

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**ESTUDO TEÓRICO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ADESIVANTE
NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO POLIPROPILENO
REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO**

Sthefany dos Santos Sena*

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de DOUTOR EM CIÊNCIAS, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA

Orientador: Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza

* Bolsista CNPq

SÃO CARLOS - SP
2023



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Química

Folha de Aprovação

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Sthefany dos Santos Sena, realizada em 20/07/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Kalil Bernardino (UFSCar)

Prof. Dr. Luiz Carlos Gomides Freitas (UFSCar)

Prof. Dr. Jose Pedro Rino (UFSCar)

Prof. Dr. Osmair Vital de Oliveira (IFSP)

Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca (UFU)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Química.

Scientific progress is measured in units of courage, not intelligence.
- Paul Dirac

Agradecimentos

Em primeiro lugar, agradeço a Deus pela oportunidade dada e por ter cuidado de mim.

À minha família, em especial meus pais, Adriana e Ronildo, por todo apoio mesmo com a saudade apertada de casa. Obrigada pelo amor, carinho e palavras de incentivo que sempre me ofereceram. Mais uma vez agradeço por me ensinarem o valor da perseverança.

Ao Neto pelo companheirismo e carinho nesse último ano e por ter sido meu maior suporte emocional nas horas difíceis. Sempre presente nas horas boas, mas principalmente nas ruins.

As minhas quase irmãs, Laiany e Layla, que me incentivam na carreira acadêmica desde que nos conhecemos no IFES.

Ao prof. Manoel que me ensinou grande parte do que sei de físico-química hoje e por todo o incentivo e apoio durante todo o meu doutorado. Também agradeço pelo suporte emocional na reta final que foi muito importante para que eu concluísse esse trabalho.

Ao Weverson pela amizade e paciência em me ensinar tudo que pode sobre Gromacs, Python e outros detalhes técnicos.

Agradeço ao Prof. José Pedro Rino pela disponibilidade e orientações iniciais que fizeram com que uma parte dos sistemas estudados fosse construída.

Ao prof. Kalil pelas discussões no laboratório e pelas dicas sobre os próximos passos na vida acadêmica. Além de aceitar presidir minha banca.

Ao prof. André por me permitir ser agregada do Laboratório de Química Teórica, o que rendeu várias discussões interessantes que me ajudaram durante meu trabalho. E também aos amigos que o LQT me deu, que foram importantes, principalmente, na reta final.

À Cristina do PPGQ, pela paciência e disposição em ajudar sempre que necessário.

Ao Programa de Pós-Graduação de Química da UFSCar e à Secretaria Geral de Informática por disponibilizar acesso ao Cluster UFSCar, onde foram realizados grande parte do cálculos desse trabalho.

Ao prof. Ernesto por me escolher para essa bolsa e à empresa Hyco Composites por torná-la possível.

Este trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) — código de financiamento 001 —, e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), através da concessão da bolsa de estudos vinculada ao processo 159193/2019-2.

Lista de Tabelas

1.1 Termoplásticos e suas aplicações.	6
3.1 Comparação entre valores de distância de ligação e ângulos obtidos pelo cálculo clássico e o quântico. Distância de ligação em Å e ângulos em °.	41
3.2 Trabalho de adesão para os sistemas estudados.	61
A1 Parâmetros utilizados para o potencial de dois corpos. Unidades: H : $\text{eV}\text{\AA}^\eta$, Z_i , Z_j : $ e $, λ_1 , λ_4 , D : $\text{eV}\text{\AA}^4$, W : $\text{eV}\text{\AA}^6$, r_{cut} : Å. Outras constantes são sem unidade.	69
A2 Parâmetros utilizados para o potencial de três corpos. Unidades: B : eV, γ , r_0 : Å. Outras constantes são sem unidade.	69
A3 Parâmetros das interações LJ e Coulomb. Unidades: Carga: e , σ : nm, ϵ : kJ mol^{-1}	69
A4 Parâmetros de ligação. Unidades: r_0 : nm, K_b : $\text{kJ mol}^{-1}\text{ nm}^{-1}$	70
A5 Parâmetros de ângulo. Unidades: K_θ : $\text{kJ mol}^{-2}\text{ rad}^{-1}$, θ : deg, K_{ub} : $\text{kJ mol}^{-2}\text{ nm}^{-1}$, r_{ub} : nm.	70
A6 Parâmetros de diedro. Unidades: ϕ : deg, K_ϕ : kJ mol^{-1} , n : 1.	71
A7 Parâmetros das interações LJ e Coulomb. Unidades: Carga: e , σ : nm, ϵ : kJ mol^{-1}	71
A8 Parâmetros de ligação. Unidades: r_0 : nm, K_b : $\text{kJ mol}^{-1}\text{ nm}^{-1}$	72
A9 Parâmetros de ângulo. Unidades: K_θ : $\text{kJ mol}^{-2}\text{ rad}^{-1}$, θ : deg, K_{ub} : $\text{kJ mol}^{-2}\text{ nm}^{-1}$, r_{ub} : nm.	73
A10 Parâmetros de diedro. Unidades: ϕ : deg, K_ϕ : kJ mol^{-1} , n : 1.	76
A11 Parâmetros das interações LJ e Coulomb. Unidades: Carga: e , σ : nm, ϵ : kJ mol^{-1}	79

Lista de Figuras

1.1	Esquema de formação de compósito.	3
1.2	Aplicações de compósitos termoplásticos.	4
1.3	Diferença entre termorrígido e termoplástico.	5
1.4	Mudança do volume específico dos polímeros em função da temperatura. Adaptado de [18].	8
1.5	Modelo de Maxwell-Voigt. Fonte: [14].	9
1.6	Relação da deformação em função do tempo segundo o modelo de Maxwell-Voigt. Adaptado de [14].	9
1.7	Tipos de ensaios mecânicos. Fonte: [19].	10
1.8	Gráfico de tensão vs. deformação. Adaptado de [13].	10
1.9	Esquema de adesivante utilizado nesse trabalho.	12
1.10	Exemplo de molécula de silano.	12
1.11	Molécula de anidrido maleico.	13
1.12	Moléculas exemplo de a) Titanato e b) Zirconato.	13
1.13	Molécula de isocianato.	13
1.14	Reação de adição do anidrido maleico na cadeia de polipropileno. Adaptado de [24].	14
1.15	a) Esquema de ligação e b) Perfil do potencial de ligação. Adaptado de [37, 38].	15
1.16	a) Esquema de ângulo e b) Perfil do potencial de ângulos. Adaptado de [37, 38].	16
1.17	a) Esquema de diedro e b) Perfil do potencial de diedros. Adaptado de [37, 38].	16
1.18	a) Esquema de diedro impróprio e b) Perfil do potencial de diedros impróprios. Adaptado de [37, 38].	17
1.19	Perfil do potencial de Lennard-Jones.	17
1.20	Perfil do potencial de Coulomb.	18
1.21	Potencial de dois corpos do potencial Vashishta.	19
1.22	Potencial de três corpos dividido em a) parte angular e b) parte radial para o ângulo entre os átomos Si-O-O.	19
1.23	Esquema de uma simulação de dinâmica molecular.	20
1.24	Representação das condições periódicas de contorno.	21
1.25	Esquema de como o RDF é calculado. Adaptado de [54].	24
1.26	Exemplo da distribuição radial de pares para diferentes estados físicos do argônio. Adaptado de [55]	25
2.1	a) Célula unitária de β -quartzo e b) <i>slab</i> de sílica inicial.	28
2.2	Simulação de produção do SiO ₂	28
2.3	Diferença da superfície entre a) <i>slab</i> de sílica (SiO ₂) e b) <i>slab</i> de sílica com terminações de silanol (SiOH).	29
2.4	Monômero de polipropileno.	30
2.5	a) fórmula estrutural e b) estrutura tridimensional mostrando o anidrido maleico ligado à cadeia.	31

2.6	a) Estrutura da molécula relaxada no vácuo e b) Caixa inicial de MAPP após a replicação com Packmol.	32
2.7	Montagem do sistema compósito.	33
2.8	Simulação de produção do compósito. Todas as etapas em NVT.	33
2.9	Funcionamento do algoritmo <i>pull</i> do Gromacs.	34
2.10	Sistema com menor valor de distância a) 2 nm e o maior valor b) 4 nm.	35
3.1	a) Sistema inicial e b) Sistema a 300K após a etapa de produção.	36
3.2	Resultados da simulação de preparo da sílica: a) Função de distribuição radial de pares para o par Si-O do sistema de SiO ₂ (linha tracejada indica o valor 1); b) Número de coordenação; c) Distribuição de ângulo de ligação à 300 K e d) Tetraedro de SiO ₄	37
3.3	Densidade ao final da etapa de produção de sílica. Em vermelho a variação média.	37
3.4	Energia potencial total ao longo da simulação de preparo.	38
3.5	Sistema polimérico após preparo. Em ciano: carbono, em branco: hidrogênio.	38
3.6	Densidade equilibrada para PP. Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.	39
3.7	Curva de Tg para o polipropileno puro. Linha vermelha: dado bruto, linha preta: regressão linear.	39
3.8	Distribuição radial de pares para diferentes temperaturas durante a simulação de Tg.	40
3.9	Estruturas da molécula de MAPP: a) Estrutura gerada pela simulação no vácuo, b) Estrutura otimizada pelo xTB	40
3.10	Estruturas da molécula de MAPP sobrepostas. Estrutura gerada pelo cálculo quântico, em vermelho, e pelo CHARMM, em preto.	41
3.11	Sistema polimérico após preparo. Em ciano: carbono, em branco: hidrogênio, em vermelho: oxigênio.	41
3.12	Densidade equilibrada para MAPP. Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.	42
3.13	Curva de Tg para o polipropileno modificado. Linha vermelha: dado bruto, linha preta: regressão linear.	42
3.14	Distribuição radial de pares para diferentes temperaturas durante a simulação de Tg para o MAPP.	43
3.15	a) Energia de Lennard-Jones (1-4), b) Energia de Coulomb (1-4) do compósito PP-SiO ₂	44
3.16	a) Energia potencial total e v) Estrutura final do compósito PP-SiO ₂ . Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.	44
3.17	Distribuição radial de pares para a) Sílica (Si-O) e b) Polipropileno puro (C-H) após a simulação de produção do compósito.	45
3.18	Densidades para a) Sílica e b) Polímero ao longo da simulação de produção do compósito PP-SiO ₂	45
3.19	a) Energia de Lennard-Jones (1-4), b) Energia de Coulomb (1-4) para compósito MAPP-SiO ₂ . Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.	46
3.20	a) Energia potencial total e b) Estrutura final do compósito MAPP-SiO ₂	46
3.21	Distribuição radial de pares para a) Sílica (Si-O) e b) Polipropileno puro (C-H) após a simulação de produção do compósito.	47

