



**CARACTERIZACIÓN TERMOMECAÁNICA DE POLIMIDAS
CRISTALINAS POR DINÁMICA MOLECULAR**

NÉSTOR DAVID GUTIÉRREZ ALDANA

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2007



**CARACTERIZACIÓN TERMOMECAÁNICA DE POLIMIDAS
CRISTALINAS POR DINÁMICA MOLECULAR**

NÉSTOR DAVID GUTIÉRREZ ALDANA

**Trabajo de grado para optar por el título de
Ingeniero Químico**

Director

Ph D. TAHIR ÇAGIN

TEXAS A&M University

Revisor de texto

Ph D. Ramiro Martínez Rey

UIS

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA**

2007

ABSTRACT

Title: THERMOMECHANICAL CHARACTERIZATION FOR CRYSTALLINE POLYIMIDES BY MOLECULAR DYNAMICS*

Author: Néstor David Gutiérrez Aldana**

Keywords: Molecular dynamics, polyimides, thermomechanical, coefficient of thermal expansion, isothermal compressibility factor.

Description:

Molecular dynamics has been used to characterize the thermo-mechanical behavior of two polyimides derived from 6FDA and sulfone-bridged dianhydrides. Aromatic polyimides has become in one of the most important polymers due to its application in microelectronics and aerospace industry thanks to a great thermal and chemical stability and outstanding mechanical properties.

Polyimides are polymers which contain a charge transfer complex; this means that there are two classes of monomers, a donor and an acceptor. The donor has high electron density because of his nitrogen group; the acceptor has low electron density and gets some electrons from the donor causing a tight union between the monomers. The reason why polyimides are so strong is because this charge transfer complex also acts between the polymer chains and generally this interaction is so powerful that the polyimide is too hard and it is very difficult to process it. Owing to this, linking groups with intrinsically non-linear conformations has been incorporated in order to reduce the charge transfer and cancel the close and parallel ring stacking. Very good examples of this new generation of polyimides are those derived from hexafluoroisopropylidene-bridged dianhydride (6FDA) and sulfone-bridged dianhydrides which are our studied polymers.

To achieve a complete thermo-mechanical characterization of these polyimide polymers for engineering level applications the variation of some mechanical properties with the temperature are being calculated using Cerius® in some SGI machines.

* Undergraduate Thesis Work

** Physics-Chemistry Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Ph. D. Tahir Çağın

RESUMEN

Título: CARACTERIZACIÓN TERMOMECAÁNICA DE POLIMIDAS CRISTALINAS POR DINÁMICA MOLECULAR[†]

Autor: Néstor David Gutiérrez Aldana^{**}

Palabras clave: Dinámica molecular, polimidas, termomecánica, coeficiente de expansión térmica, factor de compresibilidad isotérmica.

Descripción:

La dinámica molecular se ha utilizado para caracterizar el comportamiento termomecánico de dos polimidas derivadas de dianhídridos con puente de sulfuro y de 6FDA; debido a que las polimidas aromáticas se han convertido en los polímeros más importantes debido a su aplicación en las industrias aeroespacial y microelectrónica gracias a una gran estabilidad química y térmica y a impresionantes propiedades mecánicas.

Las polimidas son polímeros que contienen un complejo de transferencia de carga, esto significa que hay dos clases de monómeros, un donador y un aceptor. El donador tiene alta densidad de electrones debido a su grupo nitrógeno; el aceptor tiene baja densidad de electrones y obtiene algunos electrones del donador causando una fuerte unión entre los monómeros. La razón por la cual las polimidas son tan fuertes es porque ese complejo de transferencia de carga actúa también entre las cadenas del polímero y generalmente es tan poderosa esta interacción que la polimida es muy dura y difícil de procesar. Obedeciendo a esto, grupos de enlace con conformaciones intrínsecamente no lineales han sido incorporados para reducir la transferencia de carga y anular el estrecho y paralelo empaquetamiento de los anillos aromáticos. Muy buenos ejemplos de esta nueva generación de polimidas son aquellas derivadas del dianhídrido con puente de hexafluoroisopropilideno (6FDA) y del dianhídrido con puente de sulfuro las cuales son nuestros polímeros estudiados.

Para lograr una completa caracterización termomecánica de estos polímeros de polimida para aplicaciones de nivel ingenieril la variación de algunas propiedades mecánicas fue calculada usando Cerius® en algunos equipos SGI.

[†] Trabajo de Grado

^{**} Facultad de Ingenierías Físico-químicas. Escuela de Ingeniería Química. Ph. D. Tahir Çağın

TABLA DE CONTENIDO

	Pag.
INTRODUCCION	
1 CONCEPTOS TEORICOS	1
1.1 POLIMIDAS	1
1.2 INTRODUCCION A LA DINAMICA MOLECULAR CLASICA	3
1.2.1 Interacciones moleculares	3
1.2.2 Breve resumen de mecánica estadística	5
1.2.3 Modelamiento de pequeños sistemas	6
1.2.4 Simulaciones de dinámica molecular	9
1.3 CARACTERIZACION TERMOMECANICA	10
1.3.1 Coeficiente de expansión térmica	10
1.3.2 Factor de compresibilidad isotérmica	11
2 METODOLOGIA	12
2.1 SELECCIÓN DE LAS POLIMIDAS	12

2.2	ELECCION DE LOS PARAMETROS DE SIMULACION	12
2.2.1	Campo de fuerza	12
2.2.2	Interacciones intermoleculares	13
2.2.3	Parámetros generales y métodos de integración	13
2.3	SECUENCIA DE SIMULACIONES	13
2.3.1	Construcción de la supercelda	13
2.3.2	Coeficiente de expansión térmica	14
2.3.3	Factor de compresibilidad isotérmica	17
3	RESULTADOS Y ANALISIS	18
3.1	Polimida 1	18
3.2	Polimida 2	23
	CONCLUSIONES	32
	RECOMENDACIONES	33
	REFERENCIAS	34

INTRODUCCION

El presente trabajo fue desarrollado durante el primer semestre del 2006 y es el producto de una pasantía investigativa en Texas A&M University ubicada en Collage Station, Texas. Esta pasantía investigativa fue guiada por el Dr. Tahir Çağın, director del grupo de investigación de ciencia computacional de materiales y nanotecnología.

Las polimidas son compuestos de última generación que dadas sus excelentes propiedades se han convertido en las mas interesante opción para resolver las exigencias de las recientes industrias aeroespacial [1], microelectrónica y de membranas [2]. Debido a que son compuestos notablemente recientes, son poco estudiados y por tanto poco conocidos. Es allí donde empieza el papel de la ingeniería computacional, ya que esta es una poderosa herramienta que esta dirigida a guiar la experimentación, con la ventaja que reduce enormemente los costos y el tiempo de trabajo.

Los compuestos seleccionados para el estudio son dos oligómeros. El primero, es una éter-imida con puente de sulfuro; y el segundo, es una éter-imida derivada del 6FDA (dianhídrido con puente de hexafluoroisopropilideno o hexafluoroisopropylidene-bridged dianhydride). De estos compuestos solo se poseen datos de su estructura cristalina, los cuales fueron obtenidos por medio de difracción de rayos x. El estudio consiste en una caracterización termomecánica de los compuestos por medio de simulaciones de dinámica molecular llevadas a cabo utilizando el software Cerius[®]‡ en máquinas SGI y en los cluster CAT y SAQR de propiedad de Texas A&M University y de Texas A&M University at Qatar respectivamente.

‡ Marca registrada de Accelrys

1 CONCEPTOS TEORICOS

1.1 POLIMIDAS

Las polimidas pertenecen a un interesante grupo de polímeros increíblemente fuertes y con sorprendente resistencia química y calórica. Su fuerza y resistencia al calor o al ataque químico es tan grande que a menudo reemplazan al vidrio o metales, como el acero, en diferentes aplicaciones industriales. Entre las aplicaciones más sobresalientes de las polimidas se encuentran: En la industria aeroespacial, para fabricar los recubrimientos para vehículos espaciales; en microelectrónica, como máscaras para la construcción de microchips; y en la construcción de membranas para la separación de gases.

Como se puede intuir una polimida es un polímero que contiene un grupo imida, la cual tiene la siguiente estructura química.

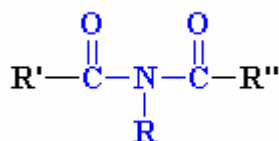


Figura 1. Estructura general de una imida

Si esta molécula se polimeriza, se puede obtener una polimida lineal, en la cual el grupo imida es parte de una cadena lineal; también se puede obtener una polimida aromática heterocíclica, en la cual el grupo imida es parte de una unidad cíclica en la cadena polimérica.

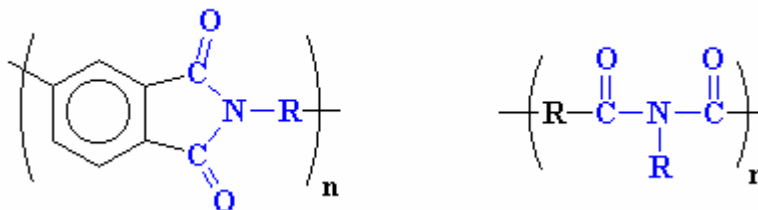


Figura 2. Polimida aromática heterocíclica

Polimida Lineal

Las polímidas empleadas en este estudio son del tipo aromático y son propiamente oligómeros, en vez de polímeros. Un oligómero [3] es un compuesto que está constituido por unidades de monómeros, mientras que los polímeros están formados por cadenas muy largas de monómeros; la principal diferencia es que en los polímeros un monómero de más o de menos no haría ninguna diferencia en las propiedades del polímero, cosa que no sucede con los oligómeros. En síntesis se puede decir que los oligómeros son muy parecidos estructuralmente a los polímeros pero con cadenas mucho más cortas.

Las polímidas estudiadas son el oligómero de éter-imida con puente de sulfuro y el oligómero de éter-imida derivada del 6FDA., de los cuales se muestra su estructura en las figuras 3 y figura 4 respectivamente.

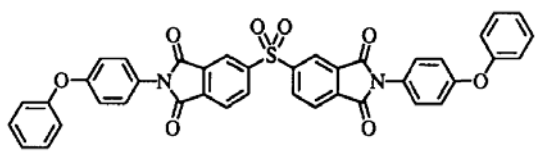


Figura 3.
Oligómero de éter-imida con puente de sulfuro

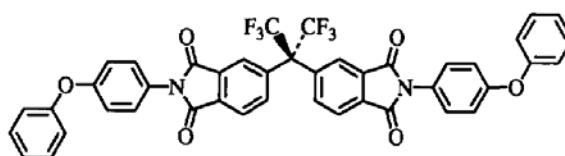


Figura 4.
Oligómero de éter-imida derivada del 6FDA

A condiciones estándar las polímidas tratadas poseen una estructura cristalina definida. Los datos de los cristales son los siguientes [4]:

1. Oligómero de éter-imida con puente de sulfuro: Ortorrómico, $a = 5.628 \text{ \AA}$, $b = 24.903 \text{ \AA}$, $c = 45.175 \text{ \AA}$, grupo espacial pbmn , densidad del cristal = 1.40 g cm^{-3} .
2. Oligómero de éter-imida derivada del 6FDA: Monoclínico, $a = 6.919 \text{ \AA}$, $b = 11.972 \text{ \AA}$, $c = 43.203 \text{ \AA}$, $\beta = 94.23^\circ$, grupo espacial $\text{P2}_{1/c}$, densidad del cristal = 1.45 g cm^{-3} .

