



Universidad  
Internacional  
de Andalucía

## TÍTULO

MICROREOLOGÍA DE MATERIALES POLIMÉRICOS

## AUTOR

Óscar Luengo Salamero

	<b>Esta edición electrónica ha sido realizada en 2025</b>
Director	Dr. Alessandro Patti
Institución	Universidad Internacional de Andalucía
Curso	<i>Máster Universitario en Simulación Molecular (2024/25)</i>
©	Óscar Luengo Salamero
©	De esta edición: Universidad Internacional de Andalucía
Fecha documento	2025



Universidad  
Internacional  
de Andalucía



**Atribución-NoComercial-SinDerivadas  
4.0 Internacional (CC BY-NC-ND 4.0)**

Para más información:

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.es>

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.en>

# MICROREOLOGÍA DE MATERIALES POLIMÉRICOS

Trabajo Fin de Máster

**un**  
**i** Universidad  
Internacional  
de Andalucía  
**A**

**Autor:** Óscar Luengo Salamero

**Director:** Dr. Alessandro Patti

**Máster:** Simulación Molecular

**Fecha de presentación:** Julio de 2025



## RESUMEN

Este Trabajo Fin de Máster aborda el estudio de las propiedades viscoelásticas de materiales poliméricos, centrándose en el polietileno (PE) y su modificación mediante la incorporación de nanopartículas distribuidas en nanodímeros (NP2), con el objetivo de comprender cómo estas últimas alteran las propiedades del material a escala local. Para ello, se empleó la simulación molecular como herramienta principal, utilizando un modelo de Kremer-Grest (KG). Se construyeron y analizaron comparativamente dos sistemas: uno compuesto por polietileno puro y un segundo sistema nanocompuesto, que contenía un 5% en peso de nanodímeros rígidos (NP2). Las interacciones intermoleculares se modelaron mediante un potencial puramente repulsivo Weeks-Chandler-Andersen (WCA), mientras que la conectividad de las cadenas poliméricas se aseguró con un potencial no lineal FENE y su rigidez se moduló con un potencial de flexión. Las simulaciones se llevaron a cabo en el colectivo NVT a temperatura constante. Un aspecto metodológico crucial, validado mediante simulaciones comparativas, fue la elección del potencial WCA también para las interacciones entre nanopartículas. Esta decisión fue fundamental para prevenir la formación de agregados, un problema recurrente con potenciales atractivos tipo Lennard-Jones, garantizando así una dispersión homogénea y estable de las nanopartículas en la matriz polimérica. La estabilidad estructural y energética de ambos sistemas fue confirmada a través del análisis de los parámetros estructurales y energéticos del sistema, demostrando que la adición de nanopartículas no alteraba significativamente la conformación global de las cadenas de polímero. Sin embargo, el análisis de la dinámica de las cadenas reveló que, si bien el desplazamiento cuadrático medio (MSD) era mayor en el sistema puro, el coeficiente de difusión era superior en el nanocompuesto. Este hallazgo sugiere que las nanopartículas, aunque imponen restricciones, generan simultáneamente zonas de baja densidad o "camino preferenciales" que facilitan la difusión local de las cadenas. A partir del MSD de la trazadora, se calcularon los módulos de almacenamiento ( $G'$ , elástico) y de pérdida ( $G''$ , viscoso). El comportamiento súper-difusivo en el nanocompuesto se tradujo directamente en una alteración de la respuesta viscoelástica: la transición del dominio viscoso ( $G'' > G'$ ) al elástico ( $G' > G''$ ) se desplazó hacia frecuencias más bajas. Esto indica que el nanocompuesto adquiere un comportamiento de sólido elástico a escalas de tiempo más largas que el polímero puro. Coherentemente, se determinó una menor viscosidad local para el sistema con nanopartículas. Este estudio demuestra cómo la Microreología, acoplada a la simulación molecular, es una herramienta poderosa para detectar las modificaciones estructurales a nano-escala con cambios en la respuesta viscoelástica de los materiales proporcionando información crítica para el diseño de materiales poliméricos avanzados.

## ABSTRACT

This Master's Thesis addresses the study of the viscoelastic properties of polymeric materials, focusing on polyethylene (PE) and its modification through the incorporation of nanoparticles built as dimers (NP2), with the aim of understanding how they alter the material's properties at a local scale. To this end, molecular simulation was employed as the primary tool, utilizing a Kremer-Grest (KG) model. Two systems were constructed and comparatively analyzed: a pure polyethylene system and a second nanocomposite system containing 5 wt% of rigid nanodimers (NP2). Intermolecular interactions were modeled using a purely repulsive Weeks-Chandler-Andersen (WCA) potential, while polymer chain connectivity was ensured with a FENE nonlinear potential, and their stiffness was modulated with a bending potential. The simulations were conducted in the NVT ensemble at a constant temperature. A crucial methodological aspect, validated through comparative simulations, was the selection of the WCA potential for nanoparticle-nanoparticle interactions as well. This choice was fundamental in preventing aggregation, a recurring issue with attractive Lennard-Jones type potentials, thereby ensuring a homogeneous and stable dispersion of the nanoparticles within the polymer matrix. The structural and energetic stability of both systems was confirmed by analyzing the system's structural and energetic parameters, which demonstrated that the addition of nanoparticles did not significantly alter the overall conformation of the polymer chains. However, the analysis of chain dynamics revealed that while the mean square displacement (MSD) was greater in the pure system, the diffusion coefficient was higher in the nanocomposite. This finding suggests that the nanoparticles, while imposing constraints, simultaneously create low-density regions or "preferential pathways" that facilitate local chain diffusion. From the tracer MSD, the storage ( $G'$ , elastic) and loss ( $G''$ , viscous) moduli were calculated. The super-diffusive behavior in the nanocomposite directly translated into an altered viscoelastic response: the crossover from the viscous-dominated ( $G'' > G'$ ) to the elastic-dominated ( $G' > G''$ ) regime shifted to lower frequencies. This indicates that the nanocomposite behaves as an elastic solid at longer time scales compared to the pure polymer. Consistently, a lower local viscosity was determined for the system containing nanoparticles. This study demonstrates how Microrheology, coupled with molecular simulation, is a powerful tool for correlating nano-scale structural modifications with changes in the viscoelastic response of materials, providing critical information for the design of advanced polymeric materials.

---

## Índice

---

Introducción.....	1
Materiales y métodos .....	5
Modelo Kremer-Grest .....	5
Resultados y discusión.....	11
Criterios de estabilización .....	11
Re y Rg: Sistema puro de Polietileno .....	13
Re y Rg: Sistema de Polietileno con nanopartículas insertadas .....	15
MSID: Distancias internas cuadráticas medias .....	18
Energía del Sistema.....	19
Sistemas con partícula trazadora.....	21
Análisis estructural, función de distribución radial.....	23
Desplazamiento cuadrático medio (MSD).....	25
MSD: Polietileno .....	25
MSD: Nanopartículas.....	28
Viscoelasticidad .....	29
Microreología .....	31
Estudio de los módulos viscoelásticos.....	36
La tangente de pérdida.....	38
Cálculo de viscosidad local.....	40
Conclusiones.....	43
Bibliografía .....	45



---

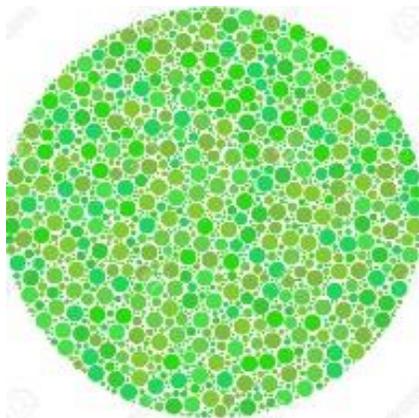
## Introducción

---

Los polímeros son macromoléculas formadas por la repetición de unidades más pequeñas llamadas monómeros, unidas mediante enlaces covalentes. Estas estructuras pueden ser lineales, ramificadas o reticuladas, y su comportamiento depende de factores como la distribución molecular, la interacción con el entorno o su conformación espacial. Son materiales esenciales en nuestra vida cotidiana desempeñando un papel fundamental en una amplia variedad de aplicaciones y sectores industriales [1]. Son una vertiente esencial en el desarrollo de tecnología e industria debido a sus propiedades únicas y versatilidad, desde el plástico en envases hasta fibras textiles, pasando por biomateriales y componentes electrónicos, son básicos en nuestra sociedad actual [2] y se prevé que sean aún más cruciales en el futuro en sectores tan importantes como el aeronáutico, la construcción, la salud, materiales inteligentes y la nanotecnología [3]. La caracterización de estos polímeros es crucial para optimizar su rendimiento y adaptar sus propiedades a aplicaciones específicas. Estas propiedades abarcan aspectos mecánicos, térmicos, eléctricos y químicos, así como reológicos [4]. En este contexto, la viscoelasticidad tiene especial relevancia, es una propiedad fundamental en aplicaciones que requieren materiales que puedan absorber energía o que respondan de forma controlada a esfuerzos externos [5]. Los materiales viscoelásticos son aquellos que muestran tanto propiedades viscosas como elásticas de manera conjunta, lo que significa que exhiben tanto un comportamiento característico bajo carga constante, así como una capacidad de recuperación determinada después de eliminar la carga. En términos más específicos, los materiales que muestran un comportamiento más viscoso dentro de la dualidad viscoelástica fluyen gradualmente bajo tensión constante. Esto significa que experimentan una deformación continua mientras están sometidos a una carga constante, similar al comportamiento de un líquido viscoso. Sin embargo, aquellos con un comportamiento más elástico se diferencian de los líquidos viscosos, ya que tras fluir tienen la capacidad de recuperar su forma original una vez que se elimina la carga o la tensión aplicada. Este comportamiento elástico es similar al de los materiales sólidos elásticos. La comprensión y el análisis detallado de estas propiedades, mediante técnicas avanzadas de caracterización, son esenciales para desarrollar polímeros que cumplan con los requisitos de rendimiento en los sectores tecnológicos e industriales del futuro.

La incorporación de nanopartículas en los polímeros ha demostrado ser una estrategia eficaz para mejorar sus propiedades físicas y químicas, dando origen a materiales avanzados conocidos como nanocompuestos [6]. Las nanopartículas pueden ser de

naturaleza tanto orgánica como inorgánica, como óxidos metálicos, nanotubos de carbono o incluso polímeros compactados, y su inclusión puede conferir propiedades tales como mayor resistencia mecánica, mejor conductividad eléctrica o térmica, y una mayor resistencia a la degradación ambiental. Si se formulan de manera correcta, los nanocompuestos o nano-composites pueden tener un gran impacto en diversas aplicaciones industriales clave, como recubrimientos, pinturas, electrónica, envases de alimentos y productos de cuidado personal. En sectores como el aeroespacial, estos materiales son objeto de intensa investigación, ya que pocas alternativas pueden lograr las increíbles propiedades fuera de lo común que son cruciales, como el control de barreras de gases o la resistencia al oxígeno atómico en las altas capas de la atmósfera [7]. Los nanocompuestos incluyen partículas cuya dimensión mínima se encuentra en escala de nanómetros. La presencia de tales nano-rellenos puede alterar drásticamente la dinámica y morfología local de las cadenas del polímero que las contienen, así como la respuesta macroscópica del material. El origen de estas alteraciones se atribuye al delicado equilibrio entre las fuerzas entrópicas y entálpicas que se establecen a escala



**Figura 1. Representación gráfica del cambio de superficie de contacto mediante la inclusión de nanopartículas.**

nanométrica en la interfaz entre el anfitrión y el huésped. El pequeño tamaño de las nanopartículas proporciona una relación superficie de contacto - volumen más grande en comparación a partículas de escalas superiores [8]. Es un principio representable con esferas: En una esfera grande dividida en muchas esferas más pequeñas con el mismo volumen total (Figura1), las esferas más pequeñas tendrán más área superficial combinada que la esfera grande original. Como consecuencia de esta relación superficie-volumen, la interfaz entre las nanopartículas y el polímero aumenta, permitiendo que un mayor número de cadenas puedan interactuar con las nanopartículas. En función de la naturaleza de las partículas, se puede llegar a modificar tanto la deformación como la relajación de las cadenas de polímero e influir en su respuesta a estímulos externos como temperatura, presión o fuerzas mecánicas [9]. Predecir y controlar el

comportamiento macroscópico de los nanocompuestos depende de la comprensión completa de los fenómenos físicos que tienen lugar a nivel nanométrico, que están relacionados con la movilidad de las cadenas y las nanopartículas. En términos generales, estos fenómenos dependen de propiedades intrínsecas del polímero, de las nanopartículas y propiedades resultantes de la combinación de ambos.

La simulación molecular se ha convertido en una herramienta esencial en la investigación de los nanocompuestos, que permite explorar su comportamiento a nivel molecular y desempeña un papel crítico en el entendimiento y desarrollo de estos materiales [10] [11] [12]. La simulación molecular no solo profundiza en la comprensión fundamental de los nanocompuestos, sino que también puede aplicarse en la optimización de sus propiedades y en el diseño de nuevos materiales. Al modelar las interacciones a escala microscópica, podemos conocer su comportamiento sin necesidad de dedicar tiempo de experimentación o recursos materiales, siendo esto quizá una de las ventajas más determinantes para su incorporación en la industria: la reducción de costes de diseño respecto a los obtenidos por métodos tradicionales. El objetivo de este trabajo es desarrollar y aplicar metodologías de simulación molecular para estudiar y comparar diversas propiedades cruciales para polímeros y nanocompuestos, utilizando polietileno (PE) y nanopartículas (NP2) en forma de dímeros como base de estudio. Se abordarán propiedades mecánicas y estructurales, haciendo un especial énfasis en la viscoelasticidad y su caracterización mediante una técnica novel como la Microreología.

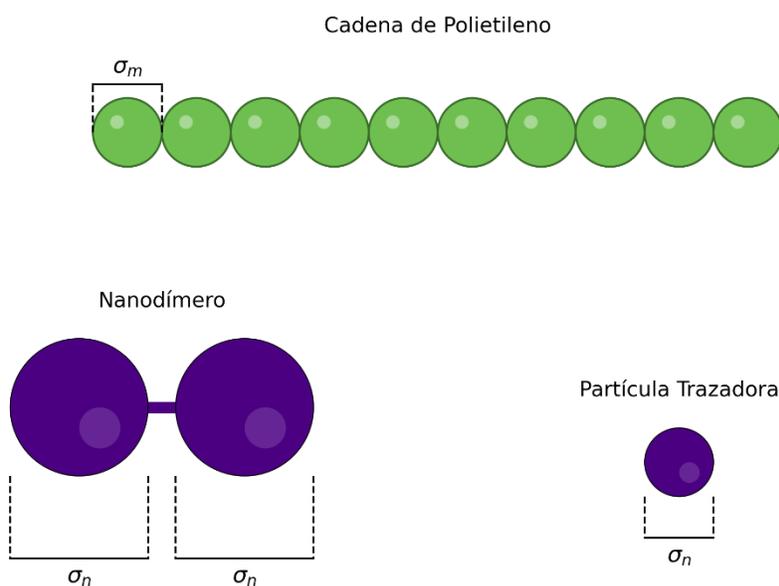
Las propiedades viscoelásticas de los polímeros y nanocompuestos se miden generalmente con instrumentos mecánicos, los cuales capturan las propiedades macroscópicas del material al registrar su respuesta a la tensión realizada. Sin embargo, estos instrumentos presentan inconvenientes como limitación en el rango de oscilación o la falta de capacidad de medidas a nivel no macroscópico [13]. Para superar estas limitaciones, se han desarrollado técnicas alternativas como la Microreología (MR), que permite medir las propiedades viscoelásticas de los polímeros en condiciones menos comunes. Este tipo de técnicas complementarias permite una comprensión más amplia y detallada de la viscoelasticidad en diversas escalas, brindando información clave para el desarrollo de nuevos materiales. La MR puede ser pasiva o activa, dependiendo de cómo se mida el movimiento de las partículas en el medio [13]. En la pasiva, se observa el movimiento natural de las partículas sin aplicar fuerzas externas, lo que implica un menor coste computacional y resulta ideal para obtener propiedades reales del material, ya que el sistema se estudia en equilibrio sin perturbarlo. En cambio, en la activa se aplica una fuerza externa controlada para inducir el movimiento. Aunque esto supone un mayor coste computacional, puede ser útil en ciertos casos, ya que permite explorar situaciones donde la MR pasiva no es viable, como en materiales con un movimiento térmico insuficiente o cuando se requiere mayor control sobre las condiciones de prueba

fuera del equilibrio. La MR se puede desarrollar mediante simulación molecular, en la que una nanopartícula se introduce en el sistema que se desea estudiar. Esta partícula se denomina “Partícula trazadora”, y su coeficiente de desviación cuadrático medio es el factor clave con el que se simula el comportamiento del material a una tensión externa, lo que permite calcular las propiedades viscoelásticas del sistema [14]. Es una técnica altamente dependiente del tamaño de la partícula trazadora, ya que, la naturaleza de su movimiento es un factor que influye directamente en el alcance final de la medición. Las nanopartículas más pequeñas tienen un rango de interacciones corto, por lo que a igualdad del resto propiedades como la morfología difunden más rápido, pero únicamente proporcionan información precisa sobre la estructura del material a escala local. Por otro lado, las partículas más grandes pueden llevar a resultados que reflejan un comportamiento más macroscópico, pero requieren sistemas más grandes con interacciones más complejas y por consiguiente, un coste computacional más elevado. En este trabajo, nos hemos centrado en la obtención de propiedades viscoelásticas a nivel local, un enfoque que puede presentar ventajas significativas frente al estudio a nivel macroscópico. Una de las principales ventajas es la capacidad de detectar heterogeneidades en la estructura del material, lo que permite identificar variaciones en las propiedades que podrían no ser evidentes en mediciones a gran escala. Otra ventaja podría ser la capacidad de estudio de los materiales en las zonas donde su funcionalidad es más crítica. Este nivel de resolución resulta especialmente relevante en el diseño y desarrollo de nuevos compuestos, ya que permite ajustar y optimizar propiedades específicas en distintas regiones del material, recortando el tiempo de cálculo que sería necesario para un estudio macroscópico. Por ejemplo, en el caso de adhesivos, es posible optimizar las propiedades precisamente en las áreas de contacto con el sustrato, mejorando así la calidad de la unión. Del mismo modo, en los barnices de protección de pinturas, el enfoque local permite maximizar la resistencia al rayado y a la degradación causada por agentes químicos en la superficie expuesta, que es donde estas propiedades son más críticas. Además, esta metodología proporciona información más detallada sobre las interacciones entre los componentes del material a escala microscópica, lo que facilita una comprensión más profunda de su comportamiento y, en consecuencia, un diseño más eficiente y personalizado para aplicaciones específicas.