3.22	Densidades para a) Sílica e b) Polímero ao longo da simulação de produção do compósito MAPP-SiO ₂	47
3.23	a) Energia de Lennard-Jones (1-4), b) Energia de Coulomb (1-4) para compósito PP-SiOH.	48
3.24	a) Energia potencial total e b) Estrutura final do compósito PP-SiOH. Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.	48
3.25	Distribuição radial de pares para a) Sílica (Si-O) e b) Polipropileno puro (C-H) após a simulação de produção do compósito.	48
3.26	Densidades para a) Sílica e b) Polímero ao longo da simulação de produção do compósito PP-SiOH.	49
3.27	a) Energia de Lennard-Jones (1-4), b) Energia de Coulomb (1-4), c) Energia potencial total e d) Estrutura final do compósito MAPP-SiOH. Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.	49
3.28	Distribuição radial de pares para a) Sílica (Si-O) e b) Polipropileno puro (C-H) após a simulação de produção do compósito.	50
3.29	Densidades para a) Sílica e b) Polímero ao longo da simulação de produção do compósito MAPP-SiOH.	50
3.30	Evolução da simulação de ensaio de tração para PP com SiO ₂	51
3.31	Evolução da simulação de ensaio de tração para MAPP com SiO ₂	52
3.32	Comparação entre PP e MAPP no teste de tração.	53
3.33	a) Interações na interface do PP e b) Interações na interface do MAPP.	53
3.34	Energia de interação sílica-polímero ao longo do ensaio de tração.	54
3.35	Interações eletrostáticas entre os átomos de sílica e polímero para a) PP e b) MAPP.	54
3.36	Evolução da simulação de ensaio de tração para PP com SiOH.	55
3.37	Evolução da simulação de ensaio de tração para MAPP com SiOH.	56
3.38	Comparação entre PP e MAPP no teste de tração.	56
3.39	a) Interações na interface do PP e b) Interações na interface do MAPP.	57
3.40	Energia de interação sílica-polímero ao longo do ensaio de tração.	57
3.41	Interações eletrostáticas entre os átomos de sílica e polímero para a) PP e b) MAPP.	58
3.42	a) Distribuição radial de pares para H _{sil} -O _{pol} e b) Número de coordenação para esse mesmo par. As curvas coloridas correspondem a diferentes distâncias entre os centros de massa da sílica e do polímero. A linha tracejada indica a distância em que se encontra o primeiro pico do g(r).	58
3.43	Comparação entre PP com sílica e silanol no teste de tração.	59
3.44	Comparação entre MAPP com sílica e silanol no teste de tração.	60
3.45	Teste de tração para todos os sistemas.	61
3.46	Histogramas para cálculo do PME. a) PP e sílica, b) PP e silanol, c) MAPP e sílica e d) MAPP e silanol.	62
3.47	Curvas de energia livre de adesão para os sistemas estudados.	62
A1	Gráfico de ensaio de tração para diferentes valores de constante de mola. a) 1000 kJ mol ⁻¹ nm ⁻² , b) 10 000 kJ mol ⁻¹ nm ⁻² e c) 100 000 kJ mol ⁻¹ nm ⁻²	67
A2	Gráfico de ensaio de tração para diferentes valores de taxa de deslocamento. a) 0,0001 nm ps ⁻¹ , b) 0,001 nm ps ⁻¹	68

RESUMO

ESTUDO TEÓRICO DA INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE ADESIVANTE NAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DO POLIPROPILENO REFORÇADO COM FIBRAS DE VIDRO

Compósitos poliméricos reforçados com fibras são muito utilizados atualmente, sendo aplicados em várias áreas como aeronáutica, automobilística, militar, médica, entre outros. Entretanto, alguns polímeros possuem baixa adesão na região interfacial com a fibra de vidro devido à polaridade das cadeias. Com a finalidade de melhorar essa propriedade, moléculas de adesivante podem ser adicionadas ao sistema, podendo aumentar a polaridade da superfície da sílica, do polímero ou de ambos. Neste trabalho as moléculas de adesivante foram ligadas à molécula de polímero. O polímero estudado foi polipropileno com e sem adição de anidrido maleico, além de modificação da superfície da sílica, com e sem hidroxilas. O método de dinâmica molecular foi utilizado para estudar os efeitos dessas modificações, bem como a mudança de comportamento quando o sistema é submetido a um ensaio mecânico. Foi constatado que os sistemas que continham o polímero modificado não sofriam descolamento da sílica pois a adesão era mais eficiente, mostrando que o aumento da polaridade das cadeias por meio de adição de agentes adesivantes é eficaz. Além disso, o método de *umbrella sampling* foi utilizado para calcular a energia livre de adesão. Foi possível observar que há uma diferença significativa entre o sistema com e sem adesivante, apresentando uma melhor adesão interfacial para o primeiro caso. Além disso a sílica que possuía hidroxilas na superfície juntamente com o polipropileno puro apresentou uma energia livre de adesão bem semelhante ao sistema que continha adesivante mas que a sílica não continha hidroxilas terminais. Já o sistema que possuía as duas modificações possíveis, agente adesivante e hidroxilas na sílica, apresentou a melhor performance de adesão, justificada pelas interações intermoleculares que poderiam ocorrer na região interfacial. Resultado esse que corrobora com o ensaio de tração, onde esse sistema apresentou um comportamento melhorado na formação de buracos na matriz polimérica em comparação com o sistema MAPP-SiO₂.

Palavras chave: Compósitos, Polímeros, Fibras de vidro, Polipropileno, Dinâmica Molecular.

ABSTRACT

THEORETICAL STUDY OF COUPLING AGENT ADDITION INFLUENCE ON THE PHYSICAL AND CHEMICAL PROPERTIES OF GLASS FIBER-REINFORCED POLYPROPYLENE

Fiber-reinforced polymeric composites are widely used today, being applied in several areas such as aeronautics, automotive, military, medical, among others. However, some polymers present low adhesion in the interfacial region with the glass fiber due to the polarity of the chains. In order to improve this property, adhesive molecules can be added to the system, which can increase the surface polarity of the silica, the polymer or both. In this work the adhesive molecules were bonded to the polymer molecule. The polymer studied was polypropylene with and without addition of maleic anhydride, in addition to modification of the silica surface, with and without hydroxyls. The molecular dynamics method was used to study the effects of these modifications, as well as the change in behavior when the system is subjected to a mechanical test. It was found that the systems containing the modified polymer did not suffer detachment from the silica because the adhesion was more efficient, showing that increasing the polarity of the chains through the addition of adhesive agents is effective. In addition, the umbrella sampling method was used to calculate the adhesion free energy. It was possible to observe that there is a significant difference between the system with and without coupling agent, with better interfacial adhesion for the first case. In addition, the silica that had hydroxyls on the surface together with pure polypropylene showed a free energy of adhesion very similar to the system that contained the coupling agent but the silica did not contain terminal hydroxyls. On the other hand, the system that had the two possible modifications, coupling agent and hydroxyls in the silica, presented the best adhesion performance, justified by the intermolecular interactions that could occur in the interfacial region. This result corroborates the tensile test, where this system showed an improved behavior in the formation of voids in the polymeric matrix compared to the system MAPP-SiO₂.

Keywords: Composites, Polymers, Glass fibers, Polypropylene, Molecular dynamics.

Sumário

Lista de abreviaturas	v
Lista de tabelas	v
Lista de figuras	vi
Resumo	x
Abstract	xi
Introdução e justificativa	1
Objetivos	2
1 Aspectos teóricos	3
1.1 Materiais compósitos	3
1.2 Matriz polimérica	4
1.3 Propriedades termomecânicas	7
1.3.1 Comportamento térmico do polímero	7
1.3.2 Ensaaios mecânicos	8
1.4 Reforço por fibras	11
1.5 Agentes adesivantes	12
1.6 Dinâmica molecular	14
1.6.1 Campos de força	15
1.6.2 Funcionamento de uma dinâmica molecular	19
1.6.3 Dinâmica molecular aplicada a compósitos	25
2 Metodologia	27
2.1 Parte 1: Construção dos sistemas	27
2.1.1 Sílica	27
2.1.2 Polímero	29
2.1.3 Compósito	32
2.2 Parte 2: Ensaaios com o compósito	33
2.2.1 Ensaio mecânico de tração	33
2.2.2 Potencial de Força Média (PMF)	34

3 Resultados e Discussão	36
3.1 Parte 1: Construção dos sistemas	36
3.1.1 Sílica	36
3.1.2 Polipropileno	38
3.1.3 Compósito	43
3.2 Parte 2: Ensaios com o compósito	50
3.2.1 Ensaio mecânico de tração	51
3.2.2 Potencial de Força Média (PMF)	61
Conclusão	63
Apêndice	66
Anexo	68

Introdução e justificativa

Os materiais poliméricos começaram a ganhar grande visibilidade como material estrutural a partir dos anos 70, onde resinas termofixas, ou termorrígidas, começaram a ser usadas como matriz para materiais compósitos. Esses compósitos poliméricos eram obtidos a partir de reforços da matriz polimérica, geralmente de epóxi, utilizando-se fibras contínuas ou não, que poderiam ser de vidro, carbono ou origem vegetal.

Os termorrígidos são utilizados como matriz polimérica devida à sua baixa densidade e baixo custo em relação aos metais, além de melhores proporções de resistência e rigidez em relação ao peso, baixa viscosidade em relação aos termoplásticos, além de propriedades mecânicas de interesse de alguns ramos industriais.

Entretanto, esses polímeros termorrígidos possuem limitantes em suas propriedades que podem trazer consequências indesejadas durante uma aplicação. Dependendo das condições em que esses compósitos são submetidos, podem haver mudanças estruturais e/ou químicas que limitam a utilização dos mesmos em ambientes que possuam altas temperaturas, contato contínuo com ácidos, óleos, entre outros, inutilizando-o e conferindo uma vida útil reduzida. Além do fato de que ao ser inutilizado, não é facilmente reciclado, não sendo possível reintegrá-lo ao ciclo de síntese como matéria-prima para novos compósitos.

Devido a isso, os polímeros termoplásticos vêm sendo estudados como um substituto às resinas termofixas por apresentarem maior resistência aos impactos e uma faixa de trabalho de temperatura maior, pois mesmo submetidos às altas temperaturas, o compósito não é inviabilizado, voltando a sua forma quando resfriado. Por esse motivo, o uso de compósitos termoplásticos tem se mostrado promissor, sendo usado no setor automobilístico, aeronáutico, esportivo, militar, médico e várias outras aplicações, bem como testado em meios submetidos a condições extremas, como altas pressões, meios altamente corrosivos e a altas temperaturas.

Entretanto, a adesão dos polímeros na fibra pode não ser eficiente, fazendo-se necessária a adição de adesivantes que melhorem a polaridade do polímero, fibra ou ambos. Como os testes referentes a essas modificações podem oferecer um custo alto para uma empresa, o uso de dinâmica molecular se mostra uma importante ferramenta para avaliar como as interações entre os componentes afetam propriedades de interesse. Portanto, esse trabalho visa estudar como as propriedades termomecânicas de um compósito de polipropileno reforçado por fibra de vidro são afetadas por modificações via ligação de adesivante na cadeia polimérica e adição de terminações hidroxila na superfície da sílica.

Objetivos

Objetivo geral

Simular diferentes situações que mimetizem as interações intermoleculares existentes na região interfacial de um compósito de polipropileno reforçado com fibras de vidro.

Objetivos específicos

- ◇ Construir os seguintes sistemas modelos: polipropileno puro (PP), polipropileno modificado com adesivante (MAPP), sílica com superfície contendo silanol e sem essa adição;
- ◇ Calcular a força necessária para gerar fratura dos diferentes compósitos;
- ◇ Discorrer como as diferentes interações intermoleculares afetam a adesão e o padrão de fratura dos compósitos;
- ◇ Calcular o potencial de força média relacionado à energia de adesão na região interfacial.

Aspectos teóricos

1.1 Materiais compósitos

Compósitos são materiais constituídos por dois ou mais materiais que apresentam duas fases distintas[1] (Figura 1.1). São processados em conjunto com o objetivo de criar um sinergismo entre os mesmos, para que haja melhora de alguma propriedade físico-química ou mecânica de interesse. Os compósitos são classificados de acordo com a matriz que é utilizada, podendo ser polimérica, cerâmica, metálica, etc. Mas também são classificados quanto à forma de reforço, que pode ser por particulados, fibras ou laminados.

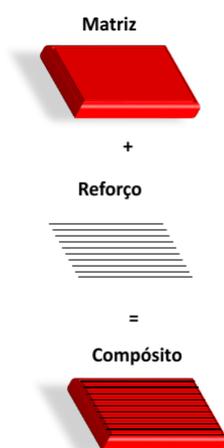


FIGURA 1.1: Esquema de formação de compósito.