1.2 INTRODUCCION A LA DINAMICA MOLECULAR CLASICA

En este capítulo se explica de forma sencilla y resumida los fundamentos necesarios para realizar simulaciones de dinámica molecular clásica. Teniendo como objetivo, proveer el suficiente entendimiento de las aproximaciones, suposiciones y herramientas que se utilizan para desarrollar esta técnica.

1.2.1 Interacciones moleculares

Para representar las interacciones existentes entre los átomos o grupos de átomos se debe desarrollar una expresión o una serie de expresiones matemáticas que repliquen estos eventos de manera apropiada. Esta expresión matemática es el campo de fuerza (Force Field); el cual define estas fuerzas usando fórmulas empíricas. Los átomos o grupos de átomos son las unidades fundamentales y sus núcleos se convierten en los puntos de enfoque de estas expresiones. Las interacciones pueden representarse con diferentes ecuaciones que varían de un campo de fuerza a otro, dando lugar a diferencias en el costo computacional y en los resultados obtenidos.

Estas interacciones son del tipo intra e inter molecular. Entre las del tipo intra, se encuentra el cambio de longitud de enlace, el cambio del ángulo de enlace, la rotación de dos enlaces a lo largo de un enlace intermedio y la orientación con respecto a un plano (ver figuras 5, 6, 7 y 8). Entre las del tipo inter, están las interacciones de van der Waals (representado generalmente por el conocido potencial de Lennard-Jones. Ver figura 9) y las Coulómbicas.



Figura 5. Cambio de la longitud de enlace

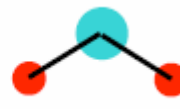


Figura 6. Cambio del ángulo de enlace



Figura 7. Rotaciones

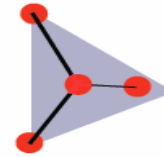
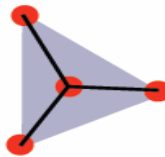
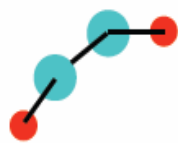


Figura 8. Fuera del plano

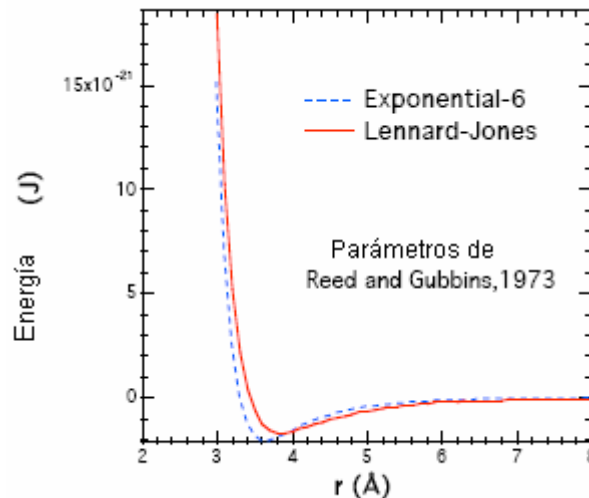


Figura 9. Gráfica del potencial de Lennard-Jones y Exponencial-6 para el Argón

En la práctica un campo de fuerza está diseñado para ciertas condiciones y es validado con un limitado grupo de datos experimentales. Aplicar un campo de fuerza fuera de los límites para los cuales está diseñado puede echar a perder todo el trabajo. Los campos de fuerza más comunes son: Universal [5], Dreiding [6], Amber, CHARMM [7], CVFF (Consistent Valence FF), y MMFF (Merck Molecular FF) entre otros.

Una debilidad muy común en la mayoría de los campos de fuerza actuales es la naturaleza estática de las cargas locales. En realidad, la distribución de carga intramolecular cambia en respuesta al campo eléctrico inducido por las partículas vecinas. Esta falencia la posee el campo de fuerza utilizado en este estudio, pero teniendo en cuenta el gasto de tiempo computacional que implicaría utilizar un campo de fuerza que calcule la redistribución de cargas a cada paso de simulación para el sistema dado, se optó por emplear uno sin esta herramienta.

1.2.2 Breve resumen de mecánica estadística

Como su nombre lo indica este capítulo es solo un breve resumen y su objetivo no es hacer un estudio riguroso y extensivo de la mecánica estadística, sino dar una pequeña noción de la herramienta sin la cual la dinámica molecular, no tendría otro uso mas que el gasto de tiempo y espacio computacional, debido a que es el puente entre lo micro y lo macro o como la definiera McQuarrie [8] “La mecánica estadística es la rama de la física que estudia los sistemas macroscópicos desde un punto de vista microscópico”.

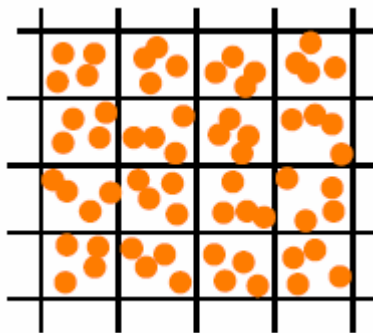


Figura 10. Ensamble microcanónico
Las paredes son aislantes

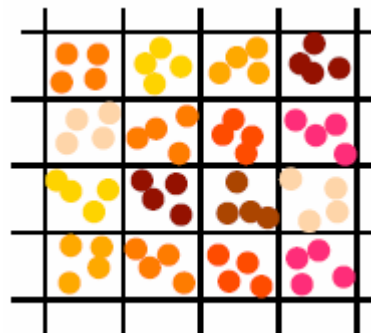


Figura 11. Ensamble Canónico
Las paredes son conductoras

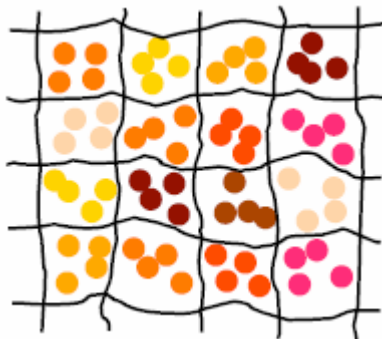


Figura 12. Ensamble Isotérmico-Isobárico
Las paredes son conductoras y flexibles

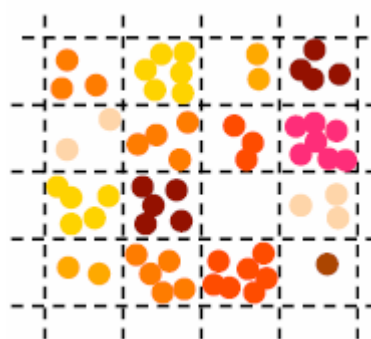


Figura 13. Ensamble Gran Canónico
Las paredes son conductoras y permeables

El principal postulado de la mecánica estadística es el principio de ergodicidad el cual dice que “un gran número de observaciones hechas en un solo sistema a n instantes de tiempo arbitrarios tienen las mismas propiedades estadísticas que observar n sistemas arbitrariamente escogidos al mismo tiempo de un ensamble”. El formalismo de ensamble se refiere a la reunión virtual de todos los posibles microestados que son consistentes con las restricciones con las cuales se caracterizó el sistema microscópicamente. Y microestado se refiere la completa especificación de un sistema al más detallado nivel. Los principales ensambles son el microcanónico (E , V , y N constantes), figura 10; canónico (T , V , y N constantes), figura 11; isotérmico-isobárico (T , P , y N constantes), figura 12 y Gran Canónico (T , V , y μ constantes), figura 13.

1.2.3 Modelamiento de pequeños sistemas

Se necesitan al menos 10^2 partículas para obtener adecuadas predicciones de las propiedades macroscópicas de un sistema. La disponibilidad de memoria solía ser el mayor factor limitante, pero debido a los avances hechos en el campo del almacenamiento de información, la velocidad de computación en el cálculo de la fuerza se ha convertido en el aspecto por mejorar. Con los actuales recursos en una estación de trabajo se pueden simular algunos nanosegundos en sistemas de hasta 10^3 partículas en un tiempo de cálculo razonable (días). Después de tener definido el sistema de 10^2 - 10^3 partículas surge el interrogante de cuales van a ser las condiciones frontera del sistema, las posibilidades podrían ser las siguientes:

1. Nada o vacío: Las moléculas en los bordes se evaporarían y la estructura y sus propiedades variarían con la distancia del centro.



Figura 14. Condiciones de frontera. Moléculas en el vacío

2. Paredes: Tal vez mejor que la anterior posibilidad pero la estructura y las propiedades variarían con respecto a la medida desde las paredes.

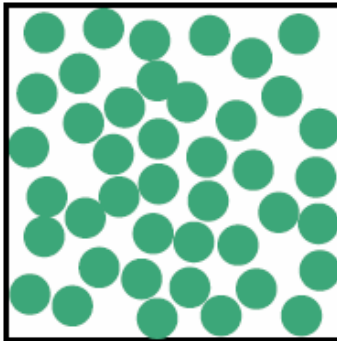


Figura 15. Condiciones de frontera. Moléculas rodeadas por paredes

3. Imágenes del mismo sistema: Es la mejor opción de las tres ya que sería una aproximación a un sistema de infinita extensión, aunque posee ciertos inconvenientes que se pueden resolver fácilmente. A esta condición se le denomina condición de fronteras periódicas.

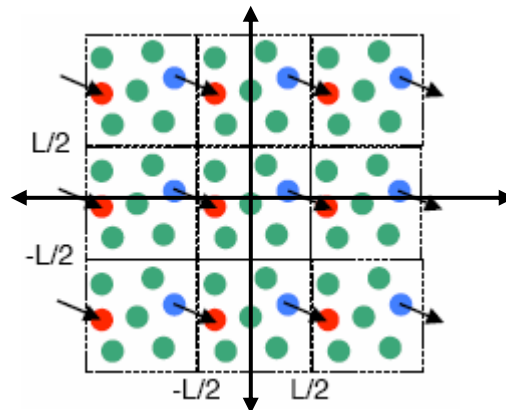


Figura 16. Condiciones de frontera periódicas

Como ya se mencionó antes, cuando se esta trabajando a una escala nano, las cargas de las partículas adquieren gran importancia, ya que su contribución es considerable; por esto hay que definir como se van a tratar las interacciones existentes entre las partículas. Las dos principales opciones son:

1. Spline [9]: Conocido también como truncamiento del potencial debido a que a un cierto radio r_c de la partícula se trunca el potencial y las partículas que están más allá de ese radio son despreciadas. Entre mas grande sea el radio de truncamiento, mayor es la exactitud de las predicciones; pero se recomienda que este no sea mayor que la mitad del lado de la caja de simulación, ya que si esto sucede se van a empezar a tener en cuenta dos veces algunas partículas mientras que otras van a ser tenidas en cuenta una sola vez.