En conjunto, el análisis viscoelástico a nivel local no solo amplía las posibilidades de caracterización de materiales, sino que también se posiciona como una herramienta clave para avanzar en la innovación y optimización de materiales funcionales de alto rendimiento. En algunos casos, este tipo de análisis permite incluso calcular propiedades como la viscosidad estacionaria a nivel local de manera directa, proporcionando datos precisos sin necesidad de recurrir a métodos de simulación alternativos que pueden ser más complejos de implementar, convirtiéndolo en una alternativa eficiente y accesible.

### Modelo Kremer-Grest

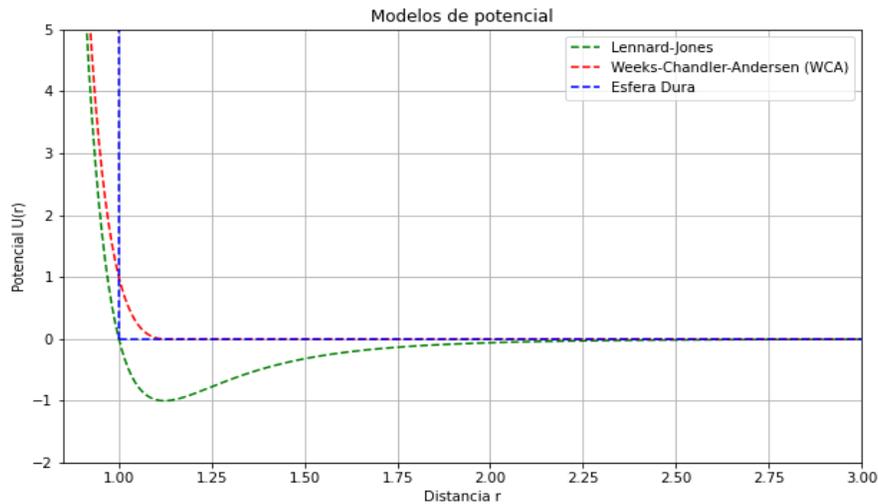
El modelo de campo de fuerza utilizado fue el modelo presentado por Kremer y Grest [15], aquí denominado (KG), el cual es un modelo estándar en el estudio de propiedades en el campo de los polímeros. Es un Modelo de tipo *bead and spring* (esferas y muelles) en el que las interacciones intermoleculares entre todas las partículas presentes en el sistema se rigen por un el potencial Weeks-Chandler-Andersen (WCA) (Ecuación 1), una variación del potencial Lennard Jones (LJ) puramente repulsivo que se trunca hasta una distancia de corte, y se desplaza para que se anule a esa distancia de corte. El movimiento dinámico del modelo se implementa mediante el coeficiente de fricción entre partículas definido como  $\Gamma = m/\tau$ , donde  $\tau$  es el tiempo de relajación característico del sistema, y se iguala al tiempo natural del sistema:  $\tau = \sigma (m/\varepsilon)^{1/2}$  simplificando los cálculos y asegurando un equilibrio adecuado en la dinámica. El parámetro  $\sigma$  define la distancia característica entre partículas (Figura 2),  $m$  es la masa de la partícula, y  $\varepsilon$  es la profundidad del pozo de energía del potencial. La distancia de corte en el modelo de interacciones se establece como  $r = (2^{1/6}) \sigma$ , que es el valor a partir del cual las interacciones se consideran despreciables [15].



**Figura 2.** Representación esquemática de las partículas presentes en el sistema simulado.

En la Figura 3 se comparan las interacciones intermoleculares repulsivas del modelo WCA y de esfera dura, con el modelo de fuerza atractiva LJ. Este tipo de modelos son una gran alternativa en sistemas de alta densidad en los que las partículas se encuentran a distancias muy cortas (como los polímeros), haciendo que las fuerzas atractivas pasen a ser prácticamente despreciables y, al eliminarlas, se conviertan en sistemas más simples y rápidos de computar.

$$U_{WCA}(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{-12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{-6} + \frac{1}{4} \right] \quad \text{for } r < 2^{1/6} \sigma \quad (1)$$



**Figura 3. Comparación de modelos de potencial atractivos (Lennard-Jones) y repulsivos (WCA y Esfera Dura).**

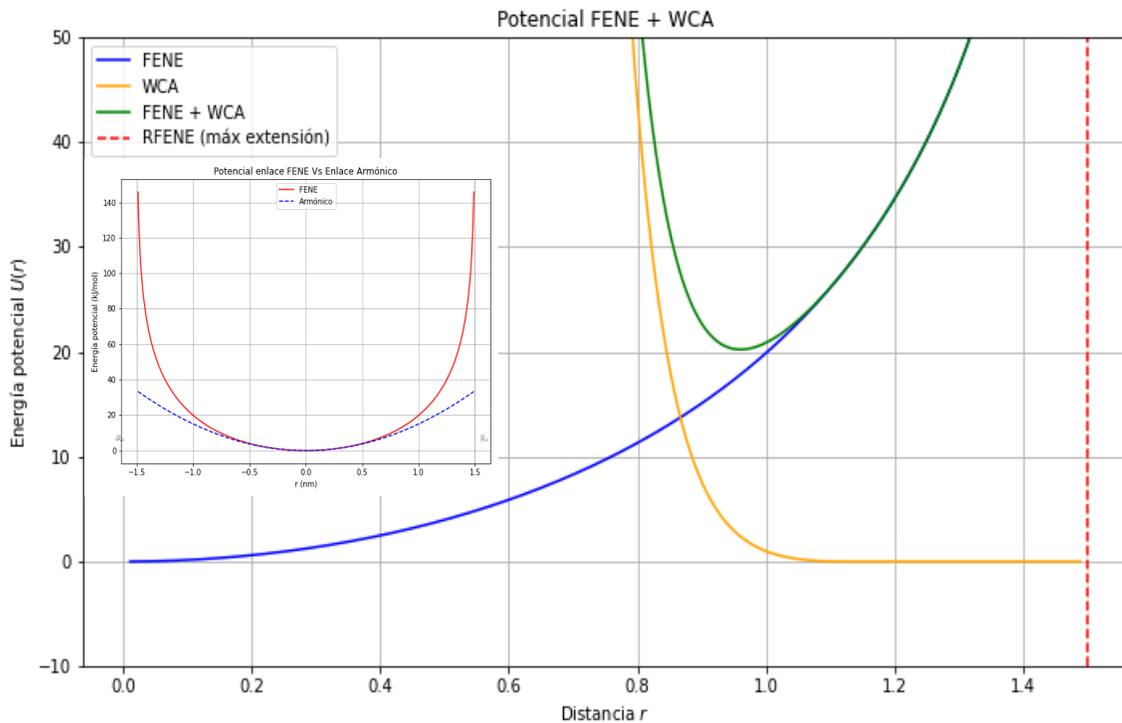
En el modelo KG, además del campo de fuerza WCA ya descrito, las interacciones intramoleculares entre monómeros unidos por enlaces covalentes en las cadenas poliméricas se describen mediante un potencial elástico no lineal finito extensible (FENE) (Ecuación 2). Estos enlaces, a diferencia de los modelos armónicos (Figura 4), presentan una energía potencial que aumenta exponencialmente cuando el enlace se estira más allá de una cierta longitud crítica, evitando así posibles roturas de enlace. Es particularmente útil a la hora de modelar sistemas en los que los enlaces están fuertemente restringidos como los polímeros o las cadenas de proteínas.

$$U_{FENE}(r) = -\frac{k_{FENE}R^2}{2} \ln \left[ 1 - \left( \frac{r}{R_{FENE}} \right)^2 \right] \quad (2)$$

El modelo KG establece para los enlaces tipo FENE un valor  $R_{FENE} = 1.5 * \sigma$  (nm) como máxima longitud de enlace y  $k_{FENE} = 30 * \epsilon / \sigma^2$  (KJ/mol nm<sup>2</sup>) como constante elástica de enlace [15]. En enlaces entre nanopartículas de cada dímero se utilizaron enlaces armónicos (Ecuación 3). Al no tratarse de cadenas poliméricas, y dada la naturaleza rígida de los enlaces propuestos ( $R_{eq} = 1.057$  nm,  $k_{Armo} = 1400$  (KJ/mol nm<sup>2</sup>)) no hay una gran elongación esperada entre las dos partículas. En este contexto, sería muy costoso energéticamente moverlos de su distancia de equilibrio, por lo que su resistencia a la rotura ya es muy alta de por sí. Por esta razón se consideró que no era necesario incorporar enlaces FENE que suponían un coste computacional superior [16].

$$U_{Armo}(r) = \frac{1}{2} k_{Armo}(r - r_0)^2 \quad (3)$$

La representación gráfica del potencial combinado 'FENE + WCA' en la Figura 4 (curva verde) ilustra la superposición aditiva de las contribuciones energéticas individuales del potencial FENE (curva azul) y el potencial WCA (curva amarilla) en función de la distancia  $r$ , lo que podría definirse como el potencial efectivo total entre dos átomos específicos que están enlazados covalentemente.



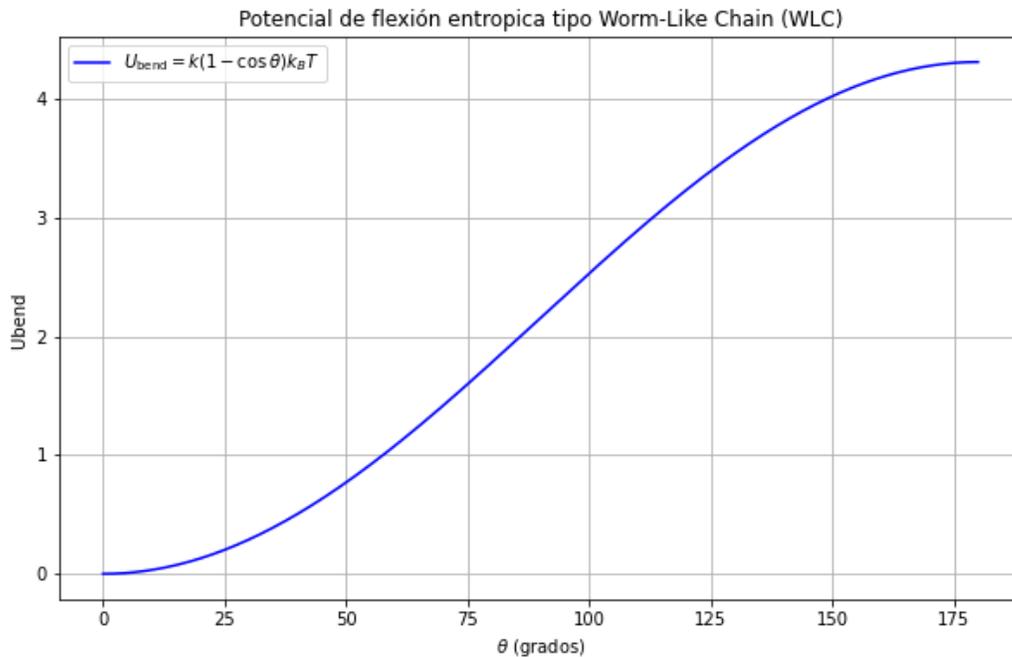
**Figura 4. Representación de los potenciales WCA y FENE que interactúan con las partículas enlazadas del sistema. El recuadro insertado muestra, a modo de comparación, el potencial de enlace Armónico vs FENE.**

A cortas distancias, el término WCA, domina el comportamiento energético total, resultando en un rápido incremento de la energía potencial. A medida que la distancia  $r$  aumenta, la influencia del potencial WCA disminuye abruptamente hasta anularse más allá de su radio de corte. Simultáneamente, el potencial FENE, que describe la energía asociada a la deformación de un enlace elástico no lineal con extensibilidad finita, comienza a tener un efecto más preponderante. La interacción entre la repulsión decreciente de WCA y la energía creciente del enlace FENE genera un mínimo energético en la curva combinada, el cual define la distancia de equilibrio del sistema. Finalmente, a distancias superiores al alcance del potencial WCA, la curva 'FENE + WCA' converge y se superpone completamente con la del potencial FENE aislado, ya que este último es el único que contribuye energéticamente en dicha región.

El modelo KG añade un potencial de flexión tipo Worm-Like Chain (WLC) fundamental [17] en biofísica y polímeros proporcionando una comprensión cuantitativa de cómo la flexibilidad y la rigidez influyen en las propiedades mecánicas y la conformación de las cadenas poliméricas. En polímeros semiflexibles como los cristales líquidos [18], el potencial de flexión es crucial porque la rigidez intrínseca de las cadenas reduce la libertad de movimientos rotacionales. Sin embargo, si el polímero a estudiar es completamente flexible, al ser potencialmente neutral (Figura 5), quizás no sea información verdaderamente relevante. La libre rotación y las conformaciones dominarían el comportamiento del polímero, relegando el potencial de flexión a un papel poco relevante. En cambio, factores como la longitud de las cadenas, los enredos y las interacciones inter/intramoleculares serían más determinantes para las propiedades observadas. En este estudio se ha incluido para adecuarse al modelo KG lo máximo posible y poder correlacionar los valores reportados en literatura con los validados en ese trabajo, independientemente de la flexibilidad del material. El Potencial de flexión se adecua a la Ecuación 4:

$$U_{bend}(\theta) = K(1 - \cos \theta)k_B T \quad (4)$$

Donde  $K$  es la constante de flexión del polímero y  $\theta$  el ángulo de la curva en función de la posición a lo largo de la longitud del polímero. El valor de  $K$  del modelo KG para PE (Tabla 2) es de  $K = 2.156$  (adimensional) [19].



**Figura 5. Representación del potencial de flexión “ $U_{bend}$ ”.**

El potencial  $U_{bend}$  refleja la resistencia a la flexión de la cadena polimérica debido a la estructura del sistema. A mayores ángulos y constante de flexión, mayor es la energía requerida para mantener esa configuración, y por lo tanto resulta menos energéticamente conveniente. Por otra parte, si un material es elástico y presenta una constante de flexión de valor inferior, o cadenas apenas flexionadas, supondrá un escenario energético más favorable.

En conjunto, la implementación del potencial repulsivo de Weeks-Chandler-Andersen (WCA), el potencial de enlace finitamente extensible no lineal (FENE), y el potencial de flexión  $U_{bend}$  permite una representación robusta y físicamente coherente del comportamiento de cadenas poliméricas en el marco del modelo KG [19]. Esta combinación de interacciones garantiza una correcta exclusión de volumen, una conectividad estable entre monómeros, y una resistencia realista a la flexión de la cadena, proporcionando así una base sólida para explorar las propiedades estructurales y dinámicas del sistema simulado. La elección de estos potenciales resulta clave para capturar con precisión la física esencial del polímero, asegurando la fiabilidad de los resultados obtenidos en los análisis posteriores.



---

## Resultados y discusión

---

### Criterios de estabilización

La estabilización del polímero es crucial en simulaciones porque garantiza que el sistema represente de manera realista las propiedades físicas y mecánicas del material en condiciones específicas. En dinámica molecular y simulaciones computacionales, un polímero sin estabilizar puede presentar configuraciones poco realistas, tensiones internas artificiales o un comportamiento no representativo de su estado de equilibrio. Por lo tanto, la estabilización, es un paso esencial para garantizar que los resultados obtenidos sean representativos del comportamiento real del polímero y puedan ser utilizados en estudios predictivos o comparativos con datos experimentales.

En este contexto, la energía del sistema se utiliza en muchas ocasiones como criterio principal para evaluar dicha estabilización, ya que refleja directamente las interacciones internas entre los átomos y moléculas del sistema. Durante las primeras etapas de una simulación, la energía suele presentar grandes fluctuaciones debido a la reorganización estructural mientras el sistema busca un estado más estable. A medida que la simulación avanza, si la energía se estabiliza en torno a un valor medio constante indica que el sistema ha alcanzado el equilibrio termodinámico, es decir, que ya no ocurren cambios estructurales significativos a nivel macroscópico. Sin embargo, el nivel de energía del sistema no proporciona información estructural detallada sobre las cadenas poliméricas. Es decir, aunque la energía ya no fluctúe significativamente, la conformación del polímero puede seguir evolucionando lentamente, por lo que para confirmar que el sistema no solo es energéticamente estable, sino también estructuralmente equilibrado, se monitorizan también el radio de giro ( $R_g$ ), la distancia de extremo a extremo ( $R_e$ ) y las distancias internas medias cuadráticas o *Mean Square Internal Distances (MSID)*. Estos valores reflejan la estructura tridimensional de las moléculas y varían en función de factores como la temperatura, que influye en la expansión o contracción de las cadenas. Durante el proceso de estabilización, las cadenas poliméricas evolucionan hacia una configuración que minimiza la energía libre del sistema y la convergencia de estos valores indica la estabilización estructural del polímero.

