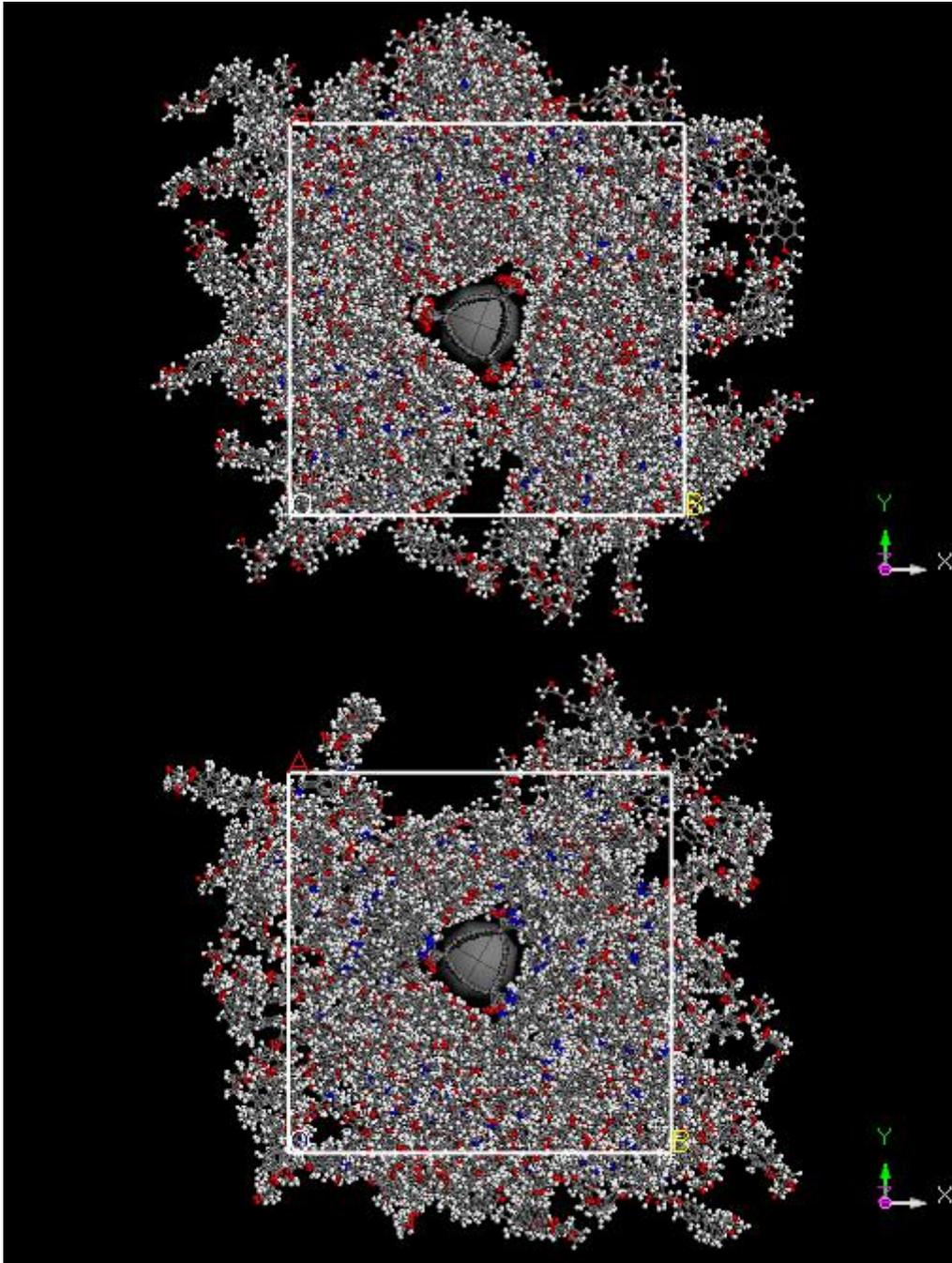


Figura 2. Vista frontal de celdas computacionales utilizadas en las simulaciones de *pull-out*. Arriba NTC-COOH al 12,5%. Abajo NTC-DDM al 12,5%.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

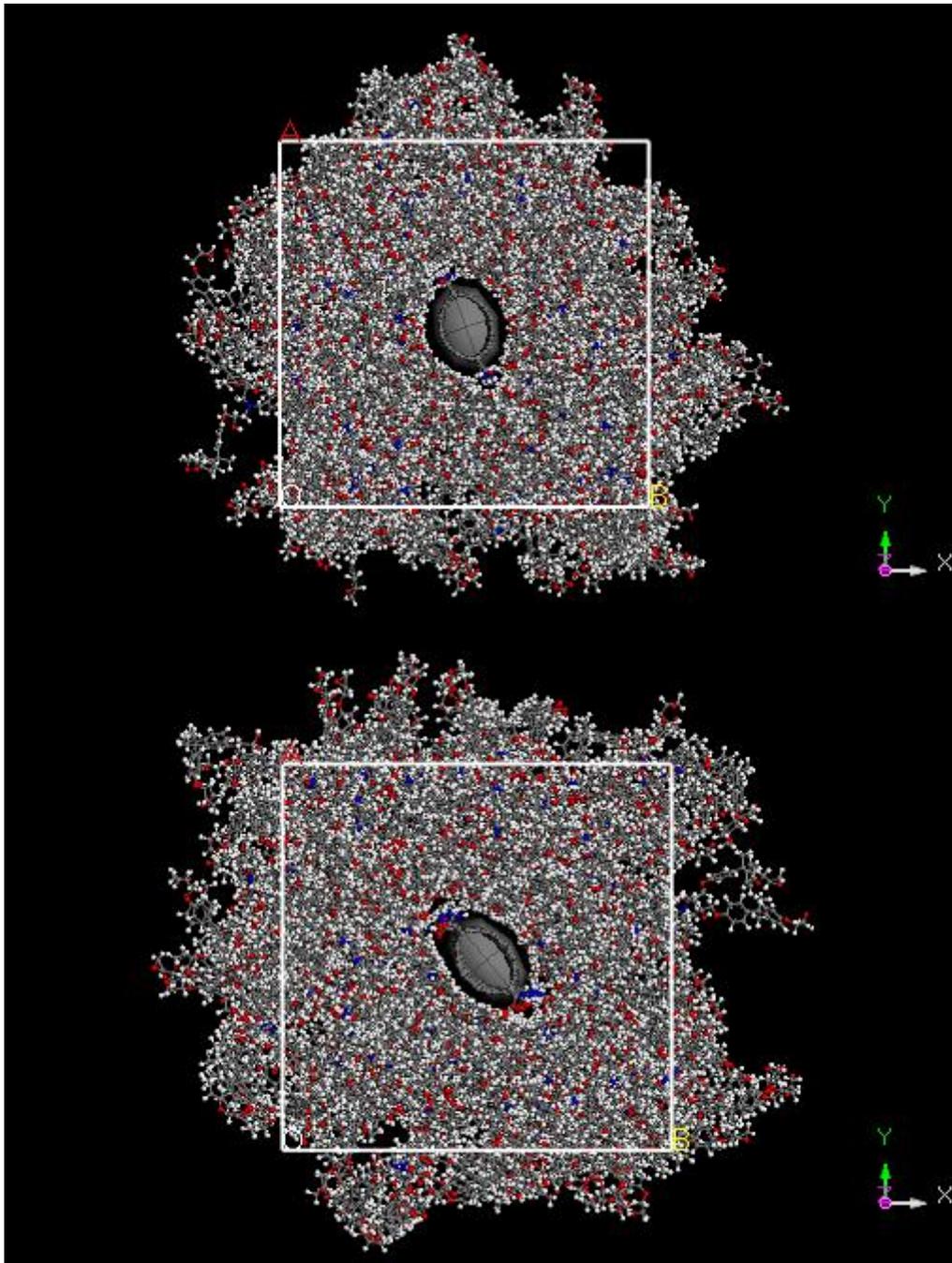


Figura 3. Vista frontal de celdas computacionales utilizadas en las simulaciones de *pull-out*. Arriba NTC-NH₂ al 4,17%. Abajo NTC- NH₂ al 8,33%.

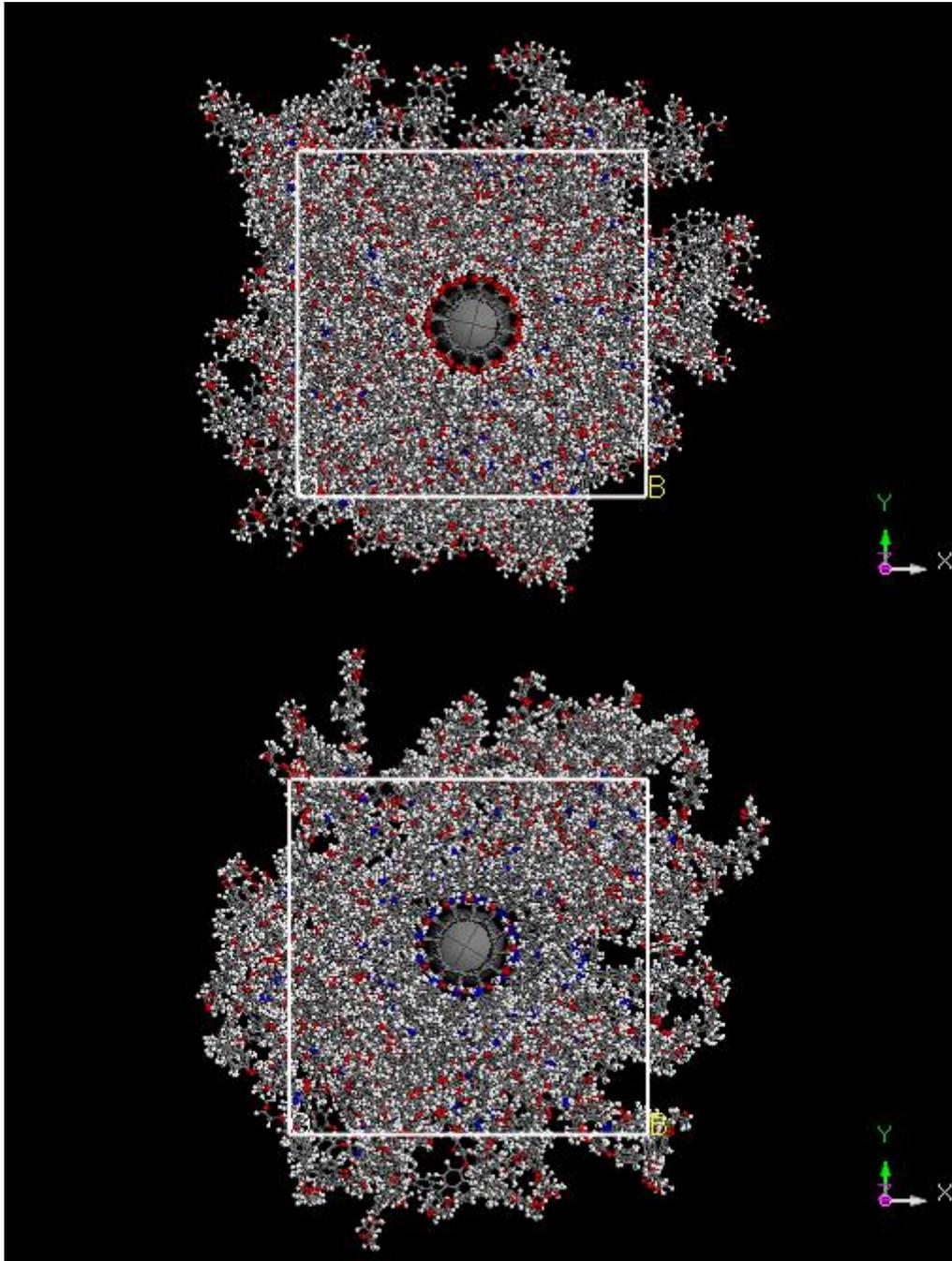


Figura 4. Vista frontal de celdas computacionales utilizadas en las simulaciones de *pull-out*. Arriba NTC-COOH al 16,67%. Abajo NTC- DDM al 16,67%.

El proceso de *pull-out* se realiza de acuerdo a la metodología explicada en el capítulo 4. Los nanotubos son extraídos de la matriz en desplazamientos consecutivos del nanotubo en la dirección z. Para cada paso de *pull-out* los átomos del anillo externo del nanotubo se desplazan 1 nm inicialmente en la dirección z para crear una deformación. Estos átomos desplazados se fijan en su posición desplazada y se lleva a cabo una

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

minimización de la energía para dejar que el resto de los átomos del sistema evolucionen a una posición sin deformación. De esta manera se llevan cabo pasos consecutivos de *pull-out* hasta que el nanotubo se encuentra completamente fuera de la matriz. Tras cada paso de *pull-out* se computa la energía de los sistemas para obtener la energía de interacción entre el nanotubo y la matriz. La energía de interacción se define como $E_{int} = E_{total} - E_{epoxi} - E_{CNT}$ donde E_{total} es la energía total de la celda nanocompuesto que contiene al nanotubo y la matriz, E_{epoxi} es la energía asociada a la estructura de la matriz y E_{CNT} la energía asociada a la estructura del nanotubo. En todos los casos examinados, la energía de interacción entre el polímero y el nanotubo cuando este está completamente embebido en la matriz ha resultado ser negativa, lo que corresponde a interacciones atractivas entre matriz y nanotubo. Después de cada paso de *pull-out* la magnitud de la interacción decrece hasta que el nanotubo es completamente extraído de la matriz y la energía de interacción es cero (no hay interacción entre matriz y polímero).

El cálculo de la IFSS se hizo de acuerdo a la metodología en literatura para calcular el IFSS promedio a partir de las los cálculos de energía de las simulaciones de MM. La energía de *pull-out* ($E_{pull-out}$) se define como la diferencia entre las energías de interacción del estado inicial E_i , con el nanotubo completamente embebido, y la energía de interacción final, E_f , una vez completado el *pull-out*: $E_{pull-out} = E_f - E_i$. La energía de *pull-out* puede relacionarse con el IFSS promedio mediante la siguiente expresión:

$$E_{pull-out} = \int_0^L 2\pi r(L-x)\tau dx = \pi r \tau L^2 \quad (E.1)$$

Y por tanto

$$\tau = \frac{E_{pull-out}}{\pi r L^2} \quad (E.2)$$

Donde r es el radio del nanotubo y L la longitud del nanotubo. En este capítulo, para el caso de los nanotubos funcionalizados, se calcula el IFSS en función de la longitud embebida para cada paso de *pull-out*.