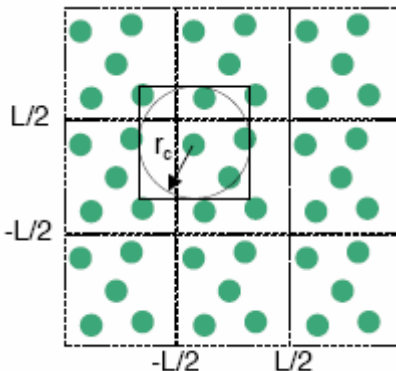


Figura 17. Radio de truncamiento del potencial

2. Ewald [10]: También utiliza un radio de truncamiento como el método Spline, pero las interacciones de largo alcance (Aquellas que se encuentran después del r_c) son calculadas en el espacio de Fourier, debido a que estas interacciones son infinitas en el espacio real, esto es causado por la periodicidad que le confiere al sistema la suposición de las condiciones de frontera periódicas.

Obviamente el método de Ewald es más exacto que el método de Spline, pero el costo computacional es bastante alto (del orden de 4 veces más lento que Spline)

por lo que se trata de utilizar Spline tanto como sea posible, aunque a veces se requiere confirmar algunos resultados con Ewald o en definitiva es necesario utilizar este método debido a la naturaleza altamente electrostática de algunos compuestos.

1.2.4 Simulaciones de dinámica molecular

La idea de la dinámica molecular es conceptualmente simple: resolver la ecuación de Newton del movimiento ($\mathbf{F}=\mathbf{ma}$) para cada átomo en la caja de simulación.

A partir de datos obtenidos mediante difracción de rayos x se obtiene la posición ($\mathbf{r}(t)$) de todos los átomos. Posteriormente, al definir la temperatura del sistema, se utiliza la distribución de Maxwell-Boltzmann para asignar al azar las velocidades ($\mathbf{v}(t)$) de todos los átomos.

Al iniciar los cálculos, con la posición ($\mathbf{r}(t)$) y el campo de fuerza, se calcula la fuerza ($\mathbf{F}(t)$) que está actuando sobre cada partícula. Usando la masa (m) de cada átomo y la fuerza ($\mathbf{F}(t)$) calculada se obtiene la aceleración ($\mathbf{a}(t)$). El cálculo de la fuerza comúnmente representa alrededor del 90% del costo computacional total.

Posteriormente, se usan la posición ($\mathbf{r}(t)$), la velocidad ($\mathbf{v}(t)$) y la aceleración ($\mathbf{a}(t)$) para calcular la nueva posición ($\mathbf{r}(t+\delta t)$) y la nueva velocidad ($\mathbf{v}(t+\delta t)$) de cada partícula. El cálculo de la nueva posición y velocidad de cada partícula se realiza por medio de métodos de integración. Para obtener resultados razonablemente confiables, el paso δt debe ser del orden de 10^{-15} s.

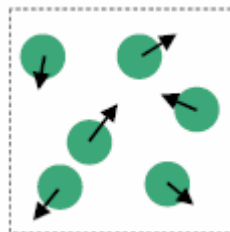


Figura 18. Átomos en una caja de simulación

Básicamente, lo que hace el método de integración es resolver numéricamente un sistema de $6N$ (donde N es el número de partículas) ecuaciones diferenciales ordinarias, las cuales son de la forma:

$$\frac{\partial \vec{r}_i}{\partial t} = \vec{V}_i \qquad \frac{\partial \vec{V}_i}{\partial t} = \frac{\vec{F}_i}{m} \qquad \text{En las coordenadas } x, y, \text{ y } z$$

Un método de integración debe permitir el uso de un paso grande, así como satisfacer los principios de conservación asociados con las leyes de Newton, además debe ser rápido y tener pocos requerimientos de memoria. Entre los métodos de integración más comunes están: Verlet, Leapfrog-Verlet y Runge-Kutta.

Al momento de escoger el paso δt , lo deseable es que este sea tan grande como sea posible, pues al incrementarlo se incrementa el “tiempo real” o tiempo simulado por paso y también se incrementa el tiempo simulado por tiempo de CPU.

Sin embargo la energía total debe ser constante, lo cual para las ecuaciones que se tienen se cumple numéricamente solo en el límite en el que δt tiende a 0.

Un criterio muy aceptado es que la raíz cuadrada del cuadrado de la variación promedio de la energía no sea mayor que 10^{-4} veces la energía del sistema. Este criterio por lo general deja el rango del paso entre 0.1 y 10 fs.

1.3 CARACTERIZACION TERMOMECHANICA

1.3.1 Coeficiente de expansión térmica

La expansión térmica es la tendencia de un material a expandirse cuando se calienta. Durante la transferencia de calor, la energía que se almacena en los enlaces intermoleculares entre los átomos cambia [11]. Cuando la energía

almacenada aumenta, la longitud del enlace lo hace también. Como resultado, los sólidos normalmente se expanden en respuesta al calentamiento y se contraen con el enfriamiento; esta respuesta al cambio de temperatura se expresa en el coeficiente de expansión térmica.

$$\alpha = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P$$

Desde un punto de vista molecular es la medida de que tan fuertemente unidas están las cadenas de la polimida y cual es el efecto de la temperatura en esta unión.

1.3.2 Factor de compresibilidad isotérmica

La compresibilidad es una medida de la respuesta del cambio relativo del volumen de un material a un cambio de presión. Debido a que la compresibilidad de cualquier sistema depende fuertemente de si el proceso es isotérmico o adiabático, se debe especificar esta característica del proceso. El modulo global esencialmente mide la resistencia de un material a una compresión uniforme.

Es el inverso del módulo global y mide la variación del volumen del material al cambiar la presión que se le aplica al mismo. Es una medida de que tan fuerte un material y su resistencia a la deformación cuando se le aplica una carga.

$$\kappa = -\frac{1}{V_0} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$$

2 METODOLOGIA

2.1 SELECCIÓN DE LAS POLIMIDAS

Las polimidas son polímeros que contienen un complejo de transferencia de carga [12], esto significa que hay dos clases de monómeros, un donador y un aceptor. El donador tiene alta densidad de electrones debido a su grupo nitrógeno; el aceptor tiene baja densidad de electrones y obtiene algunos electrones del donador causando una fuerte unión entre los monómeros. La razón por la cual las polimidas son tan fuertes es porque ese complejo de transferencia de carga actúa también entre las cadenas del polímero y generalmente es tan poderosa esta interacción que la polimida es muy dura y difícil de procesar. Obedeciendo a esto, grupos de enlace con conformaciones intrínsecamente no lineales han sido incorporados para reducir la transferencia de carga y anular el estrecho y paralelo empaquetamiento de los anillos aromáticos. Debido a esto se decidió estudiar dos polimidas de nueva generación las cuales son éter-imidas derivadas del 6FDA y con puente de sulfuro.

2.2 ELECCION DE LOS PARAMETROS DE SIMULACION

2.2.1 Campo de fuerza

Debido a que las polimidas estudiadas son tan recientes y no tienen otro estudio mas que el de difracción de rayos x para hallar su estructura cristalina, se debe utilizar un campo de fuerza que sea bastante general pero que sea parametrizado para los grupos funcionales altamente polares que se encuentran en los compuestos. Debido a esto se utilizó el campo de fuerza Dreiding el cual esta diseñado para cubrir un amplio rango de compuestos aunque sacrifica un poco la exactitud de sus predicciones.

2.2.2 Tratamiento de las interacciones intermoleculares

Puesto que las polimidas son compuestos altamente polares y que las interacciones electrostáticas son de gran importancia, no se pudo utilizar Spline para el tratamiento de las interacciones intermoleculares; por lo que se utilizó el método de Ewald ya que es más exacto porque da un mejor tratamiento a las interacciones de largo alcance. El radio interno de truncamiento para las interacciones de corto alcance fue de 7.5Å y el radio externo fue de 8.5Å dando como resultado un envoltorio de 1Å.

2.2.3 Parámetros generales y métodos de integración

Para realizar las simulaciones se empleó el software Cerius²® utilizando el ensamble isotérmico-isobárico (NPT), se utilizó el amortiguador de temperatura de Hoover [13], el paso escogido fue de 1fs y se realizaron 40000 pasos de simulación lo que da un tiempo de simulación total de 40ps de los cuales 20ps se destinaron para relajar o equilibrar el sistema y los restantes 20ps se destinaron para la recolección de datos. El método de integración utilizado fue Leapfrog-Verlet [14].

2.3 SECUENCIA DE SIMULACIONES

2.3.1 Construcción de la supercelda

Con un estudio de difracción de rayos x se obtiene la posición exacta de cada uno de los átomos de las polimidas, además del grupo espacial, la celda unitaria del cristal y los parámetros de celda. La geometría del sistema estudiado se obtuvo a partir de datos experimentales obtenidos mediante difracción de rayos X [4]. Todos estos datos fueron alimentados al programa el cual fue ubicando cada partícula en un espacio virtual de 3 dimensiones. Al finalizar esta etapa se obtuvo una caja con

las dimensiones previamente especificadas la cual era la representación de un cristal de la polimida. Luego se le asignaron cargas a todos los átomos de tal forma que la carga neta del cristal fuese 0; esto lo hace el programa automáticamente por medio de múltiples iteraciones. Posteriormente se cargó el campo de fuerza Dreiding Force Field. A continuación se minimizó la energía de la estructura, esto es reacomodar los átomos de forma que la energía potencial total de la molécula sea la menor posible. Luego se procedió a duplicar la estructura inicial a 3 veces en la dirección x y a 2 veces en la dirección y , dando por resultado una agrupación de 6 cristales idénticos. Posteriormente se procedió a tomar los cristales y agruparlos en un solo cristal el cual es la supercelda que contiene 6 cristales originales. Esto con el fin de que la caja de simulación tenga una forma cúbica y así poder utilizar un radio de truncamiento lo suficientemente grande sin ningún inconveniente. Con esta estructura resultante se inició la secuencia de simulaciones de dinámica molecular a las condiciones deseadas.

2.3.2 Coeficiente de expansión térmica

La secuencia de simulaciones fue diseñada de tal forma que la diferencia de temperatura entre una secuencia y otra no fuera mayor a 100 K, pues entre mayor sea la diferencia entre los dos estados, los datos obtenidos serán menos confiables. La presión a la que se realizaron todas las simulaciones fue de 100 kPa.