El radio de giro ( $R_g$ ) (Ecuación 5), proporciona información sobre cómo se distribuye cada monómero alrededor del centro de masa de la molécula, si la cadena se pliega o se agrupa un poco, el radio de giro puede notarlo, incluso si el cambio es pequeño. Se define como la raíz cuadrada del promedio de las distancias al cuadrado de todos los átomos ( $r_i$ ) desde el centro de masa de la cadena ( $r_0$ ). Por otro lado, la distancia de

extremo a extremo (Re) (Ecuación 6) refleja la longitud total de la cadena. En equilibrio, esta medida puede detectar cambios drásticos en la conformación global, por ejemplo, si la cadena se desenrolla o se pliega sobre sí misma, efectos que podrían no reflejarse inmediatamente en el radio de giro. Cuando estos parámetros obtienen valor constante, indican que el sistema ha alcanzado un estado estructural constante. En sistemas de polímeros, especialmente en modelos ideales de camino aleatorio sin interacción entre monómero y en ausencia de fuerzas externas, existe una relación empírica constante (Ecuación 7) entre el radio de giro (Rg) y la distancia de extremo a extremo (Re) que da validez a estos parámetros para ser utilizados.

**Tabla 1. Factores de estabilización para polímeros.**

Radio de giro	$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_i - r_0)^2$	(5)
Distancia extremo-extremo	$R_e = \ r_N - r_1\ $	(6)
Relación empírica	$R_g^2 \sim \frac{1}{6} R_e^2$	(7)
Distancias internas cuadráticas medias	$\Delta r^2 = \langle  r_i - r_{i+n} ^2 \rangle$	(8)

En el modelo KG [15] que se toma como guía, se considera que el movimiento de las cadenas de polímeros se basa en caminos estadísticamente aleatorios, por lo que se considera un modelo de cadenas ideales. Al darse esta condición, se define el valor de la relación  $R_e^2/R_g^2 \sim 6$  entre el radio de giro (Rg) y la distancia de extremo a extremo (Re). Paralelamente, el valor del MSID (Ecuación 8) se convierte en una herramienta complementaria para analizar la conformación interna de la cadena. Esta medida describe cuánto se separan, en promedio, dos partes de una misma cadena de polímero en función de cuántas unidades hay entre ellas. Para cada par de monómeros separados por n unidades a lo largo de la cadena, se calcula la distancia entre ellos, se eleva al cuadrado y se promedia sobre todos los pares posibles, lo que permite evaluar la geometría interna de la cadena y compararla con el comportamiento de los otros parámetros estructurales.

En este trabajo, los parámetros estructurales adquieren una especial relevancia en la estabilización de los sistemas debido a la incorporación de nanopartículas. Estos parámetros son afectados por la capacidad de las cadenas de polímero para confinar,

dispersar o restringir el movimiento de las partículas en la matriz. Esto es clave para comprender el impacto estructural de las nanopartículas y cómo se contribuyen a modificar propiedades macroscópicas del material, como la estabilidad, la rigidez o la movilidad molecular, pero sin dejar de lado el estudio de la energía del sistema como indicador de la estabilización del sistema.

## Re y Rg: Sistema puro de Polietileno

Se llevó a cabo la construcción de un sistema de 36000 monómeros distribuidos en 180 cadenas de polietileno (PE) de 200 unidades cada una, siguiendo un modelo Coarse-Grained creado mediante el sistema de parametrización para simulaciones moleculares MARTINI 3, implementando el campo de fuerza, los enlaces tipo FENE y las constantes obtenidas del modelo KG [19] (Tabla 2).

**Tabla 2 parámetros obtenidos del modelo KG para el polietileno (PE) a 298K [19].**

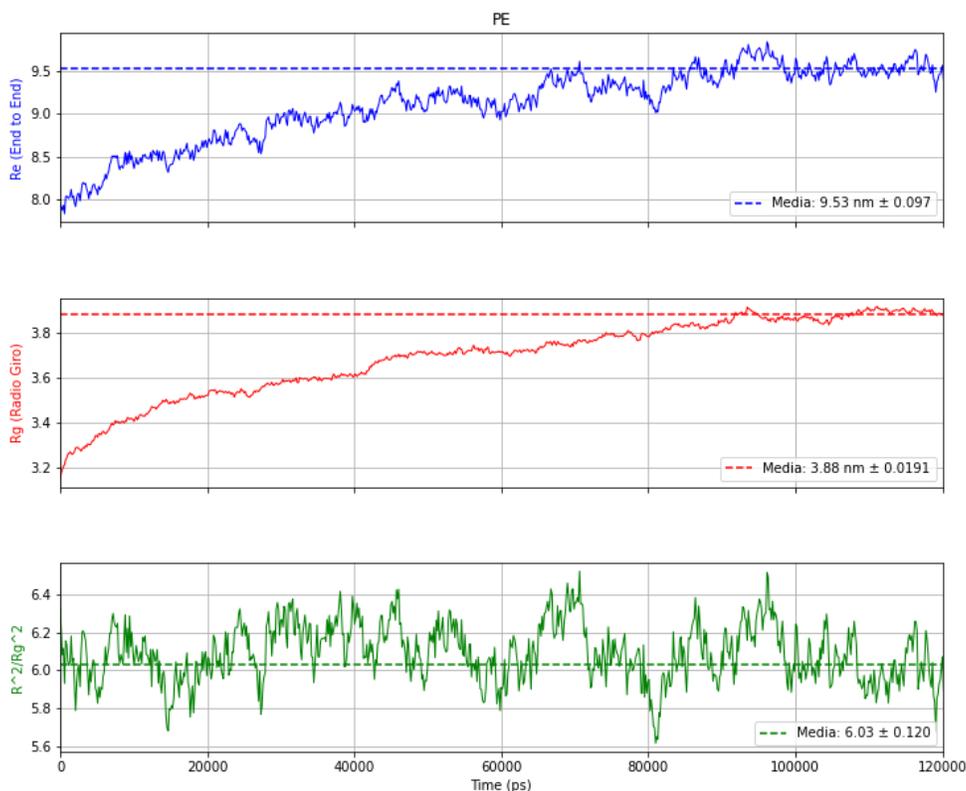
name	$n_K$	$\kappa$	$c_b$	$l_K/\sigma$	$M_m/M_b$	$M_b$ [g/mol]	$k_B T_{ref}$ ( $10^{-21}$ J)	$\sigma$ (nm)	$k_B T_{ref} \sigma^{-3}$ (MPa)
PE	11.10	2.156	3.82	3.68	0.64	44.07	4.11	0.42	56.4

name	$T_{ref}$ (K)	$\langle R^2 \rangle / M_c$ ( $\text{\AA}^2 \cdot \text{mol/g}$ )	$\rho_{bulk}$ (g/cm <sup>3</sup> )	$G_e$ (MPa)	$p$ ( $\text{\AA}$ )	$d_T$ ( $\text{\AA}$ )	$n_K$	$l_K$ ( $\text{\AA}$ )	$M_K$ (g/mol)	$M_K/M_m$	$\rho_K$ (nm <sup>-3</sup> )	$G_e l_K^3 / k_B T$	$N_{eK}$	$\alpha$
PE	298	1.400	0.851	4.38	1.39	26.0	11.10	15.40	168.30	6.00	3.04	3.884	2.86	18.6

A continuación, se realizaron simulaciones de dinámica molecular en el sistema obtenido, una caja isométrica de dimensiones  $L_x = L_y = L_z = 1031$  nm, a una temperatura de 298K y con condiciones de frontera periódicas. Al tener una densidad de  $0.850$  gr/cm<sup>3</sup> prefijada mediante el modelo KG, tras la fase de minimización de energía se optó por utilizar únicamente simulaciones en el colectivo NVT a volumen y temperatura constante. Durante la simulación, se empleó un paso de integración de  $0.005$  ns para garantizar una adecuada resolución temporal de la dinámica del sistema sin comprometer la estabilidad. La simulación se llevó a cabo hasta que el sistema alcanzó su estado de equilibrio, lo cual se decretó tras comprobar que el sistema alcanzaba un valor de energía mínimo y los parámetros estructurales antes mencionados, Rg, Re y MSID se mantuvieran constantes en el tiempo. Asimismo, se analizó la relación entre los parámetros Rg y Re para verificar la conformación estadística del polímero y su comportamiento estructural en el régimen simulado. En la Figura 6 se representan los parámetros de estabilización estructurales Rg y Re, así como la relación entre estos últimos en función del tiempo. La evolución temporal de Re muestra un aumento gradual al inicio de la simulación ya que las cadenas están explorando diferentes configuraciones para alcanzar el equilibrio. El

valor promedio estable se alcanza alrededor de 80,000 ps en un rango de 9.53 nm, punto en el que el sistema ha alcanzado el equilibrio. El comportamiento de  $R_g$  muestra una tendencia similar, aunque en una escala menor, oscilando entre aproximadamente 3.88 nm. Sin embargo, el equilibrio parece alcanzarse más lentamente, alrededor de los 100,000 ps. Esto era de esperarse, ya que  $R_g$ , al integrar la información de toda la cadena en lugar de limitarse exclusivamente a los extremos, captura una mayor flexibilidad conformacional y como resultado, permite que la cadena explore un mayor número de configuraciones posibles antes de estabilizarse. La relación  $R_e^2/R_g^2$  con valor de 6.09 confirma que, a pesar de las fluctuaciones locales, las configuraciones globales de la cadena se asemejan a las de un polímero ideal en este intervalo de simulación.



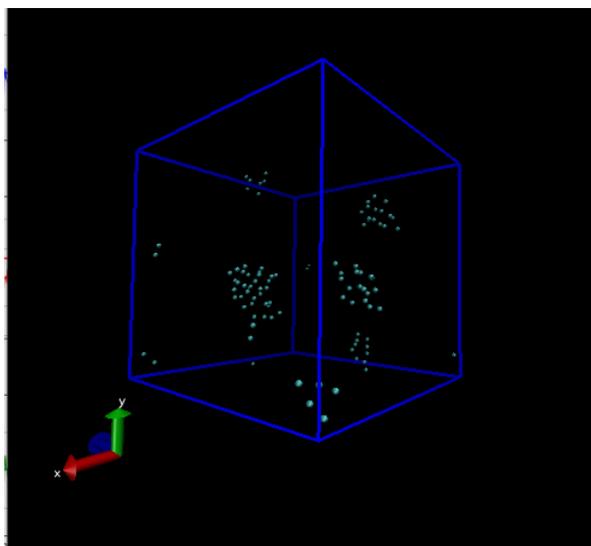
**Figura 6. Parámetros de estabilización del polietileno puro (PE) a distintos tiempos. Línea continua (—): Valores experimentales dinámicos; línea discontinua (---): Valores medios en equilibrio.**

## Re y Rg: Sistema de Polietileno con nanopartículas insertadas

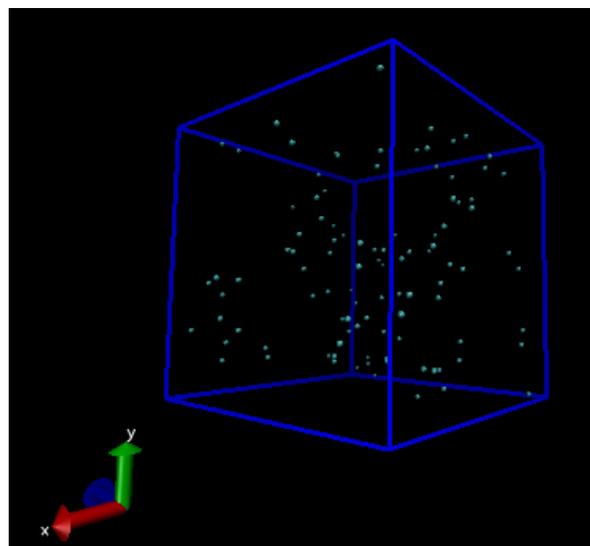
A partir del sistema de PE ya estabilizado, se creó un segundo sistema de igual tamaño, añadiendo la incorporación de 50 nano-dímeros (NP2) (~5% en peso del total del sistema), formados cada uno por dos nanopartículas de masa = 863.13 gr/mol y  $\sigma = 1.26$  nm, suponiendo un sistema de 36100 elementos en total: 36000 monómeros y 100 NPs. El uso de dímeros en lugar de partículas esféricas singulares es útil, porque permite introducir anisotropía y orientación en el sistema. La elección un tamaño de nanopartícula significativamente mayor que las del resto del sistema tiene la ventaja de reducir el riesgo de formación de agregados en el material. Al aumentar el tamaño de las partículas, se disminuye la tendencia de estas a agregarse, ya que, partículas más grandes suelen tener menos superficie expuesta relativa y más fricción al moverse. Igualmente, la relación NP-polímero se ha estudiado mediante simulaciones [20] en las que existe un acoplamiento dinámico particularmente fuerte entre la NP y los segmentos de la cadena polimérica que poseen una escala de longitud y tiempo de relajación similar a la de la NP, lo cual puede influir significativamente en su mecanismo de difusión aumentando mucho la fricción entre ellos impidiendo una buena dispersión. Así mismo, Burgos-Mármol y Patti [21], encontraron que las nanopartículas muy pequeñas tienden a agregarse ligeramente entre sí por un efecto entrópico: el sistema quiere ganar libertad para las cadenas poliméricas si algunas partículas se agrupan y las de menor tamaño tienen más facilidad. Un tamaño relativamente superior de nanopartícula permite mejorar la estabilidad del sistema y disminuir la probabilidad de obtener problemas de aglomeración que podrían afectar sus propiedades y rendimiento en aplicaciones específicas. Con el objetivo de cumplir esta condición, se optó por un diámetro de partícula superior, pero inferior al del diámetro de del tubo de enredo (2.6 nm) y al radio de giro del sistema (~3.88 nm), entrando en un régimen “ultrafino” [22] donde se espera que su movimiento no tenga restricciones por entrelazamiento global y ayudando a una dispersión correcta. En un sistema de polímeros, los canales por los cuales se desplazan las nanopartículas pueden considerarse equivalentes al diámetro del tubo de enredo. Sin embargo, dicho movimiento está limitado por la estructura de las cadenas que se describen mediante parámetros como el radio de giro ( $R_g$ ), que proporciona una idea del tamaño efectivo de la región ocupada por la cadena polimérica. Cuando una nanopartícula es más grande que el radio de giro de la cadena polimérica la nanopartícula es probable que no pueda atravesar completamente las áreas más compactas dentro de la cadena polimérica.

Del mismo modo que en el sistema de polietileno puro, se realizó una simulación tipo NVT con las mismas condiciones de simulación a excepción del paso de tiempo, reducido a  $dt = 0.0001$  ns para evitar inestabilidad energética, como fruto del solapamiento debido

a la falta de precisión en la dinámica entre partículas en un sistema densamente empaquetado. Como ya se ha mencionado, el modelo KG que se ha seguido como modelo de guía en este trabajo utiliza el campo WCA para cadenas poliméricas. Sin embargo, con el objetivo de definir las fuerzas intermoleculares entre nanopartículas, se realizaron simulaciones paralelas con condiciones equivalentes, utilizando el campo de fuerza entre nanopartículas WCA y LJ respectivamente, como variación de otros trabajos similares [15], visualizando el resultado mediante el software VMD (*Visual Molecular Dynamics*) (Figuras 7 A y 7 B). En las Figuras, las cadenas del polímero están presentes, pero se omiten por claridad, mostrándose únicamente las nanopartículas. Debido a las características particulares de las nanopartículas, el modelo con fuerzas LJ condujo a la agregación de partículas, posiblemente por un efecto de “depletion-attraction” [23] (Figura 7A), lo que resultó en la formación de clústeres y una estabilización extremadamente lenta del sistema. Sin embargo, el sistema fuerzas de atracción WCA (Figura 7B), profirió una dispersión efectiva de las partículas en toda la región polimérica, con un tiempo de estabilización razonable. Al no ser la interacción entre nanopartículas el objetivo principal de este estudio, sino su interacción con el polietileno (PE), se consideró que en un sistema disperso de nanopartículas la distancia entre ellas reduciría significativamente la relevancia de las interacciones NP2-NP2. Partiendo de esta suposición, y con el propósito de optimizar la dispersión de las NP2 y la eficiencia computacional, se decidió mantener la implementación del modelo WCA para describir también esta interacción, garantizando la consistencia y simplificación del enfoque metodológico.



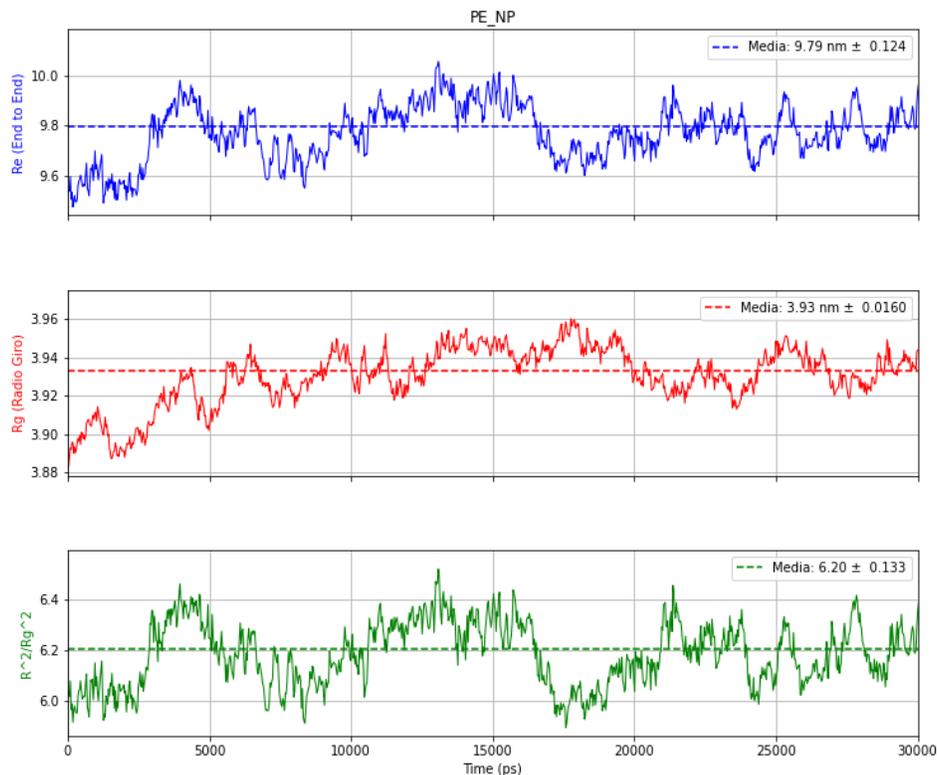
**Figura 7A.** Sistema con campo de fuerza Lennard-Jones entre partículas.