Cada componente do compósito possui função específica segundo suas características. Por exemplo, as fibras não são capazes de serem utilizadas moldadas sem que haja uma forma de segurá-las na posição de interesse. Assim, matrizes rígidas são utilizadas para moldá-las mantendo a forma desejada, bem como prevenindo distorções das fibras[2].

As propriedades finais do compósito possuem relação com a geometria, tamanho, concentração distribuição e orientação do reforçante, podendo conferir maior resistência, resistência ao calor e corrosão, condutividade, além de um melhor desempenho em altas temperaturas, entre outros[3]. Combinando as melhores propriedades, tanto da matriz quanto do reforçante, para que haja um sinergismo entre os materiais. Assim como o aprimoramento de propriedades relacionadas à tensão que o material pode ser submetido, há também outras propriedades de interesse que são igualmente importantes para a destinação desse compósito. Possuir baixa degradabilidade quando submetido a agentes corrosivos,

bem como não sofrer modificações em contatos longos com óleos leves e pesados, também são propriedades desejadas, principalmente na indústria automobilística e aeronáutica.

Os compósitos possuem diversas utilizações, sendo em muitas delas necessário apresentarem as propriedades mecânicas avançadas citadas acima. Além dessas propriedades, os compósitos poliméricos possuem densidade menor que alguns materiais, como os compósitos metálicos e cerâmicos, que possui influência direta no preço final de um material[1]. Por exemplo, na indústria aeronáutica, a substituição do alumínio aeronáutico por compósitos poliméricos permite uma redução de peso de 20 a 30 %, além da redução de 25 % no custo final de peças[4]. Os compósitos reforçados com fibras contínuas vêm sendo utilizado como materiais estruturais na indústria automobilística[5, 6], aeronáutica[4], esportivo[7], militar[8], médica[9, 10], entre outras[11, 12].

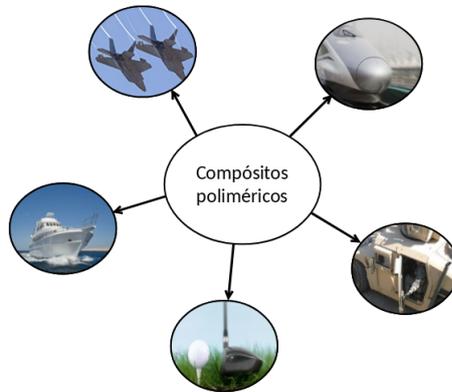


FIGURA 1.2: Aplicações de compósitos termoplásticos.

A matriz é a parte principal do compósito, possuindo as propriedades físico-químicas de interesse para a destinação do produto, como a aparência superficial, a capacidade de transferência das tensões externas para as fibras, comportamento térmico e elétrico, e a resistência a agentes químicos[2].

1.2 Matriz polimérica

Polímeros são compostos de cadeias longas formadas por monômeros repetidos que podem possuir ramificações ou não. Esses polímeros podem ser formados por reação de adição ou condensação. A reação de adição é por meio de uma reação em cadeia iniciada por um composto termicamente instável que, quando submetido à aquecimento, sofre uma ruptura homolítica formando dois compostos radicais. Esses radicais, por sua vez, atacam regiões de duplas ligações nos monômeros de interesse, causando uma nova quebra homolítica, tendo por consequência uma propagação dessa reação formando cadeias cada vez maiores. Ao fim da reação, duas cadeias longas com extremidades radiculares reagem formando uma cadeia longa polimérica estável. Já a reação de condensação vem da junção de dois compostos

diferentes, onde o produto dessa reação gera o monômero que é então polimerizado[13, 14].

Essas diferentes rotas de síntese dão origem a três grupos diferentes de polímeros: termorrígidos e termoplásticos (Figura 1.3), além de elastômeros que não serão abordados neste projeto. A diferença entre os dois tipos vem da criação de ligações cruzadas entre as cadeias poliméricas durante a síntese dos termorrígidos, via reação de condensação, que conferem a esses polímeros uma rigidez maior que a encontrada nos termoplásticos. Os termoplásticos, por sua vez, possuem apenas interações intermoleculares entre as cadeias (ligações de hidrogênio, forças de Van der Waals), que conferem à estrutura uma maior mobilidade das mesmas, gerando certa flexibilidade em comparação com termorrígidos[13, 14].



FIGURA 1.3: Diferença entre termorrígido e termoplástico.

Embora os compósitos de matrizes termorrígidas possuam muitas aplicações estruturais, estes apresentam limitações quando empregados em locais sujeitos a altas temperaturas e ataques químicos. Isso se dá pela natureza frágil da resina, falta de resistência à erosão e a possibilidade de mudanças estruturais químicas (quebras de ligações cruzadas) e físicas (deformações superficiais, rupturas e cisalhamento). Embora os termorrígidos possuam menor viscosidade, que facilita o processo de síntese do compósito, os termoplásticos possuem algumas vantagens em relação à fabricação do compósito final[15, 16]:

- Não liberam gases quando são secados após o processamento;
- O tempo de processamento é mais curto visto que não há o processo de *cross-linking* como nos termorrígidos;
- Para repará-lo, basta aquecê-lo até seu amolecimento e repetir o processamento;
- Não é necessária a evaporação e recuperação dos solventes utilizados na síntese;
- O controle de qualidade e estoque possuem menos requisitos visto que os termoplásticos formados não reagem.

Devido a isso, as matrizes termoplásticas vêm ganhando grande importância como substitutos aos termorrígidos visto que possuem menor tolerância à fratura, temperatura de serviço mais elevada, redução de fadiga, maior resistência ao impacto e fogo, baixa absorção de umidade. Além disso, possuem propriedades mecânicas iguais ou superiores ao que os

compósitos termofixos apresentam, possuindo maior facilidade de reparo, maior vida útil (*shelf-life*) e possibilidade de reaproveitamento[4, 17]. Os termoplásticos podem ser separados de acordo com suas performances e graus de especificidades, como mostrado na tabela a seguir.

TABELA 1.1: Termoplásticos e suas aplicações.

Termoplásticos	Utilização
Poliétileno (PE)	Embalagens
Policloreto de vinila (PVC)	Tubulações
Poliestireno (PS)	Caixa térmica
Acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS)	Filamento de impressão 3D, capacetes, tacos de golfe
Poliamida (PA)	Carpetes, <i>airbag</i>
Polióxido de metileno (POM)	Isolante elétrico, engrenagens
Polimetilmetacrilato (PMMA)	Acrílico, substituto ao vidro
Poliétileno tereftalato (PET)	Garrafas
Polieterimida (PEI)	Componentes de transmissão, acelerador e ignição automobilístico
Poli(éter-éter-cetona) (PEEK)	Materiais ortopédicos, interior de panela elétrica de arroz
Polímero de Cristal Líquido (LCP)	<i>Display</i> de cristal líquido, filme dielétrico para capacitor
Poli-imida (PI)	Revestimento de placas de circuito impresso
Etileno Propileno Fluorado (FEP)	Cabo coaxial
Politetrafluoroetileno (PTFE)	Teflon®
Polibenzimidazol (PBI)	Vestuário de proteção contra chama

Para fabricar um compósito polimérico, deve-se conhecer algumas propriedades termomecânicas do polímero a ser utilizado, bem como se há necessidade do uso de aditivos para que haja um processamento mais eficiente apresentando as melhorias desejadas para a aplicação do compósito. Assim, estudar suas propriedades é de extrema importância antes de aplicar um polímero efetivamente na cadeia de produção do compósito.

1.3 Propriedades termomecânicas

Existem diversas propriedades que podem ser avaliadas em um polímero com a finalidade de se entender mais sobre o comportamento destes quando submetidos a uma série de testes. Entre elas temos as propriedades mecânicas, térmicas, óticas, a inflamabilidade, solubilidade, resistência química e degradação. Neste trabalho as propriedades de interesse serão as duas primeiras.

1.3.1 Comportamento térmico do polímero

Inicialmente, para se caracterizar um polímero, realiza-se um experimento com a finalidade de avaliar o comportamento térmico da amostra. Os polímeros podem ser totalmente amorfos ou semi-cristalinos. Os polímeros semi-cristalinos possuem duas regiões de mudança de conformação.

A primeira região de temperatura é chamada de transição vítrea e é caracterizada por uma temperatura média conhecida como T_g . Nessa região, a parte amorfa do polímero passa por uma transição de um estado vítreo para uma disposição onde as cadeias se encontram mais separadas, conferindo flexibilidade ao material, que apresenta uma característica física mais borrachosa. Isso se dá pois o aumento da temperatura leva a um aumento do volume total do polímero, conseqüentemente leva a um aumento do volume livre disponível para que as cadeias se movimentem. Abaixo de T_g , o polímero não possui energia interna suficiente pra promover essa movimentação, apenas pequenas movimentações de segmentos individuais, que são chamados de transições sub- T_g , designadas por α , β e γ . A movimentação da parte amorfa é delimitada pela parte cristalina, já que acima de T_g (até a temperatura de fusão [T_m]) não há energia suficiente para mudança de conformação dessa parte do polímero[13].

A segunda faixa de transição é exclusiva para polímeros semicristalinos e é caracterizada pela temperatura de fusão chamada de T_m . Nessa região de temperatura, o nível energético necessário para quebrar as forças intermoleculares secundárias entre as cadeias da fase cristalina é atingido, destruindo a estrutura regular de empacotamento. Após T_m , o polímero como um todo possui característica de fluido viscoso. Polímeros amorfos não possuem T_m [13].

Esse aumento na temperatura do sistema acarreta um aumento do volume devido à expansão térmica. Espera-se um comportamento de aumento linear do volume com o aumento da temperatura, a menos que haja mudança no mecanismo dessa expansão vindo de uma modificação na mobilidade das cadeias, como pode ser visto na Figura 1.4.

Em T_g , há uma mudança na inclinação da reta, devido ao aumento da taxa de expansão, criando um ponto de inflexão no gráfico. Caso o polímero seja semicristalino, como já falado, o aumento da temperatura chegará em uma região que será fornecida ao sistema energia suficiente pra fundir os cristalitos, fusão essa que gera aumentos localizados e instantâneos de volume, que tem por consequência uma mudança brusca no comportamento do volume específico, característico de transições de primeira ordem. Após a fusão dos cristalitos, o comportamento da expansão volta a ser linear. Quanto maior a fração volumétrica de cristalitos no polímero, mais o comportamento da curva estará distante do comportamento de um polímero amorfo[13, 19].

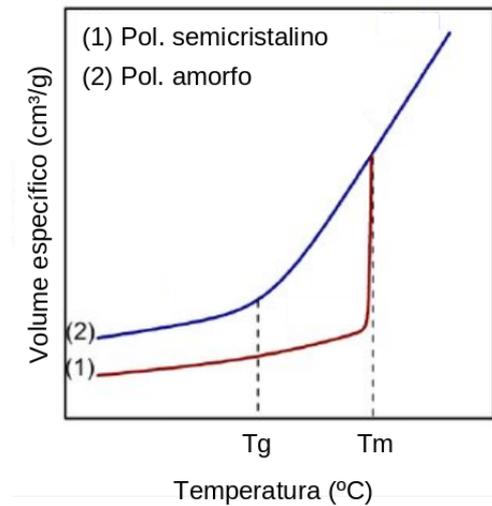


FIGURA 1.4: Mudança do volume específico dos polímeros em função da temperatura. Adaptado de [18].