Primero se realizaron simulaciones desde 100 K, hasta 500 K con un intervalo de temperatura de 100 K, esta fue la primera etapa de la secuencia de simulación. Los resultados de las simulaciones anteriores se tomaron como punto inicial de las simulaciones de temperatura intermedia mas alta, por ejemplo, para empezar la simulación a 150 K se tomaron los resultados de la simulación a 100 K como punto de partida, para la de 250 K se tomaron los resultados de la de 200 K y así sucesivamente; con esto se completó la segunda etapa de la secuencia de

simulación. Para la simulación a 50 K también se tomó como punto inicial el último cuadro de la simulación a 100 K ya que no se realizó ninguna simulación a una temperatura inferior. El esquema de la primera secuencia de simulaciones se puede apreciar con mayor claridad en la figura 19.

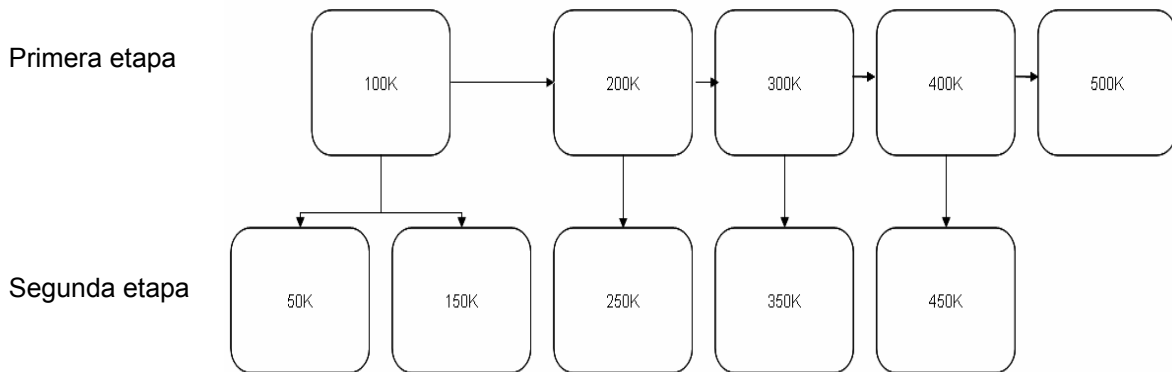


Figura 19. Diagrama de la primera secuencia de simulaciones

El motivo por el cual se hicieron primero las secuencias cada 100 K fue para obtener resultados más rápidos y corroborar que, el campo de fuerza, el tratamiento de las interacciones de largo alcance y en general los parámetros de simulación elegidos fueron los correctos. Esto es posible enfrentando los resultados obtenidos con los encontrados en la literatura para otras polímidas [15]. Además, se espera una tendencia altamente lineal de las propiedades calculadas. Cualquier otro resultado es un indicio de que algo no está funcionando bien y se deben hacer las correcciones necesarias en los parámetros de simulación.

Para realizar la segunda secuencia de simulaciones se realizaron nuevamente secuencias desde 100 K hasta 500 K con un intervalo de 100 K para llevar a cabo la primera etapa. Luego, en la segunda etapa, se utilizaron los resultados obtenidos en la primera etapa como punto de partida de las simulaciones de temperatura intermedia más baja, es decir, para iniciar la simulación a 50 K se tomaron los resultados de la simulación a 100 K, para la de 150 K se tomaron los resultados de la de 200 K, y así sucesivamente. El diagrama de la segunda secuencia de simulaciones se encuentra en la figura 20.

Esta segunda secuencia de simulaciones se realizó con el ánimo de verificar que tan confiables son los datos obtenidos en la primera secuencia. Se debe tener en cuenta que en ambas secuencias se simuló a la misma temperatura pero se partió de distintos puntos, por ejemplo, para 150 K se hicieron 2 simulaciones una empezando desde 100 K y otra empezando desde 200 K.

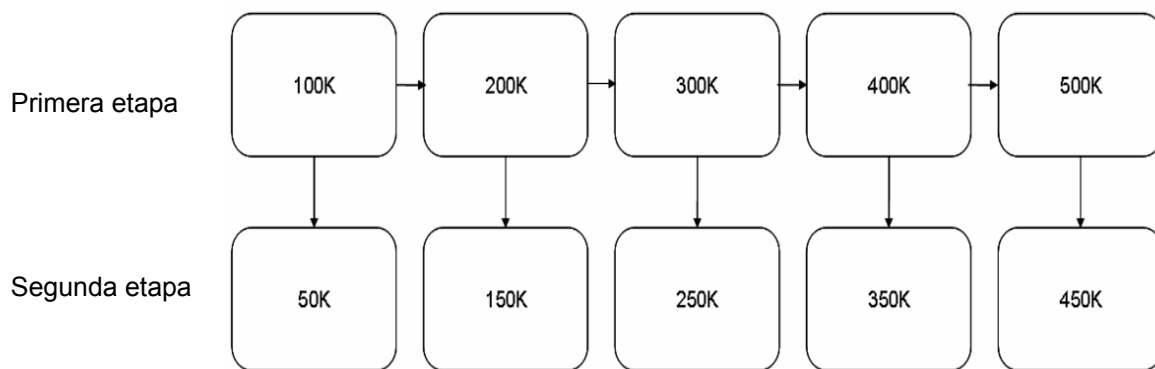


Figura 20. Diagrama de la segunda secuencia de simulaciones

Por último, para la tercera secuencia de simulaciones, se realizaron simulaciones desde 50K hasta 500K con un delta de temperatura de 50K entre cada secuencia. Esta última forma de realizar el “calentamiento” de la polimida es la más aconsejable ya que la diferencia entre un estado y otro es menor, por tanto el sistema se equilibrará más rápido. El esquema de esta tercera secuencia se encuentra en la figura 21.

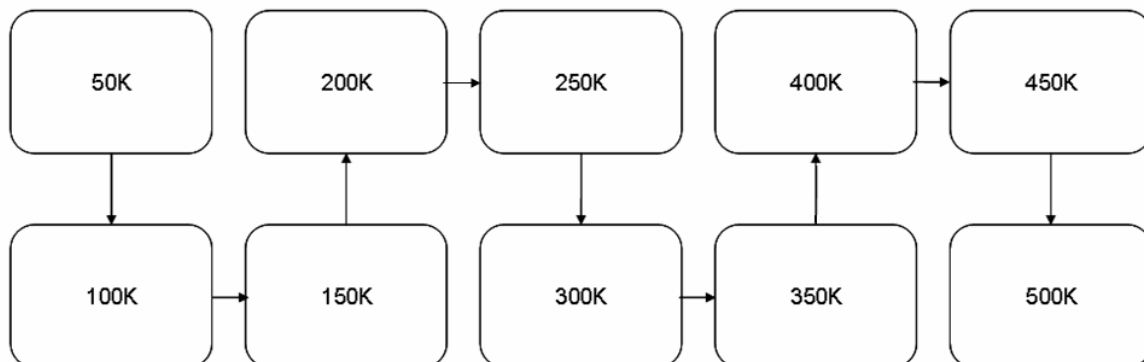


Figura 21. Diagrama de la tercera secuencia de simulaciones

2.3.3 Factor de compresibilidad isotérmica

Esta secuencia de simulaciones se realizaron todas a una temperatura de 300K y la presión se fue variando de forma que la siguiente presión a la que se iba a simular era el doble de la última, esto se debe a que las polimidas son sólidos que requieren grandes presiones aplicadas para mostrar un cambio importante en su volumen. En la figura 22 se aprecia el esquema de la secuencia de simulaciones.

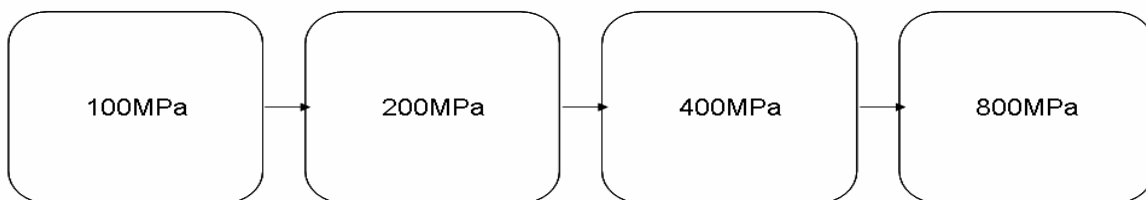


Figura 22. Diagrama de la secuencia de simulaciones

3 RESULTADOS Y ANALISIS

Por conveniencia, en este capítulo se hace referencia a la éter-imida derivada del 6FDA, como polimida 1 y a la éter-imida con puente de sulfuro, como polimida 2.

Los resultados de las secuencias se muestran a continuación utilizando la siguiente nomenclatura: α se refiere al coeficiente de expansión térmica, κ al factor de compresibilidad isotérmica, β al inverso del factor de compresibilidad isotérmica, es decir, al módulo global y R^2 al factor de correlación del ajuste empleado.

3.1 Polimida 1

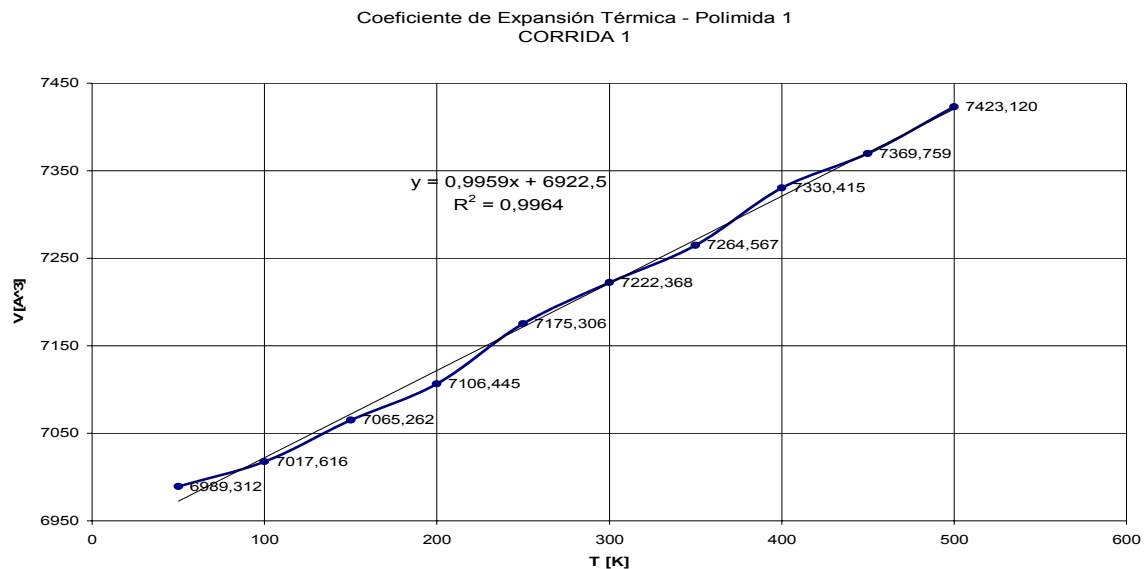
En la tabla 1, se observa claramente el aumento del volumen de la polimida con la temperatura. Este comportamiento es el que se supone que ocurra, pues lo más común es que un material se expanda a medida que se calienta (con algunas excepciones tales como el agua a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$). Además se observa la proximidad de los valores obtenidos en las tres secuencias, lo cual da un indicio de la buena calidad de los resultados.