**Figura 7B.** Sistema con campo de fuerza WCA entre partículas.

Tras la selección de los campos de fuerza, se procedió a la estabilización del sistema con condiciones de simulación similares al sistema de polietileno puro. Los resultados obtenidos en la Figura 8 muestran como el polietileno con nanopartículas (PE\_NP) presenta un comportamiento notablemente más estable desde el inicio, sin tendencias significativas de aumento. Esto respalda la premisa de que el sistema ya estaba estabilizado antes de la introducción de las nanopartículas. Las fluctuaciones observadas son menores y representan ajustes locales en lugar de una evolución hacia el equilibrio global

La pequeña diferencia en los parámetros de estabilización sugiere que las nanopartículas no están afectando significativamente la estructura global del polímero. Esto podría ser como consecuencia de un campo de fuerza WCA en el que las partículas no están interaccionando atractivamente con las cadenas del polímero, o que estas interacciones

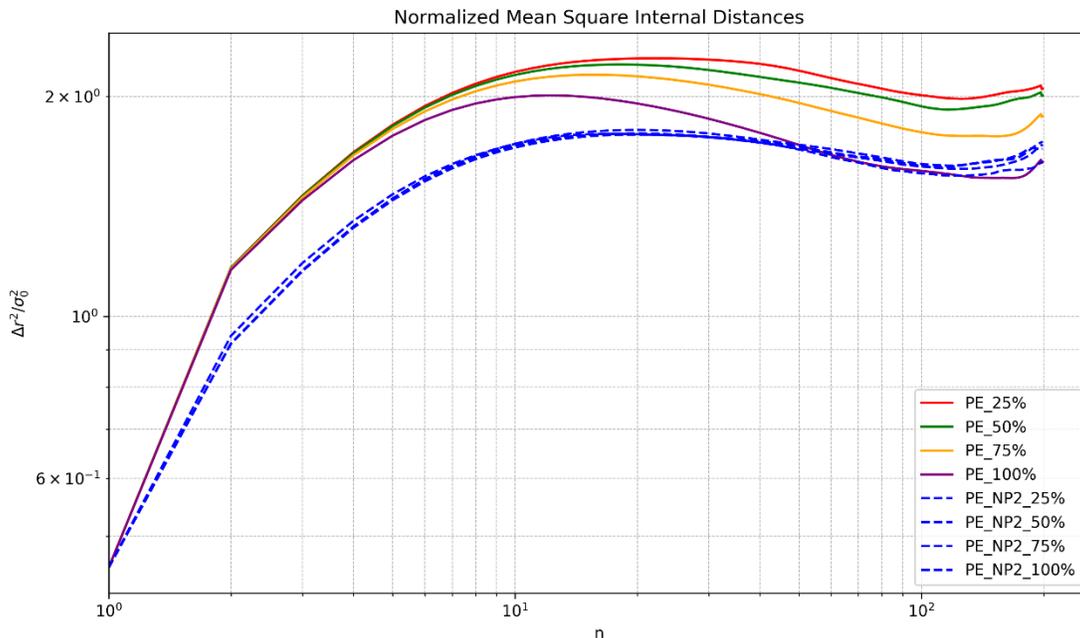


**Figura 8. Representación del proceso de estabilización del Polietileno con nanopartículas (PE\_NP). Línea continua (—): Valores experimentales dinámicos; línea discontinua (---): Valores medios en equilibrio.**

no son lo suficientemente fuertes como para alterar su conformación de forma significativa. Este dato puede ser indicativo de que las nanopartículas están bien dispersas en la matriz del polímero, sin formar agregados o clústeres, ya que no están causando una restricción de las cadenas. Sin embargo, esto no significa que no haya otras propiedades que sí se vean afectadas, como la resistencia mecánica, la viscosidad, la estabilidad térmica o la conductividad. Las nanopartículas podrían estar interactuando más a nivel superficial con las cadenas del polímero, sin causar cambios grandes en la extensión o el radio de giro. Al igual que en el caso anterior, el valor medio de la relación  $R_e/R_g$  se conserva un valor de  $\sim 6$ , lo que indica que, a pesar de la adición de las nanopartículas, no se produce un cambio significativo en la relación entre el tamaño de la cadena extremo - extremo ( $R_e$ ) y el radio de giro ( $R_g$ ) del polímero. Cabe destacar que al ser solo un  $\sim 5\%$  en peso de nanopartículas, se reduce la posibilidad de que el impacto sobre la estructura macroscópica del polímero fuera significativo.

### MSID: Distancias internas cuadráticas medias

Una vez definidos los parámetros estructurales  $R_g$  y  $R_e$ , se obtuvo a continuación la evolución del MSID para ambos sistemas. La Figura 9 compara las curvas de MSID obtenidas a diferentes porcentajes del tiempo total de simulación (25 %, 50 %, 75 % y 100 %) para ambos sistemas, permitiendo comparar el proceso de estabilización.

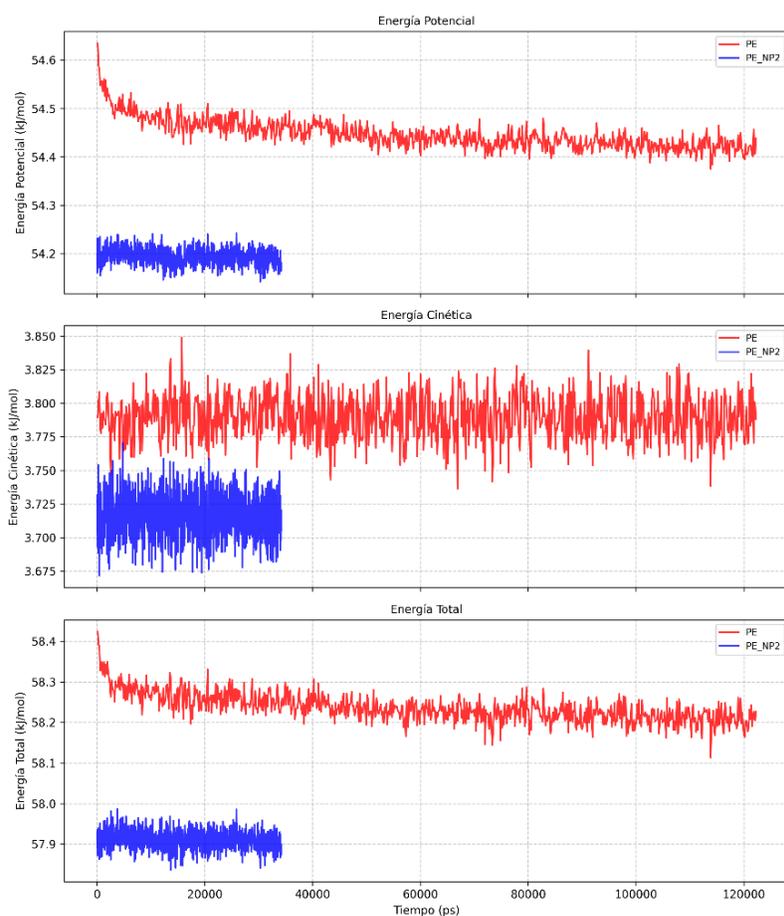


**Figura 9. Evolución del Mean Square Internal Distance (MSID) durante el proceso de estabilización de dos sistemas: polietileno puro (PE) y polietileno con nanopartículas (PE\_NP2).**

Las líneas continuas de diferentes colores representan el sistema de polietileno puro inicial (PE), mientras que las líneas azules discontinuas representan el sistema de polietileno con nanopartículas (PE\_NP2), el cual presentaba una estructura ya estabilizada inicialmente, como se ha visto en el apartado anterior. En el eje X se representa la separación secuencial entre monómeros ( $n$ ), mientras que en el eje Y, se muestra la extensión promedio de la cadena para cada escala de separación interna. A mayores  $n$ , los extremos de la cadena están suficientemente separados como para que el efecto local de las nanopartículas no sea tan evidente. Por eso, las curvas de ambos sistemas tienden a converger para valores altos de  $n$ , a medida que aumenta el grado de estabilización. Esto se traduce en una leve reducción en las distancias internas promedio, lo que refleja una contracción progresiva de las cadenas. Se puede ver como la estabilización alcanza su punto óptimo cuando se ha producido el 100% de la simulación para PE, y es continua durante toda la simulación del sistema PE\_NP2. Por otro lado, para valores bajos de  $n$  las nanopartículas introducen restricciones espaciales o interacciones en las regiones cercanas de la cadena, lo que modifica la compactación local. Por eso inicialmente los sistemas muestran curvas diferentes a esos valores incluso cuando ambos sistemas ya están estabilizados.

## Energía del Sistema

Para evaluar la estabilidad y el comportamiento energético de las simulaciones de los dos sistemas se analizó la evolución del perfil energético a lo largo del tiempo paralelamente a la estabilidad estructural. La Energía Potencial (EP) representa la suma de todas las interacciones, tanto enlazantes (estiramientos de enlace, ángulos, torsiones) como no enlazantes (van de Waals) entre los átomos del sistema, el empaquetamiento y la favorabilidad de los contactos inter e intramoleculares. Una EP que se estabiliza sugiere que el sistema ha alcanzado un arreglo conformacional y de interacciones energéticamente optimizado. Por su parte, la Energía Cinética (EC) está directamente relacionada con el movimiento traslacional, rotacional y vibracional de las partículas y, por ende, es una medida dependiente de la temperatura del sistema; su estabilidad a lo largo del tiempo indica que el sistema se encuentra en equilibrio térmico y que el termostato (si lo hay) funciona correctamente, una condición indispensable para un muestreo conformacional válido y representativo. Finalmente, la Energía Total (ET), que es la suma de la energía potencial y cinética, proporciona una visión global del estado energético del sistema; su conservación o sus fluctuaciones acotadas alrededor de un promedio estable (en este caso NVT) son indicativos cruciales de una simulación estable y coherente.

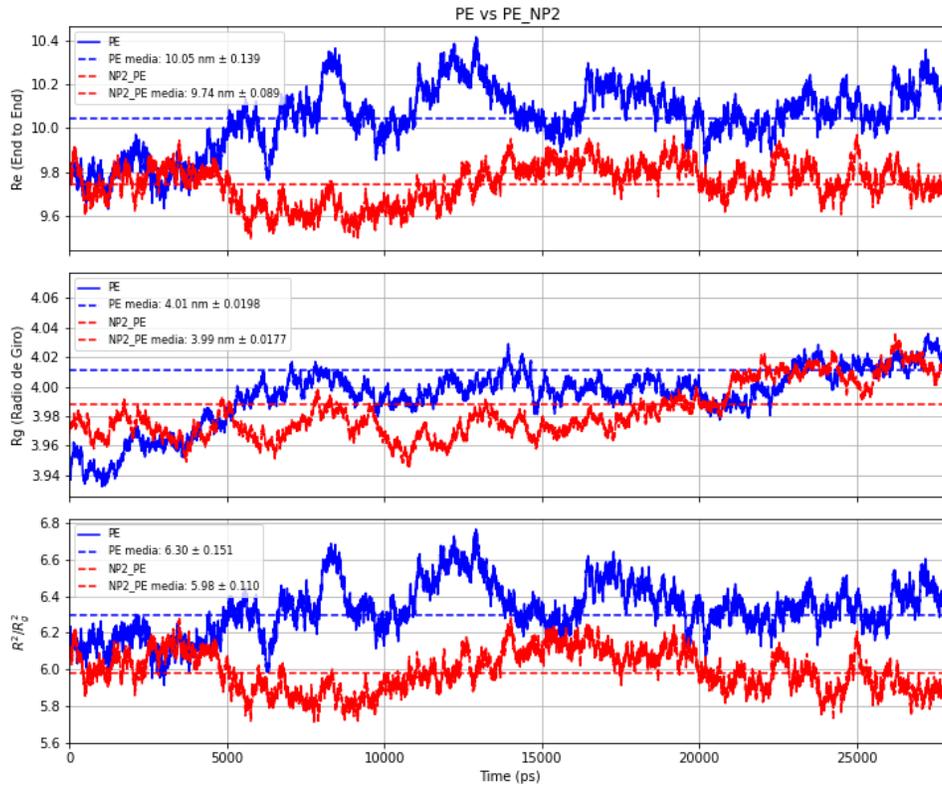


**Figura 10. Perfil de energía del sistema: Energía potencial (EP), Energía Cinética (EC) y energía total (ET).**

La Figura 10 representa el perfil energético de los sistemas, donde el PE puro (rojo) mostró una fase inicial de aproximación al equilibrio energético durante aproximadamente 20 ns. La energía potencial y total disminuyeron hasta alcanzar un estado estacionario, fluctuando posteriormente alrededor de ~54.4 kJ/mol y ~58.25 kJ/mol, respectivamente. En contraste, el sistema PE\_NP2 (azul), construido a partir de una configuración pre-equilibrada del PE puro, exhibió energías potenciales y totales estables desde el inicio de su trayectoria, con valores promedio de ~54.2 kJ/mol y ~57.9 kJ/mol, respectivamente, durante toda la simulación. La energía cinética para ambos sistemas fluctuó de manera estable alrededor de sus respectivos promedios (~3.80 kJ/mol para PE y ~3.72 kJ/mol para PE\_NP2), indicando un correcto control de la temperatura. La estabilización de todas las componentes energéticas permitió complementar el análisis estructural previo para asegurar la completa estabilidad del sistema.

## Sistemas con partícula trazadora

Para la obtención de los sistemas finales y con el objetivo de que fuera viable un estudio microreológico en ellos, se llevaron a cabo simulaciones adicionales en los sistemas previamente analizados, introduciendo en cada uno de ellos una nanopartícula trazadora (TRA) diseñada específicamente para explorar las propiedades locales del entorno. Esta trazadora se seleccionó con un diámetro igual al diámetro del *bead* del polímero  $\sigma = 0.42$  nm y una masa de 44 g/mol, lo que permite una interacción sensible con las estructuras locales del sistema sin alterar significativamente su dinámica global [20]. Para garantizar la compatibilidad y la estabilidad del modelo, se definió la nanopartícula con un campo de fuerza WCA, consistente con el utilizado para las demás partículas presentes en los sistemas poliméricos. Este enfoque buscó preservar la homogeneidad de las interacciones y asegurar que la trazadora se comportara como una sonda pasiva, lo que resulta crucial para obtener una caracterización precisa de las propiedades viscoelásticas locales, sin introducir perturbaciones significativas en la red polimérica. El diámetro de la nanopartícula trazadora empleado en este estudio es equivalente al tamaño de las partículas más pequeñas presentes en el sistema y se encuentra por debajo del diámetro del tubo de enredo (2.6 nm) y del radio de giro promedio del sistema (~3.88 nm). Estas características permiten suponer razonablemente que la trazadora experimenta un movimiento libre dentro de la matriz polimérica, sin restricciones significativas impuestas por las estructuras internas del sistema [22]. Este movimiento libre es crucial para garantizar que la nanopartícula pueda explorar eficientemente su entorno local, proporcionando así una evaluación precisa de las propiedades viscoelásticas. Para asegurar la calidad de los datos obtenidos y minimizar posibles errores, se utilizó un intervalo de lectura en las simulaciones de 2 ps. Este intervalo garantizó que la trazadora pudiera ser monitorizada con una resolución suficiente para capturar desplazamientos equivalentes a un cuarto de su diámetro en cada punto registrado, maximizando la trazabilidad y la representatividad de su dinámica. Este enfoque asegura que los parámetros viscoelásticos calculados a partir de las trayectorias obtenidas sean fiables y reflejen de manera precisa el comportamiento del sistema en condiciones locales. Se procedió a simular de nuevo el sistema durante ~28 ns y a comprobar el estado de equilibrio en la colectividad NVT similares a los sistemas anteriores obteniendo los valores mostrados en las Figuras 7 y 8.