1.3.2 Ensaios mecânicos

Os polímeros possuem um comportamento que varia entre um sólido elástico e um fluido viscoso. Por possuírem uma resposta à deformação que vem da superposição desses comportamentos, os polímeros são considerados materiais viscoelásticos. O sólido elástico e o fluido viscoso são bem explicados pelos modelos de mola e amortecedor, respectivamente. Mas a parte viscoelástica, por ser mais complexa, é descrita por dois modelos, de Maxwell e de Voigt que correspondem a uma mola e amortecedor em série e em paralelo, respectivamente[13, 14]. Entretanto, os dois modelos separados não explicam com precisão o comportamento exibido pelos polímeros, portanto, criou-se um modelo que consiste na associação dos dois modelos, chamado Maxwell-Voigt e pode ser visto na Figura 1.5. O modelo consiste numa mola em série com um conjunto de mola e amortecedor em paralelo ligado a um amortecedor em série.

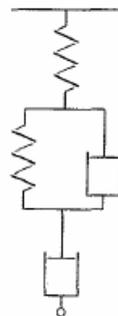


FIGURA 1.5: Modelo de Maxwell-Voigt. Fonte: [14].

O gráfico que descreve o comportamento desse modelo é apresentado na Figura 1.6. Ele engloba a deformação instantânea que a mola apresenta (1), seguida de uma deformação

da mola que é retardada pelo amortecedor, em série, quando aplicada uma tensão (2). Em seguida, quando retirada a fonte de tensão, o polímero tem uma relaxação instantânea (3) seguida de uma relaxação mais lenta em função do tempo (4) que tem seu ponto de mínimo acima do ponto inicial, em $t=0$ s, que indica que houve uma porcentagem de deformação que é irreversível[14].

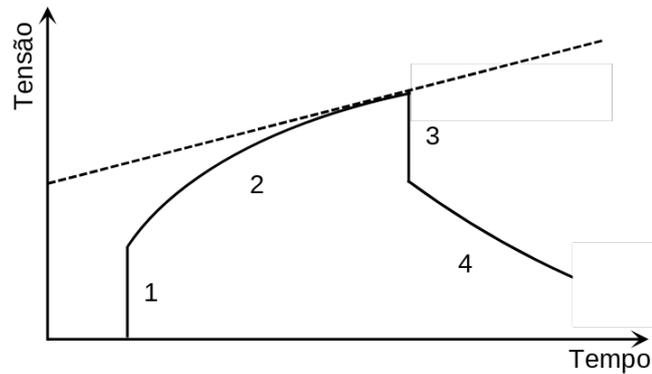


FIGURA 1.6: Relação da deformação em função do tempo segundo o modelo de Maxwell-Voigt. Adaptado de [14].

Os ensaios mecânicos que são realizados para conhecer as propriedades mecânicas dos materiais possuem como base uma aplicação de tensão sobre o material para que haja deformação e, assim, estudá-la em função do tempo, até que haja ruptura ou não do material. A tensão aplicada sobre o polímero pode ter algumas variantes para que se retire diferentes informações do material. A Figura 1.7 traz alguns tipos de ensaios mecânicos que podem ser realizados[19].

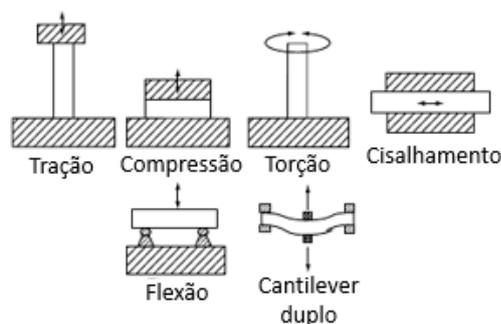


FIGURA 1.7: Tipos de ensaios mecânicos. Fonte: [19].

Os ensaios mecânicos apresentam, como resultado, um gráfico da porcentagem de deformação em função da tensão aplicada. Quando o ensaio é feito até a ruptura, o gráfico possui 4 partes importantes que podem ser vistas destacadas na Figura 1.8.

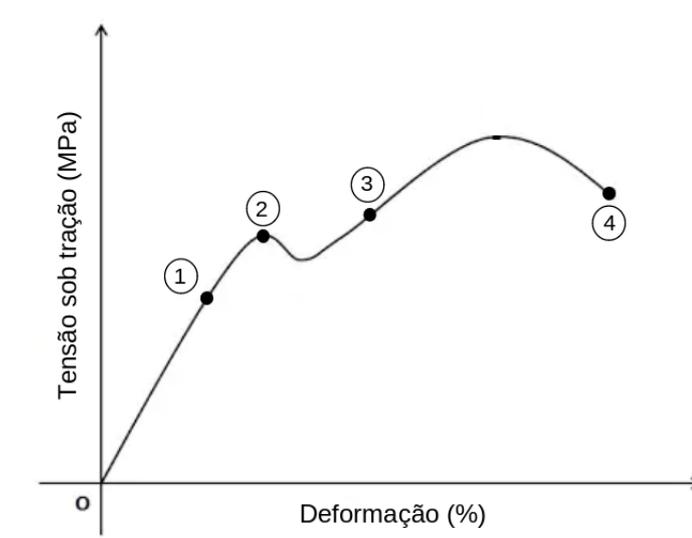


FIGURA 1.8: Gráfico de tensão vs. deformação. Adaptado de [13].

As regiões são separadas em região elástica (1) e região não-elástica (3). Na região elástica há deformação do material de forma reversível, enquanto que a região não elástica é caracterizada pela deformação irreversível. O ponto de escoamento (2) é a tensão necessária para que a deformação causada por essa força comece a acontecer de forma irreversível, enquanto que após a região não-elástica, caso a aplicação da tensão não seja cessada, obtém-se a ruptura do material (4). Do início da tensão até o ponto de escoamento é chamado de alongamento ao escoamento (*elongation at yield*) e informa quanto a porcentagem de deformação que o material pode ser submetido em que ainda há relaxação elástica. Enquanto que do ponto inicial até o ponto de fratura, tem-se a informação da resistência a tração (*elongation at break*) [13]. Da inclinação da reta da região elástica, é possível obter o módulo de Young (E) (ou módulo elástico) que é uma medida da habilidade de um polímero em se deformar elasticamente ao ser submetido a uma sollicitação mecânica. A tenacidade do material, que é a capacidade que o material possui ao choque sem se romper, é retirado da tensão anterior à ruptura. Outra propriedade que também é importante é a viscosidade (η) que pode ser obtida da curva de relaxação de tensão e está relacionada ao atrito que ocorre entre as moléculas poliméricas gerado durante a deformação [13].

Essas propriedades podem ser influenciadas por parâmetros do próprio polímero (massa molar, estrutura química, copolimerização) ou por fontes externas (fibras de reforço, plastificantes, elastômeros, adesivantes). Como o foco desse trabalho se dá no estudo dos compósitos em que há reforço por fibras e adesivantes, a ênfase será nesses dois parâmetros.

1.4 Reforço por fibras

A utilização de reforçantes, em matrizes poliméricas, tem como finalidade melhorar propriedades mecânicas, aumentando a tensão que o material final é capaz de suportar, além de melhorar a estabilidade dimensional. A alteração nas propriedades do polímero se dá pelo aumento da estabilidade dimensional, rigidez, dureza, resistência a tração, que permite maior temperatura de uso, entre outros[2]. As fibras são os reforçantes mais eficazes por restringirem a deformação do polímero e, por meio de tensões de cisalhamento na interface, recebe o estresse produzido sobre a matriz. Há três fibras sintéticas que são mais utilizadas como materiais reforçantes nos estudos de compósitos poliméricos reforçados por fibras: vidro, carbono e aramida. As fibras de vidro são as mais baratas, tendo um custo avaliado em 2015 de um dólar por quilo aproximadamente, enquanto para os outros tipos eram avaliadas entre \$20 e \$165 para carbono e \$20 e \$100 para aramida[20].

As propriedades do compósito que dependem da fibra estão relacionadas à concentração, orientação, distribuição e tamanho dessas fibras. A concentração tem influência direta na quantidade de pontos de transferência de tensão da matriz para o reforço e, conseqüentemente, possui influência visível nas propriedades mecânicas do compósito final. A orientação e distribuição estão relacionadas à possibilidade do compósito ser submetido às tensões vindas de qualquer direção ou não. Por exemplo, se as fibras estão orientadas paralelamente e o compósito é submetido a uma solicitação de tensão paralela às fibras, o reforço é eficiente, mas se a tensão for perpendicular, não há eficácia. Já em relação ao tamanho das fibras, há uma distância y em que a tensão é propagada pela fibra após a transferência da matriz, que se dá pelas pontas do material. Se o tamanho da fibra é exatamente o tamanho da propagação da tensão há um encontro das tensões de ambos os lados podendo causar deformações permanentes na fibra. Com a fibra tendo tamanho maior, uma região central da fibra não sofre com a tensão, prolongando o tempo de vida útil do compósito, enquanto que uma fibra menor, pode levar a ruptura, já que se pode somar as tensões no meio da fibra, causando danos irreversíveis[20].

Com a adição das fibras de reforço, existe um fenômeno que é observado quando a compatibilidade entre fibra e matriz não é tão eficiente na região interfacial. Chamado de descolamento, esse tipo de falha pode fazer com que o compósito seja inutilizado. Na tentativa de contornar esse problema, é utilizado um aditivo chamado de adesivante.

1.5 Agentes adesivantes

Levando em conta que a maioria dos polímeros costumam ser cadeias apolares e as fibras de reforço, geralmente, têm uma característica mais polar, é necessário adicionar um aditivo que melhore a interação dessas duas partes. Os agentes adesivantes são responsáveis por

melhorar a adesão da matriz polimérica com as fibras na região interfacial, reduzindo assim o fenômeno de descolamento, que é muito comum. Vale ressaltar que a concentração de adição desses componentes deve ser estudada pois, em quantidades elevadas, pode causar um efeito de plastificante, fazendo com que as cadeias poliméricas percam contato intermolecular entre elas, causando uma redução da resistência à tração e do módulo elástico[2, 21, 22, 23].

Podem ser utilizados como agentes ativantes de superfície, que não se ligam covalentemente a nenhuma das partes, ou de forma ligada. O uso de adesivantes pode ser por meio de modificação da cadeia polimérica, das fibras ou ambos. Existem diversas moléculas utilizadas com essa finalidade e dependem da natureza da matriz e do reforçante[2].

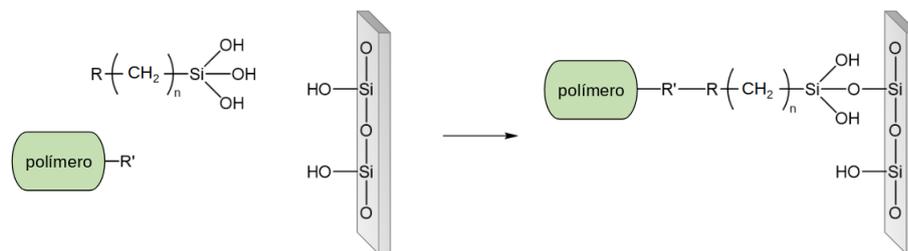


FIGURA 1.9: Esquema de adesivante utilizado nesse trabalho.

Os adesivantes baseados em silano possuem uma extremidade de silano, responsável pela interação polar com a fibra, e uma parte contendo outro grupo funcional responsável pela interação com o polímero. Essas moléculas podem ser adicionadas quimicamente à superfície da fibra e/ou polímero. A terminação apolar do silano é escolhido de acordo com a matriz a ser aderida, podendo ser vinil, amino, metacrilato, epóxi, entre outros[2, 21].

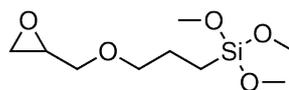


FIGURA 1.10: Exemplo de molécula de silano.

A quantidade de grupamentos alcóxi presentes é o que define a força da adesão quando esse composto é utilizado.