T [K]	SECUENCIA 1 V[A ³]	SECUENCIA 2 V[A ³]	SECUENCIA 3 V[A ³]
50	6989,312	6989,312	7000,021
100	7017,616	7017,616	7036,489
150	7065,262	7075,237	7057,548
200	7106,445	7106,445	7122,613
250	7175,306	7158,457	7154,310
300	7222,368	7222,368	7205,146
350	7264,567	7249,213	7246,058
400	7330,415	7330,415	7311,376
450	7369,759	7397,597	7355,725
500	7423,120	7423,120	7428,058

Tabla 1. Resultados de las simulaciones para el coeficiente de expansión térmica de la polimida 1.

En la gráfica 1 se presentan los resultados de la primera secuencia. En esta primera secuencia se obtuvieron datos que al ajustarlos a una línea recta dan un factor de correlación $R^2=0,9964$; esto indica que el comportamiento del volumen al variarse la temperatura es de carácter lineal. La ecuación de la línea de tendencia que se obtuvo fue la siguiente:

$$y = 0,9959x + 6922,5 . \text{ Además el valor de } \alpha \text{ que se calculó fue de } 139,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

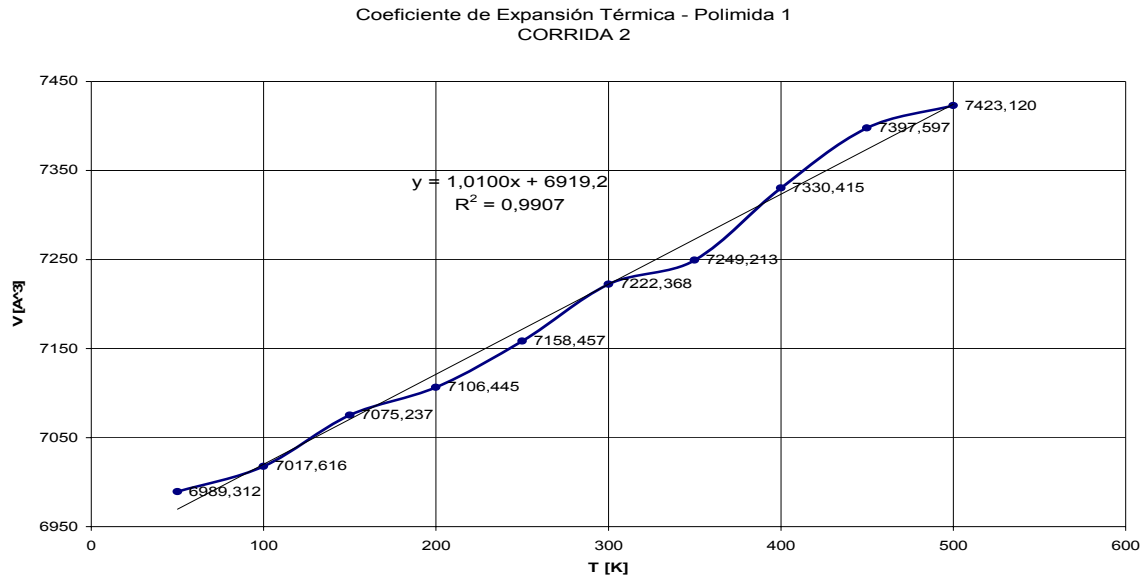


Gráfica 1. Coeficiente de expansión térmica – Polimida 1. Secuencia de simulaciones 1.

Los resultados de la segunda secuencia se encuentran graficados en la gráfica 2. En esta segunda secuencia se obtuvieron nuevamente datos con un buen ajuste a una línea recta ($R^2=0,9907$), y con valores relativamente cercanos a los conseguidos en la primera secuencia. La ecuación de la línea de tendencia fue:

$$y = 1,0100x + 6919,2$$

El valor calculado de α es igual a $139,3 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, valor igual al obtenido en la anterior secuencia de simulaciones.



Gráfica 2. Coeficiente de expansión térmica – Polimida 1. Secuencia de simulaciones 2

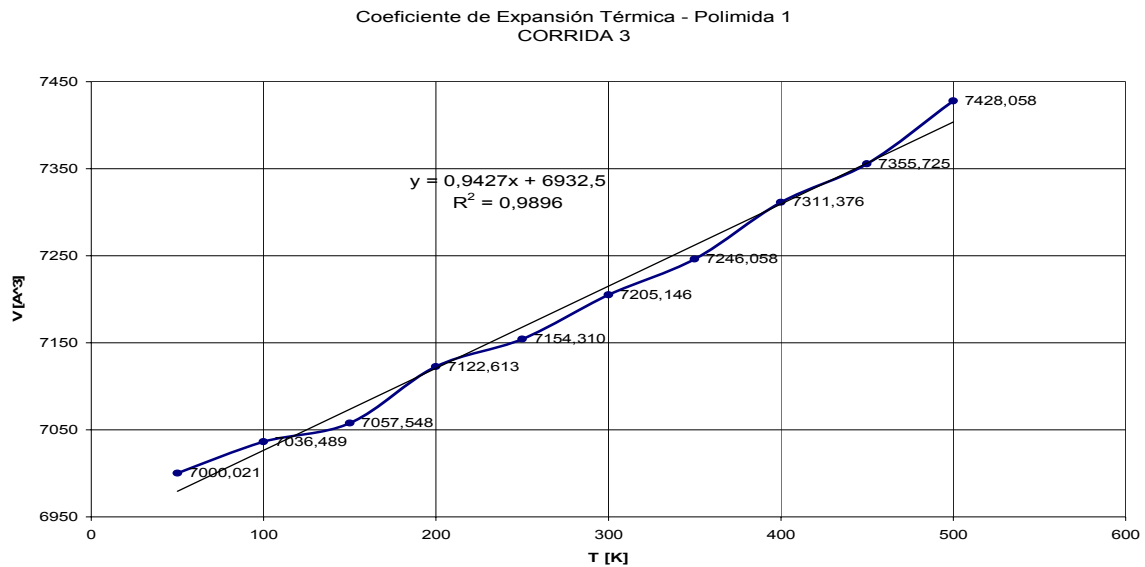
Los resultados de la secuencia 3 que se presentan en la gráfica 3. Se obtuvieron valores cercanos a las dos primeras, confirmando nuevamente la confiabilidad de los datos obtenidos anteriormente. El ajuste a la línea recta sigue siendo bueno con un $R^2=0,9896$. El valor calculado de α en esta secuencia fue $137,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, el cual es relativamente cercano a el valor de las simulaciones previas. La ecuación de la línea de tendencia es:

$$y = 0,9427x + 6932$$

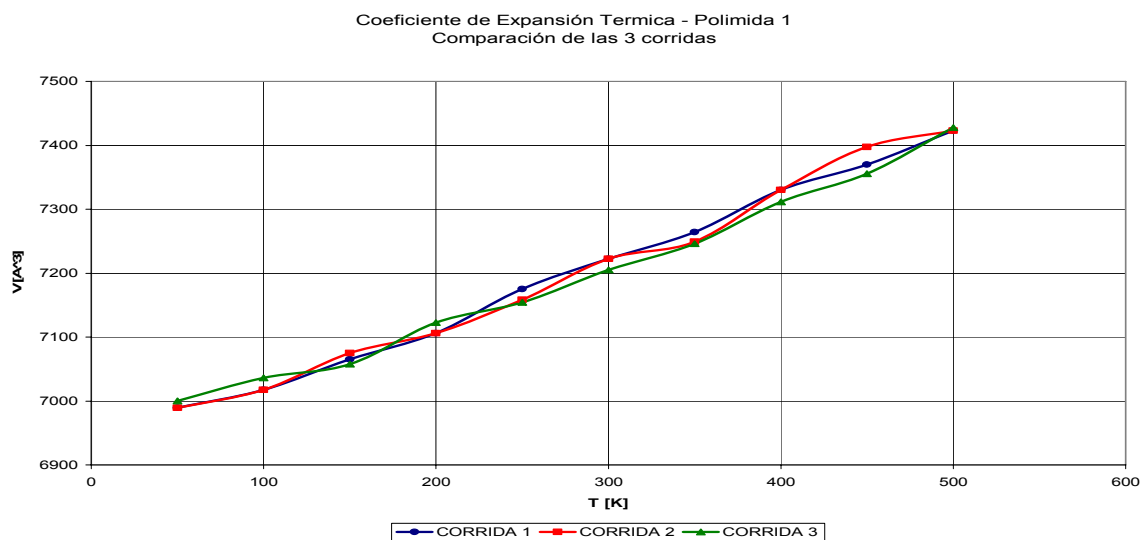
Para la polimida 1 no se ven mayores cambios entre los resultados de las 3 secuencias lo que da fe de la confiabilidad de los datos. Cabe aclarar que si se requiere escoger un dato como el más acertado, se debería elegir el resultado de la tercera secuencia debido a que esta fue hecha con un menor gradiente de temperatura entre las diferentes simulaciones.

En la gráfica 4 se puede observar con mejor detalle la cercanía que hay en los valores de las tres secuencias. Se descartó que esta “similitud” entre las gráficas fuera producto del efecto de la escala de los ejes, pues la diferencia entre las curvas no supera el 1%. La mayor diferencia en los resultados de las dos primeras

secuencias fue de aproximadamente 28\AA^3 , que se dio a una temperatura de 450K. Este volumen no es mayor del 0,38% de diferencia entre las dos secuencias, lo que indica que los datos poseen una gran confiabilidad, gracias a la reproducibilidad de los mismos y a que según la heurística de la dinámica molecular una diferencia entre el 2 y 5% es aceptable para este tipo de propiedades.