Las ecuaciones del modelo de *shear-lag* [20] (que fueron introducidas en el capítulo 4) para el cálculo de la IFSS promedio son:

$$\tau_{promedio} = \tau_{max} \frac{\tanh(\beta L_{emb})}{\beta L_{emb}} \quad (E.3)$$

Donde τ_{max} es la resistencia máxima de cizalladura y β es un parámetro que depende de las propiedades de la matriz y el refuerzo de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\beta = \sqrt{\frac{2G_m}{E_{NT}r_{NT}^2 \ln(R/r_{NT})}} \quad (E.4)$$

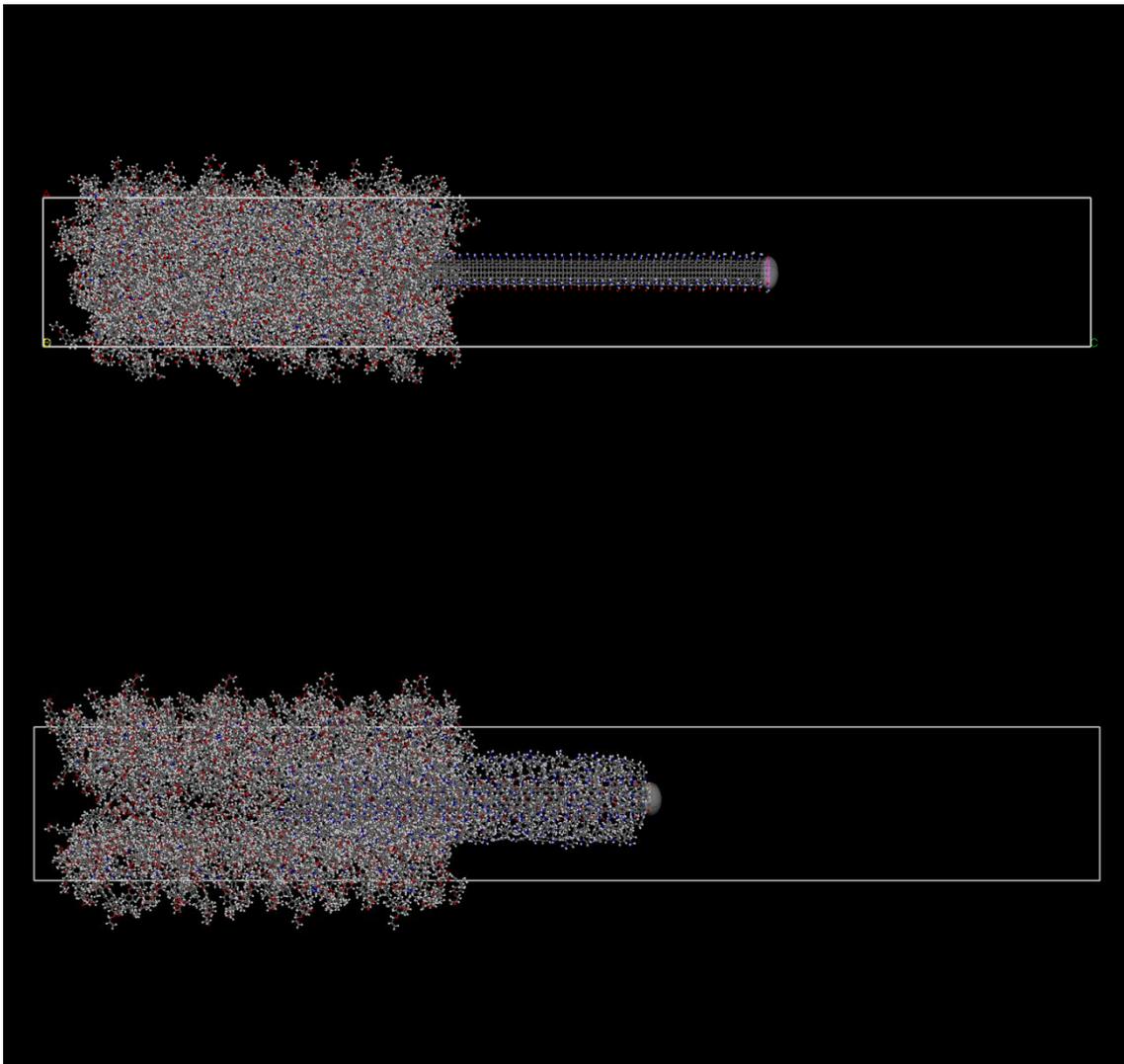


Figura 5. Vistas laterales de distintos pasos de *pull-out* con nanotubos parcialmente extraídos de la matriz. Arriba: NTC-NH₂ al 8,33%. Abajo: NTC-DDM al 16,67%

Donde G_m es el módulo de cizalladura de la matriz en la interfase, E_{NT} es el módulo del Young del nanotubo, r_{NT} es el radio del nanotubo y $R/r_{NT} = (\pi/4V_f)$ es un parámetro relacionado con la fracción de volumen de nanotubos V_f [22]. El valor de τ_{max} puede obtenerse mediante un ajuste de mínimos cuadrados de la ecuación E.3 con el IFSS promedio obtenido mediante datos experimentales. El valor de G_m se deja como parámetro a variar en el ajuste de mínimos cuadrados, dado que como se mostró en el capítulo 4, el módulo de cizalladura de la matriz cambia en las proximidades del nanotubo [20]. De esta forma el mismo ajuste que nos sirve para obtener el valor de la IFSS máxima, nos sirve para determinar el módulo de de cizalladura de la epoxi en la interfase, de forma que tras el ajuste se obtienen los valores de la τ_{max} , G_m y el parámetro β .

4. Resultados y discusión

4.1 Propiedades interfaciales con nanotubos NTC –COOH

La **Figura 6** muestra los resultados de la evolución de las energías de interacción que se entre la matriz epoxi y los NTC-COOH para distintos grados de funcionalización, computadas para cada paso de *pull-out*. Se puede observar como en todos los casos se parte de valores negativos (interacción atractiva) para las configuraciones con los nanotubos completamente embebidos y el valor va creciendo hasta que se nivela a cero (no hay interacción entre el nanotubo y la matriz) una vez que el nanotubo ha sido extraído completamente. Para las configuraciones completamente embebidas se observa que la magnitud de la interacción es mayor cuanto mayor es el grado de funcionalización. Por otra parte mientras la evolución del nanotubo sin funcionalizar es lineal hasta alcanzar el cero, en el caso de los nanotubos funcionalizados se observan oscilaciones que están asociadas a la distribución de grupos funcionales que hace que la interacción no sea homogénea a lo largo del nanotubo como ocurre en un nanotubo sin funcionalizar.

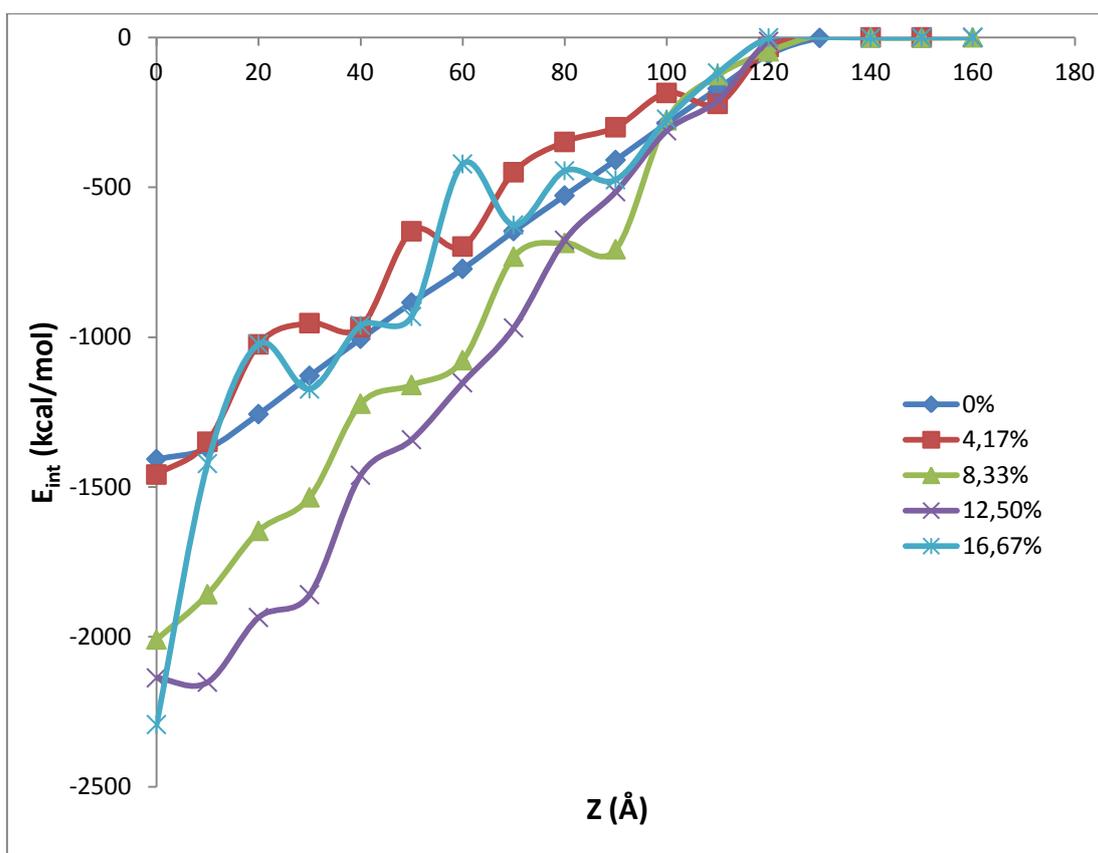


Figura 6. Energía de interacción entre matriz epoxi y NTC–COOH en para distintos grados de funcionalización.

Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

La **Figura 7** muestra los resultados del cálculo del IFSS según la ecuación E.2 para cada longitud embebida. Como en el caso de los nanotubos sin funcionalizar, el IFSS promedio muestra una caída exponencial con la longitud embebida que es compatible con la teoría de *shear-lag* [23]. De esta forma, siguiendo la metodología expuesta en el capítulo 4, se lleva a cabo un ajuste exponencial cuyas ecuaciones se muestran la **Figura 7**. Este ajuste exponencial se extrapola en la **Figura 8** para longitudes de nanotubos mayores para realizar posteriormente una ajuste de mínimos cuadrados según las ecuaciones del *shear-lag* y obtener los valores de IFSS máximo, el parámetro β y el módulo de cizalladura de la matriz epoxi en la interfase tal y como se hizo con nanotubos sin funcionalizar en el capítulo 4.

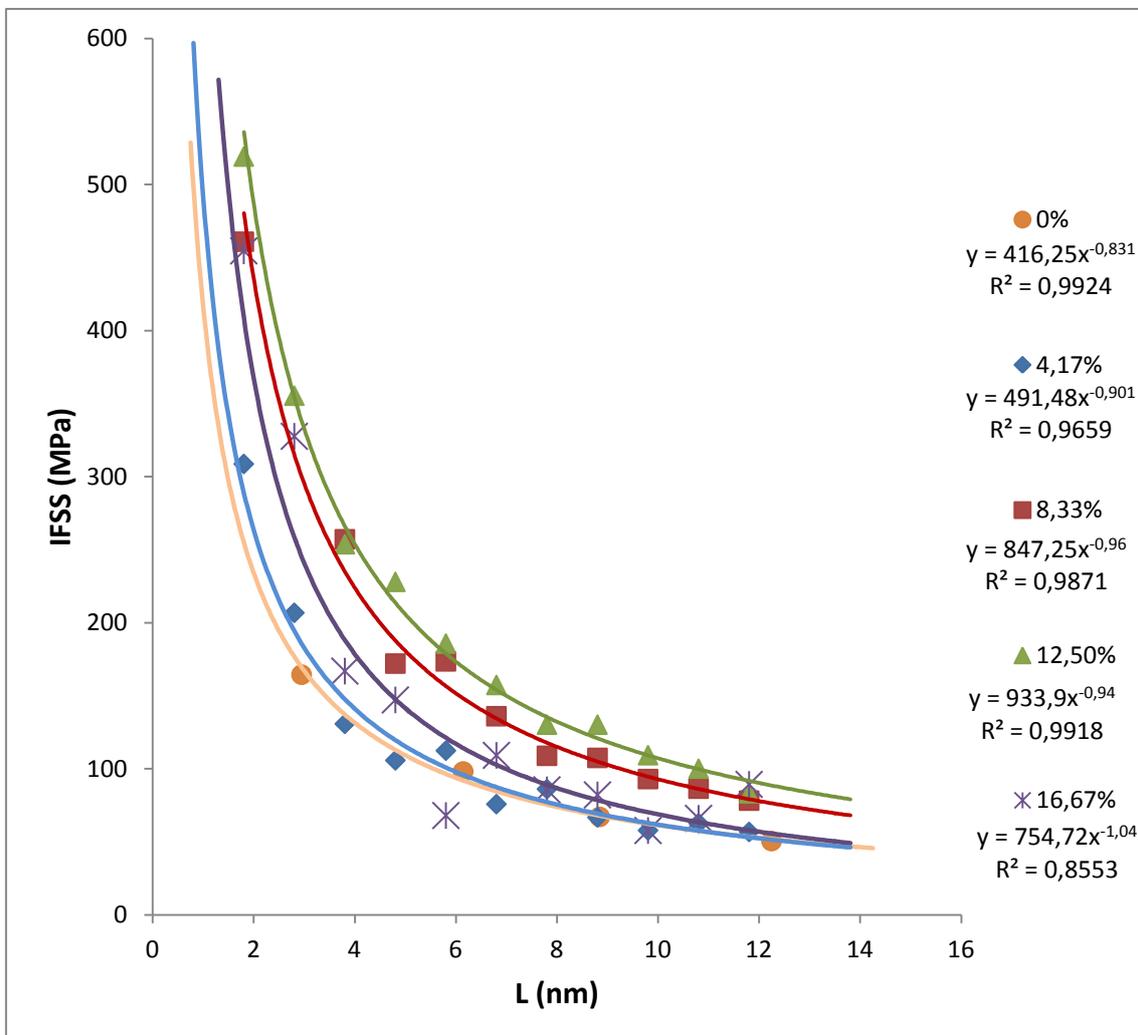


Figura 7. IFSS promedio en función de la longitud embebida para nanotubos NTC-COOH en para distintos grados de funcionalización.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

Tabla 1. Resultados obtenidos mediante el ajuste *shear-lag* para NTC-COOH para distintos grados de funcionalización.