O anidrido maleico (MA) é um dos adesivantes mais utilizados e também pode ser utilizado para ambas as funcionalizações, da fibra e polímero, mas é comumente utilizada nas cadeias poliméricas. A adição do anidrido maleico é feito por meio de reação radicalar utilizando peróxido, o que pode levar a cisão das cadeias, podendo causar diminuição da viscosidade e reduzindo sua massa molar[2].

Entre os polímeros mais conhecidos que utilizam anidrido maleico como adesivante se encontra o polipropileno, matriz de interesse desse trabalho. Como o polipropileno é bastante apolar, por se tratar de uma molécula composta apenas de carbonos e hidrogênios, o

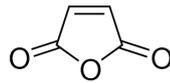


FIGURA 1.11: Molécula de anidrido maleico.

anidrido maleico entra para suprir a falta de compatibilidade entre essas cadeias e a superfície de fibras de vidro, por exemplo.

Organotitanatos e organozirconatos são compostos utilizados principalmente com fibras minerais. Tem representação $(RO)_n-Ti-(O-Y)_{4-n}$ e $(RO)_n-Zr-(O-Y)_{4-n}$. O grupo RO, que pode conter qualquer alceno, se liga na superfície da fibra, enquanto que a porção O-Y, sendo Y um organofuncional (fosfato, fenolato, amina, etc), se liga ao termoplástico. Por possuir um custo elevado, esses agentes só são utilizados em casos em que os métodos mais baratos, como silanos e anidrido maleico, não permitem que o compósito apresente a performance mecânica desejada[2].

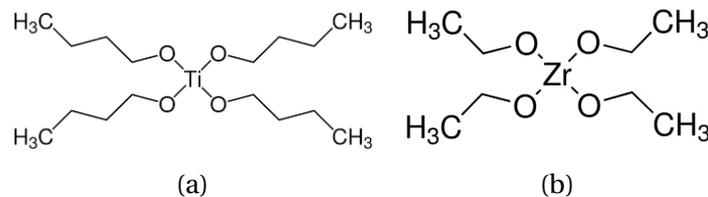


FIGURA 1.12: Moléculas exemplo de a) Titanato e b) Zirconato.

Os isocianatos são comumente aplicados em compósitos de fibra natural. Quando a porção R do isocianato contém grupos de benzeno, pode apresentar performances de adesão até superiores que o MA e os silanos. Por meio de seus elétrons π , possui capacidade de interagir fortemente com poliestireno, por exemplo, mas também são utilizados para adesão com PLA [21].

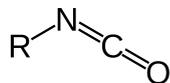


FIGURA 1.13: Molécula de isocianato.

Além desses, existem muitos outros compostos que podem ser aplicados como agentes adesivos, como triazina, acrilatos, epóxis, outros derivados de anidridos e amidas, entre outros[21].

Nesse trabalho foi estudado a adição de anidrido maleico nas cadeias de polipropileno. A reação de formação do MAPP é apresentada na Figura 1.14.

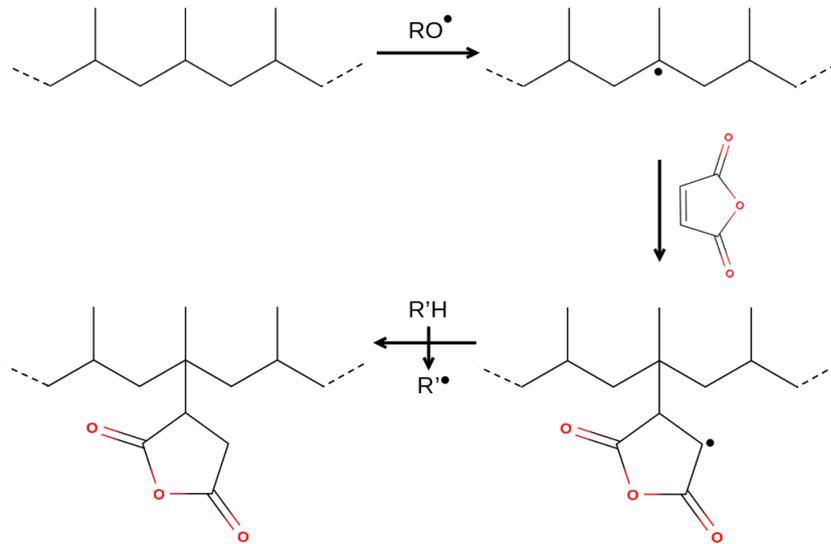


FIGURA 1.14: Reação de adição do anidrido maleico na cadeia de polipropileno. Adaptado de [24].

A adição desses agentes pode afetar propriedades como cristalinidade[25, 26], módulo elástico[27], resistência à tração[28], ao impacto e à flexão[29], estabilidade térmica[26]. Na tentativa de estudar como essa dinâmica acontece e tentar entender, a nível molecular, como as interações ocorrem e afetam propriedades termomecânicas, o uso de simulações de dinâmica molecular se mostra uma ferramenta importante para essa finalidade.

1.6 Dinâmica molecular

Dinâmica molecular (DM) é uma ferramenta utilizada para estudar como o comportamento de um determinado sistema evolui no tempo. Para isso, as interações intra e intermoleculares são avaliadas em intervalos discretos de tempo. Dada uma energia potencial $V(r)$ do sistema, existe uma força resultante que atua sobre os átomos do sistema, resultando na aceleração dessas partículas, sendo possível calcular a posição delas no instante posterior. Por se tratar de um método clássico, a DM utiliza-se da segunda lei de Newton para encontrar a aceleração das partículas, que está relacionada com a força que atua nos átomos, calculada a partir do negativo do gradiente do potencial (Equação 1.1)[30, 31].

$$\vec{F} = -\nabla V(\vec{r}) = m \frac{d^2 \vec{r}}{dt^2} \quad (1.1)$$

onde m e \vec{r} são, respectivamente, a massa e posição da partícula e t o tempo.

Com o avanço do cálculo ao longo dos intervalos de tempo pré-determinados, os novos valores de potencial são calculados, bem como as novas posições, dando origem a chamada trajetória de simulação, que armazena todos os dados de posições, velocidades e energias que podem ser extraídas posteriormente para as mais diversas análises[31, 32].

A energia potencial de um sistema é dado por um conjunto de equações, chamado campo de força, com parâmetros fixos para cada tipo de átomo e molécula.

1.6.1 Campos de força

Campos de força são conjuntos de funções que regem as interações intra e intermoleculares em uma simulação de dinâmica molecular. Existem diversos campos de força disponíveis como CHARMM[33], OPLS[34], AMBER[35], GROMOS[36], entre outros. Neste trabalho, dois campos de força foram utilizados, CHARMM36 e Vashishta, que serão melhor apresentados a seguir.

1.6.1.1 Campo de força CHARMM

O potencial CHARMM é composto por uma soma de vários termos que descrevem as interações intra e intermoleculares. Os quatro primeiros termos da soma são chamados de termos ligantes e os dois últimos são os termos não ligantes.

$$V_{\text{total}} = V_{\text{ligação}} + V_{\text{ângulo}} + V_{\text{diedros}} + V_{\text{diedros imp.}} + V_{\text{LJ}} + V_{\text{Coul}} \quad (1.2)$$

O primeiro termo da energia potencial do sistema é referente as ligações, dado por um potencial harmônico.

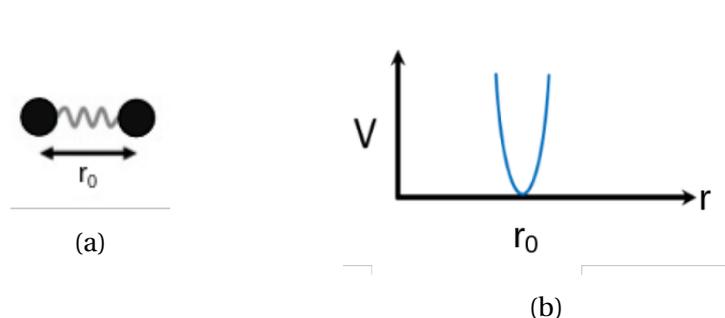


FIGURA 1.15: a) Esquema de ligação e b) Perfil do potencial de ligação. Adaptado de [37, 38].

$$V_{\text{ligação}}(r_{ij}) = \sum_{\text{ligações}} K_b (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 \quad (1.3)$$

onde K_b é a constante da força de ligação e r_{ij}^0 é a distância de equilíbrio entre os átomos i e j .

Para o termo de energia potencial de ângulos, também foi utilizado uma aproximação harmônica com uma correção utilizando o potencial de Urey-Bradley que atua nas deformações angulares.

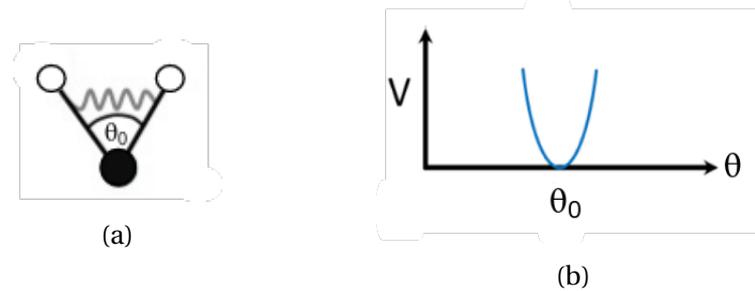


FIGURA 1.16: a) Esquema de ângulo e b) Perfil do potencial de ângulos. Adaptado de [37, 38].

$$V_{\text{ângulo}}(\theta_{ijk}) = \sum_{\text{ângulos}} K_{\theta}(\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 + K_{ub}(r - r_{ub})^2 \quad (1.4)$$

onde K_{θ} é a constante de força, θ_{ijk} é o ângulo de equilíbrio entre os átomos i , j e k , K_{ub} é a constante de força para o potencial de Urey-Bradley e r_{ub} é o distância de equilíbrio desse potencial.

Para os diedros, o cálculo consiste numa cossenoide com um termo de correção em y dado pela multiplicidade.

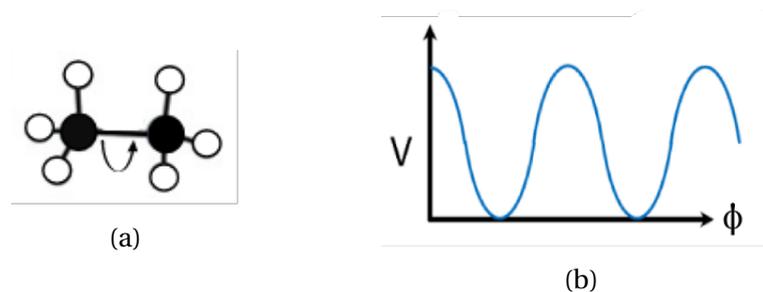


FIGURA 1.17: a) Esquema de diedro e b) Perfil do potencial de diedros. Adaptado de [37, 38].

$$V_{\text{diedros}}(\phi_{ijkl}) = \sum_{\text{diedros}} K_{\phi}(1 + \cos(n\phi_{ijkl} - \delta)) \quad (1.5)$$

onde K_{ϕ} é a constante de força, n é a multiplicidade do diedro e δ é a fase.

Para diedros impróprios, o termo é semelhante aos potenciais harmônicos já citados. Entretanto, nesse trabalho não é utilizado essa componente do campo de força, visto que não são descritos parâmetros para os polímeros estudados com essa finalidade.