Gráfica 3. Coeficiente de expansión térmica – Polimida 1. Secuencia de simulaciones 3



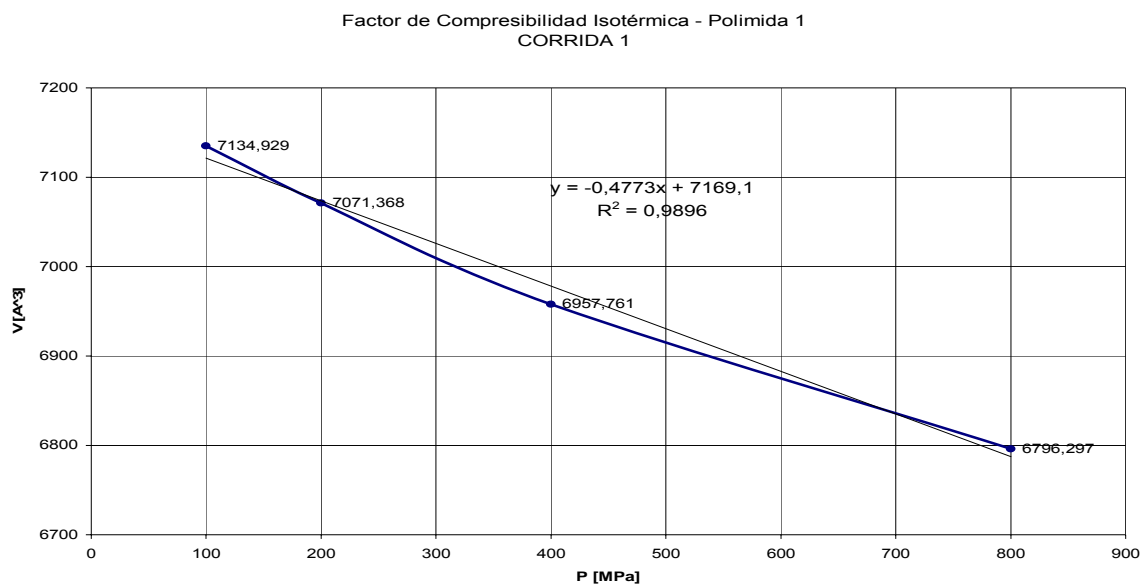
Gráfica 4. Coeficiente de expansión térmica – Polimida 1. Comparación de las 3 secuencias.

Los resultados para el factor de compresibilidad isotérmica se expresan en términos de su inverso, el módulo global, el cual es comúnmente manejado en la literatura disponible.

Los resultados de la secuencia para el factor de compresibilidad isotérmica y el módulo global se encuentran en la gráfica 5. En esta secuencia de simulaciones para calcular el factor de compresibilidad isotérmica se obtuvieron datos que se ajustan muy bien a una línea recta con un $R^2=0,9896$ y con una ecuación de ajuste lineal:

$$y = -0,4773x + 7169,1$$

El κ calculado es igual a $67,5 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ y su inverso, el modulo global es igual a 14,8 GPa. Para realizar el cálculo de esta propiedad solo se realizó una secuencia de simulaciones, debido a que el tiempo fue un factor limitante. Se tiene la confianza de que tanto el campo de fuerza como los parámetros de simulación escogidos funcionan muy bien en las moléculas escogidas, debido a los resultados obtenidos en el cálculo del coeficiente de expansión térmica. Por tanto los resultados obtenidos en estas series de simulaciones tienen la misma confiabilidad de los anteriormente obtenidos.



Gráfica 5. Factor de compresibilidad Isotérmica – Polimida 1. Secuencia de simulaciones 1.

En la tabla 2 se encuentran resumidos los resultados obtenidos para la polimida 1. Nótese la similitud de los valores del coeficiente de expansión térmica para las tres secuencias de simulación, además de los altos valores del factor de correlación R^2 .

Polimida 1	$\alpha [1 \times 10^{-6} K^{-1}]$	R^2	$\kappa [1 \times 10^{-6} MPa^{-1}]$	$\beta [Gpa]$	R^2
Secuencia 1	139,3	0,9964	67,5	14,8	0,9896
Secuencia 2	139,3	0,9907			
Secuencia 3	137,2	0,9896			

Tabla 2. Resultados de α , κ , β y R^2 para la polimida 1.

Los datos que se encuentran actualmente en la literatura para el coeficiente de expansión térmica son de alrededor $90 - 100 \times 10^{-6} K^{-1}$ para las polimidias, con una densidad aproximada de $1.5 g cm^{-3}$. La razón por la cual α es mayor para las polimidias estudiadas es que estas últimas poseen un grupo de unión intrínsecamente paralelo al plano del resto de la polimida y esto hace que las fuerzas de atracción entre las cadenas poliméricas sea menor. Si se comparan los valores de α obtenidos con los que se encuentran para las superaleaciones ferrosas de última generación (alrededor de $30 \times 10^{-6} K^{-1}$), salta a la vista que las polimidias se expanden cerca de 5 veces más; pero se debe tener en cuenta que las superaleaciones tienen una densidad promedio de $8 g cm^{-3}$, esto es casi 6 veces más que las polimidias. Además para el recubrimiento de vehículos espaciales las polimidias se utilizan en forma de espuma, lo cual reduce su densidad enormemente.

3.2 Polimida 2

En la tabla 3 se encuentran los resultados obtenidos de las tres secuencias de simulación para el coeficiente de expansión térmica. Nuevamente se observa el aumento del volumen de la polimida al aumentar la temperatura, también se puede

apreciar la similitud de los valores en las tres secuencias, aunque la diferencia en estos resultados son un poco mayores como producto del mayor volumen inicial del cristal, pero el porcentaje de diferencia se mantiene.

T [K]	SECUENCIA 1 V [Å ³]	SECUENCIA 2 V [Å ³]	SECUENCIA 3 V [Å ³]
50	13404,90	13404,90	13509,88
100	13451,77	13451,77	13581,16
150	13557,64	13576,77	13662,14
200	13676,48	13676,48	13752,41
250	13763,16	13779,89	13851,42
300	13891,19	13891,19	13990,76
350	14148,61	14282,71	14145,87
400	14460,97	14460,97	14421,99
450	14666,48	14896,37	14698,48
500	15025,87	15025,87	15061,13

Tabla 3. Resultados de las simulaciones para el coeficiente de expansión térmica de la polimida 2.

En los resultados obtenidos para la segunda polimida se obtuvo un interesante comportamiento que sugiere un cambio en la estructura interna del oligómero, por lo cual se decidió reportar dos valores para el coeficiente de expansión térmica, uno para cada zona.

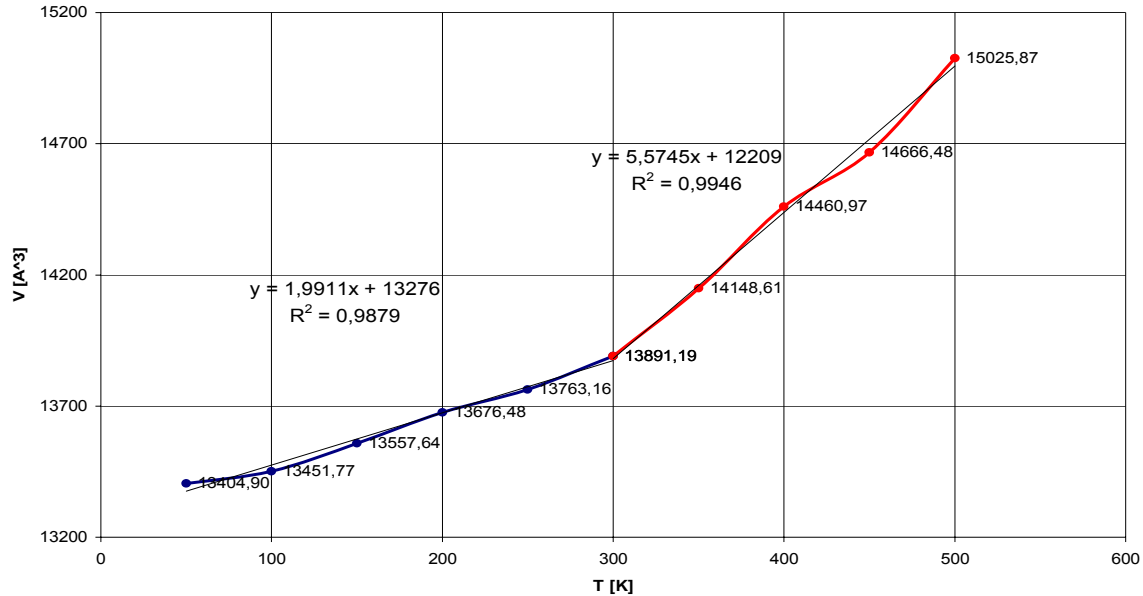
Para la primera secuencia de simulaciones se obtuvieron excelentes resultados en cuanto al ajuste a una línea recta pues en la primera zona el $R^2=0,9879$ y en la segunda zona el $R^2=0,9946$. El esquema de estos resultados se puede observar en la gráfica 6. Las ecuaciones que se obtuvieron para la primera y segunda zona son respectivamente:

$$y = 1,9911x + 13276$$

$$y = 5,5745x + 12209$$

Los valores del coeficiente de expansión térmica calculados fueron $\alpha_1 = 146,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $\alpha_2 = 465 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

Coeficiente de Expansión Térmica - Polimida 2
CORRIDA 1



Gráfica 6 Coeficiente de expansión térmica – Polimida 2. Secuencia de simulaciones 1.

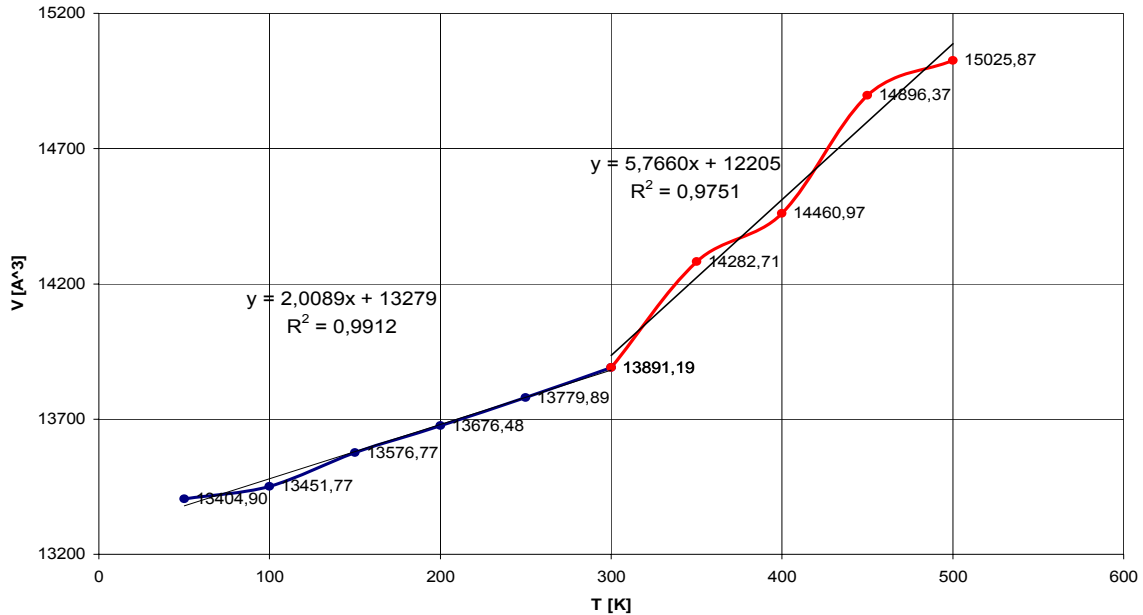
Es de resaltar que el valor de α en la segunda zona es más de tres veces el valor de α en la primera zona. Esto implica que hasta 300 K la polimida tiene un coeficiente de expansión térmica relativamente bajo, pero a esta temperatura ocurre un cambio en la estructura cristalina de la polimida, lo cual hace que el valor de α se triplique.