% func.	0	4,17	8,33	12,50	16,67
τ_{\max} (MPa)	210,41	259,87	519,46	532,43	764,80
Gm (GPa)	12,87	20,90	39,16	30,00	132,24
β (10^6m^{-1})	301,92	391,70	543,38	481,05	1060,46
E_{int} (kcal/mol)	-1368,64	-1515,52	-1911,69	-2096,78	-2292,62
E_{NT} (TPa)	0,94	0,91	0,88	0,86	0,78

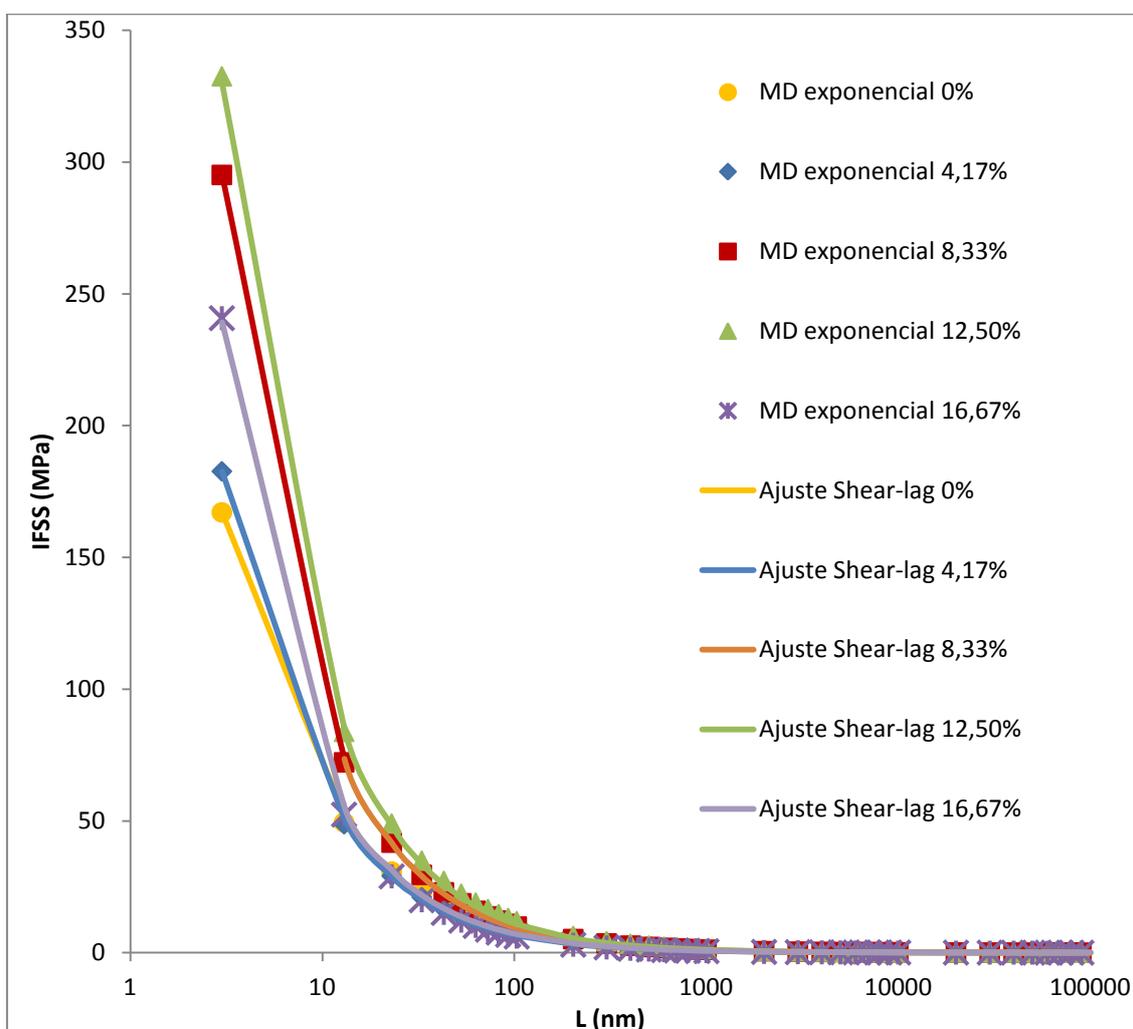


Figura 8. Extrapolación de los ajustes exponenciales para el IFSS promedio NTC-COOH y curvas de ajuste al modelo *shear-lag*.

Así, la **Figura 8** muestra la extrapolación de la curva de ajuste exponencial hasta longitudes de 100.000 nm junto con las curvas correspondientes al modelo de ajuste de *shear-lag*, mientras que los resultados para los parámetros calculados se muestran en la **Tabla 1** junto con las energías de interacción para la configuración completamente embebida y los valores de los módulos de Young utilizados para los nanotubos funcionalizados según los cálculos realizados en el capítulo 3.

Según los valores obtenidos en la **Tabla 1**, la magnitud de los valores de los parámetros calculados τ_{max} , G_m y β va en aumento a medida que lo hace el grado de funcionalización (excepto entre 8,33% y 12,5% donde los valores son estables). Estos resultados indican que a medida que incrementamos el grado de funcionalización aumentamos tanto la resistencia interfacial de cizalladura, como el módulo de cizalladura de la matriz. En cuanto al parámetro β y de acuerdo a las referencias [20], [23] y [24] puede considerarse como una medida de la eficiencia de la transferencia de carga: a medida que el parámetro β aumenta mejora la eficiencia de la transferencia de carga.

Estos resultados son cualitativamente comparables a los obtenidos por Zheng [7] que obtiene un incremento leve del IFSS en el caso del 5% de funcionalización $-COOH$, resultando mejor funcionalizar con grupos fenilo. En trabajos posteriores [8] muestra como con grupos fenilo, la resistencia interfacial de cizalladura se estabiliza a partir del 5% de funcionalización, mientras que en este trabajo, para valores grupos funcionales $-COOH$, esta resistencia sigue aumentando. Zheng, atribuye la mejora de las propiedades interfaciales al aumento de superficie de interacción entre matriz y nanotubo, debido a los grupos funcionales, lo que se traduce en un incremento de las interacciones de Van der Waals. Esto es correcto en los casos examinados en su estudio ya que no cabe esperar interacción electrostática entre los grupos funcionales y una matriz de polietileno, al no existir en la matriz distribuciones de carga importantes. Así, a partir de un cierto grado de funcionalización con grupos fenilo, la densidad de grupos en superficie impide que la matriz interactúe mejor con los grupos funcionales. Sin embargo, en el caso de este trabajo la matriz epoxi sí que puede interactuar electrostáticamente con los grupos funcionales $-COOH$. En la **Figura 9** se muestran las energías de interacción entre matriz y nanotubos funcionalizados, separadas en contribución de VdW y electrostática, junto con la energía de interacción total. Se puede observar como para el caso del nanotubo sin funcionalizar la energía de interacción proviene completamente de interacciones de VdW, esta interacción de VdW se mantiene estable hasta el 12,5% de funcionalización para decaer al 16,67%, debido a que la alta densidad de grupos funcionales impide mejorar las interacciones de VdW. Sin embargo a medida que aumentamos el grado de funcionalización las contribuciones de la interacción electrostática aumentan

progresivamente de forma que llegan a superar a las de VdW en el 16,67% de funcionalización y haciendo que la energía total de interacción siga creciendo. Estos datos apuntan por tanto a que los grupos -COOH pueden ser una forma efectiva de mejorar la interfase entre nanotubo y polímero, a través de la interacción electrostática.

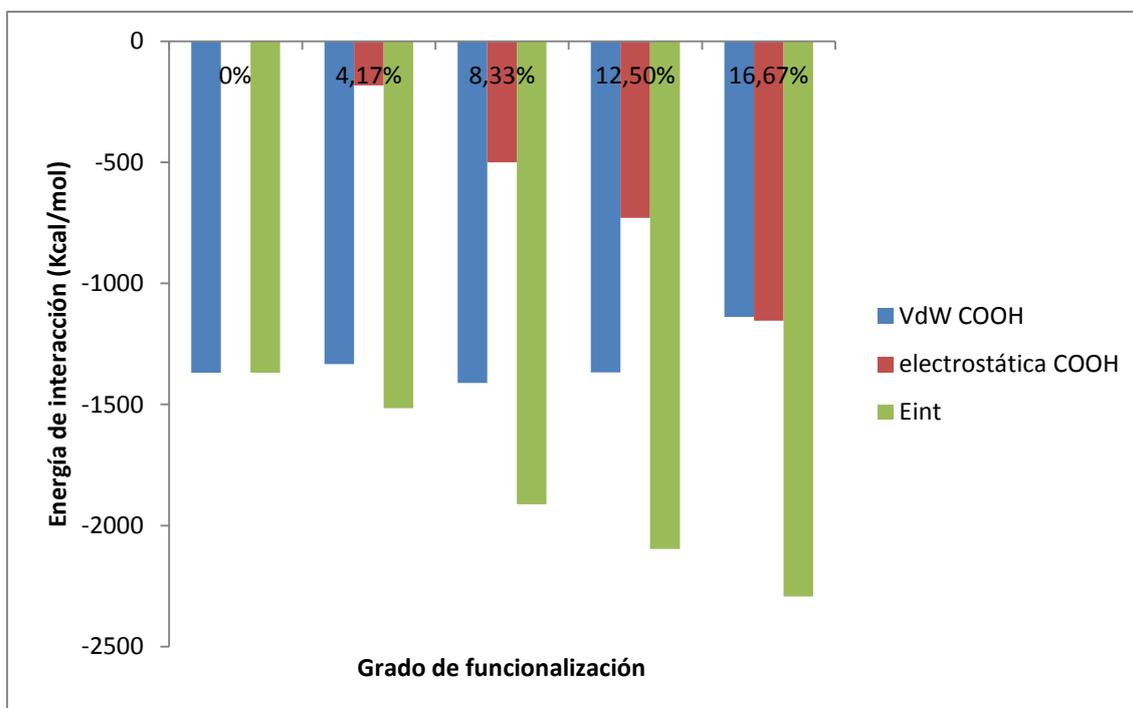


Figura 9. Energías de interacción entre matriz y nanotubos NTC-COOH, separadas en contribución de VdW y electrostática, junto con la energía de interacción total.

4.2 Propiedades interfaciales con nanotubos NTC -NH_2

La **Figura 10** muestra los resultados de la evolución de las energías de interacción entre la matriz epoxi y los NTC- NH_2 para distintos grados de funcionalización, computadas para cada paso de *pull-out*. De nuevo como en el caso de los NTC-COOH, se parte en todos los casos de valores negativos para las configuraciones con los nanotubos completamente embebidos y el valor va creciendo hasta que se nivela a cero una vez que el nanotubo ha sido extraído completamente. Al igual que en el caso de los NTC-COOH, se observan oscilaciones que están asociadas a la distribución de grupos funcionales que hacen que la interacción no sea homogénea a lo largo del nanotubo como ocurre en un nanotubo sin funcionalizar. Sin embargo las primeras diferencias significativas aparecen al examinar las magnitudes de la interacción máxima: mientras en el caso de los NTC-COOH la magnitud de interacción máxima aumenta con el grado de funcionalización, para los NTC -NH_2 se observa que apenas hay diferencias entre 0%

y 4,16%; posteriormente para 8,33% y 12,50% sí aumenta la magnitud de la interacción, para decaer de nuevo en el caso de 16,67%.

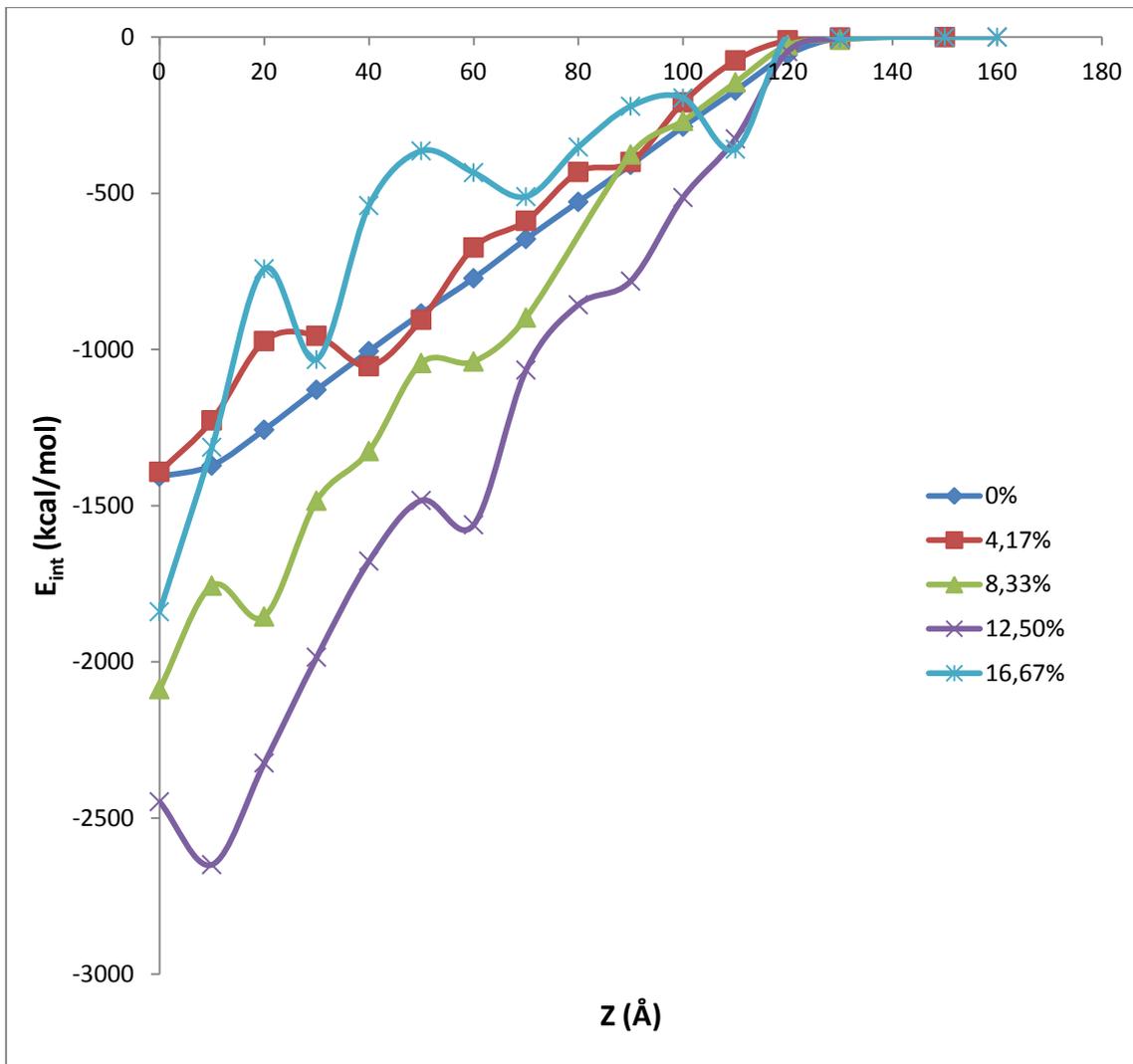


Figura 10. Evolución de la energía de interacción entre matriz epoxi y NTC $-NH_2$ para distintos grados de funcionalización para cada paso de *pull-out*.