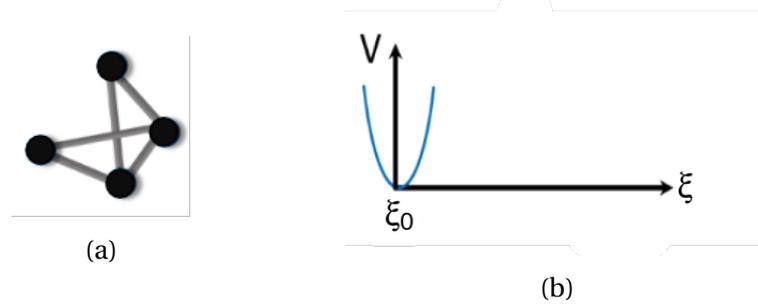


FIGURA 1.18: a) Esquema de diedro impróprio e b) Perfil do potencial de diedros impróprios. Adaptado de [37, 38].

$$V_{\text{diedros imp.}}(\xi_{ijkl}) = \sum_{\text{diedros imp.}} K_{\xi} (\xi_{ijkl} - \xi_0)^2 \quad (1.6)$$

onde K_{ξ} é a constante de força e ξ_0 é o valor de equilíbrio.

Por fim, a energia potencial possui uma parte que considera interações não ligantes, as chamadas interações de Van der Waals e Coulômbicas. As interações de Van der Waals estão ligadas à natureza dos átomos, como polarizabilidade da nuvem eletrônica, e as coulômbicas correspondem às cargas de cada átomo.

O potencial de Lennard-Jones é separado em um termo atrativo e um repulsivo, ambos dependentes de r_{ij} ($|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$), reproduzindo as forças de dispersão entre os átomos. Como a parte atrativa dessa interação é fraca, ela possui uma dependência de r^6 , enquanto que a repulsão ocorre com uma dependência de r^{12} .

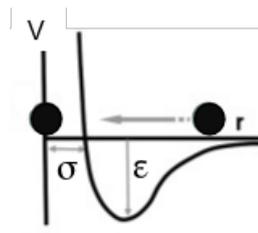


FIGURA 1.19: Perfil do potencial de Lennard-Jones.

$$V_{\text{LJ}}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (1.7)$$

onde ϵ_{ij} é referente a profundidade do poço de potencial e σ_{ij} é o ponto em que o potencial deixa de ser repulsivo e se torna atrativo, ou seja, corta o eixo das abscissas, como pode ser visto na Figura 1.19.

O potencial de Coulomb possui o perfil mostrado na Figura 1.20 e é calculado segundo a equação abaixo.

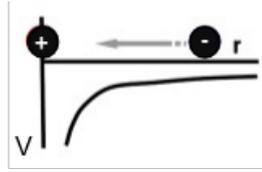


FIGURA 1.20: Perfil do potencial de Coulomb.

$$V_{\text{Coul}}(r_{ij}) = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (1.8)$$

onde q_i e q_j são as cargas parciais dos átomos i e j e ϵ_0 é a permissividade no vácuo.

1.6.1.2 Campo de força Vashishta

O potencial de Vashishta[39] consiste numa equação com contribuição de um potencial de dois corpos e um de três. A primeira parte é dada pela Equação 1.9.

$$V(r_{ij}) = \frac{H_{ij}}{r^{\eta_{ij}}} + \frac{Z_i Z_j}{r} \exp\left(\frac{-r}{\lambda_{1,ij}}\right) - \frac{D_{ij}}{r^4} \exp\left(\frac{-r}{\lambda_{4,ij}}\right) - \frac{W_{ij}}{r^6}, \quad r < r_{\text{cut}} \quad (1.9)$$

O potencial de dois corpos é um somatório de termos referentes a diferentes contribuições de interações existentes entre os átomos. O primeiro termo é referente à repulsão estérica onde a constante H_{ij} indica a força dessa repulsão. O segundo termo é uma combinação da interação de Coulomb com um fator de atenuação ou blindagem (a exponencial) que atribui diferentes pesos às combinações possíveis. O terceiro termo está associado as interações carga-dipolo cujo qual a constante D_{ij} exprime a força dessa atração, também combinado com um fator de blindagem. Finalmente, o último modela as interações de Van der Waals, tendo como constante de força o W_{ij} [39, 40].

Esses termos apresentam os perfis da Figura 1.21. As curvas relativas às duplas Si-Si e O-O são essencialmente dissociativas, forçando o sistema a manter apenas ligações entre os átomos de silício e oxigênio.

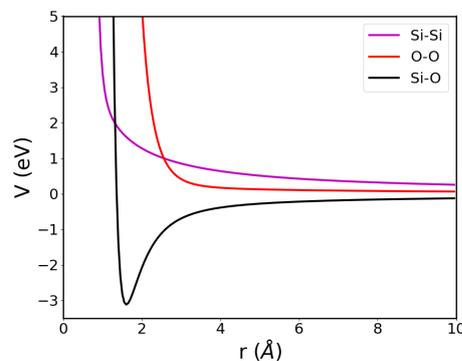


FIGURA 1.21: Potencial de dois corpos do potencial Vashishta.

Já a parte relacionada à interação de três corpos (Equação 1.10), os tetraedros de sílica são formados como resultante dos parâmetros entre átomos de tetraedros adjacentes. Nessa equação, o B_{ijk} se refere à força da interação, o cosseno modela os efeitos relacionados à deformação da ligação enquanto que a exponencial tem esse papel para o estiramento da ligação, além disso o r_0 é o raio de corte desse campo de força [39, 40].

$$V(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{ijk}) = B_{ijk} \Theta(\theta_{ijk}) R(r_{ij}, r_{ik})$$

$$= B_{ijk} \frac{[\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{ijk}^0]^2}{1 + C_{ijk} [\cos \theta_{ijk} - \cos \theta_{ijk}^0]^2} \times \exp\left(\frac{\gamma_{ij}}{r_{ij} - r_{ij}^0}\right) \times \exp\left(\frac{\gamma_{ik}}{r_{ik} - r_{ik}^0}\right) \quad (1.10)$$

sendo $r_{ij} < r_{ij}^0$, $r_{ik} < r_{ik}^0$.

Os perfis da parte angular e radial são apresentados na Figura 1.22. Os parâmetros da parte angular para os trios de átomos Si-Si-Si, O-O-O, O-Si-Si e Si-O-O garantem o formato de tetraedro esperado que o átomo de silício e seus oxigênios ao redor apresentem.

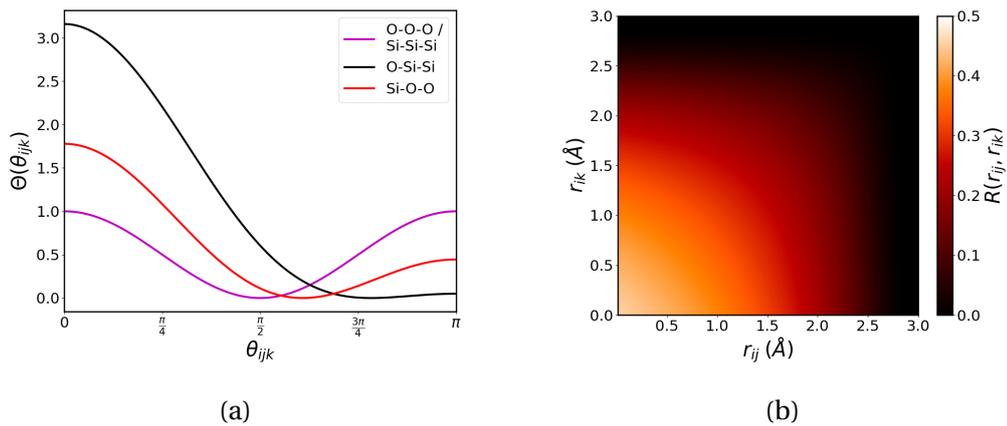


FIGURA 1.22: Potencial de três corpos dividido em a) parte angular e b) parte radial para o ângulo entre os átomos Si-O-O.

1.6.2 Funcionamento de uma dinâmica molecular

A realização de uma simulação de dinâmica molecular consiste em um protocolo de ações que é descrito na Figura 1.23. Com o campo de força escolhido, é possível calcular as forças atuantes no sistema, bem como as posições e velocidades advindos desse cálculo.

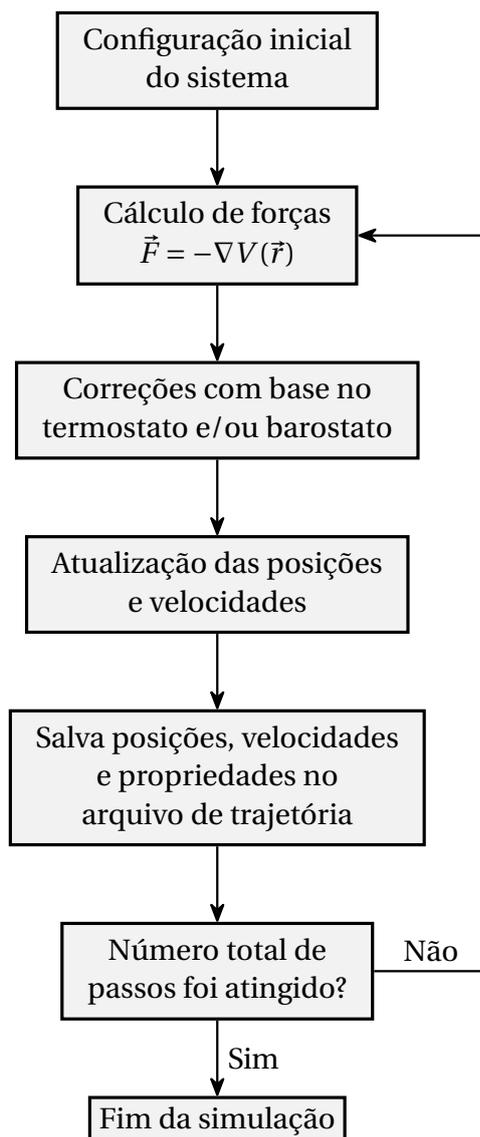


FIGURA 1.23: Esquema de uma simulação de dinâmica molecular.

Para que haja a integração das equações de movimento, alguns algoritmos foram desenvolvidos com essa finalidade, sendo os principais o *Verlet*[41], *Velocity Verlet*[42] e *Leap-Frog*[43]. O GROMACS utiliza por padrão o último, sendo assim utilizado nesse trabalho.

O algoritmo de integração *Leap-Frog* começa seu cálculo por meio da relação $d^2r/dt^2 = F_i/m_i$, sendo F_i calculado por meio da Equação 1.1. Com isso, é possível calcular a velocidade no instante $t + 1/2\delta t$ por meio da Equação 1.11.

$$\mathbf{v}_i(t + 1/2\delta t) = \mathbf{v}_i(t - 1/2\delta t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \delta t \quad (1.11)$$

Por meio desse cálculo é possível saber onde a partícula vai estar no instante $t + \delta t$ por meio da Equação 1.12. Para esse cálculo, assume-se que a força é constante durante o intervalo de tempo δt .

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t + 1/2\delta t)\delta t \quad (1.12)$$

A estimativa das forças, velocidades e posições pode ser afetada pelo efeito de superfície. Durante a simulação, sempre haverá ocorrência de átomos na borda do sistema que implicam na modificação do comportamento observado no *bulk*. Na tentativa de evitar esse efeito de borda, os programas de dinâmica molecular implementam algoritmos de condições periódicas de contorno (PBC)[44].

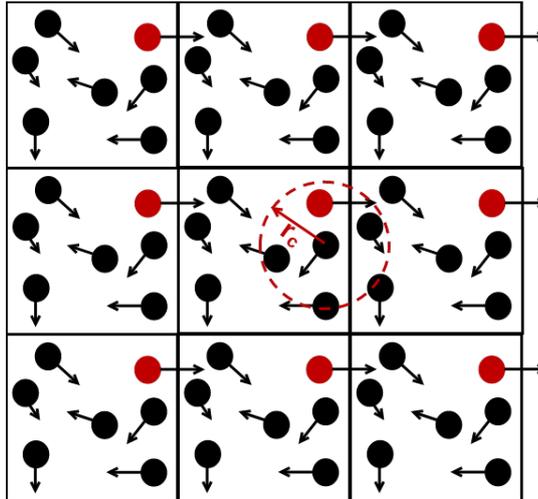


FIGURA 1.24: Representação das condições periódicas de contorno.