Los resultados de la segunda secuencia se pueden observar en la gráfica 7. Para la segunda secuencia se volvieron a obtener datos con excelente ajuste a una línea recta, sobre todo en la primera zona. Los valores del factor de correlación fueron $R^2=0,9912$, en la primera zona y $R^2=0,9751$, en la segunda zona. Las ecuaciones de las líneas de tendencia son:

$$y = 2,0089x + 13279$$

$$y = 5,7660x + 12205$$

Coeficiente de Expansión Térmica - Polimida 2
CORRIDA 2

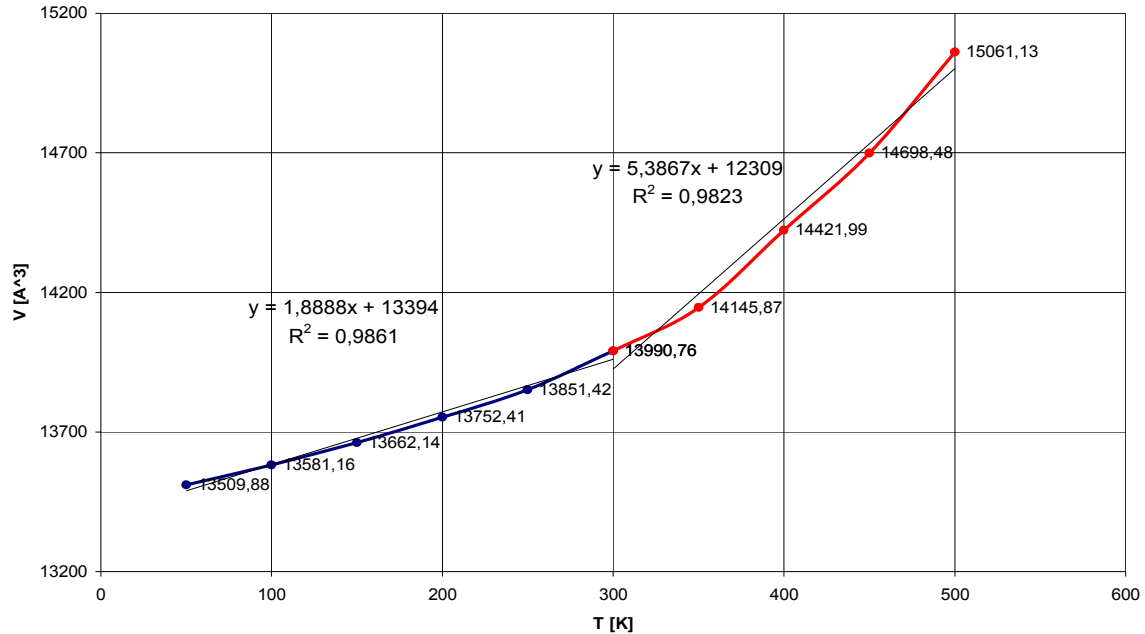


Gráfica 7. Coeficiente de expansión térmica – Polimida 2. Secuencia de simulaciones 2.

Los valores calculados para el coeficiente de expansión térmica fueron: $\alpha_1 = 146,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $\alpha_2 = 464,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Estos datos son exactamente iguales para la primera zona y muy cercanos en la segunda zona, esto da un visto bueno a la confiabilidad de los resultados obtenidos. La mayor diferencia entre valores obtenidos en esta secuencia y la anterior es de aproximadamente 230 \AA^3 lo cual es cerca del 1.57% de diferencia entre las dos secuencias y se da a una temperatura de 450 K.

En la gráfica 8 se encuentran los resultados obtenidos para la tercera secuencia. En esta tercera secuencia de simulaciones se confirmó la confiabilidad de los datos previamente obtenidos, ya que los resultados en esta secuencia fueron muy similares a los de las secuencias previas, pero se notó que el cambio en la pendiente entre la zona 1 y la zona 2 aunque sigue siendo fuerte, es menos drástico.

Coeficiente de Expansión Térmica - Polimida 2
CORRIDA 3



Gráfica 8. Coeficiente de expansión térmica – Polimida 2. Secuencia de simulaciones 3.

Los valores de nuevo se ajustan muy bien a una línea recta con factores de correlación $R^2=0,9861$ y $R^2=0,9823$. Las ecuaciones de las líneas de tendencia son las siguientes:

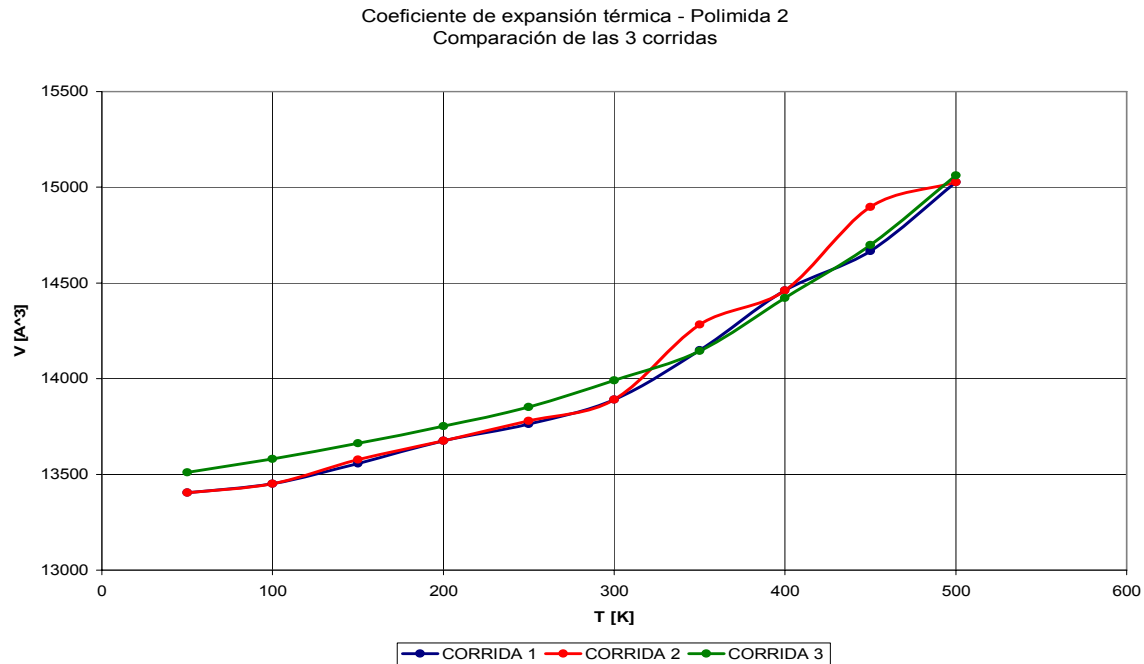
$$y = 1,8888x + 13394$$

$$y = 5,3867x + 12309$$

Los valores calculados del coeficiente de expansión térmica son $\alpha_1=143,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ y $\alpha_2=434,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

En la gráfica 9 se observa la gran similitud existente entre las secuencias, especialmente entre las secuencias 1 y 2 en la primera zona; también se puede apreciar la diferencia que hay entre las secuencias 1 y 2 en las temperaturas de 350K y 450 K, pero estas diferencias no alcanzan siquiera el 2%. De nuevo, si se desea tener un dato, el cual se deba escoger como el resultado a presentar, el de

la tercera serie de simulaciones es el indicado; pues esta secuencia fue realizada con un delta de temperatura menor.



Gráfica 9. Coeficiente de expansión térmica – Polimida 2. Comparación de las 3 secuencias.

Adicionalmente se observó que la secuencia 3 tiene un cambio de pendiente menos dramático y que este parece ocurrir a 350 K en vez de 300 K, pero para efectos de normalización del método de cálculo de las propiedades se siguieron utilizando los intervalos de 50 K hasta 300 K y desde 300 K hasta 500 K.

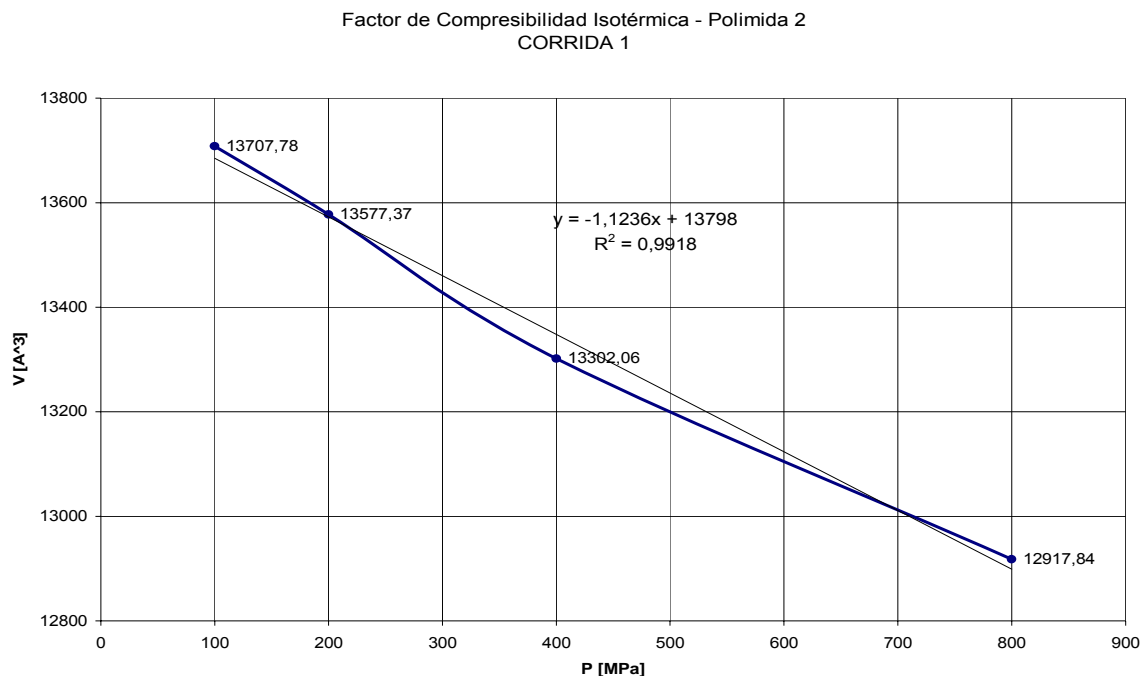
La diferencia entre los valores obtenidos en la primera zona entre las dos primeras secuencias y la tercera no supera el 0.8%, lo cual se encuentra entre el rango de diferencia tolerable para este tipo de simulaciones.