Siguiendo el mismo procedimiento que para los NTC-COOH se representan en la **Figura 11** los resultados del cálculo del IFSS según la ecuación E.2 para cada longitud embebida. De nuevo, el IFSS promedio muestra una caída exponencial con la longitud embebida compatible con la teoría de *shear-lag* y se lleva a cabo un ajuste exponencial cuyas ecuaciones se muestran la **Figura 11**. Este ajuste exponencial se extrapola en la **Figura 12** para longitudes de nanotubos mayores para realizar posteriormente una ajuste de mínimos cuadrados según las ecuaciones del *shear-lag* y obtener los valores de IFSS máximo, el parámetro β y el módulo de cizalladura de la matriz epoxi en la interfase tal y como se hizo con los NTC-COOH en el apartado anterior.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

Así, la **Figura 12** muestra la extrapolación de la curva de ajuste exponencial hasta longitudes de 100.000 nm junto con las curvas correspondientes al modelo de ajuste de *shear-lag*, mientras que los resultados para los parámetros calculados se muestran en la **Tabla 2** junto con las energías de interacción y los valores de los módulos de Young para los nanotubos funcionalizados calculados para el caso de los NTC-NH₂ según el procedimiento usado para los NTC-COOH.

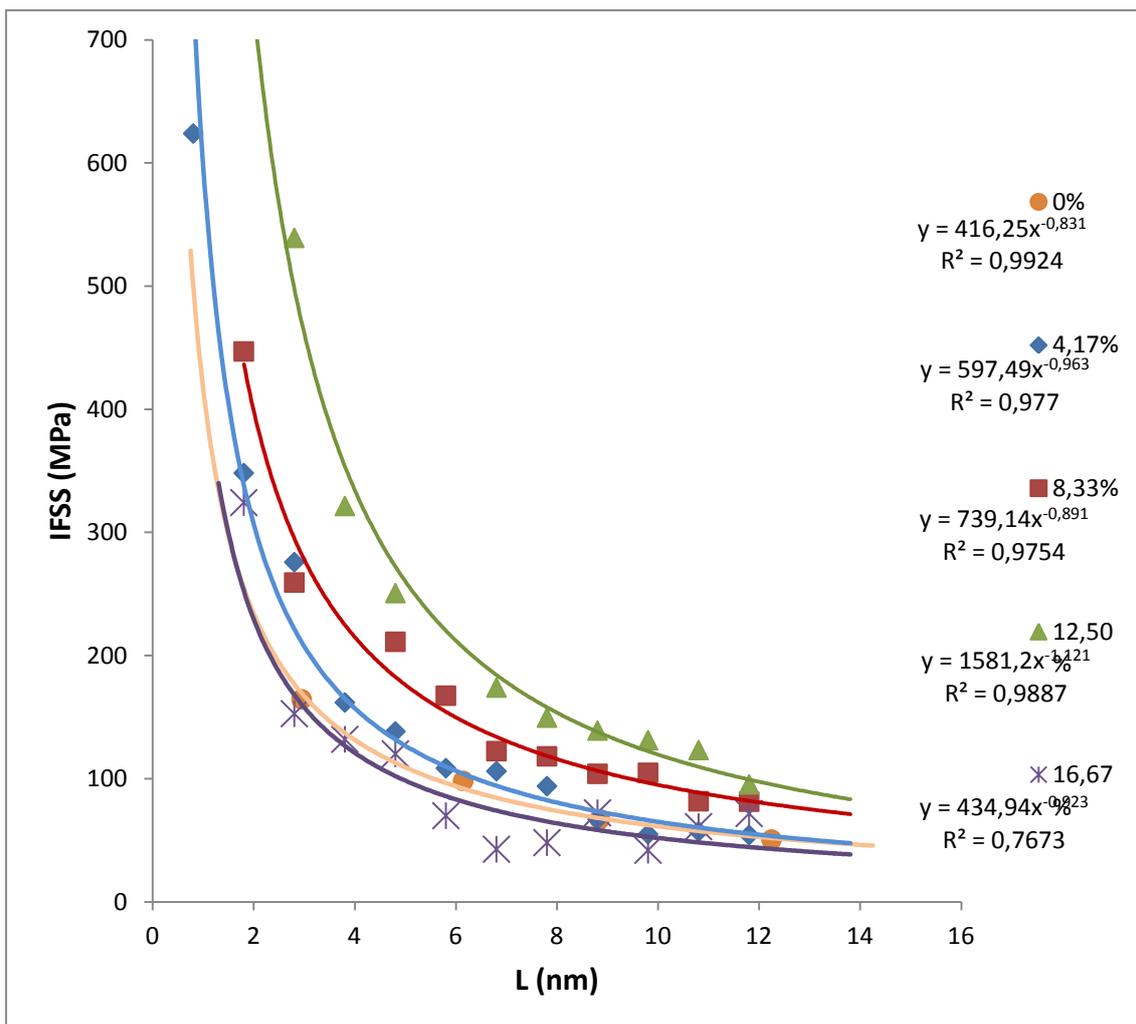


Figura 11. IFSS promedio en función de la longitud embebida para nanotubos funcionalizados con grupos -NH₂ en para distintos grados de funcionalización.

Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

Tabla 2. Resultados obtenidos mediante el ajuste *shear-lag* para NTC-NH₂ con distintos grados de funcionalización.

% func.	0	4,17	8,33	12,50	16,67
τ_{\max} (Mpa)	210,40	365,77	386,36	1766,22	238,18
Gm (GPa)	12,87	40,50	18,68	226,76	22,27
β ($10^6 m^{-1}$)	301,92	545,03	375,57	1297,72	433,80
E_{int} (kcal/mol)	-1368,64	-1391,51	-2087,17	-2499,36	-1839,47
E_{NT} (TPa)	0,94	0,91	0,88	0,89	0,79

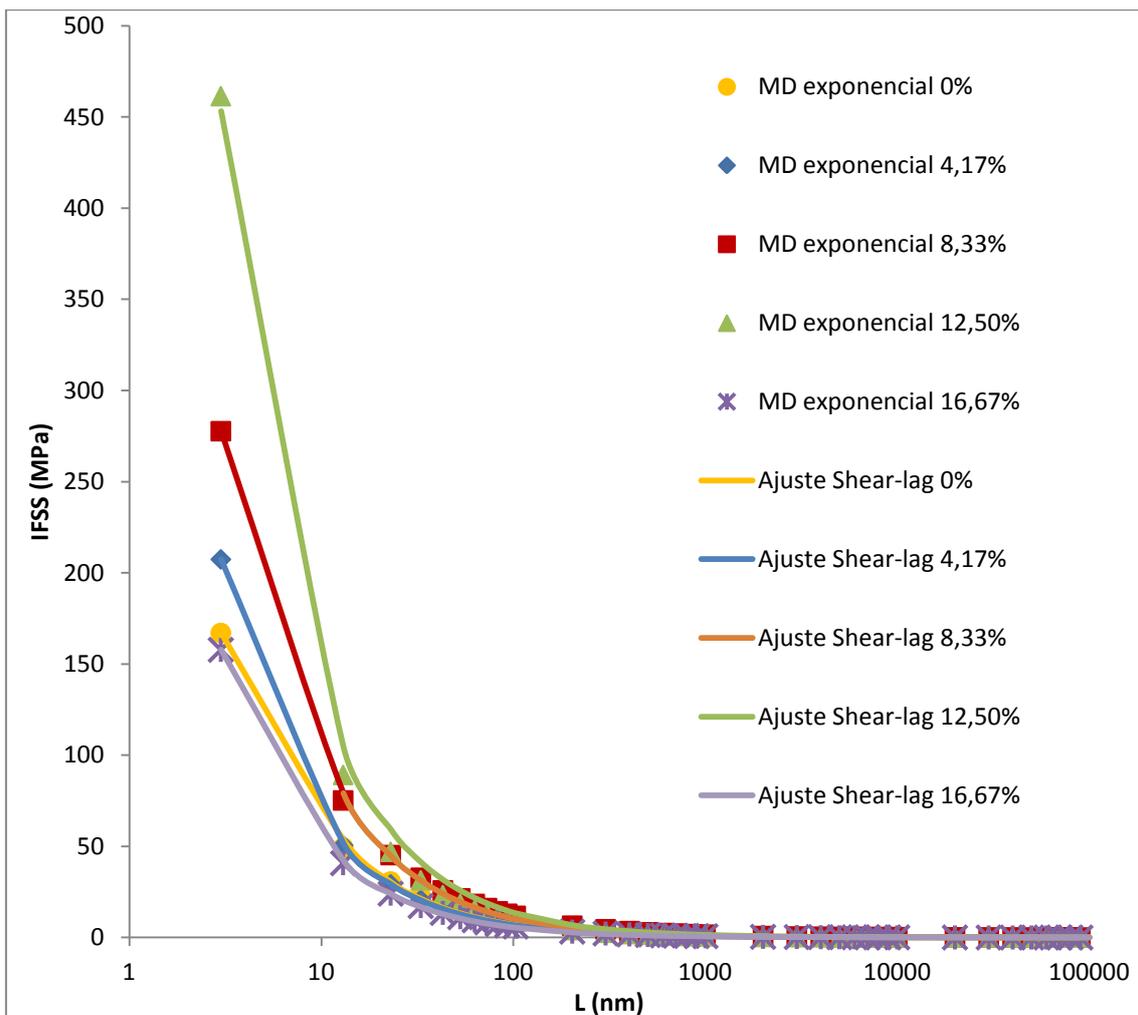


Figura 12. Extrapolación de los ajustes exponenciales para el IFSS promedio con NTC – NH₂ y curvas de ajuste al modelo *shear-lag*.

En el caso de los NTC–COOH tanto la E_{int} como el τ_{max} se incrementa con el grado de funcionalización (**Tabla 1**), con lo que cabría interpretar que la resistencia interfacial de cizalladura depende directamente de la energía de interacción. Esta es la aproximación que se utiliza en la mayoría de los estudios en literatura ya que para el cálculo del IFSS según la ecuación E.2 se utiliza la $E_{pull-out} = E_f - E_i$, es decir la diferencia entre las energías de interacción entre el NTC completamente extraído y el completamente embebido. Dado que la interacción cuando el NTC está completamente fuera es cero, la energía de interacción de la configuración completamente embebida debería ser suficiente para calcular la IFSS. Sin embargo esta IFSS que se calcula por estos métodos es la IFSS promedio [20] (también conocida como IFSS aparente [23] según la referencia que se consulte) de ahí la importancia de utilizar los datos obtenidos como entrada para un modelo *shear-lag*.

Esto se pone de manifiesto en la **Tabla 2** con los resultados obtenidos para los NTC-NH₂: el aumento de la energía de interacción entre el 4,17% y el 8,33% de funcionalización debería traducirse en un aumento mayor en la τ_{max} , desde la asunción que a mayor energía de interacción mayor será la τ_{max} , como ocurría en el caso de los NTC-COOH. Sin embargo, si comparamos los niveles de energía de interacción para el 8,33% de NTC-NH₂ se observa que son similares a los de NTC-COOH al 8,33% y 12,50% (en torno a -2000 kcal/mol) pero los NTC-NH₂ al 8,33% dan una $\tau_{max} = 386,36$ MPa, mientras que los NTC-COOH al 8,33% y 12,50% dan respectivamente $\tau_{max} = 519,46$ MPa y $\tau_{max} = 532,43$ MPa. La diferencia radica en que usando la teoría de *shear-lag* se tienen en cuenta los valores de G_m y E_{nt} . Así en el caso de los NTC-NH₂ al 8,33% el valor de la τ_{max} no es todo lo alto que cabría esperar por las energías de interacción porque el valor G_m no aumenta para ese grado de funcionalización (como sí ocurre en el caso de los NTC-COOH) si no que disminuye. Esto significa que las propiedades de la matriz en el entorno de nanotubo funcionalizado, debido al arreglo de las cadenas moleculares influenciadas por el nanotubo y grupos funcionales, es más beneficioso en el caso de los NTC-COOH que en el de NTC-NH₂ para esos porcentajes de funcionalización. De la misma manera, analizando los datos obtenidos para los NTC-NH₂ al 16,67% se observa que la τ_{max} cae a unos niveles similares a los de un NTC sin funcionalizar. Si separamos las contribuciones de VdW y electrostática (**Figura 13**) se observa que existe una caída en la magnitud de ambas energías de interacción para el caso de la funcionalización al 16% con respecto a grados menores de funcionalización como el 8,33% y el 12,50%. Esto es indicativo de que la alta densidad de grupos funcionales en la superficie del nanotubo impide una mejor interacción con la matriz. Aún así los valores de energía de interacción son mayores a los de NTC-NH₂ al 4,17% y

Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

de nuevo, la τ_{\max} cae más bajo de lo que cabría esperar por los valores de energía de interacción debido al valor de G_m , es decir al cambio del arreglo molecular de la matriz en el entorno del nanotubo. La tendencia en cuanto a las interacciones de VdW es similar al caso de los NTC-COOH, para los que la interacción de VdW crece con el grado de funcionalización hasta que satura y decae para el grado de funcionalización más alto estudiado. El comportamiento de la interacción electrostática es sin embargo distinto. Mientras en el caso de NTC-COOH la magnitud de la interacción electrostática crece continuamente a medida que aumenta el grado de funcionalización, en el caso de los NTC-NH₂ el valor máximo de interacción electrostática se alcanza para un grado de funcionalización del 12,50% y decae, al igual que la contribución de VdW para una funcionalización del 16,67%.