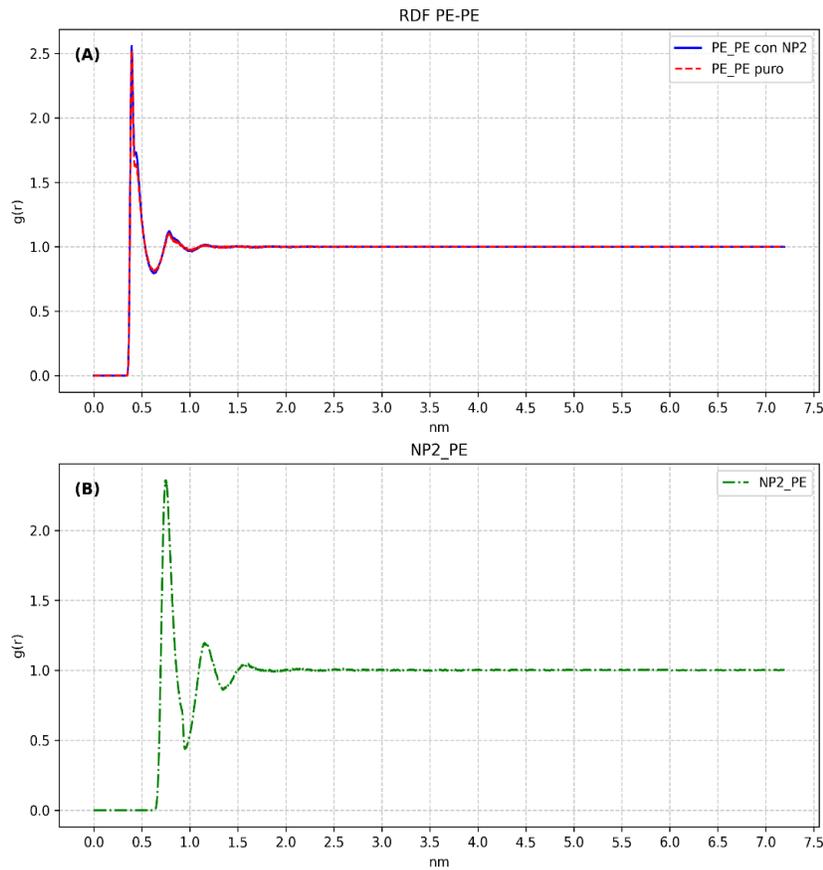


**Figura 11.** Representación del proceso de estabilización los sistemas de polietileno puro (PE) y con nanopartículas (PE\_NP2) incluyendo la nanopartícula Trazadora. La línea continua (—) representa los valores obtenidos directamente de las simulaciones, mientras que la línea discontinua (– –) indica los valores medios calculados en el régimen estacionario.

Los resultados obtenidos muestran valores de  $R_e$  y  $R_g$  muy similares a los observados en los dos sistemas anteriores con ligeras diferencias en el PE puro, dado el estado inicial de los sistemas simulados. Esta consistencia refuerza la idea de que las dinámicas generales del polietileno (PE) y el polietileno con nanopartículas (PE\_NP2) mantienen patrones comparables, independientemente de la presencia de partículas trazadoras.

## Análisis estructural, función de distribución radial

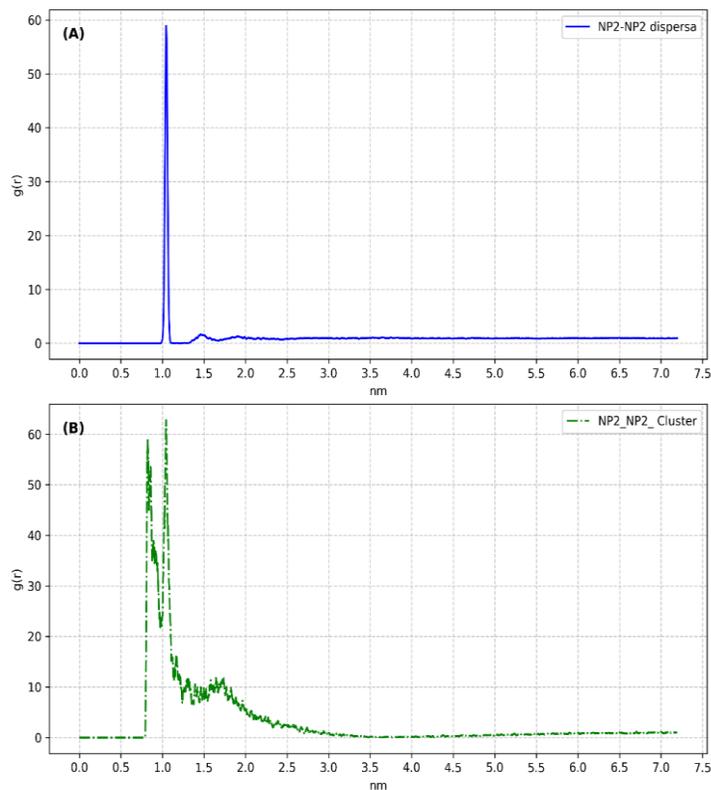
En este análisis, se presenta la función de distribución radial (RDF), medida estadística utilizada para describir la densidad de partículas en función de la distancia en un intervalo acotado mediante la distancia de corte. Mediante la RDF se ha estudiado la organización estructural del polietileno (PE) y su interacción con las nanopartículas (NP2). La RDF permite observar cómo las partículas afectan la estructura local del polímero, mostrando si los hubiera, cambios en la organización de las moléculas en función de la distancia radial.



**Figura 12. (A) Organización estructural de las cadenas de polietileno en el sistema de polietileno puro (PE\_PE) y el sistema de polietileno con nanopartículas (PE\_PE con NP2). (B) Organización estructural polietileno-nanopartículas (NP2\_PE) en el sistema de polietileno con nanopartículas.**

La Figura 12A muestra la organización estructural del PE antes y después de la inclusión de nanopartículas. En ambos casos muestra un máximo a los  $\sim 0.4$  nm y un máximo secundario a los 0.8 nm, correspondientes a la suma de los radios los radios ( $\sigma/2 = 0.21$ ) de los monómeros de primer y segundo nivel de aproximación, respectivamente. Estos

resultados estructurales no sugieren la existencia de solapamiento entre partículas, como era de esperarse, debido a la elección de un campo de fuerza puramente repulsivo WCA y enlaces FENE, que limitan las aproximaciones entre los monómeros. Sin embargo, debido a la similitud entre ambas funciones de distribución radial  $g(r)$ , se observa un solapamiento entre los sistemas. Esto respalda las observaciones realizadas durante la estabilización de las cadenas de polietileno, donde tanto el radio de giro ( $R_g$ ) como la distancia extrema a extremo ( $R_e$ ) denotaron una variación estructural prácticamente inexistente tras la incorporación de NP2. Por lo tanto, estos resultados sugieren una vez más, que la inclusión de nanopartículas no parece alterar significativamente la estructura general del polímero. En el caso de la  $g(r)$  correspondiente a la estructura PE-NP2, representada en la segunda figura (Figura 12B), se observa de nuevo un máximo primario y otro secundario a 0.8 nm y 1.2 nm respectivamente. Estos valores al igual que en el caso anterior son esperados, ya que equivalen en el primer caso a la suma del radio de la NP2 (0.6 nm) y el radio de cada monómero (0.2 nm) de la cadena de PE en ausencia de solapamiento. Dada la baja concentración de nanopartículas respecto a cadenas de PE, es razonable que el segundo máximo sea equivalente al sumatorio entre la primera distancia (0.8 nm) el diámetro de monómero de PE (0.4 nm).



**Figura 13. (A) Organización estructural de las nanopartículas con una dispersión efectiva (NP2-NP2 dispersa) vs (B) Organización estructural de las nanopartículas aglomeradas en la formación de clústeres (NP2-NP2\_Clúster).**

La Figura 13 (A y B) presenta las funciones de distribución radial correspondiente a las distancias NP2-NP2 en sistemas con nanopartículas dispersas de manera diferente. Este análisis se compara con el escenario representado en la Figura 7A y 7B, donde se observó la formación de clústeres de nanopartículas al incluir el campo LJ, poniendo de manifiesto diferencias fundamentales en la organización estructural de ambos sistemas. Tanto el sistema con partículas dispersas correctamente (Figura 13A), como el sistema con partículas que forman aglomeraciones (Figura 13B) muestran un máximo en la función de distribución radial (RDF) alrededor de 1 nm, lo cual está relacionado con la distancia de enlace NP-NP2 definida inicialmente ( $R_{eq} = 1.057$  nm). Este comportamiento es esperado, dada la poca variabilidad de longitud de enlace proveniente de la rigidez de los enlaces armónicos rígidos. El resto de las distribuciones de máximos muestran una tendencia más uniforme en el caso de las partículas dispersas (Figura 13A), sugiriendo una dispersión eficiente. Por otro lado, el sistema que presenta aglomeraciones de partículas tiene un perfil general claramente diferente (Figura 13B). A parte del máximo ya mencionado en el párrafo anterior, muestra otro incluso superior en  $\sim 0.85$  nm proveniente de aglomeración de partículas como resultado del diámetro de la partícula  $\sigma = 1.26$  nm y de un asumible solapamiento permitido por el campo de fuerza LJ. El resto de la gráfica muestra máximos que evidencian una clara disposición no homogénea muy diferente a la homogeneidad representada en el sistema de partículas bien dispersas.

## Desplazamiento cuadrático medio (MSD)

### *MSD: Polietileno*

El desplazamiento cuadrático medio (MSD) es una propiedad asociada al movimiento promedio de las partículas respecto a su posición inicial, y se relaciona directamente con la dinámica molecular dentro del sistema. Esta magnitud permite evaluar cómo se mueven las moléculas o partículas en el tiempo, y resulta fundamental para entender procesos de difusión o confinamiento. Especialmente por encima de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ), donde aumenta la libertad de movimiento de los componentes del sistema, la MSD puede reflejar mayores cambios en la movilidad interna. Este comportamiento influye en aspectos clave del material, como la difusión, la respuesta mecánica, la estabilidad de las dispersiones o la capacidad de reorganización estructural del sistema.

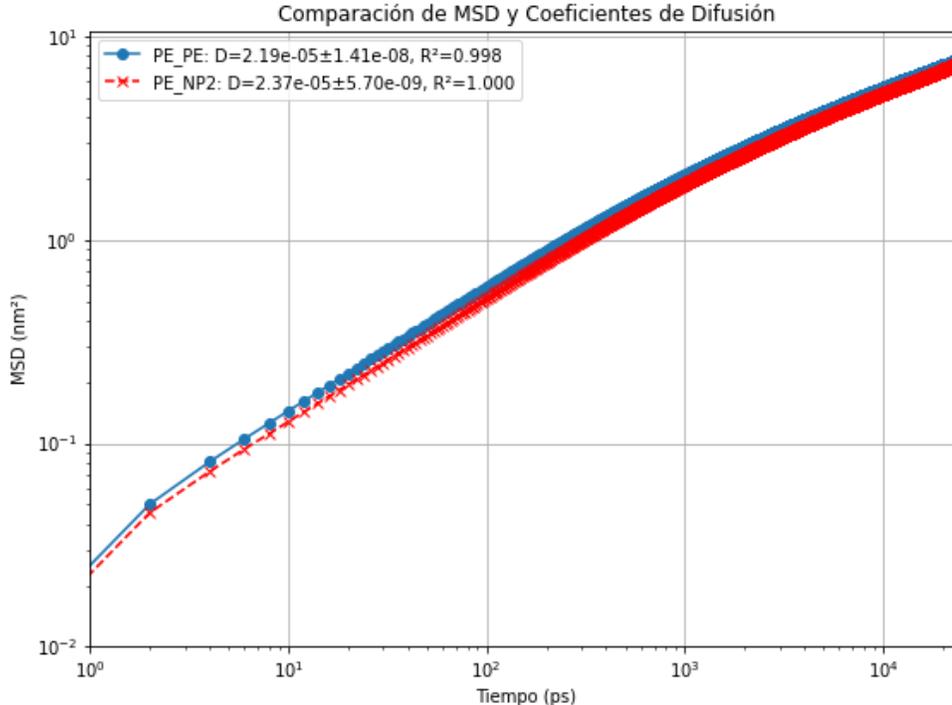
Se ha representado el desplazamiento cuadrático medio (MSD) de ambos sistemas en función del tiempo (Figura 14), lo que permite observar cómo las moléculas de cada sistema se desplazan a lo largo del tiempo en un entorno tridimensional. El análisis del MSD mediante dinámica molecular es una técnica ampliamente utilizada para investigar la dinámica de diversos sistemas poliméricos, incluyendo hidrogeles funcionalizados y

sus propiedades de transporte [24]. Estas gráficas son fundamentales para realizar una comparación visual del comportamiento difusivo entre sistemas, destacando las diferencias en sus trayectorias promedio.

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6 * \int_0^t D(t) dt \quad (9)$$

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6Dt^\alpha \quad (10)$$

Partiendo de la expresión general del coeficiente de difusión (representada mediante la Ecuación 9), la pendiente del MSD, se puede utilizar para calcular el coeficiente de difusión (D) mediante la Ecuación 10 siempre y cuando se cumplan ciertos requisitos [25]. La relación es válida solo en condiciones en 3 dimensiones y cuando el MSD muestra un crecimiento lineal ( $\alpha \sim 1$ ), o lo que es lo mismo, mantiene un régimen difusivo. Con estas premisas, se ha calculado el coeficiente de difusión (D) para cada uno de los sistemas dentro de un rango lineal cuidadosamente seleccionado entre  $15 \times 10^3$  y  $20 \times 10^3$  ps, asegurando que los valores obtenidos reflejen con precisión la relación lineal entre el MSD y el tiempo en esta región



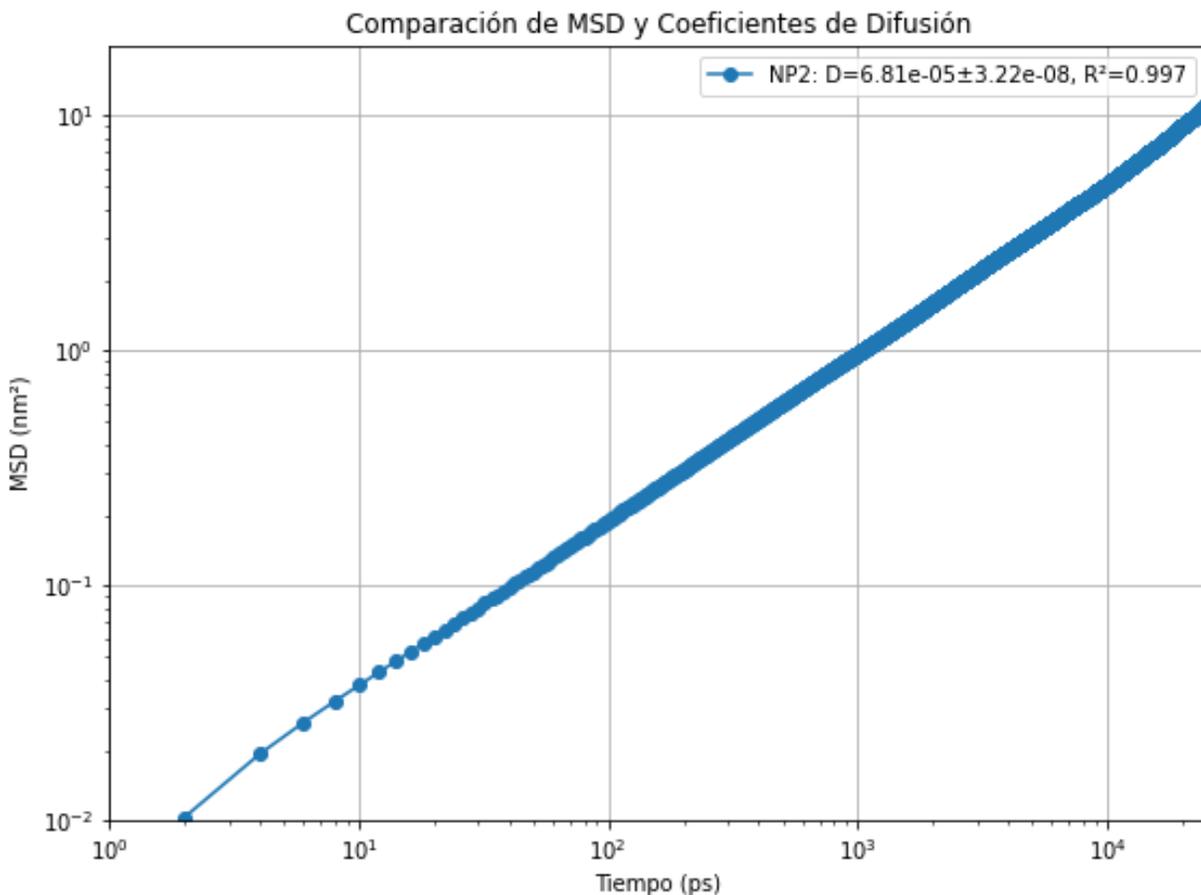
**Figura 14.** Desplazamiento cuadrático medio (MSD) de las cadenas de polietileno en los sistemas de polietileno puro (PE\_PE) y polietileno puro con nanopartículas incorporadas (PE\_NP2). También se muestra el coeficiente de difusión (D) de las cadenas de PE en ambos sistemas. El coeficiente de regresión lineal  $R^2$  que indica la linealidad del tramo estudiado para la obtención de D.

Los resultados mostrados en la Figura 14 identificaron claramente dos regímenes dinámicos característicos separados por una región de transición en ambos sistemas. Se observa un régimen balístico en los tiempos más cortos hasta  $t \sim 2500$  ps, donde el MSD varía cuadráticamente con el tiempo. En esta fase inicial, las partículas experimentan un movimiento libre muy corto, en el que los enredos y las rotaciones aun no suponen una restricción y apenas hay colisiones significativas con otras partículas o monómeros [25]. En sistemas viscoelásticos como los polímeros, los modos de relajación pueden incluir contribuciones lentas como la reptación y los enredos, que a posteriori, pueden retrasar las transiciones a otros regímenes [26] pero estas no se aprecian en el régimen balístico. Para tiempos entre 2500 y 10000 ps se observa una región de transición proveniente de un cambio en la pendiente de la gráfica. Esta región marca el momento en que las partículas empiezan a interactuar con su entorno, lo que ralentiza su movimiento y la saca del régimen balístico. Durante esta etapa, las colisiones con monómeros y partículas vecinas comienzan a jugar un papel importante, pero aún no se considera un régimen apto para el cálculo del coeficiente de difusión. Para tiempos más largos ( $t > 10000$ ps) el MSD muestra una relación lineal con el tiempo, evidenciada por una pendiente más cercana a 1. Este comportamiento es característico del régimen difusivo, donde las partículas experimentan un movimiento aleatorio influenciado por colisiones continuas [27]. En esta región se ha tomado el coeficiente de difusión ( $D$ ) indicado en la Figura 14, permitiendo así, cuantificar la velocidad de difusión de las partículas.