En la gráfica 10 se encuentran los resultados de la secuencia para el cálculo del factor de compresibilidad isotérmica. En esta serie de simulaciones se obtuvieron

datos con buen ajuste a una línea recta con un $R^2=0,9918$ y ecuación de la línea de tendencia:

$$y = -1,1236x + 13798$$

El valor del factor de compresibilidad isotérmico calculado fue $\kappa=81,8 \times 10^{-6} \text{ MPa}^{-1}$ y de su inverso el módulo global igual a 12,2 GPa.



Gráfica 10. Factor de compresibilidad isotérmica – Polimida 2. Secuencia de simulaciones 1.

No se hicieron simulaciones a presiones más altas debido a que entre mayor sea la presión, más lejos se estará del equilibrio y por tanto se correría el riesgo de no obtener datos confiables. Otro detalle que se debe tener en cuenta es que el cambio de la estructura interna que se puede intuir por las gráficas del coeficiente de expansión térmica (debido al cambio de pendiente) a 300 K, no se puede observar en estas gráficas, debido a que se debería realizar una simulación con

una presión cercana a 0 MPa para observar como afectaría esta transición del material a la propiedad que se está estudiando.

En la tabla 4, se encuentran consignados los resultados de las secuencias para el cálculo del coeficiente de expansión térmica antes y después del cambio de la estructura interna de la polimida, además del valor obtenido para el módulo global.

Polimida 2	$\alpha_1 [1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	R_1^2	$\alpha_2 [1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}]$	R_2^2	$\beta [\text{Gpa}]$	R^2
Secuencia 1	146,5	0,9879	465	0,9946	12,2	0,9918
Secuencia 2	146,5	0,9912	464,8	0,9751		
Secuencia 3	143,6	0,9861	434,8	0,9823		

Tabla 4. Resultados de α , β_1 , β_2 y R^2 para la polimida 2.

En general los datos muestran un buen ajuste a una línea recta que era lo esperado, y los valores obtenidos para el coeficiente de expansión térmica y el factor de compresibilidad isotérmica están dentro del rango típico de las polimidias. En la polimida 2 se descarta que una posible fusión sea la causante del drástico cambio de pendiente de la gráfica a la temperatura de 300 K pues la fusión ocurre a más de 500 K.

El cambio de pendiente que se observó en la polimida 2 es relativamente común; generalmente en la literatura para las polimidias que presentan este comportamiento se presentan dos valores de α , uno a 300 K y otro a aproximadamente 400 K; y para las polimidias que son altamente resistentes al calor se presenta otro valor a 500 K.

A pesar de que la polimida 2 tiene un punto de fusión aproximado de 547 K, no se realizaron simulaciones por encima de 500 K debido a que al acercarse al punto de fusión las simulaciones pierden confiabilidad porque estas simulaciones tienen condiciones de frontera periódicas y esto hace que no se tenga en cuenta la tensión superficial.

El valor del coeficiente de expansión térmica calculado es mayor para la polimida 2 y el valor del módulo global es mayor para la polimida 1. Estos resultados

indican que las interacciones entre las cadenas de la polimida 1 son más fuertes que las existentes entre las de la polimida 2. Esto se debe a que la molécula con interacciones más débiles se expandirá más al aumentar la temperatura, y además, requerirá un menor esfuerzo para comprimirla cierto volumen. Dado que las dos moléculas son exactas exceptuando su puente de unión, las diferencias que existan en sus propiedades se deberán al efecto que tenga el puente de unión en el complejo de transferencia de carga. A primera vista se podría decir que el puente de 6FDA afectará de manera más radical el complejo de transferencia de carga de la polimida gracias a que es de mayor volumen y por tanto separaría en mayor proporción las cadenas poliméricas. Pero el fluor interactúa con la cadena polimérica de manera tal que hace que el puente de sulfuro tenga un efecto mayor sobre el complejo de transferencia de carga a pesar de tener un menor volumen.

CONCLUSIONES

Por medio de simulaciones de dinámica molecular se caracterizaron el oligómero de éter-imida con puente de sulfuro y el oligómero de éter-imida derivado del 6FDA, obteniéndose resultados que dejan ver la similitud de las propiedades de estos compuestos con las de los empleados actualmente en las industrias aeroespacial, microelectrónica y de membranas.

Queda claro que el complejo de transferencia de carga actúa en mayor medida en el oligómero de éter-imida derivado del 6FDA, pues posee un mayor módulo global y un menor coeficiente de expansión térmica. Dado que las dos moléculas son idénticas excepto por el puente, se puede concluir que la diferencia de estas polímeros en sus propiedades se debe a la diferencia en tamaño y naturaleza electrostática de sus puentes.

Los datos que se obtuvieron poseen alta confiabilidad, gracias a que se obtuvieron valores muy cercanos a pesar de que se generaron a partir de diferentes secuencias de simulación. Además el ajuste realizado a líneas rectas tuvo gran éxito, pues los valores de R^2 son fueron bastante altos.

Cabe resaltar que a pesar de que la dinámica molecular posee ciertas limitaciones (cargas locales estáticas, condiciones de frontera periódicas), es una excelente herramienta en la etapa experimental de un material,

Es evidente que la dinámica molecular y en general la simulación es una gran herramienta para predecir las propiedades de nuevos compuestos o de antiguos compuestos en nuevas aplicaciones. Esto implica un gran ahorro de tiempo y recursos con respecto a la experimentación. No por esto se debe reemplazar la experimentación por la simulación sino más bien se debe usar esta última para guiarla.

RECOMENDACIONES

Para hacer de la caracterización mas completa se sugiere determinar la capacidad calorífica de las polimidas para tener indicios de sus propiedades aislantes o conductoras las cuales son definitivas en el momento de su aplicación en la industria aeroespacial y microelectrónica las cuales son las de mayor interés.

Para hacer de los resultados obtenidos datos confiables se podrían realizar simulaciones con sistemas de aproximadamente 10000 partículas con un gradiente de temperatura de 20K y con tiempos de simulación no inferiores a 100ps. Estas condiciones asegurarán que el sistema sea una muestra representativa y que el cambio entre una simulación y la siguiente no van a ser un factor que impida que el sistema se equilibre. Debido a que realizar simulaciones de esta escala en los mismos equipos que se realizaron las presentadas en este trabajo conllevaría un largo tiempo se recomienda utilizar programas tales como LAMMPS que trabajan en paralelo, es decir dividen las supercelda en varias celdas y las simula simultáneamente. El único problema es que solo se pueden simular sistemas ortorrómbicos tales como el oligómero de éter-imida con puente de sulfuro.

Por último se recomienda realizar algunos cálculos de la energía interna de la polimida 2 para saber con certeza que ocurre cuando se calienta por encima de 300K.

REFERENCIAS

1. Weiser, E.S., T.F. Johnson, and T.L.S. Claire, *High temperature polyimide foams for aerospace vehicles*. 44th International SAMPE Symposium, 1999. **44**: p. 511-525.
2. Tanaka, K., et al., *Gas permeation and separation properties of sulfonated polyimide membranes*. Polymer, 2006. **47**(12): p. 4370-4377
3. Gedde, U.W., *Polymer physics*. 1995, London: Chapman & Hall. 298.
4. Colquhoun, H.M., et al., *Single crystal X-ray studies of aromatic oligomers: structure of models for polyimides derived from hexafluoroisopropylidene- and sulfone-bridged dianhydrides*. POLYMER, 1994. **35**(11): p. 2265-2271.
5. Rappe, A.K., et al., *UFF, a full periodic table force field for molecular mechanics and molecular dynamics simulations*. J. Am. Chem. Soc., 1992. **114**: p. 10024-10035.
6. Mayo, S.L., B.D. Olafson, and W.A. Goddard, *Dreiding: A generic force field for molecular simulations*. J. Phys. Chem., 1990. **94**: p. 8897-8909.
7. Brooks, B.R., et al., *CHARMM: A Program for Macromolecular Energy, Minimization and Dynamics Calculations*. J. Comp. Chem., 1983. **4**: p. 187-217.
8. McQuarrie, D.A., *Statistical Mechanics*. Harper's Chemistry Series. 1975, New York: Harper & Row. 641.
9. Goddard, W.A., D. Hong-Quiang, and N. Karasawa, *Optimal spline cutoffs for Coulomb and van der Waals interactions* Chemical Physics Letters, 1992. **193**(1-3): p. 197-201.
10. Karasawa, N. and W.A.G. III, *Acceleration of convergence for lattice sums*. J. Phys. Chem., 1989. **93**: p. 7320-7327.
11. Smith, J.M., *Introduction to chemical engineering thermodynamics*. 7th ed. McGraw Hill Chemical Engineering Series. 2005, Boston: McGraw Hill. 817.
12. Kotov, B.V., et al., *Aromatic polyimides as charge transfer complexes*. Polymer Science U.S.S.R., 1977. **19**(3): p. 711-716.
13. Hoover, W., *Canonical dynamics: equilibrium phase-space distributions*. Phys. Rev. A, 1985. **31**: p. 1695.
14. Allen, M.P. and D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. 1987, New York: Oxford. 385.
15. www.matweb.com.
16. O'Mahoney, C.A., et al., *Single crystal X-ray studies of aromatic oligomers: conformation and packing in isomeric pyromellitimide-ether-sulfones*. Macromolecules, 1991. **24**(24): p. 6527-6530.
17. Rodrigues, P.C.R. and F.M.S. Fernandes, *Molecular dynamics of phase transitions in clusters of alkali halides*. Int. J. of Quantum Chem., 2001. **84**(2): p. 169-180.
18. Brillhart, M.V., et al., *Molecular modelling and structure studies of LARC-CPI semicrystalline polyimide* Polymer, 1997. **38**(12): p. 3059-3068.
19. Frenkel, D., *Simulation of liquids and solids: molecular dynamics and Monte Carlo methods in statistical mechanics* 1987, New York: Elsevier Science Pub. Co. 481.

20. Kitano, Y., et al., *The crystal structure of a rigid-rod aromatic polyimide: application of a molecular simulation technique to calculate the structure* Polymer, 1995. **36**(6).
21. Lee, C.W., S.M. Kwak, and T.H. Yoon, *Synthesis and characterization of polyimides from bis (3-aminophenyl)-2,3,5,6-tetrafluoro-4-trifluoromethylphenyl phosphine oxide (mDA7FPPO)*. Polymer, 2006. **47**: p. 4140-4147.
22. Yamakov, V., et al., *Deformation-mechanism map for nanocrystalline metals by molecular dynamics simulation*. Nature, 2004. **3**(January): p. 43-47.
23. Schmeckpeper, M., *Polyimide composites challenge metals*. Engineering Materials, 2001: p. 64-69.
24. Shin, J., *Molecular dynamics interpretation of the structures of polyimides for organic electroluminescent devices*. Mol. Cryst. Liq. Cryst., 2003. **405**: p. 11-17.