En cuanto al parámetro β como medida de la transferencia de carga, y teniendo en cuenta los valores obtenidos para τ_{\max} el mejor compromiso desde el punto de vista de refuerzo de la interfase se obtiene para NTC-NH₂ funcionalizados al 12,50%, seguidos por los NTC-NH₂ funcionalizados al 4,17%.

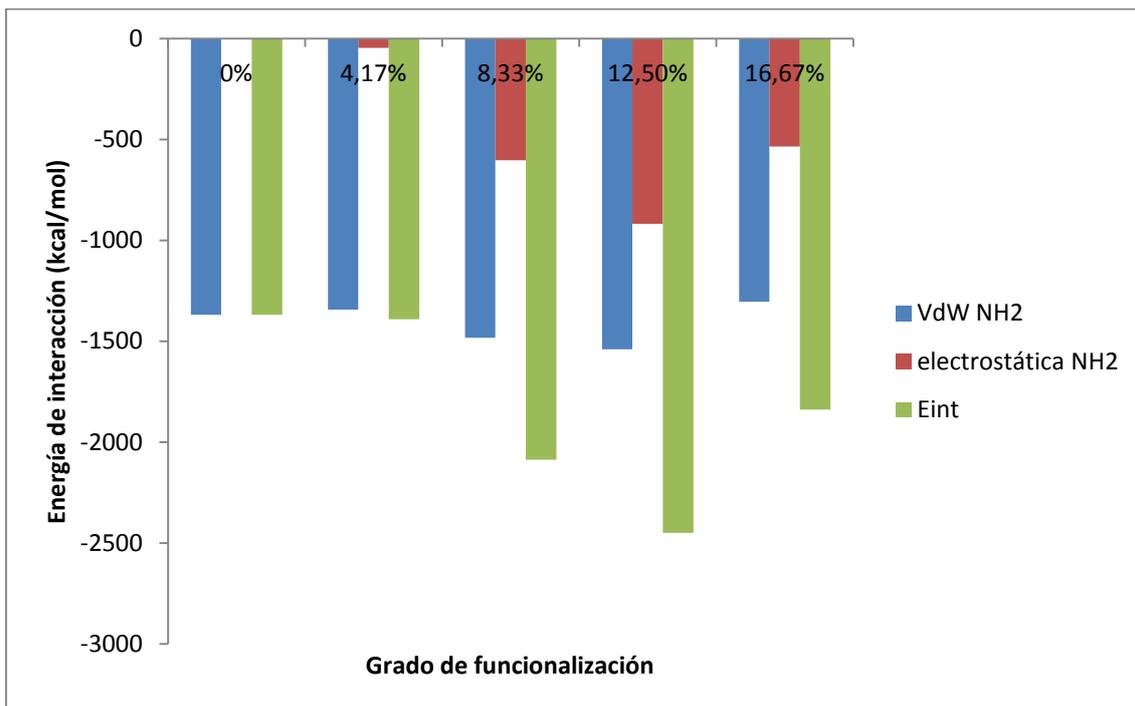


Figura 13. Energías de interacción entre matriz y NTC-NH₂, separadas en contribución de VdW y electrostática, junto con la energía de interacción total.

4.3 Propiedades interfaciales con nanotubos NTC –DDM

La **Figura 14** muestra los resultados de la evolución de las energías de interacción entre la matriz epoxi y los NTC-DDM para distintos grados de funcionalización, computadas para cada paso de *pull-out*. De nuevo, como en el casos anteriores, se

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

parte de valores negativos para las configuraciones con los nanotubos completamente embebidos y el valor va creciendo hasta que se nivela a cero una vez que el nanotubo ha sido extraído completamente y ya no hay interacción entre nanotubo y matriz. Al igual que en los casos anteriores, se observan oscilaciones que están asociadas a la distribución de grupos funcionales que hacen que la interacción no sea homogénea a lo largo del nanotubo como ocurre en un nanotubo sin funcionalizar. Desde esta **Figura 14** se puede observar como las diferencias entre las energías de interacción iniciales entre los nanotubos sin funcionalizar y los NTC-DDM son pronunciadas, y las de mayor magnitud corresponden con grados de funcionalización del 8,33% y 12,50%, con valores similares para ambos, mientras que la energía de interacción para el 16,67% se encuentra entre la del 4,17% y el 12,50%. En la **Figura 15** se muestran los resultados del cálculo del IFSS según la ecuación E.2 para cada longitud embebida. De nuevo, el IFSS promedio muestra una caída exponencial con la longitud embebida compatible con la teoría de *shear-lag* y se lleva a cabo un ajuste exponencial cuyas ecuaciones se muestran la **Figura 15**. Como en los casos anteriores, este ajuste exponencial se extrapola en la **Figura 16** para longitudes de nanotubos mayores para realizar posteriormente una ajuste de mínimos cuadrados según las ecuaciones del *shear-lag* y obtener los valores de IFSS máximo, el parámetro β y el módulo de cizalladura de la matriz epoxi en la interfase, tal y como se hizo con los apartados anteriores.

Así, la **Figura 16** muestra la extrapolación de la curva de ajuste exponencial hasta longitudes de 100.000 nm junto con las curvas correspondientes al modelo de ajuste de *shear-lag*, mientras que los resultados para los parámetros calculados se muestran en la **Tabla 3** junto con las energías de interacción y los valores de los módulos de Young para los nanotubos funcionalizados calculados para el caso de los NTC-DDM según el procedimiento seguido en el capítulo 3 para el cálculo del módulo de Young.

Al igual que en el caso de los NTC-NH₂, los resultados obtenidos muestran como la energía de interacción inicial no nos da una buena medida de la τ_{\max} dado que los grados de funcionalización con mayor energía de interacción son para 8,33% y 12,50%, mientras que los τ_{\max} se obtienen para el 4,17% y el 16,67% que muestran un mejor compromiso entre energía de interacción y Gm, dando lugar a parámetros β mayores y por tanto a una mejor transferencia de carga.

Por otra parte, el análisis de las contribuciones de las interacciones de VdW y electrostática (**Figura 17**) muestran una tendencia similar a los NTC-NH₂, pero con valores de mayor magnitud. El valor de la energía de interacción crece hasta 12,50% de funcionalización y decae para el 16,67%. La contribución electrostática es máxima para el 8,33% y decrece a medida que aumenta el grado de funcionalización, mientras que el máximo de contribución de VdW ocurre para el 12,50%.

Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

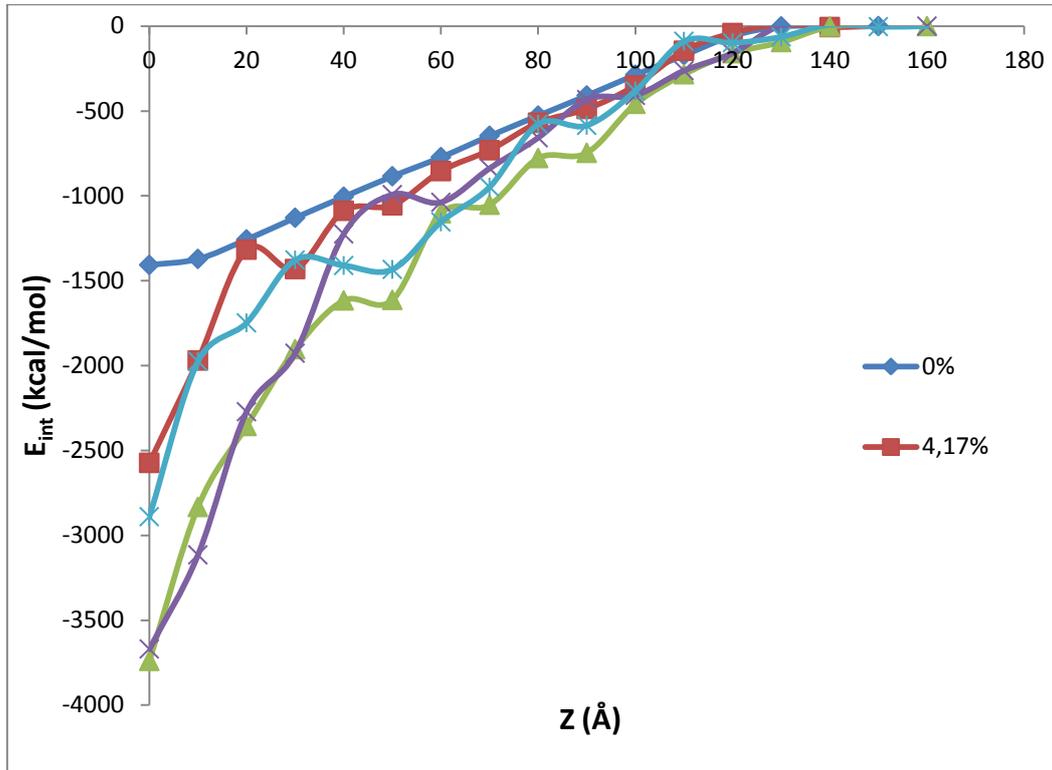


Figura 14. Evolución de la energía de interacción entre matriz epoxi y NTC –DDM para distintos grados de funcionalización para cada paso de *pull-out*.

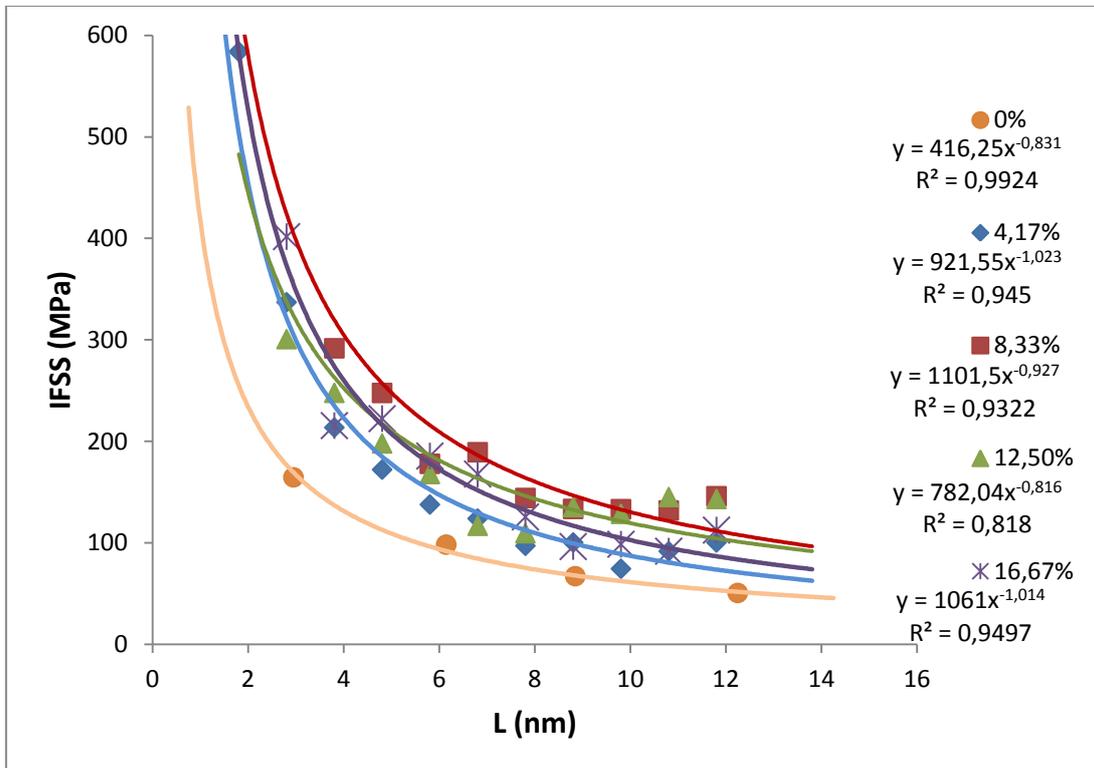


Figura 15. IFSS promedio en función de la longitud embebida para los NTC–DDM en para distintos grados de funcionalización.

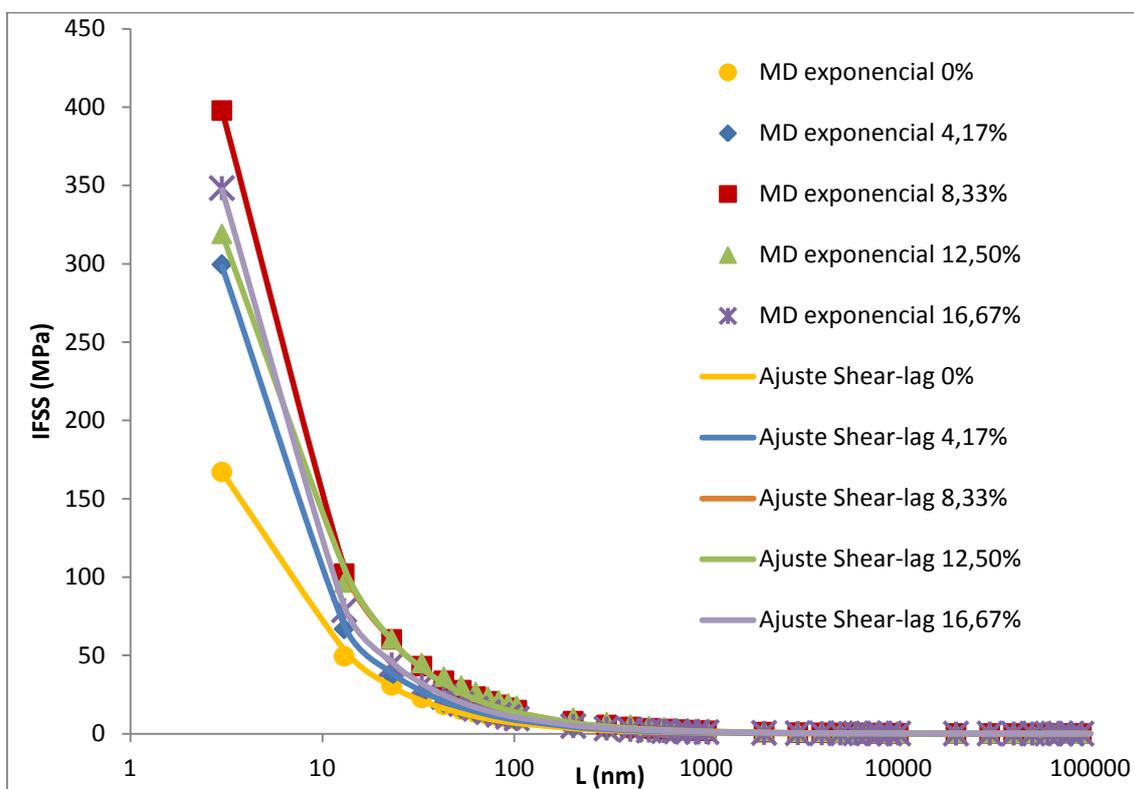


Figura 16. Extrapolación de los ajustes exponenciales para el IFSS promedio con NTC–DDM y curvas de ajuste al modelo *shear-lag*.