Viendo el valor general del MSD mostrado, se puede observar que es superior en el polietileno puro. Las cadenas tienen más libertad para moverse de forma global en ausencia de interacciones adicionales como las introducidas por las nanopartículas. Sin embargo, el sistema con nanopartículas (PE\_NP2) presenta restricciones adicionales relacionadas con interacciones entre las nanopartículas y las cadenas, que genera zonas de exclusión alrededor de las partículas donde las cadenas no tienen acceso. Las heterogeneidades locales introducidas por las nanopartículas generan un entorno en el que la difusión podría mejorar debido a la coexistencia de zonas de alta y baja densidad de cadenas, creando caminos preferenciales. Como se especifica en el trabajo de Ziyang Xu et al [28], estas zonas producen saltos de barreras de energía que fomentan una dinámica más eficiente y coordinada para el movimiento de partículas, similar al creado con el uso de especies plastificantes. Esta podría ser la razón por la que el sistema con nanopartículas (PE\_NP2) presenta una difusión mejorada en comparación con el sistema puro (PE\_PE) pese a presentar un MSD general inferior.

## MSD: Nanopartículas

La gráfica de Desplazamiento Medio Cuadrático (MSD) presentada a continuación (Figura 15) ilustra exclusivamente el comportamiento dinámico de las nanopartículas (NP2) en el sistema simulado. Conocer la movilidad Intrínseca de la nanopartícula puede revelar su capacidad de difusión en función de las interacciones locales aislando así la influencia global del polímero. Además, los valores de MSD y el coeficiente de difusión pueden correlacionarse con las propiedades físicas de la nanopartícula, como su tamaño, forma o funcionalización superficial, que influyen en su movilidad.



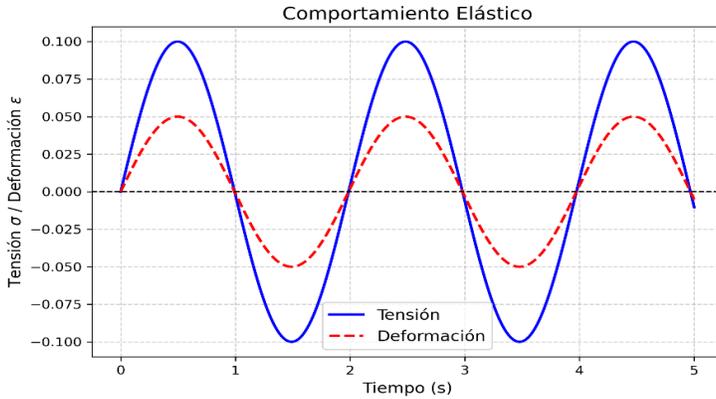
**Figura 15.** Desplazamiento cuadrático medio (MSD) y difusión (D) de las nanopartículas en el sistema de polietileno con nanopartículas (PE\_NP2). El coeficiente de regresión lineal  $R^2$  que indica la linealidad del tramo estudiado para la obtención de D.

La curva muestra un crecimiento prácticamente lineal continuo en el tiempo con una zona de régimen no lineal apenas visible a tiempos muy bajos, lo que indica que la nanopartícula se está desplazando de manera activa dentro del sistema. Esto se debe a que las nanopartículas no tienen una región balística en su movimiento, ya que, desde el inicio ya están acopladas a la red polimérica circundante estabilizada, limitando su

movilidad. A diferencia de las nanopartículas, las cadenas de PE en contacto con ellas poseen más grados de libertad locales al ser cuerpos más extensos. Por ello, a pesar de estar en el mismo sistema, si pueden mostrar un régimen balístico. Las colisiones con las moléculas del entorno, las fuerzas externas y las interacciones térmicas rápidamente desaceleran su movimiento, haciendo que cualquier desplazamiento sea dominado por estos efectos. Al comparar las Figuras 14 y 15, se observa que el valor del MSD obtenido de la nanopartícula es significativamente más alto, ya que las nanopartículas no están sujetas a las restricciones impuestas por las cadenas de polietileno del mismo modo que lo están las propias cadenas. Por la misma razón, el coeficiente de difusión de las nanopartículas también es considerablemente mayor que el de las cadenas de polietileno. Adicionalmente, estas nanopartículas se podrían beneficiar de los caminos preferenciales explicados anteriormente, suponiendo así una unión de todas las condiciones para una difusión libre, pese a presentar un tamaño considerablemente más grande que el de los monómeros que componen las cadenas del polímero.

## Viscoelasticidad

La viscoelasticidad es la propiedad de los materiales que presentan una respuesta mecánica intermedia entre los sólidos elásticos y los fluidos viscosos [5]. A pesar de ser un campo muy extenso, todos los polímeros exhiben cierto grado de viscoelasticidad ya que, cuando se les aplica una tensión, su respuesta no es instantánea ni completamente reversible como en los sólidos elásticos, ni tampoco completamente fluida como en los líquidos viscosos. Los materiales puramente elásticos se asemejan a un resorte ya que no dependen del tiempo y siguen la ley de Hooke, almacenando energía como un sólido y recuperando su forma tras la aplicación de la tensión (Figura 16). En estos casos, la deformación obtenida está siempre en fase con la tensión aplicada. En materiales puramente viscosos, la deformación ocurre siguiendo la ley de Newton para fluidos viscosos, de manera similar a un émbolo en un cilindro con fluido. Presentan una respuesta dependiente del tiempo, determinada por la viscosidad, y fluyen sin recuperar su forma original bajo una tensión aplicada y disipando energía como un fluido (Figura 17). Presentan una deformación con un desfase de  $90^\circ$  cuya magnitud y relevancia dependen de varios factores fundamentales, como la frecuencia de tensión aplicada, la estructura molecular del polímero y la temperatura. Los materiales viscoelásticos presentan un comportamiento intermedio entre el Modelo ley de Newton y el Modelo ley de Hooke, donde la deformación tiene un desfase dinámico con la tensión: puede presentar un desfase tan grande como en un fluido puramente viscoso, tan bajo como el de un sólido puramente elástico, o algo intermedio, es decir se encuentra entre  $0^\circ$  y  $90^\circ$  (Figura 18). Este comportamiento depende de la frecuencia y del tiempo de aplicación de la tensión: ante tensiones rápidas, el material responde de manera más elástica,



Estado Tensional

$$\sigma \text{ (Pa)} = \sigma_0 \text{ (Pa)} * \sin (w(1/s) * t(s))$$

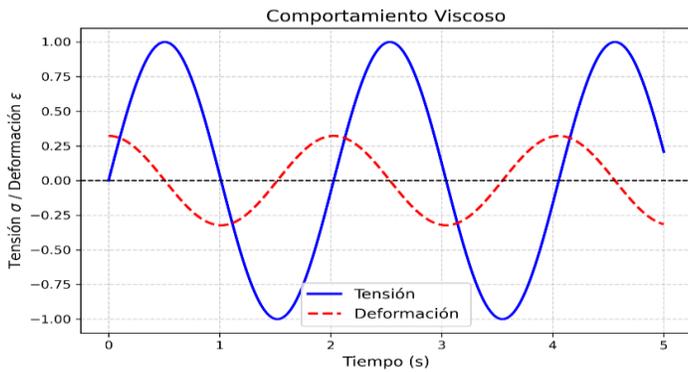
Modelo ley de Hooke

$$\sigma = E \text{ (Modulo Young (Pa))} * \epsilon \text{ (deform)}$$

Deformación

$$\epsilon = \epsilon_0 * \sin (w(1/s) * t(s))$$

**Figura 16.** Descripción del comportamiento en materiales elásticos bajo carga oscilatoria. Se muestran la tensión aplicada (línea azul) y deformación en fase resultante (línea roja), junto los modelos matemáticos correspondientes, incluyendo la de ley de Hooke que describe la relación entre ambas.



Estado Tensional

$$\sigma \text{ (Pa)} = \sigma_0 \text{ (Pa)} * \sin (w(1/s) * t(s))$$

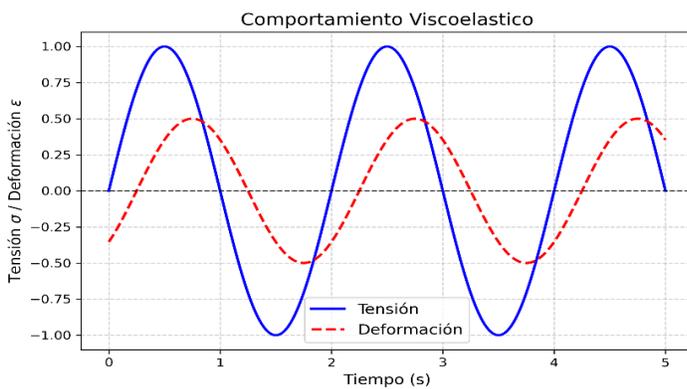
Modelo ley de Newton

$$\sigma \text{ (Pa)} = \eta \text{ (visco Pa*s)} * d\epsilon/dt \text{ (1/s)}$$

Deformación

$$\epsilon(t) = \int \frac{\sigma}{\eta} dt$$

**Figura 17.** Descripción del comportamiento en materiales viscosos bajo carga oscilatoria. Se muestran la tensión aplicada (línea azul) y deformación en fase resultante (línea roja), junto los modelos matemáticos correspondientes, incluyendo la de ley de Newton que describe la relación entre ambas.



Estado Tensional

$$\sigma \text{ (Pa)} = \sigma_0 \text{ (Pa)} * \sin (w(1/s) * t(s))$$

Modelo ley de Newton

$$\sigma \text{ (Pa)} = \eta \text{ (visco Pa*s)} * d\epsilon/dt \text{ (1/s)}$$

Modelo ley de Hooke

$$\sigma \text{ (Pa)} = E \text{ (Modulo Young (Pa))} * \epsilon \text{ (deform)}$$

Deformación modelo Maxwell

$$\epsilon = \epsilon_0 * \sin (w*t - \delta)$$

**Figura 18.** Descripción del comportamiento en materiales viscoelásticos. Se muestran la tensión aplicada (línea azul) y deformación en fase resultante (línea roja), junto los modelos matemáticos correspondientes, incluyendo la de ley de Hooke y la ley de Newton que describen la relación entre ambas.

almacenando energía como un sólido, mientras que, bajo cargas sostenidas en el tiempo, su respuesta se vuelve más viscosa, disipando energía como un fluido. Esta combinación de ambos modelos es descrita en el modelo de Maxwell y permite que los materiales viscoelásticos tengan la capacidad de almacenar y disipar energía simultáneamente, adaptándose a diferentes condiciones de esfuerzo.

## Microrreología

El análisis de las propiedades viscoelásticas de los sistemas se obtuvo estudiando el comportamiento dinámico de las partículas trazadoras. El teorema de fluctuación-disipación establece la conexión entre las fluctuaciones internas de un material y su respuesta viscoelástica [29]. Basándose en este principio, Mason y Weitz demostraron por primera vez en 1990 cómo obtener los módulos viscoelásticos dependientes de la frecuencia a partir del desplazamiento cuadrático medio de partículas sonda mediante mediciones ópticas [30]. En este trabajo se ha partido de la relación de Einstein generalizada definida mediante la Ecuación 11, basándose en el trabajo de T.G Mason [31] en el que el autor incorpora mejoras de precisión sobre su procedimiento anterior [30]. Establece por lo tanto un proceso en el que el desplazamiento cuadrático medio puede utilizarse para el cálculo del módulo viscoelástico de manera más precisa, representado como  $G(\omega)$  [32].

En la ley de Einstein generalizada  $D$  es el coeficiente de difusión,  $k_B$  es la constante de Boltzmann,  $T$  la temperatura del sistema,  $a$  es el radio de la partícula y  $\eta$  la viscosidad del fluido. La relación entre la difusión de la sonda y la viscoelasticidad del medio es compleja. Primeramente, se ha verificado experimentalmente que la difusión de las partículas no siempre sigue la ley de Stokes-Einstein usando la viscosidad macroscópica, indicando que la fricción experimentada por las partículas depende de sus interacciones locales a las escalas como el diámetro de tubo [33]. Además, es necesario reformular esta relación cuando se consideran materiales viscoelásticos, al ser la resistencia total a la deformación una variable dependiente de la frecuencia. En este contexto, la viscosidad es sustituida por el módulo viscoelástico complejo  $G(\omega)$  en la Ecuación 12, que describe la respuesta mecánica del material en función de la frecuencia.

$$D = \frac{k_B T}{6\pi a \eta} \quad (11)$$

$$D(\omega) = \frac{k_B T}{6\pi a G(\omega)} \quad (12)$$

En sistemas viscoelásticos, donde la difusión no es estrictamente libre (régimen difusivo), el coeficiente de difusión  $D(t)$  deja de ser constante y pasa a depender del tiempo, con lo que el pasa a expresarse mediante la siguiente expresión para sistemas en 3 dimensiones:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6 * \int_0^t D(t) dt \quad (13)$$

Para realizar la transición del dominio temporal al dominio de la frecuencia, se aplica la transformada de Fourier a la relación de difusión

$$F\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\} = F\{6 * \int_0^t D(t) dt\} \quad (14)$$

Obteniendo como resultado la respuesta compleja:

$$F\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\} = \frac{6D(\omega)}{i\omega} \quad (15)$$

Sustituyendo el valor de la difusión por relación de  $D(\omega)$  obtenida en la Ecuación 12:

$$F\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\} = \frac{6}{i\omega} * \frac{k_B T}{6\pi a G(\omega)} \quad (16)$$

Que tras organizar los términos resulta en el módulo viscoelástico  $G(\omega)$  como función dependiente de la transformada de Fourier del desplazamiento cuadrático medio:

$$G(\omega) = \frac{k_B T}{i\pi a \omega F\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\}} \quad (17)$$

La transformada de Fourier  $F\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\}$  se calcula en el contexto de la difusión anómala [34], donde el desplazamiento medio es proporcional a una relación de potencia entre el

tiempo y el valor del parámetro  $\alpha$ , que representa el tipo de régimen de difusión en el que se encuentra.

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle \sim t^\alpha \quad (18)$$

Al igual que la viscosidad en el caso de la ley de Einstein generalizada (Ecuación 11), el sistema puede mostrar diferentes perfiles de difusión dependiendo de las frecuencias estudiadas, con lo que se incluye el parámetro  $\alpha$  para poder ajustar las propiedades obtenidas en todos los escenarios posibles, quedando representado mediante la Ecuación 19 obtenida a partir de la Ecuación 18:

$$\alpha = \left. \frac{d \ln \Delta r^2(t)}{d \ln t} \right|_{t = \frac{1}{\omega}} \quad (19)$$

Cuando  $\alpha = 1$ , se ajusta a una difusión normal asociada a un comportamiento viscoelástico donde las fluctuaciones de las partículas siguen una relación lineal con el tiempo, lo que corresponde a un régimen de relajación y difusión estándar. En el caso de  $\alpha < 1$ , la difusión es sub-difusiva reflejando una restricción del movimiento de las partículas, donde las partículas experimentan un confinamiento debido a las interacciones moleculares, limitando su movilidad. Por otro lado, cuando  $\alpha > 1$ , se da una difusión super-difusiva, donde las partículas se mueven más rápido de lo esperado debido a efectos como fuerzas dirigidas o efectos inerciales en materiales viscoelásticos que presentan una respuesta dinámica compleja, combinando características elásticas y viscosas que potencian el movimiento en ciertas condiciones. Estos diferentes comportamientos se pueden caracterizar mediante la función de respuesta compleja  $G(\omega)$ , que captura las transiciones entre los distintos regímenes de difusión en función de la frecuencia.