O uso desses algoritmos implicam em duas consequências: 1) Quando um átomo se desloca para fora da região de simulação (fora da caixa) por uma borda, imediatamente ele é reintroduzido na caixa através da sua face oposta e, 2) Um átomo que se encontra próximo a uma das bordas irá interagir com o átomo da réplica periódica mais próxima, desde que esteja dentro do raio de interação r_c mostrado na Figura 1.24, chamado raio de corte[45].

Para a realização da simulação alguns parâmetros macroscópicos podem ser fixados. Os chamados *ensembles* podem manter o número de partículas (N), a pressão (P), o volume (V), a temperatura (T), a energia (E) e outros parâmetros constantes. Nesse trabalho foram realizadas simulações em regime NVT e NPT. Para o controle da pressão e temperatura, algoritmos foram desenvolvidos para escalonamento do volume e das velocidades, respectivamente.

Os termostatos possuem diversas formas de manter a temperatura constante, onde a forma mais simples é reescalar as velocidades por meio de uma constante a cada passo de simulação. Essa constante é dada por $\alpha = \sqrt{T_{ref}/T(t)}$. Dessa forma, a nova velocidade de cada partícula é dada por $\mathbf{v}_{nova} = \mathbf{v}_{antiga} \cdot \alpha$. Os algoritmos mais utilizados são os de Berendsen[46], V-rescale[47] e Nosé-Hoover[48, 49]. Nesse trabalho, o termostato V-rescale foi utilizado nas simulações no GROMACS, e o de Nosé-Hoover nas simulações no LAMMPS, por ser o termostato padrão.

O termostato de V-rescale traz uma ideia semelhante ao de Berendsen. Neste, a temperatura é ajustada por meio da constante de correção λ (Equação 1.13)[46].

$$\lambda = \sqrt{1 + \frac{\delta t}{\tau_T} \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T(t)} - 1 \right)} \quad (1.13)$$

onde τ_T é um parâmetro que indica o intervalo de tempo em que haverá acoplamento do termostato, δt é o passo de integração e T_{ref} é a temperatura de referência, equivalente ao banho externo de temperatura fixa.

No V-rescale, as velocidades são reescaladas da mesma forma, entretanto, a modificação em relação ao Berendsen está no fato de que a energia cinética não é forçada a ter um determinado valor (T_{ref}) e sim para um valor escolhido de forma estocástica, a partir de uma distribuição no equilíbrio canônico para a energia cinética do sistema. Isso implica na correção do problema do termostato de Berendsen em não descrever adequadamente sistemas em regime de *ensemble* canônico (NVT)[47].

Já no termostato de Nosé-Hoover a proposta é um pouco diferente. Nosé e Hoover propuseram que o reservatório térmico possui massa, energia potencial e energia cinética, que é atribuído por meio de uma força de fricção. Isso implica em equações diferentes para o termostato[48, 49]. As equações de movimento das partículas é reformulada (Equação 1.14) e uma equação de movimento para o banho térmico é definido (Equação 1.15).

$$\frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} = \frac{\mathbf{F}_i}{m_i} - \frac{p_\xi}{Q} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} \quad (1.14)$$

$$\frac{dp_\xi}{dt} = (T(t) - T_{\text{ref}}) \quad (1.15)$$

onde $T(t)$ é a temperatura no instante t , T_{ref} é a temperatura de referência e Q é a constante de acoplamento do termostato.

Para o controle da pressão, assume-se que o volume deve variar em resposta às oscilações de pressão em torno de um valor de referência. Para isso, existem duas formas: 1) reescalar as posições por um fator como na temperatura, onde a constante é dada por $\gamma = \sqrt[3]{p(t)/p_{\text{ref}}}$ ou pelo método 2) onde são acoplados "pistões" ao redor da caixa que permitem essa variação do volume, isso se dá pela adição de graus de liberdade externos ao sistema[50]. Os algoritmos mais utilizados são os de Berendsen[46], Nosé-Hoover[51, 52] e Parrinello-Rahman[53]. Nesse trabalho, o barostato de Berendsen foi utilizado nas simulações no GROMACS, e o de Nosé-Hoover nas simulações no LAMMPS, por ser o barostato padrão.

Semelhante ao termostato de Berendsen, o seu barostato reescala as pressões por meio do cálculo de uma constante de correção μ (Equação 1.16)[46].

$$\mu = \sqrt[3]{1 - \frac{\delta T}{\tau_p} (P_{\text{ref}} - P(t))} \quad (1.16)$$

onde τ_p é um parâmetro que indica o intervalo de tempo em que haverá acoplamento do barostato, δt é o passo de integração e P_{ref} é a pressão de referência.

Para a parte de controle de pressão de Nosé-Hoover, há uma consideração de um termo de fricção relacionado com o volume do sistema e a relação de pressão interna com a externa, dados os graus de liberdade externos ao sistema, mencionado anteriormente[51, 52]. A relação desse termo de fricção com o volume é dado pela Equação 1.17 e a relação com a diferença de pressão é dada pela Equação 1.18.

$$\frac{\partial \epsilon}{\partial t} = \frac{\partial V / \partial t}{nV} \quad (1.17)$$

onde n é a dimensão.

$$\frac{\partial^2 \epsilon}{\partial t^2} = (P_{\text{int}} - P_{\text{ext}}) \frac{V}{\tau^2 k_B T} \quad (1.18)$$

onde τ é o tempo de relaxação, k_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Com a finalização das simulações de dinâmica molecular, algumas propriedades estruturais pode ser avaliadas após uma simulação de dinâmica molecular. Entre elas, o cálculo da função de distribuição radial de pares (RDF) e o número de coordenação são bastante comuns de serem utilizadas.

A função de distribuição radial de pares é definida como sendo a probabilidade de uma determinada partícula encontrar outra a uma distância r . Para isso, há a discretização da faixa de valores de r em pequenos intervalos. A partir disso é calculada a distribuição radial entre um determinado par de átomos, considerando que em volta de um átomo de referência A existem diversas cascas esféricas de diferentes valores de r [50], como pode ser visto na Figura 1.25.

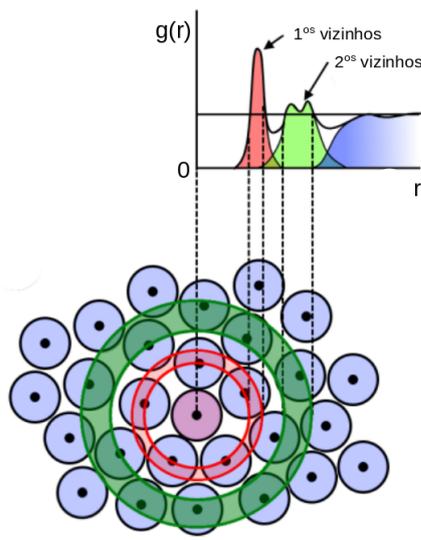


FIGURA 1.25: Esquema de como o RDF é calculado. Adaptado de [54].

O conjunto de histogramas adquiridos com as diferentes camadas calculadas dá origem

ao gráfico de distribuição radial de pares. Essa função é calculada, de forma geral, por meio da Equação 1.19[50].

$$g_{AB}(r) = \frac{\rho_{AB}(r)}{\rho_0} = \frac{N(r)}{4\pi r^2 \Delta r N} \quad (1.19)$$

onde ρ_{AB} é a concentração de partículas B a uma distância r da partícula A usada de referência e ρ_0 é a concentração média da partícula B no sistema.

O RDF é afetada pela homogeneidade do sistema, bem como seu estado físico. Se o sistema é homogêneo e sólido, há a ocorrência de picos estreitos que evidenciam a periodicidade atômica esperada dessa estrutura. Em líquidos e gases, a tendência é que essa curva perca sua definição, tendo picos alargados que, em geral, tende ao valor 1 para distâncias grandes, pois há probabilidade de 100% de encontrar uma partícula dada a desorganização atômica. A Figura 1.26 demonstra qual é o perfil do gráfico de $g(r)$ para diferentes estados físicos em um sistema homogêneo.

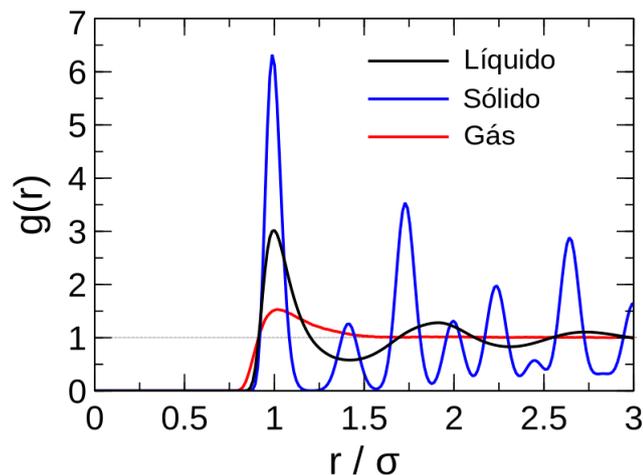


FIGURA 1.26: Exemplo da distribuição radial de pares para diferentes estados físicos do argônio. Adaptado de [55]

Integrando a função de distribuição radial de pares, é possível se obter o número de coordenação ($N(r)$). Ele é importante para investigar quantos átomos se encontram na vizinhança mais imediata a um dado átomo de referência[30]. Isso é relevante para saber se os parâmetros do campo de força são suficientes para descrever a conformação experimental de moléculas. O valor máximo de $N(r)$ é o número total de átomos no sistema.

1.6.3 Dinâmica molecular aplicada a compósitos

A aplicação de simulações de dinâmica molecular na área de compósitos possui diversas finalidades. Como existem diversos tipos de aditivos, bem como propriedades de interesse, pode-se utilizar dessa ferramenta para os mais variados estudos. Dentre eles, existem estu-

dos de percolação de plastificante[56], eficácia de plastificação[57], influência de umidade, influência de aditivo em propriedades termomecânicas[58, 59, 60], entre outros.

Yaphary *et al.*[61] discutiram sobre a adesão entre epóxi e sílica em um ambiente que mimetiza a maresia, simulando uma estrutura que poderia ser utilizada em navios ou plataformas petrolíferas. Mortazavian e colaboradores [62] simularam a estrutura da região interfacial da sílica com o acetato de polivinila e mostraram que a região próxima da interface apresentava desvios nas propriedades térmicas em comparação com o *bulk* do polímero. Também foi discutido que existiam camadas que permitiam maior mobilidade das cadeias com o aumento da distância em relação à sílica.

Zhuang e Zhou [63] estudaram as propriedades adesivas da região interfacial de um compósito de sílica e polietileno sob regime de cisalhamento. Eles comprovaram que cadeias maiores, bem como quantidade de cadeias e adição de agente adesivante, influenciam diretamente na força de adesão interfacial. Dessa mesma forma, Zhou e colaboradores [64] trabalharam com esse mesmo sistema em um ensaio mecânico de tração e obtiveram a mesma tendência, tendo um aumento do trabalho de adesão de $93,14 \text{ mJ m}^{-2}$ (sistema sem adesivante) para $3205,25 \text{ mJ m}^{-2}$ (sistema com adesivante).

Zhuang e colaboradores [65] estudaram o efeito de agentes adesivantes na adesão entre hidroapatita e três polímeros: polietileno, poliamida e ácido polilático. Eles mostraram que o adesivante possui bastante eficiência para a cadeia mais apolar, o polietileno, mas o mesmo efeito não é observado para um polímero que já é bastante polar, no caso o poliamida. Nesse mesmo ponto de discussão, Mortazavian [66] demonstrou que a maior probabilidade dos oxigênios do PMMA fazerem ligações de hidrogênio com a superfície da sílica faz com que a adesão desse polímero seja mais eficiente que a do PVA, mesmo possuindo isomeria espacial.