Tabla 3. Resultados obtenidos mediante el ajuste *shear-lag* para NTC–DDM con distintos grados de funcionalización.

% func.	0	4,17	8,33	12,50	16,67
τ_{\max} (Mpa)	210,40	941,12	608,20	394,53	914,03
Gm (GPa)	12,87	150,73	24,32	10,75	91,38
β (10^6m^{-1})	301,92	1047,73	442,76	287,59	868,14
E_{int} (kcal/mol)	-1368,64	-2725,93	-4093,04	-4288,70	-2890,24
E_{NT} (TPa)	0,94	0,91	0,83	0,86	0,80

Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

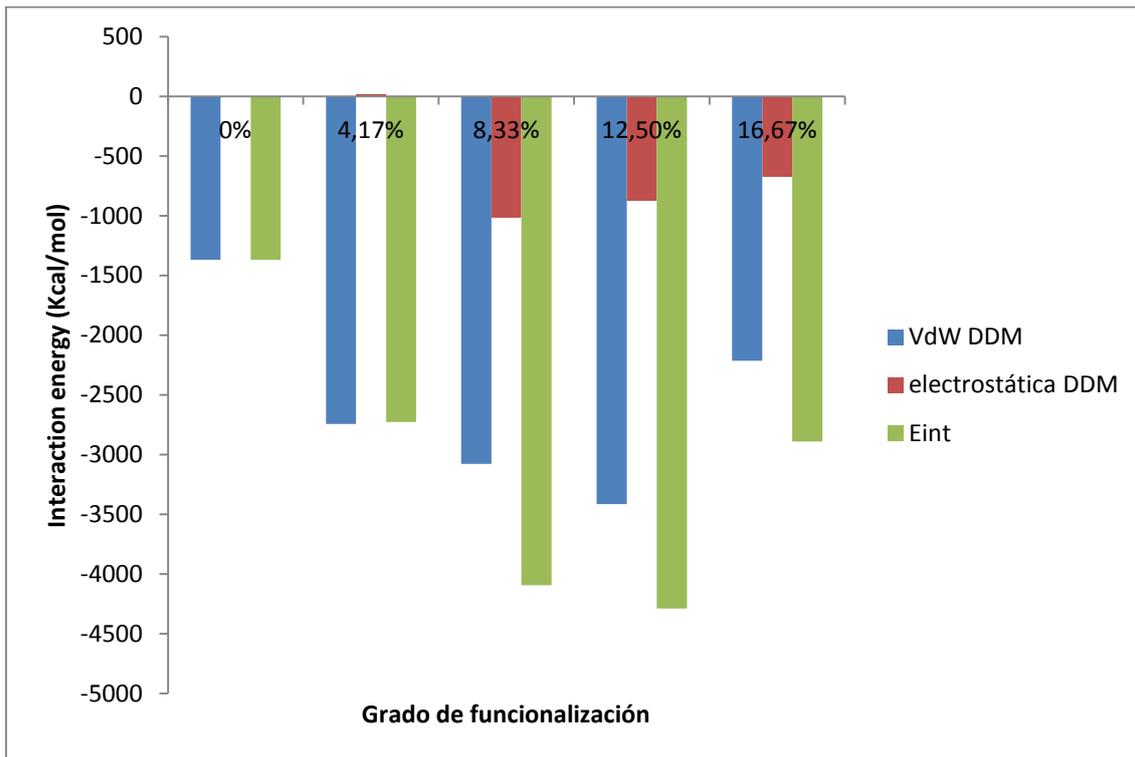


Figura 17. Energías de interacción entre matriz y NTC-DDM, separadas en contribución de VdW y electrostática, junto con la energía de interacción total.

4.4 Comparativa entre distintos grupos funcionales

Algunas de las diferencias entre los distintos grupos funcionales ya han sido discutidas en los apartados anteriores. A continuación se muestra una comparativa de los distintos parámetros calculados para cada tipo de funcionalización, con el objeto de determinar qué y en qué grado de funcionalización es más efectiva desde el punto de vista de refuerzo de la interfase.

La **Figura 18** muestra la comparativa de τ_{\max} entre los distintos tipos y grados de funcionalización analizados. El valor máximo de τ_{\max} se obtiene para NTC-NH₂ al 12,50%, que es un orden de magnitud mayor el que se obtiene con nanotubos sin funcionalizar. A continuación y ligeramente por debajo de los 1000 MPa se encuentran NTC-DDM para un 4,17% y 16,67% que muestran valores similares, seguidos de de los NTC-COOH funcionalizados al 16,67%.

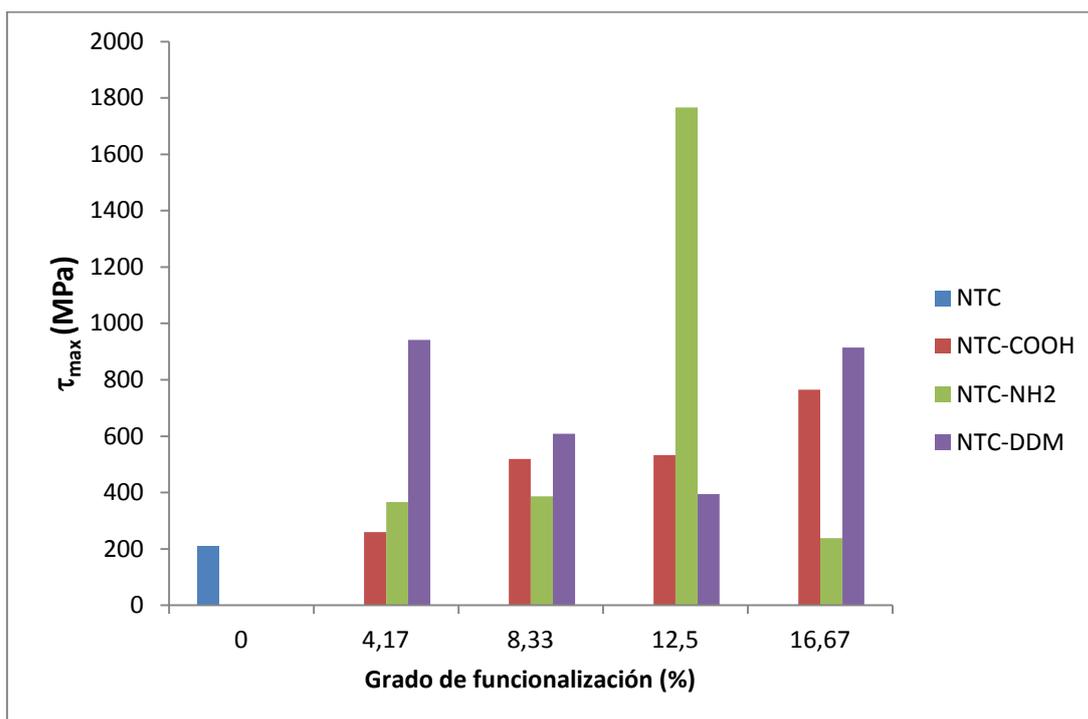


Figura 18. Comparativa de τ_{max} para cada tipo y grado de funcionalización.

Las Figuras 19 y 20 muestran la comparativa de los valores de G_m y β para cada uno de los casos estudiados. Ambos valores muestran las mismas tendencias dado que β depende de G_m (ecuación E.4). De nuevo, el NTC-NH₂ al 12,5% es el que conlleva un mayor cambio en las propiedades de la matriz y una mayor eficiencia de transferencia de carga, seguido del NTC-DDM al 4,17%. Sin embargo en tercer lugar aparece el NTC-COOH al 16,67% en vez del NTC-DDM al 16,67% que presentaba valores más altos de τ_{max} . Tal y como se discutió en los apartados anteriores el cambio de G_m es un factor importante para determinar τ_{max} , pero la E_{int} también tiene un peso en el valor de τ_{max} . En la Figura 21 se muestra la comparativa entre energías de interacción. Tal y como se discutió en apartados anteriores las tendencias de las energías de interacción no se corresponden directamente con τ_{max} . Los NTC-COOH muestran valores similares de E_{int} a los NTC-NH₂ con la salvedad que para los NTC-COOH la E_{int} va en aumento siempre con el grado de funcionalización mientras que los NTC-NH₂ muestran su valor máximo para un 12,50% y bajan para el 16,67%. La misma tendencia pero con una magnitud considerablemente mayor se muestra para los NTC-DDM. Esa mayor energía de interacción es la que hace que la τ_{max} para NTC-DDM al 16,67% sea mayor que la de NTC-COOH al 16,67% a pesar que esta última muestra una G_m mayor.

A la vista de los resultados se puede concluir que los dos factores principales que afectan a la τ_{max} son la G_m y la E_{int} y que el factor que tiene más peso de ambos es G_m , dado que la tendencia de τ_{max} es muy similar a G_m mientras que las energías de

Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

interacción no siguen la misma tendencia, aunque presente una influencia en los resultados.

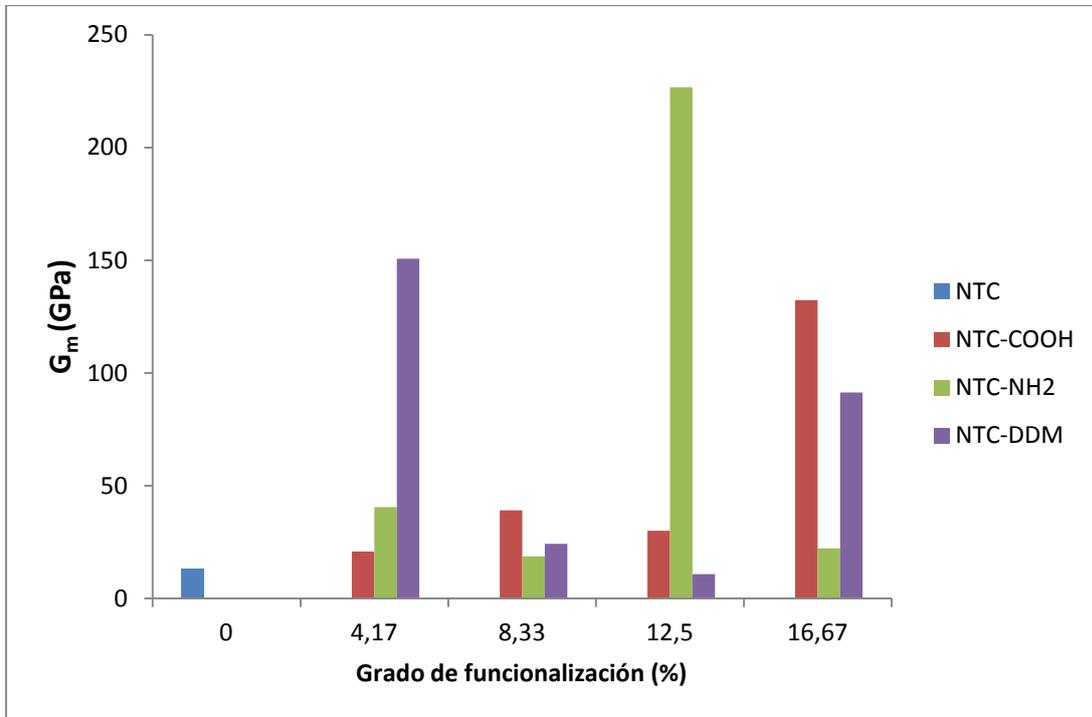


Figura 19. Comparativa de G_m para cada tipo y grado de funcionalización.

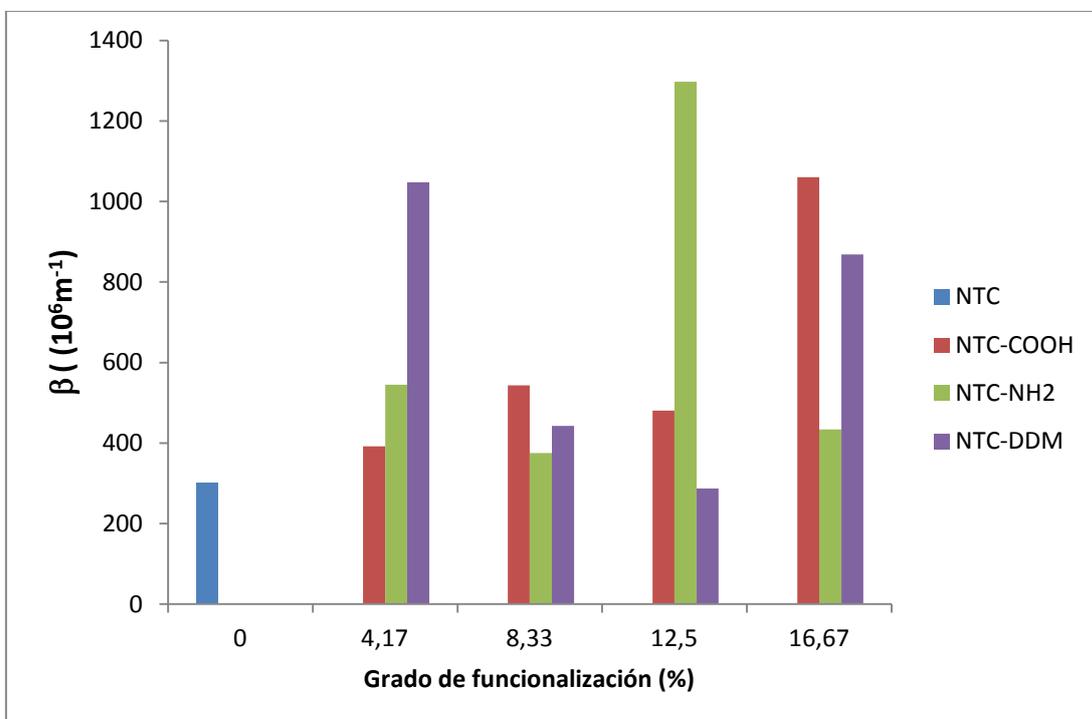


Figura 20. Comparativa de β para cada tipo y grado de funcionalización.