Al introducir estos parámetros transformada de Fourier del desplazamiento cuadrático medio se obtiene como valor dependiente de la función gamma [32].

$$i\omega * F\{\langle \Delta r^2(t) \rangle\} \sim \left\langle \Delta r^2 \left( \frac{1}{\omega} \right) \right\rangle * \Gamma(\alpha(\omega) + 1) * i^{-\alpha(\omega)} \quad (20)$$

Al transferir el valor obtenido de la transformada de Fourier del desplazamiento cuadrático medio a la Ecuación 17, se obtiene como resultado:

$$G(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a * \left\langle \Delta r^2 \left( \frac{1}{\omega} \right) \right\rangle * \Gamma(\alpha(\omega) + 1) * i^{-\alpha(\omega)}} \quad (21)$$

Que tras factorizar los términos y organizarlos da como resultado la Ecuación 22 siguiendo el procedimiento mostrado por Fabián A García Daza. Et al [35] o Thomas G. Mason [31], se define el módulo viscoelástico  $G(\omega)$  como:

$$G^*(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a \left\langle \Delta r^2 \left( \frac{1}{\omega} \right) \right\rangle \Gamma(\alpha(\omega) + 1)} * i^{\alpha(\omega)} \quad (22)$$

El término  $i^{\alpha(\omega)}$  se puede expresar en términos de su forma polar utilizando la fórmula de Euler. Es decir, se tiene:

$$i^{\alpha(\omega)} = \left[ \cos \left( \frac{\pi \alpha(\omega)}{2} \right) + i \sin \left( \frac{\pi \alpha(\omega)}{2} \right) \right] \quad (23)$$

Por lo que a partir de la forma polar de la Ecuación 22 y 23,  $G(\omega)$  se puede dividir en sus componentes real  $G'$  que describe la elasticidad del material (módulo de almacenamiento), e imaginario  $G''$  (módulo de pérdida) que describe la disipación de energía como calor (viscosidad) y permite así, capturar tanto la amplitud ( $G'$ ) como la fase ( $G''$ ) de los componentes de la señal.

$$G'(\omega) = \frac{k_B T}{\pi a \left\langle \Delta r^2 \left( \frac{1}{\omega} \right) \right\rangle \Gamma(\alpha(\omega) + 1)} * \cos \frac{\pi \alpha}{2} \quad (24)$$

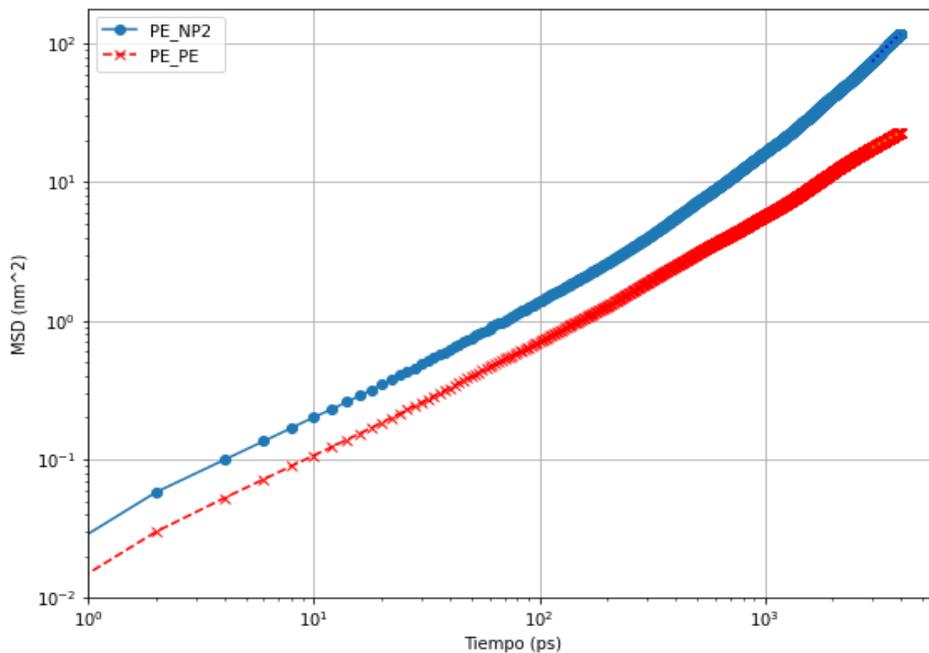
$$G''(\omega) = \frac{k_B T}{\pi \alpha \left\langle \Delta r^2 \left( \frac{1}{\omega} \right) \right\rangle \Gamma(\alpha(\omega) + 1)} * \sin \frac{\pi \alpha}{2} \quad (25)$$

O lo que es equivalente utilizando la Ecuación 22,

$$G'(\omega) = G(\omega) * \cos \frac{\pi \alpha}{2} \quad (26)$$

$$G''(\omega) = G(\omega) * \sin \frac{\pi \alpha}{2} \quad (27)$$

Es importante señalar que la precisión de los módulos viscoelásticos obtenidos mediante microreología, especialmente a altas frecuencias, puede depender del método específico de análisis de datos utilizado para transformar el MSD. Se han desarrollado enfoques alternativos a este método [36] [37], buscando optimizar la fidelidad de la transformación, que podrían ser interesantes en un estudio comparativo. Se obtuvieron datos representativos del desplazamiento cuadrático medio correspondiente a las nanopartículas trazadoras en ambos sistemas. Los datos que se representan han sido obtenidos cada 2 ps, tratando de representar de manera fiable el movimiento de la partícula trazadora durante toda la simulación.

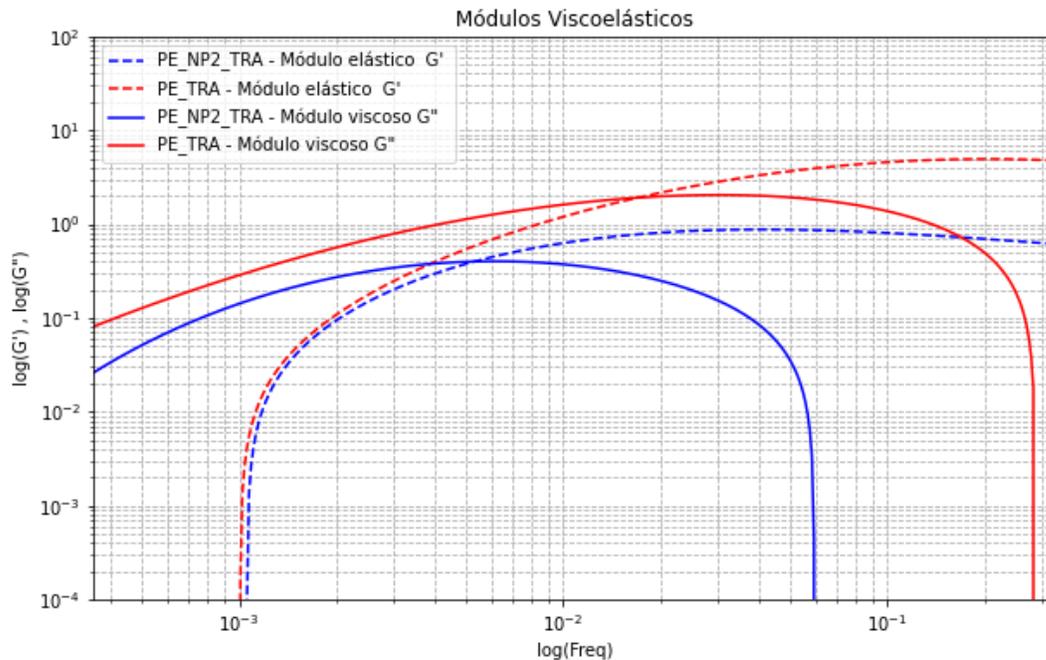


**Figura 19.** Desplazamiento cuadrático medio (MSD) de las nanopartículas trazadoras en el sistema de polietileno (PE) y polietileno con nanopartículas PE\_NP2.

Al igual que en el caso de las nanopartículas, debido a su incorporación en una matriz polimérica sólida, en la Figura 19 se muestra como el MSD de las partículas trazadoras no empieza con un régimen balístico. Mas allá de esa similitud, se aprecia un perfil muy diferente en ambos casos. En el sistema con polietileno puro (PE), la partícula trazadora mantiene un perfil lineal permanente, denotando un régimen difusivo de movimiento libre típico de líquidos viscosos. Sin embargo, el sistema con nanopartículas dota a la partícula trazadora (TRA) de un régimen súper-difusivo que se acrecienta a medida que pasa el tiempo. Dado el pequeño tamaño de la partícula trazadora ( $\sim 0.42$  nm) la estructura de difusión probablemente favorecida mediante caminos preferenciales generada por la inserción de nanopartículas tiene un impacto mucho más alto, permitiendo un avance considerable de la partícula que, a posteriori, puede ser clave en el estudio de la viscoelasticidad del sistema. Si se compara el movimiento dinámico de las partículas representadas en la Figura 19 con los obtenidos anteriormente en las figuras 14 y 15, su forma esférica y tamaño inferior, las dota de una libertad de movimiento a través de la estructura polimérica del sistema que hace que el valor general del desplazamiento cuadrático medio sea muy superior, sobre todo en el sistema que tiene nanopartículas incorporadas.

### ***Estudio de los módulos viscoelásticos***

El polietileno forma parte de la familia de los materiales viscoelásticos, y, por lo tanto, exhibe distintos comportamientos según la frecuencia de deformación aplicada, es decir, según la rapidez con la que se le somete a una carga mecánica oscilante que alterna entre fases de tensión (estiramiento) y compresión (liberación). Como ya se especificó antes, la respuesta viscoelástica varía con la frecuencia, por lo que de esta manera determina el predominio de  $G''$  o  $G'$  según el régimen de deformación: con el material comportándose como un fluido a bajas frecuencias y como un sólido a altas frecuencias [30]. A bajas frecuencias, el ciclo de tensión es más lento, permitiendo que el material fluya y disipe energía antes de la siguiente oscilación. En este régimen, el módulo viscoso  $G''$  que refleja la capacidad de disipar energía, predomina, y la tensión aplicada no está completamente en fase con la deformación. Por el contrario, a altas frecuencias, el ciclo se desarrolla rápidamente, limitando el flujo del material y generando una respuesta más rígida y elástica. Esto hace que el módulo elástico  $G'$  sea más pronunciado, indicando un mayor almacenamiento de energía en forma de deformación elástica. En la Figura 20, se muestra la variación de los módulos viscoelásticos  $G'$  (módulo elástico) y  $G''$  (módulo viscoso) en función de la frecuencia para los dos sistemas de polietileno. Ambos módulos están representados en una escala logarítmica para visualizar mejor su comportamiento en diferentes órdenes de magnitud de frecuencia.



**Figura 20.** Representación de módulos  $G'$  y  $G''$  para los sistemas de polietileno puro (PE\_TRA) y de polietileno con nanopartículas (PE\_NP2\_TRA).

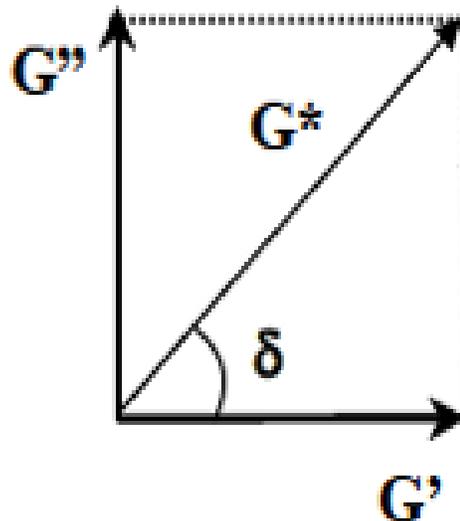
A bajas frecuencias, se observa un dominio claro y favorable de la viscosidad, reflejado en un mayor módulo viscoso  $G''$ , mientras que, a altas frecuencias, la elasticidad adquiere un papel más predominante, con un aumento del módulo elástico  $G'$ , lo que indica una respuesta más rígida y almacenadora de energía. En ambos casos, los módulos tienden a acercarse a cero en ciertos puntos del espectro de frecuencias:  $G'$  tiende a nulo a bajas frecuencias, y  $G''$  tiende a nulo a altas frecuencias, fijando así los puntos donde los materiales se comportan de manera puramente fluida y sólida. La respuesta obtenida representa el perfil de un polímero que cumple los criterios mencionados anteriormente y en otros trabajos como el estudio realizado por Fabian García Daza et al [35].

Al comparar ambos sistemas, se identifican dos puntos de transición en los cuales el predominio de los módulos  $G'$  y  $G''$  se invierte. En el sistema con nanopartículas, la elasticidad adquiere mayor relevancia que la viscosidad en un rango de frecuencias más bajas, lo que sugiere que la presencia de las nanopartículas modifica las propiedades viscoelásticas del material, favoreciendo un comportamiento elástico más precoz al inducir un régimen super-difusivo en la partícula trazadora. No obstante, a frecuencias más altas, tras haberse producido también la transición de predominio de módulos en el sistema de polietileno puro, este último presenta un módulo elástico más alto en

comparación con el sistema con nanopartículas. Es importante destacar que, a frecuencias extremadamente bajas, donde el módulo elástico tiende a ser nulo, los módulos  $G'$  de ambos sistemas se superponen, lo que indica el impacto nulo a nivel elástico de la reordenación estructural inducida por las nanopartículas cuando el tiempo de fluidez del material es considerablemente alto. En contraste, la viscosidad exhibe un comportamiento más estable a lo largo de todo el rango de frecuencias, siendo siempre superior en el sistema de polietileno puro y requiriendo así, un valor de frecuencia más alto para alcanzar su nulidad.

### **La tangente de pérdida**

La tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) [38] representa una medida fundamental para interpretar el comportamiento viscoelástico de un material en términos de su respuesta mecánica observable, ya que proporciona una relación directa entre los módulos  $G'$  (elástico) y  $G''$  (viscoso) y su resultante compleja  $G^*$ . Su principal función es cuantificar el desfase inducido por la viscosidad entre la tensión y la deformación en el perfil oscilante del material, representado en la Figura 21 [39], proporcionando información clave sobre sus propiedades viscoelásticas.



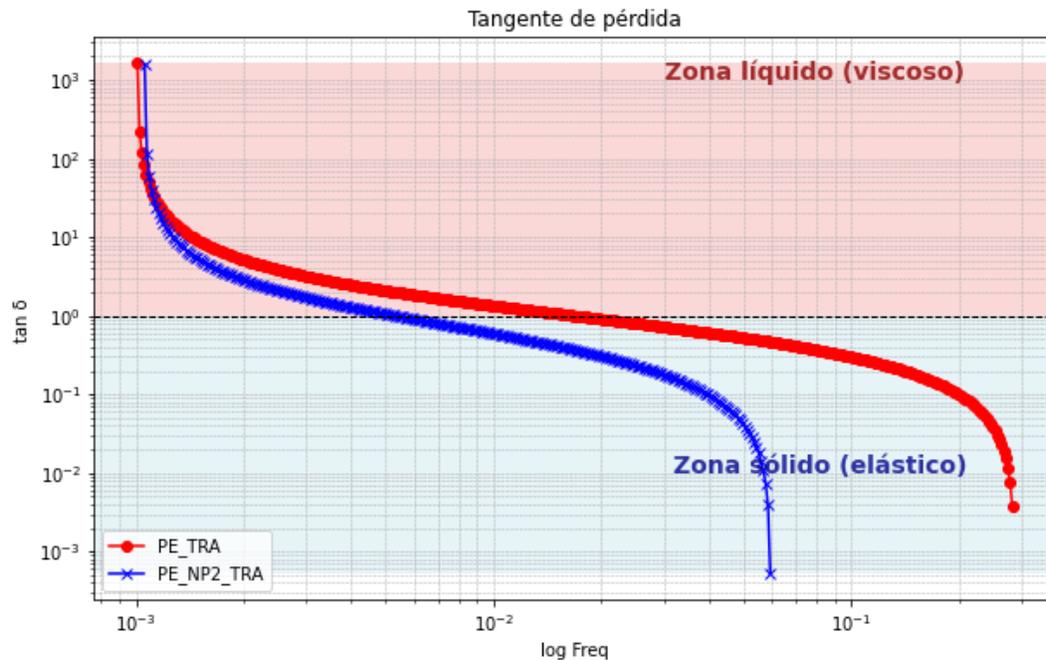
*Figura 21. Representación de la relación entre los módulos viscoelásticos y su desfase [39].*

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (28)$$

$$\delta = \arctan\left(\frac{G''}{G'}\right) \quad (29)$$

Cuando el valor de  $\tan \delta$  calculado con la Ecuación 28 es igual a 1, los módulos elástico y viscoso tienen la misma magnitud. Equivalentemente, la disipación de energía y el almacenamiento de energía están equilibrados. Este es el punto de transición entre los comportamientos predominantemente elásticos y viscosos. Cuando el valor de  $\tan \delta$  es menor que 1, indica que el material exhibe un comportamiento predominantemente de sólido elástico. Por último, cuando el valor es mayor que 1 el material presenta una respuesta más viscosa que elástica. Este comportamiento es típico de líquidos o materiales altamente viscosos. De manera análoga, el desfase obtenido a partir de la Ecuación 29 varía en función del valor de  $\tan \delta$ . Cuando  $\tan \delta = 1$  en equilibrio, el ángulo de desfase es de  $45^\circ$ . Este valor se modifica a partir del punto de transición entre la predominancia viscosa y elástica. A medida que  $\tan \delta$  tiende a 0, el comportamiento del material se acerca al dominio elástico, alcanzando un ángulo de desfase de  $0^\circ$  cuando el módulo elástico es nulo. Por otro lado, si  $\tan \delta$  aumenta hacia valores mayores a 1, el ángulo de desfase se desplaza hacia el comportamiento viscoso, alcanzando un valor máximo de  $90^\circ$  cuando el módulo elástico es despreciable. En la Figura 22 se presenta el valor de la tangente de pérdida obtenida para ambos sistemas, evidenciando una transición entre los dos regímenes a distintas frecuencias. Este análisis proporciona una representación más clara de lo observado en la Figura 20, destacando cómo la incorporación de nanopartículas induce un comportamiento elástico en el polietileno a frecuencias más bajas en comparación con el polietileno puro, lo cual es un resultado de mucho interés ya que podría ser utilizado para la optimización del polietileno para situaciones en las que se necesita ese comportamiento elástico en un rango de frecuencias diferente. A esas frecuencias donde domina el comportamiento viscoso (sin llegar a ser el comportamiento elástico nulo), la presencia de nanopartículas puede favorecer la formación de estructuras internas que refuercen la elasticidad, produciéndose así el desplazamiento de la transición.