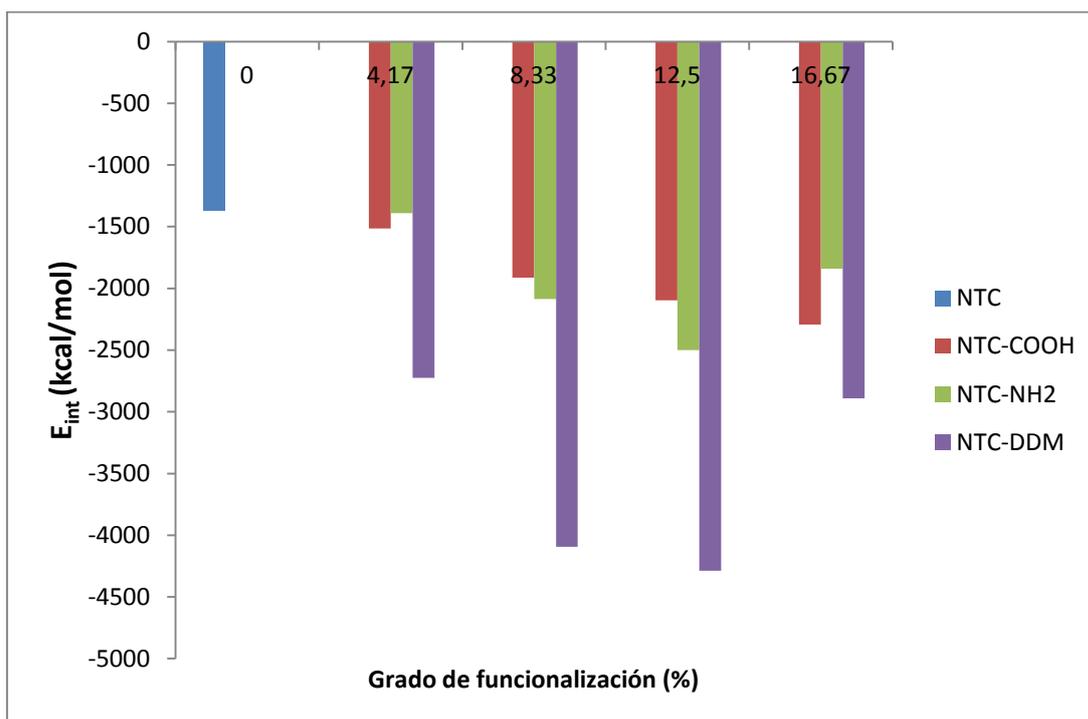


Figura 21. Comparativa de E_{int} para cada tipo y grado de funcionalización.

5. Conclusiones

En este capítulo se ha estudiado la influencia de la funcionalización de los NTC en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de epoxi/NTC. Utilizando como estructuras base las de empaquetado óptimo obtenidas en el capítulo 3, se ha analizado la influencia de la funcionalización con grupos $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ y $-\text{DDM}$. La metodología para el análisis ha sido la desarrollada en el capítulo 4 y está basada en simulaciones MM/MD de *pull-out* de nanotubos, que implica el uso de los resultados obtenidos en las simulaciones como datos de entrada de un modelo *shear-lag*. Esta aproximación sigue por tanto la línea de los pocos estudios experimentales de *pull-out* con nanotubos existentes y supone un salto cualitativo en la forma de examinar los resultados de modelizado molecular que nunca habían sido tratados de esta forma anteriormente en la literatura. Los resultados muestran cómo esta metodología presenta varias ventajas frente a las aproximaciones en literatura para el modelizado molecular de la interfase NTC/polímero.

Por una parte permite calcular el τ_{max} , en contraposición a los modelos habituales [2-10] que calculan un IFSS promedio o aparente y que además obvian la influencia de la longitud en los resultados, con lo que hace complicado contextualizar o hacer comparativas entre distintos resultados.

Influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades interfaciales de nanocompuestos de nanotubo de carbono/epoxi

Por otro lado la metodología utilizada permite obtener valores del módulo de cizalladura de la matriz en el entorno del nanotubo. Esta propiedad cambia debido que el NTC modifica la disposición molecular de la matriz en el entorno del NTC modificando sus propiedades con respecto al valor del bulk. Es un fenómeno que ya ha sido también comprobado experimentalmente con nanotubos y con refuerzos de mayor tamaño en la literatura. Los resultados obtenidos muestran que ese cambio es el parámetro que muestra una mayor influencia sobre la resistencia interfacial de cizalladura, mientras que en las metodologías MM/MD en literatura, la resistencia interfacial de cizalladura no tiene en cuenta este parámetro y basa sus cálculos en la energía de interacción. Según los resultados obtenidos la energía de interacción tiene influencia en el τ_{\max} pero en menor medida que el G_m . Además, con el valor de G_m se puede calcular el parámetro β que puede usarse como indicador de la eficiencia de la transferencia de carga.

Los resultados obtenidos muestran que la funcionalización es un modo efectivo de mejorar las propiedades de la interfase, llegando a incrementarlas hasta en un orden de magnitud con respecto a un nanotubo sin funcionalizar. De entre los casos examinados el que presenta mejores valores desde el punto de vista interfacial para actuar como refuerzo es el NTC-NH₂ funcionalizado al 12,50%. A continuación y ligeramente por debajo de una τ_{\max} de 1000 MPa se encuentran NTC-DDM para un 4,17% y 16,67% que muestran valores similares, seguidos de de los NTC-COOH funcionalizados al 16,67%.

6. Referencias

- [1] S.J.V. Frankland, A. Caglar, D.W. Brenner, M. Griebel, Molecular Simulation of the Influence of Chemical Cross-Links on the Shear Strength of Carbon Nanotube-Polymer Interfaces. *Journal of Physical Chemistry B*. 106 (2002) 3046-3048.
- [2] C. Wei, Adhesion and reinforcement in carbon nanotube polymer composite. *Applied Physics Letters*. 88 (2006) 093108.
- [3] S.C. Chowdhury, T. Okabe, Computer simulation of carbon nanotube pull-out from polymer by the molecular dynamics method. *Composites: Part A* 38 (2007) 747–754
- [4] A. Al-Ostaz, G. Pal, P.R. Mantena, A. Cheng, Molecular dynamics simulation of SWCNT–polymer nanocomposite and its constituents. *Journal of Materials Science* 43 (2008) 164-173.
- [5] Q. Zheng, D. Xia, Q. Xue, K. Yan, X. Gao, Q. Li, Computational analysis of effect of modification on the interfacial characteristics of a carbon nanotube–polyethylene composite system. *Applied Surface Science* 255 (2009) 3534–3543
- [6] Y. Li, Y. Liu, X. Peng, C. Yan, S. Liu, N. Hu, Pull-out simulations on interfacial properties of carbon nanotube-reinforced polymer nanocomposites. *Computational Materials Science* 50 (2011) 1854–1860.
- [7] Zheng, Q., Xia, D., Xue, Q., Yan, K., Gao, X., & Li, Q. Computational analysis of effect of modification on the interfacial characteristics of a carbon nanotube–polyethylene composite system. *Applied Surface Science*, 255(6), (2009), 3534-3543.
- [8] Zheng, Q., Xue, Q., Yan, K., Gao, X., Li, Q., & Hao, L. Effect of chemisorption on the interfacial bonding characteristics of carbon nanotube–polymer composites. *Polymer*, 49(3), (2008) 800-808.
- [9] Guru, K., Mishra, S. B., & Shukla, K. K. Effect of temperature and functionalization on the interfacial properties of CNT reinforced nanocomposites. *Applied Surface Science*, 349, 59-65. (2015).
- [10] Haghghatpanah, S., Bohlén, M., & Bolton, K. Molecular level computational studies of polyethylene and polyacrylonitrile composites containing single walled carbon nanotubes: effect of carboxylic acid functionalization on nanotube-polymer interfacial properties. (2014). *Frontiers in chemistry*, 2.

- [11] Yuan, Z., Lu, Z., Chen, M., Yang, Z., & Xie, F. Interfacial properties of carboxylic acid functionalized CNT/polyethylene composites: A molecular dynamics simulation study. *Applied Surface Science*, 351, 1043-1052. (2015)
- [12] Yang, J. S., Yang, C. L., Wang, M. S., Chen, B. D., & Ma, X. G. Effect of functionalization on the interfacial binding energy of carbon nanotube/nylon 6 nanocomposites: a molecular dynamics study. *RSC Advances*, 2(7), 2836-2841. (2012).
- [13] Minoia, A., Chen, L., Beljonne, D., & Lazzaroni, R. Molecular modeling study of the structure and stability of polymer/carbon nanotube interfaces. *Polymer*, 53(24), 5480-5490. (2012).
- [14] Jin, F. L., Ma, C. J., & Park, S. J. Thermal and mechanical interfacial properties of epoxy composites based on functionalized carbon nanotubes. *Materials Science and Engineering: A*, 528(29), 8517-8522. (2011).
- [15] Chen, Z., Dai, X. J., Lamb, P. R., de Celis Leal, D. R., Fox, B. L., Chen, Y., ... & Wang, X. Practical Amine Functionalization of Multi-Walled Carbon Nanotubes for Effective Interfacial Bonding. *Plasma processes and polymers*, 9(7), 733-741. (2012).
- [16] Ma, P. C., Mo, S. Y., Tang, B. Z., & Kim, J. K. Dispersion, interfacial interaction and re-agglomeration of functionalized carbon nanotubes in epoxy composites. *Carbon*, 48(6), 1824-1834. (2010).
- [17] Putz, K., Krishnamoorti, R., & Green, P. F. The role of interfacial interactions in the dynamic mechanical response of functionalized SWNT-PS nanocomposites. *Polymer*, 48(12), 3540-3545. (2007).
- [18] Wang, Xianping, "Interfacial Bonding Property Study of Functionalized CNT Nanocomposites Based on A Modified Cox's Model" (2009). *Electronic Theses, Treatises and Dissertations*. Paper 1252.
- [19] Gojny, F. H., Nastalczyk, J., Roslaniec, Z., & Schulte, K. Surface modified multi-walled carbon nanotubes in CNT/epoxy-composites. *Chemical physics letters*, 370(5), 820-824. (2003).
- [20] A.H. Barber, S.R. Cohen, A. Eitan, L.S. Schadler, H.D. Wagner, Fracture Transitions at a Carbon-Nanotube/Polymer Interface. *Advanced Materials* 18, (2006) 83-87.
- [21] S. Banerjee, T. Hemraj-Benny, S.S. Wong. Covalent surface chemistry of single-walled carbon nanotubes. *Advanced Materials* 17. N°1. 2005. 17-29.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

[22] K.Q. Xiao, L.C. Zhang, The stress transfer efficiency of a single-walled carbon nanotube in epoxy matrix, *Journal of Materials Science* 39 (2004) 4481 – 4486.

[23] Li, Z. F., & Grubb, D. T.. Single-fibre polymer composites. *Journal of materials science*, 29(1), 189-202. (1994)

[24] Galiotis, C., & Paipetis, A. Definition and measurement of the *shear-lag* parameter, β , as an index of the stress transfer efficiency in polymer composites. *Journal of materials science*, 33(5), 1137-1143. (1998)

Capítulo 6. Conclusiones

1. Introducción

A lo largo de la tesis se han empleado las simulaciones de mecánica molecular para estudiar las propiedades interfaciales de nanocompuestos de matriz epoxi reforzados con nanotubos de carbono, analizando la influencia de la funcionalización de los nanotubos en dichas propiedades interfaciales. En los apartados siguientes se resumen las conclusiones más relevantes, así como algunas reflexiones sobre las perspectivas abiertas de cara futuros trabajo en el área, teniendo en cuenta las posibilidades y las limitaciones de las simulaciones moleculares como herramienta.

2. Conclusiones generales

2.1 Funcionalización de nanotubos de carbono y propiedades elásticas

La funcionalización de los nanotubos de carbono es una estrategia posible de cara a la mejora de su dispersión en matrices poliméricas y para la mejora de las interacciones interfaciales, ambos requisitos para poder desarrollar el potencial de los nanotubos de carbono como refuerzo mecánico de matrices poliméricas. Sin embargo, esta funcionalización introduce cambios estructurales en la superficie de los nanotubos que hacen que sus propiedades cambien. Para estudiar estos cambios se han empleado simulaciones de dinámica molecular de nanotubos funcionalizados con grupos –COOH.

2.1.1 Empaquetados óptimos y límite de funcionalización

En un análisis preliminar se ha observado que la forma de distribuir los grupos funcionales en la superficie de los NTCs tiene influencia sobre el módulo de Young. En este sentido se ha planteado un estudio de patrones óptimos de empaquetado de grupos funcionales, para obtener estructuras de referencia de mínima energía, para nanotubos de pared simple, doble y triple. Sobre los patrones óptimos de empaquetado, se ha analizado la energía de empaquetado y las contribuciones a dicha energía de cada uno de los términos del *forcefield*.

Los resultados muestran que la energía de empaquetado crece bruscamente para porcentajes de funcionalización mayores del 25%. El análisis de las contribuciones de cada término muestra que para grados de funcionalización mayores del 25% las fuerzas de Van der Waals se vuelven repulsivas debido al empaquetamiento cercano de los grupos funcionales y que la energía debida a los enlaces se incrementa debido a una deformación excesiva de los enlaces que puede indicar la ruptura de la estructura. Estas tendencias se muestran para los 3 tipos nanotubos utilizados.

Así, los resultados obtenidos para las energías de empaquetado sugieren la existencia de un límite físico en el grado de funcionalización entorno al 25% de átomos de la superficie del nanotubo funcionalizados, debido a las repulsiones de Van der Waals.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

2.1.2 Módulos de Young y coeficientes de Poisson de nanotubos funcionalizados

Las estructuras de empaquetado óptimo de mínima energía obtenidas para nanotubos de pared sencilla, doble, y triple se han utilizado para calcular el módulo de Young y el coeficiente de Poisson para distintos grados de funcionalización.