En relación con el ángulo de desfase, se observa que el polietileno puro exhibe una mayor variabilidad en los ángulos posibles a lo largo del rango de frecuencias, mientras que el sistema con nanopartículas alcanza valores viscoelásticos nulos con mayor

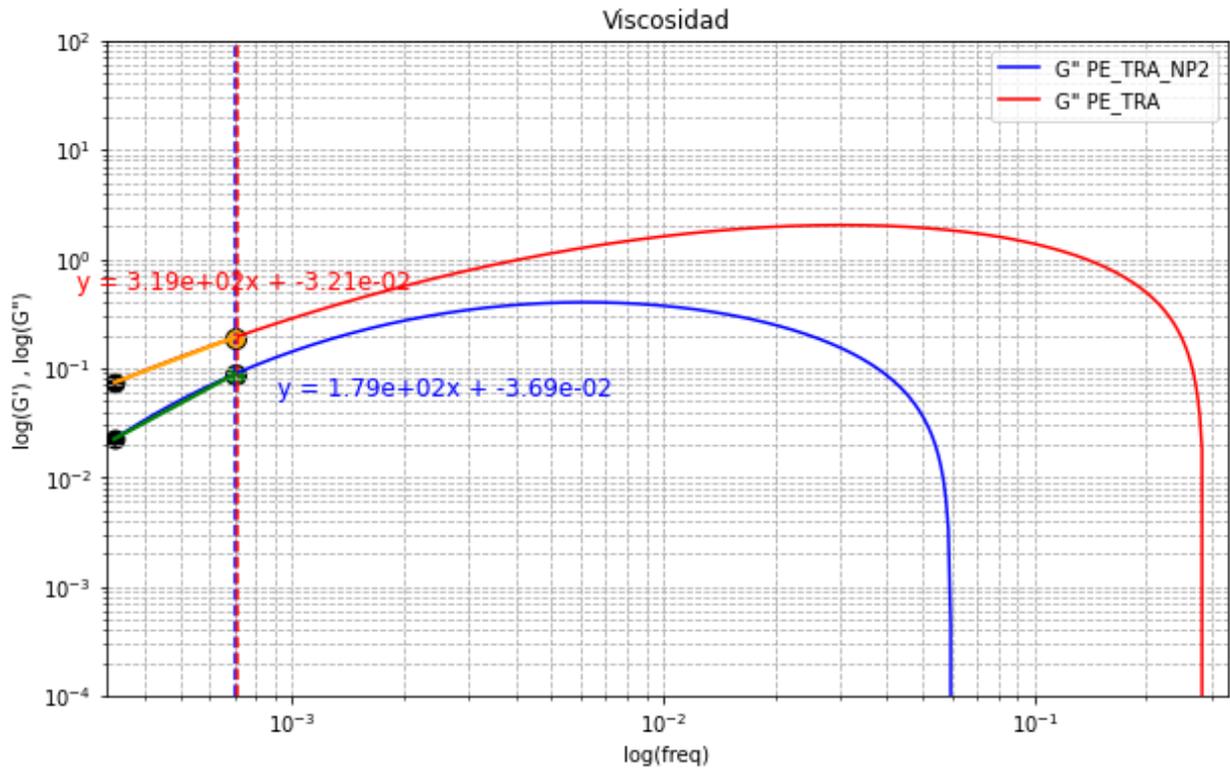


**Figura 22.** Representación de la tangente de pérdida del sistema de polietileno (PE\_TRA) y el sistema de polietileno con nanopartículas (PE\_NP2\_TRA).

rapidez, restringiendo así la diversidad de estados del sistema. En un sistema de polietileno puro, las cadenas tienen mayor libertad de movimiento, lo que permite una respuesta viscoelástica más amplia en función de la frecuencia. La incorporación de nanopartículas introduce interacciones adicionales que restringen el movimiento de las cadenas poliméricas cercanas a su superficie como ya se explicó anteriormente. Como resultado, el sistema con nanopartículas podría alcanzar valores nulos de desfase con mayor rapidez, indicando una reducción en la capacidad de flujo viscoso como comportamiento elástico del material.

### **Cálculo de viscosidad local**

En el límite de baja frecuencia ( $\omega \rightarrow 0$ ) se representa el comportamiento a largo plazo o de “equilibrio”, un estado estable en el que las deformaciones del material no cambian de manera significativa con el tiempo, a pesar de que pueda estar bajo un esfuerzo o deformación externa. La deformación aplicada muy lentamente, por lo tanto, permite que el material experimente la máxima reestructuración posible.



**Figura 1. Representación de la viscosidad local en el sistema de polietileno puro ( $G''$  PE\_TRA) y el sistema de polietileno con nanopartículas ( $G''$  PE\_TRA\_NP2).**

Como se ha descrito en la Figura 20, en este punto si la dualidad viscoelástica entre el comportamiento elástico (almacenamiento de energía) y el comportamiento viscoso (disipación de energía) se vuelve únicamente viscosa, la capacidad de almacenar energía del material (asociada con la parte elástica del comportamiento) desaparece, quedando solo la parte disipativa (asociada con la viscosidad). En estos casos se permite determinar la viscosidad local a cizalla cero mediante el uso de la Ecuación 30, lo cual es una vía complementaria a las mediciones directas de viscosidad en estado estacionario a nivel local [40].

$$\eta \sim \lim_{\omega \rightarrow 0} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (30)$$

Al convertirse el valor del módulo elástico  $G'$  en despreciable, se crea consecuentemente una relación lineal entre  $G''$  y  $\omega$ , en donde la viscosidad representa la resistencia intrínseca al flujo lento, calculable directamente como la pendiente de la gráfica de  $G''$  frente a  $\omega$  en esta zona. En el estudio realizado por García Daza et al [35], se demostró que, con un tamaño de partícula trazadora adecuado, es posible determinar la viscosidad microscópica en entornos más generalizados, aunque no se alcanza un verdadero valor de viscosidad macroscópica, concluyendo que la MR no sustituye a la reología convencional. Por lo tanto, debido a las razones expuestas, la viscosidad aquí obtenida corresponde a un nivel local, permitiendo un análisis más acotado de las variaciones en la respuesta reológica del sistema. En la Gráfica 23 se representan los módulos viscosos  $G''$  de ambos sistemas: el sistema de polietileno puro y el sistema de polietileno con nanopartículas incorporadas. Además, se ha señalado mediante una línea discontinua la región a partir de la cual, dichos módulos exhiben un régimen lineal, el cual se alcanza una vez que el módulo elástico  $G'$  toma un valor nulo. Asimismo, en la gráfica se incluyen las ecuaciones que describen el comportamiento de los módulos en dicho régimen, permitiendo así su determinación de la viscosidad local estacionaria.

En la comparación de ambos sistemas, se observa un valor menor de la pendiente de la recta para el sistema con nanopartículas, lo que puede interpretarse como una menor viscosidad local en comparación con el sistema de polietileno puro. Dado que las medidas se obtuvieron mediante partículas trazadoras (TRA) a nivel local, se podría asumir que la TRA del sistema con nanopartículas se encuentra en una zona de difusión libre, originada por los caminos preferenciales generados durante la reestructuración de la matriz polimérica. La difusión más libre implica una menor resistencia al flujo y, por tanto, una viscosidad más baja. Aunque se trata de una medida local, es razonable suponer que estas zonas de libre difusión también contribuyen a una disminución de la viscosidad a nivel macroscópico, lo que respaldaría los resultados de difusión obtenidos en apartados anteriores. Por ello, un aumento del tamaño de partícula se plantea como una estrategia recomendable para continuar el estudio de estas propiedades. Este resultado va acorde con el trabajo de Patti et al. [26], en el que se demuestra cómo el tamaño de partícula puede utilizarse para controlar la viscosidad de ciertos polímeros; en particular, las nanopartículas de tamaño reducido pueden actuar como plastificantes cuando su interacción con el polímero es baja o moderada.

---

## Conclusiones

---

Este trabajo ha demostrado la viabilidad y utilidad de la Microreología mediante simulación molecular como herramienta para caracterizar las propiedades viscoelásticas de polímeros y nanocompuestos.

A través del modelo de Kremer-Grest (KG), se representaron dos sistemas: el primero compuesto por polietileno puro, y el segundo constituido por un nanocompuesto de polietileno con nanopartículas. Las cadenas del polímero fueron construidas mediante partículas unidas por enlaces de tipo FENE y modeladas mediante un potencial para fuerzas intermoleculares tipo WCA para ambos sistemas. Se incluyeron también un ~5% en peso de dímeros de nanopartículas unidas mediante enlaces armónicos rígidos para el nanocompuesto. Cada sistema fue simulado en condiciones de volumen y temperatura constante (NVT), con un número de partículas suficiente para captar un comportamiento representativo en el régimen de mínima energía. Con esta configuración, y mediante el uso de una sonda insertada en la matriz polimérica, se analizaron ambos sistemas, permitiendo evaluar su comportamiento mecánico y dinámico a nivel local bajo condiciones de equilibrio termodinámico.

Los sistemas simulados mostraron estabilidad energética y estructural, cumpliendo con la relación empírica esperada para polímeros ideales entre el radio de extremo a extremo y el radio de giro, lo cual indica una correcta configuración del modelo. La inclusión de nanopartículas no alteró significativamente la conformación global de las cadenas, y su dispersión fue adecuada gracias al empleo de potenciales repulsivos, evitando la formación de agregados que pudieran interferir en la lectura de las propiedades locales. Se probó un sistema con un modelo de fuerzas de Lennard-Jones a nivel comparativo, pero la dispersión de nanopartículas no fue correcta en este caso, por lo que se descartó y se optó por el uso del potencial WCA, el cual garantizó una dispersión adecuada de las nanopartículas en el sistema.

Se observó que las cadenas poliméricas en el sistema puro presentaban un mayor desplazamiento medio cuadrático que en el sistema con nanopartículas. No obstante, la presencia de estas últimas generó un aumento en la capacidad de difusión del sistema, mediante la posible creación de caminos preferenciales en los que el movimiento de las partículas se veía favorecido. Este efecto tuvo implicaciones directas sobre el comportamiento viscoelástico del sistema: la transición de comportamiento líquido-viscoso a sólido-elástico se desplazó hacia frecuencias más bajas, lo que indicó una aparición anticipada de la elasticidad en presencia de nanopartículas. A su vez, se

detectó una reducción de la viscosidad local atribuida a la reorganización de la red polimérica y a la formación de rutas de difusión más eficientes.

Este estudio podría utilizarse para creación u optimización de diversos materiales con propiedades tixotrópicas [41], como ciertos lubricantes y materiales de aislamiento. En el caso de los lubricantes utilizados en la industria automotriz y de maquinaria, las ceras de polietileno se comportan como un sólido elástico a altas frecuencias de estrés, ofreciendo resistencia al desgaste y protección. Sin embargo, a bajas frecuencias, cuando el movimiento es lento o está en reposo, actúan como un líquido viscoso, permitiendo un flujo adecuado entre las partes móviles y reduciendo la fricción. Este comportamiento es esencial, ya que proporciona soporte y rigidez cuando se necesita, y fluidez cuando es necesario para reducir la fricción. Marcas como BASF o Honeywell producen estas ceras de polietileno con este tipo de fin. De manera similar, las espumas de polietileno expandido (EPE), también exhiben un comportamiento dependiente de la frecuencia. A altas frecuencias, estos materiales actúan como sólidos elásticos, absorbiendo y disipando la energía, mientras que, a frecuencias más bajas, especialmente cuando no están en movimiento, se comportan como líquidos viscosos, lo que mejora la capacidad de amortiguación y aislamiento. El Airfoam de Sealed Air, es una espuma de polietileno expandido (EPE) utilizada principalmente para el aislamiento térmico y protección en empaques. Aunque no es estrictamente un aislante acústico, se emplea en aplicaciones donde se requiere protección contra golpes y vibraciones, como en productos electrónicos. Por otro lado, Ethafoam de Sealed Air, es otra espuma de polietileno expandido (EPE) que se utiliza ampliamente en la industria de la construcción y en aplicaciones de aislamiento acústico y térmico. Esta espuma es especialmente útil en empaques para productos sensibles a las vibraciones y al impacto.

Finalmente, cabe destacar que esta aproximación tiene un gran potencial para el diseño de otros materiales poliméricos avanzados con diferentes finalidades, especialmente en aplicaciones donde las propiedades viscoelásticas son críticas. Esta técnica podría representar un recurso valioso en el desarrollo de nuevos materiales con propiedades optimizadas desde una perspectiva microscópica y a un coste muy inferior a los métodos tradicionales.

---

## *Bibliografía*

---

1. International Journal of Trend in Scientific Research and Development. (2021). Polymers Used in Everyday Life
2. Kumar, A., Tharayil, A., Kalarikkal, N., & Thomas, S. (2022). Biopolymeric sustainable materials and their emerging applications. *Science of the Total Environment*, 838, 155890.
3. Kharissova, O. V., et al. (2023). Polymer materials—challenges and hope. *Frontiers in Soft Matter*, 2, 125392
4. Mark, J. E. (2007). *Physical Properties of Polymers Handbook*
5. Ferry, J. D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*
6. Kausar, A. (2022). Nano-Enhanced Polymer Composite Materials: A Review of Current Advancements and Challenges. *Journal of Nanomaterial*
7. James Njuguna, Krysztof Pielichowsky, *Polymer for Aerospace Applications Properties*.
8. Cao, G. (2004). *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. Imperial College Press.
9. Liu, P., Sun, J., & Li, Z. (2021). Interphase in polymer nanocomposites: From fundamentals to applications. *JACS Au*, 1(6), 613–632
10. Zeng, Q.-H., Yu, A. B., & Lu, G.-Q. (2008) Multiscale modeling and simulation of polymer nanocomposites (*Progress in Polymer Science*, 33, 191–269)
11. Smith, G. D., Bedrov, D., & Li, L. W. (2002) Molecular dynamics simulation study of the viscoelastic properties of polymer nanocomposites (*Journal of Chemical Physics*, 117, 9478–9489)
12. Rahmat, M., & Hubert, P. (2011) Carbon nanotube–polymer interactions in nanocomposites: a review (*Composites Science and Technology*, 72, 72–84)
13. Waigh, T. A. (2005). Microrheology of complex fluids. *Reports on Progress in Physics*, 68(3), 685–742.
14. E. Furst, T. Squires, *Microrheology*, Oxford University Press, 2018
15. Kremer, K., & Grest, G. S. (1990), Dynamics of entangled linear polymer melts: A molecular dynamics simulation. *The Journal of Chemical Physics*, 92(8), 5057-5086.
16. Harold R. Warner Jr, 2002 kinetic theory and rheology of Dilute suspensions of finitely extendible dumbbells.

17. Carsten Svaneborg and Ralf Everaers, Characteristic Time and Length Scales in Melts of Kremer–Grest Bead–Spring Polymers with Wormlike Bending Stiffness.
18. J. Javier Burgos-Marmol, O.Álvarez-Machancoses, and Alessandro Patti, Modeling the Effect of Polymer Chain Stiffness on the Behavior of Polymer Nanocomposites
19. Ralf Everaers, Hossein Ali Karimi-Varzaneh, Frank Fleck, Nils Hojdis, and Carsten Svaneborg, Kremer-Grest Models for Commodity Polymer Melts: Linking Theory, Experiment, and Simulation at the Kuhn Scale
20. Tao Chen, Hu-Jun Qian, Diffusion dynamics of nanoparticle and its coupling with polymers
21. J. Javier Burgos-Marmol, Alessandro Patti, Unveiling the impact of nanoparticle size dispersity on the behavior of polymer nanocomposites.
22. F. Brochard Wyart and P.G. de Gennes, Viscosity at small scales in polymer melts.
23. J. Javier Burgos-Marmol, O.Álvarez-Machancoses, and Alessandro Patti, Modeling the Effect of Polymer Chain Stiffness on the Behavior of Polymer Nanocomposites.
24. Rontu Das and Debashis Kundu, Structural and Transport Properties of Norbornene Functionalized Poly (vinyl alcohol) “Click” Hydrogel: A Molecular Dynamics Study.
25. Valerio Sorichetti, Virginie Hugouvieux, and Walter Kob, Dynamics of Nanoparticles in Polydisperse Polymer Networks: from Free Diffusion to Hopping.
26. Alessandro Patti, Molecular Dynamics of Spherical Nanoparticles in Dense Polymer Melts.
27. I.V. Volgin a, S.V. Larin a, A.V. Lyulin a, b, S.V. Lyulin, Coarse-grained molecular dynamics simulations of nanoparticle diffusion in polymer nanocomposites.
28. Ziyang Xu, Xiaobin Dai, Xiangyu Bu, Ye Yang, Xuanyu Zhang, Xingkun Man, Xinghua Zhang, Masao Doi, Li-Tang Yan, Enhanced Heterogeneous Diffusion of Nanoparticles in Semiflexible Networks.
29. F. Vázquez, M.A. Olivares-Robles, S. Delgado, Fluctuation-dissipation theorems for viscoelastic fluids: consistency of extended thermodynamic theories.
30. T. G. Mason, D. A. Weitz Optical Measurements of Frequency-Dependent Linear Viscoelastic Moduli of Complex Fluids
31. Thomas G. Mason, Estimating the viscoelastic moduli of complex fluids using the generalized stockes—Einstein equation.
32. Sara Jabbari-Farouji, Daisuke Mizuno, Maryam Atakhorrami, Fred C. MacKintosh, Christoph F. Schmidt, Erika Eiser, Gerard H. Wegdam, and Daniel Bonn, Fluctuation-dissipation theorem in an aging colloidal.

33. Christopher A. Grabowski and Ashis Mukhopadhyay, Size Effect of Nanoparticle Diffusion in a Polymer Melt.
34. Damián Hernández Herrán, Difusión anómala: fundamentos y aplicaciones Universidad Autónoma de la Ciudad de México.
35. Fabián A. García Daza a, Antonio M. Puertas b, Alejandro Cuetos c, Alessandro Patti, Microrheology of isotropic and liquid-crystalline phases of hard rods by dynamic Monte Carlo simulations.
36. Kengo Nishi, Maria L Kilfoil, Christoph F Schmidt, F.C MacKintosh, A Symmetrical Method to obtain shear moduli from microrheology.
37. R. M. L. Evans, Manlio Tassieri, Dietmar Auhl, Thomas A. Waigh, Direct conversion of rheological compliance measurements into storage and loss moduli
38. Shaw MacKnight, Introduction to Polymer Viscoelasticity Shaw MacKnight (pag 83)
39. Talens Oliag, Pau, Caracterización del comportamiento viscoelástico de un alimento mediante un ensayo oscilatorio Universidad Politécnica de valencia.
40. Michael Rubinstein y Ralph H Colby, De polymer physics (oxford University Press) pg 292.
41. FasteCapital Viscoelasticidad: deformación dependiente del tiempo exploración del mundo de la viscoelasticidad.