Para el caso de nanotubos sin funcionalizar los resultados obtenidos se encuentran de acuerdo con resultados de literatura, proporcionando valores de en torno a 1 TPa para el módulo de Young. Para el caso de nanotubos funcionalizados se observa un decrecimiento del módulo de Young a medida que aumenta el grado de funcionalización de los nanotubos. Esta caída se hace más brusca a partir de grados de funcionalización a partir del 25%, lo que concuerda con el análisis de las energías de enlace que indicaban una deformación excesiva de la estructura del nanotubo.

En la medida de lo posible, dadas las diferencias de patrones de funcionalización y técnicas utilizadas, se han comparado los resultados con otros estudios en literatura para nanotubos de pared sencilla funcionalizados obteniéndose un acuerdo razonable. Para el caso de los nanotubos de pared doble y triple no se ha podido realizar comparación al no haber antecedentes en la literatura.

Tomando como referencia de funcionalización máxima el 25%, se observa que el módulo de Young decrece en mayor medida en el caso de los nanotubos de pared sencilla, en comparación con los de pared múltiple. Así la caída de E para un grado de funcionalización del 25% cuando se compara con un nanotubo sin funcionalizar es de $E_{\text{SWCNT}(6,6)} = 23,43\%$; $E_{\text{SWCNT}(12,12)} = 21,97\%$; $E_{\text{DWCNT}} = 14,63\%$ y $E_{\text{TWNT}} = 9,82\%$. Por tanto, estos resultados muestran que la estabilidad del módulo de Young frente a la funcionalización es mayor en el caso de los nanotubos multipared frente a nanotubos de pared única, aunque sus módulos son similares cuando están sin funcionalizar.

En cuanto a los coeficientes de Poisson, las tendencias son similares, obteniéndose una caída del coeficiente Poisson a medida que aumenta el grado de funcionalización, mostrando de nuevo la limitación del 25% de funcionalización.

2.2 Influencia de las propiedades geométricas de los nanotubos en la resistencia interfacial

La resistencia interfacial a cizalladura (IFSS) es un parámetro muy importante que gobierna la transferencia de carga entre la matriz y el refuerzo. Por esta razón ha sido objeto de distintos estudios para analizarla en nanocompuestos de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono, siendo las simulaciones de MM/MD la herramienta más utilizada. Sin embargo, los distintos resultados en literatura muestran una dispersión de valores que va desde los IFSS desde los 376 MPa a los 3 MPa. Para analizar estas diferencias se ha realizado un estudio de la influencia de las distintas

propiedades geométricas de los nanotubos (longitud, diámetro, quiralidad y número de paredes) mediante simulaciones de *pull-out* del nanotubo de una matriz.

2.2.1 Influencia de la longitud y uso del modelo *shear-lag* con datos de MM/MD

Los resultados obtenidos para distintas longitudes muestran una caída del IFSS de tipo exponencial a medida que aumenta la longitud del modelo de nanotubo utilizado. Comparando los resultados con los disponibles en literatura, se han obtenido tendencias similares, incluso para el caso de datos experimentales, y se ha mostrado que la dispersión de resultados en los distintos estudios puede atribuirse al uso de modelos de longitud distinta. Por otra parte, la caída exponencial del IFSS con la longitud es compatible con los pocos resultados experimentales disponibles y con la teoría *shear-lag* de extracción de fibras. Así, se han usado los datos obtenidos en las simulaciones en un modelo *shear-lag*, siguiendo el paralelismo con los ensayos experimentales. El ajuste de los datos al modelo *shear-lag*, permite obtener valores de la IFSS máxima, en vez de la IFSS promedio que es la que se obtiene cuando se analiza solamente una longitud. Además, esta metodología combinada de simulación y teoría *shear-lag* permite calcular otras propiedades que las aproximaciones previas de MM/MD no alcanzaban como la obtención del módulo de cizalladura de la matriz en el entorno del nanotubo. Este módulo de cizalladura interfacial de la matriz es distinto al del bulk debido a que la disposición de las cadenas moleculares del polímero se ve modificada en torno al nanotubo debido a las interacciones con este. Los resultados obtenidos muestran, por primera vez utilizando herramientas de MM/MD, como efectivamente el módulo de la cizalladura de la matriz se incrementa en un orden de magnitud con respecto al del bulk lo que coincide con los resultados experimentales disponibles.

2.2.2 Influencia del diámetro y la quiralidad de los nanotubos

De acuerdo con los resultados obtenidos, la quiralidad juega un papel pequeño en la IFSS, ya que no se han encontrado diferencias significativas entre el uso de nanotubos armchair y quirales, cuando tienen longitudes y diámetros similares. En el caso del diámetro los resultados muestran como el IFSS decrece con el aumento del diámetro pero la caída tiende a estabilizarse a medida que el diámetro aumenta, lo que concuerda con otros estudios que establecen un mínimo estable de IFSS de alrededor de los 100 MPa para radios mayores de 3 nm.

2.2.3 Nanotubos de pared sencilla frente a nanotubos de pared doble

Se ha analizado la diferencia entre nanotubos de pared simple y pared doble, mostrando que el IFSS se incrementa en un factor 1,18 en nanotubos de pared doble comparados con nanotubos de pared sencilla del mismo radio. A través del análisis del *pull-out* de la pared interior del nanotubo de doble pared se ha mostrado que la

diferencia viene porque el polímero interactúa con la pared interior, aumentando el valor del IFSS.

2.3 Influencia de la funcionalización de los nanotubos en la resistencia interfacial

Para examinar la influencia de la funcionalización de los nanotubos en las propiedades en nanocompuestos NTC/epoxi se han realizado simulaciones de *pull-out* de nanotubos funcionalizados con grupos $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$ y $-\text{DDM}$ para distintos grados de funcionalización, y se han utilizado los datos obtenidos con la teoría *shear-lag*, para estudiar qué tipo de funcionalización y en qué grado puede resultar más efectiva a la hora reforzar la matriz epoxi.

De acuerdo con los resultados obtenidos, la funcionalización puede mejorar las propiedades interfaciales hasta en un orden de magnitud. Sin embargo, no todos los grupos funcionales ni grados de funcionalización son igual de efectivos. Así se ha observado que grados de funcionalización altos no siempre se corresponden con mejores propiedades interfaciales.

Uno de los parámetros que gobiernan las propiedades interfaciales es la energía de interacción, que puede separarse en contribuciones de Van der Waals y contribuciones electrostáticas. Estas contribuciones no siempre aumentan a medida que aumentamos el grado de funcionalización dado que para grados de funcionalización altos, las interacciones de Van der Waals entre matriz y polímero decaen debido a que las cadenas poliméricas no pueden mejorar su interacción con los grupos funcionales por la alta densidad de empaquetado de estos. En algunos casos, esta caída en la interacción de Van der Waals puede verse compensada por un incremento de la energía electrostática. Esto ocurre para grupos funcionales $-\text{COOH}$ pero no en el caso de grupos $-\text{NH}_2$ y $-\text{DDM}$ para los que la energía de interacción electrostática desciende para porcentajes altos de funcionalización.

Sin embargo aplicando la teoría *shear-lag* a los resultados obtenidos, se observa que la energía de interacción no es el parámetro más importante que influye en la tensión máxima de cizalladura interfacial. Al usar la teoría de *shear-lag*, se obtiene la IFSS máxima, el módulo de cizalladura interfacial de la matriz y el parámetro β . Examinando los valores máximos del IFSS, se observa una energía de interacción mayor no significa una mayor IFSS, siendo el módulo de cizalladura interfacial de la matriz el factor que más afecta al incremento de la IFSS máxima: los grupos funcionales afectan a la organización de las cadenas moleculares de la matriz cambiando su módulo de cizalladura en el entorno del nanotubo y es el factor que más peso tiene en el IFSS, aunque la energía de interacción también tiene su influencia. Esto supone una

novedad con respecto a estudios anteriores que basan sus cálculos completamente en las energías de interacción.

De entre los casos examinados el que presenta mejores valores desde el punto de vista interfacial para actuar como refuerzo es el NTC-NH₂ funcionalizado al 12,50%. A continuación y ligeramente por debajo de una τ_{\max} de 1000 MPa se encuentran NTC-DDM para un 4,17% y 16,67% que muestran valores similares, seguidos de los NTC-COOH funcionalizados al 16,67%.

3. Nuevas perspectivas de trabajo a partir de los resultados obtenidos

El trabajo realizado muestra el modelizado molecular como una herramienta interesante para estudiar las propiedades de nanocompuestos de matriz polimérica. Por sí misma puede proporcionar datos de interés, como pueden ser las propiedades elásticas de nanotubos funcionalizados. Sin embargo, es necesario tener en cuenta otras teorías, como en este caso la de *shear-lag*, si se quiere aprovechar al máximo la herramienta, dado que como se ha mostrado, las simulaciones descontextualizadas pueden llevar a resultados dispersos o interpretaciones erróneas.

A este respecto es necesario mencionar que siendo una herramienta potente el modelizado molecular también tiene sus limitaciones.

Así, para el caso de los nanotubos funcionalizados se ha optado por buscar estructuras de referencia de mínima energía, ya que al menos proporcionan un punto de referencia reproducible. Esto no significa que los nanotubos en la realidad vayan a adoptar estos patrones de funcionalización, lo que hace que los valores cuantitativos haya que observarlos con cierta prudencia. Por tanto, para obtener valores cuantitativos más representativos de la realidad mediante simulaciones es necesario obtener los resultados de más patrones distintos y proporcionar promedios de valores. Estos valores dependerán también del *forcefield* usado por lo que las comparativas entre distintos *forcefields* también son necesarias. Esto mismo puede aplicarse a las simulaciones de *pull-out* con nanotubos funcionalizados: se ha mostrado como distintos grupos funcionales y distintos porcentajes de funcionalización, afectan a la configuración de la matriz alrededor del nanotubo y cómo estos cambios afectan en gran medida las propiedades interfaciales. Es de esperar por tanto que distintas distribuciones o patrones de funcionalización afecten de forma distinta a esas configuraciones moleculares, por lo que de nuevo es necesario tomar con prudencia los valores cuantitativos obtenidos y sería deseable abordar la influencia de distintos patrones en futuros trabajos.

Modelizado molecular de nanocomposites de matriz polimérica reforzados con nanotubos de carbono

Por otra parte, en el caso de las simulaciones de *pull-out* las limitaciones vienen dadas principalmente por el tamaño manejable del sistema en cuanto al número de átomos. En las simulaciones realizadas en este trabajo se ha mantenido el porcentaje en volumen de NTCs con respecto a la matriz constante, por lo que sería deseable obtener datos para otros porcentajes de volumen. Sin embargo, disminuir el porcentaje de volumen supone incrementar en gran medida el número de átomos en la matriz, lo que puede resultar en sistemas inmanejables computacionalmente. Sería interesante también utilizar nanotubos de mayor tamaño, tanto en diámetro como en longitud, pero de nuevo esto supondría un incremento del número de átomos del sistema que puede ser inasumible desde el punto de vista computacional. Aunque el uso de supercomputadores hace posible el manejo de sistemas más grandes, hay que tener en cuenta que la búsqueda de mínimos de energía es una tarea fundamental en las simulaciones atomísticas y el incremento de átomos del sistema incrementa el número de grados de libertad, haciendo más difícil que los algoritmos alcancen estructuras de mínima energía, pudiendo quedar atrapados en mínimos locales, lejos de estructuras óptimas o realistas.

Estas limitaciones hacen que a pesar de su utilidad por sí mismas, las simulaciones moleculares deban tratarse en trabajos futuros en el contexto de simulaciones multiescala, donde los datos obtenidos a escala atomística se usen de entrada en modelos de mesoescala, en modelos de elementos finitos, o en modelos constitutivos para proporcionarles valores de elementos de volumen representativos que no pueden ser calculados a esas escalas, pero sí proporcionados por las simulaciones a escala atomística, como es el caso de los cambios del módulo de cizalladura de la matriz calculados en este trabajo. En este sentido, se ha renunciado en este trabajo a calcular las propiedades elásticas de las celdas de nanocompuestos usadas en el *pull-out*: aunque es posible y hay trabajos que lo hacen en literatura, los resultados no proporcionan valores utilizables directamente, dado que se tratarían de propiedades elásticas de la celda computacional que pueden tener poco que ver con un nanocompuesto a escala real, donde factores que no pueden ser estudiados a esta escala, como por ejemplo la dispersión de los nanotubos, son muy relevantes. En este sentido y de cara a trabajos futuros sería interesante el cálculo de estas propiedades elásticas de celdas computacionales, en el contexto de una simulación multiescala, para la que proporcionarían valores de elementos representativos de volumen.

Finalmente, es importante no perder la perspectiva de que las simulaciones y modelos, no pueden sustituir en ningún caso a los ensayos experimentales con sistemas reales, si no que su utilidad está en proporcionar valores teóricos de referencia y nuevas perspectivas que ayuden a direccionar los experimentos o limitar el número de ensayos experimentales. Por esto, en el presente trabajo se ha buscado comparar en la medida de lo posible con resultados experimentales, que son escasos para los sistemas

y propiedades estudiadas, y en algunos casos prácticamente inexistentes como en el caso del *pull-out* con nanotubos funcionalizados. Así, en cuanto a la validación de los resultados, se ha optado por una estrategia jerárquica: empezando por la selección de un *forcefield* ampliamente validado, para seguir con el cálculo de una propiedad inicial validable con resultados de literatura, para validar así la metodología y explorar posteriormente propiedades no abordadas antes. Así, por ejemplo, se ha estudiado el caso de las propiedades de nanotubos sin funcionalizar para calcular las propiedades elásticas y comprobar que hay concordancia con los resultados experimentales, para luego abordar los nanotubos multipared funcionalizados para los que no se han encontrado en literatura puntos con los que comparar. Lo mismo ocurre con las simulaciones de *pull-out* para las que se ha tratado de contrastar la metodología con los pocos resultados experimentales disponibles: en este caso el cambio del módulo de cizalladura interfacial de la matriz concuerda con el experimento cuando se usan nanotubos sin funcionalizar y posteriormente se usa esa metodología para nanotubos funcionalizados para los que no hay puntos de contraste, por lo que sería interesante disponer en un futuro de resultados experimentales que terminen de refrendar los resultados obtenidos.