Nesse trabalho, foi realizada a adição de anidrido maleico como agente adesivante nas cadeias poliméricas de polipropileno, bem como foi estudada a influência dessa modificação na adesão com a sílica e nas propriedades térmicas e mecânicas. Com esse objetivo, foram realizados ensaios mecânicos que fornecem dados sobre como as interações intermoleculares sílica-polímero evoluem no tempo quando o compósito é submetido a um traçãoamento. Os sistemas também foram submetidos a cálculos no equilíbrio por meio do método de *umbrella sampling* para que o potencial de força média fosse calculado. O PMF corrobora com a discussão sobre a tendência na intensidade da adesão interfacial frente as modificações realizadas nos sistemas modelos.

Metodologia

Para os cálculos desse trabalho, foram utilizados recursos computacionais do Cluster UFSCar. As simulações de dinâmica molecular, bem como análises posteriores de trajetória, foram feitas no pacote GROMACS 2020.4[67], exceto para os cálculos da produção da sílica, que foram realizados no pacote LAMMPS (versão de 23 de junho de 2022)[68]. O programa VMD 1.9.4[69] foi usado para se obter as representações gráficas das estruturas moleculares e *scripts* em Python foram escritos para gerar os gráficos.

O método PME[70] foi utilizado para correções de longo alcance no potencial coulômbico, com um raio de corte de 1,2 nm e espaçamento dos pontos do *grid* de 0,3 nm. O mesmo raio de corte foi utilizado para o potencial de Lennard-Jones, juntamente com uma função *shift*, que faz com que o potencial suavemente vá a zero.

Para as dinâmicas realizadas no pacote LAMMPS, foi utilizado o termostato e barostato de Nosé-Hoover[48, 49, 51, 52]. Já para as dinâmicas realizadas no pacote GROMACS, foi utilizado o termostato V-Rescale[47] com uma constante de acoplamento de 1 ps. Além disso, nas simulações em regime NPT, foi utilizado o barostato de Berendsen[46] com um acoplamento semi-isotrópico, sendo aplicado compressibilidade de $4,5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$ em z e 0 bar^{-1} em x/y . A pressão de referência para esses sistemas foi de 1 bar com uma constante de acoplamento de pressão de 1 ps.

2.1 Parte 1: Construção dos sistemas

Os cálculos teóricos foram divididos em três grandes grupos: sílica, polímero e sistema sílica + polímero. O grupo de sílica é dividido em sílica pura (SiO_2) e sílica com silanol superficial (SiOH). O grupo do polímero é composto pelo polipropileno puro (PP) e o polipropileno modificado com anidrido maleico (MAPP). O sistema sílica + polímero é a representação do compósito, contendo polímero acoplado à sílica.

2.1.1 Sílica

Para o preparo da caixa de simulação contendo a sílica, foi replicada a célula unitária do β -quartzo (Figura 2.1) oito vezes nas direções x e y e duas vezes na direção z , resultando em um paralelepípedo de dimensões $54 \times 54 \times 13,5 \text{ \AA}$.

Com o *input* da sílica cristalina, foi necessário fundí-la para gerar sílica amorfa, com o

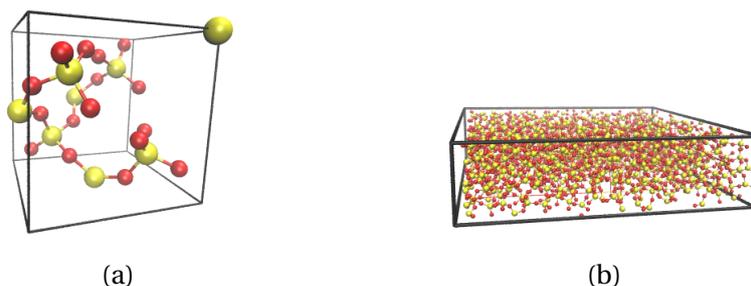


FIGURA 2.1: a) Célula unitária de β -quartzo e b) *slab* de sílica inicial.

objetivo de simular um sistema mais próximo do que seria o vidro contido numa fibra de vidro. Para essa etapa, foi necessário utilizar um campo de força adaptado para simulações com sílica, o Vashishta[39]. os parâmetros desse campo de força se encontram na Tabela A1 e Tabela A2, no anexo.

Para isso, a caixa de simulação de sílica foi aquecida de 300 K até 5000 K numa taxa de 10 Kps^{-1} , depois foi equilibrada a 5000 K por 10 ns, posteriormente foi resfriada a 300 K com a mesma taxa que foi utilizada no aquecimento e, por fim, foi feita nova equilibrção a 300 K, para estabilizar a densidade. Todas a etapas foram feitas com um passo de integração de 1 fs e condições periódicas de contorno em x , y e z .

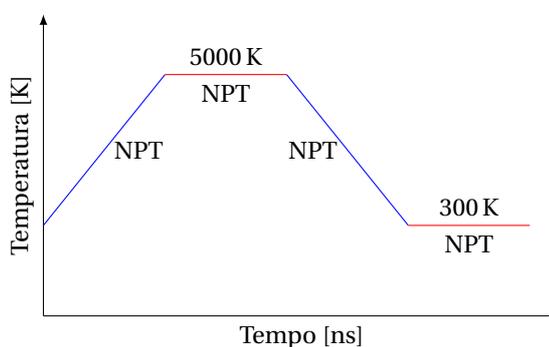


FIGURA 2.2: Simulação de produção do SiO_2 .

Algumas propriedades estruturais foram avaliadas após essa simulação, como o perfil da distribuição radial de pares, número de coordenação e distribuição de ângulos, além de componentes de energia e densidade.

Após todo esse preparo, as coordenadas dos átomos foram fixadas em x , y e z utilizando um potencial harmônico com constante de $5 \cdot 10^6 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$. Como o campo de força utilizado para os polímeros é o CHARMM, houve a necessidade de utilizar os parâmetros desse mesmo campo de força para a sílica. Entretanto, com a fixação das coordenadas, parâmetros referentes à ligação, ângulos e diedros não foram considerados, apenas os que envolvem interações não ligadas, ou seja, Lennard-Jones e Coulomb.

Com o *slab* de sílica criado, átomos de hidrogênio foram adicionados na superfície, respeitando uma distância de 1 Å e com os respectivos parâmetros de carga modificados para

que o sistema se mantivesse neutro. Assim, os hidrogênios possuem carga 0,4 e as cargas dos oxigênios foram alteradas de -0,550 para -0,577. Para fins de comparação, a carga do hidrogênio de uma molécula de água no CHARMM é de 0,417 e do oxigênio é -0,834. Após a adição dos hidrogênios, a movimentação das coordenadas em x , y e z também foram restringidas por meio de um potencial harmônico, semelhante ao oxigênio e silício. A constante do potencial harmônico para os hidrogênios foi de $500 \text{ kJ nm}^{-1} \text{ nm}^{-2}$.

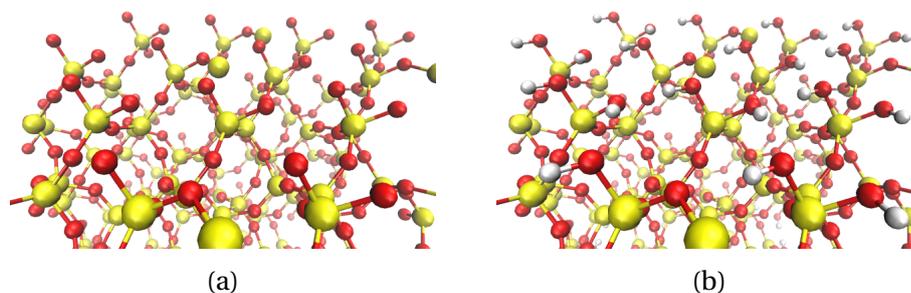


FIGURA 2.3: Diferença da superfície entre a) *slab* de sílica (SiO_2) e b) *slab* de sílica com terminações de silanol (SiOH).

2.1.2 Polímero

2.1.2.1 Polipropileno puro (PP)

Para o preparo da caixa de simulação contendo o polímero puro, no caso o polipropileno, foi utilizado o CHARMM-GUI[71] (<https://www.charmm-gui.org/>) na aba "*Input Generator > Polymer Builder*"[72]. O CHARMM-GUI utiliza 3 etapas de preparo do input:

1. Construção da cadeia polimérica,
2. Determinação dos parâmetros de construção do sistema e,
3. Equilibração inicial do sistema

A etapa 1 consiste na escolha dos monômeros que vão estar contidos na cadeia polimérica, bem como suas quantidades. Para o trabalho, foi utilizado uma cadeia de polipropileno com 50 monômeros em sua forma atática com um sistema do tipo *melt*.

A etapa 2 é referente a variáveis de dimensionamento do sistema final, como tipo da caixa e número de cadeias poliméricas. Uma caixa ortogonal foi utilizada com as dimensões $x = y \neq z$, sendo, respectivamente, $52 \times 52 \times 45 \text{ \AA}$, o que resulta em uma caixa com 20 cadeias poliméricas.

A etapa 3 é uma equilibração do sistema pós replicação da cadeia escolhida inicialmente. Para isso, o CHARMM-GUI transforma a estrutura atomística para o modelo *coarse-grained*

e roda uma simulação a uma temperatura escolhida pelo usuário. Para a parte de equilibração inicial dessas 20 cadeias, utilizou-se potencial de Lennard-Jones sob uma temperatura de 600 K por 20 ns. A caixa resultante possui dimensões 52,8x52,8x46,6 Å para x, y e z, respectivamente. Posteriormente, a estrutura atomística é recuperada com base no modelo *coarse-grained*. Após essas etapas, o *output* com coordenadas da caixa e demais inputs para serem usados em pacotes externos (como Lammgs e Gromacs) são disponibilizados.

Com o *input* da caixa inicial, utilizou-se o pacote GROMACS para equilibrar algumas propriedades do sistema, como algumas energias e densidade, antes de utilizá-lo nas simulações de propriedades mecânicas. O campo de força CHARMM foi utilizado, visto que vários autores também o utilizam para esse tipo de molécula[73, 74, 75, 76, 56]. Para realizar a dinâmica, alguns parâmetros devem ser utilizados nas equações que calculam as energias potenciais do sistema, como de ligação, ângulo, entre outros. Devido a isso, os átomos do monômero de polipropileno são divididos em três grupos, como pode ser visto na Figura 2.4. Por possuírem diferentes interações no entorno, os átomos podem possuir cargas diferentes, bem como parâmetros das equações de cálculo dos potenciais. Esses dados se encontram na Tabela A4, Tabela A5, Tabela A6 e Tabela A7, todos no anexo.

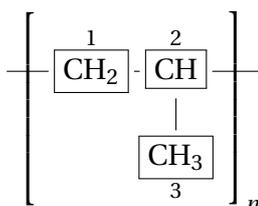


FIGURA 2.4: Monômero de polipropileno.

A simulação de preparo do sistema polimérico consistiu em 4 etapas: minimização, *annealing*, equilibração e produção. A etapa de minimização consiste numa simulação com o objetivo de equilibrar a energia total do sistema e foi feita a 600 K com o algoritmo *steep* e uma tolerância na força $1000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$. No *annealing* foi realizada uma rampa de resfriamento do polímero de 600 a 300 K com uma taxa de $0,015 \text{ Kps}^{-1}$. Em seguida, o sistema foi equilibrado por 50 ns a 300 K (NPT) e posteriormente relaxado a essa mesma temperatura (NVT) por 10 ns.

Algumas propriedades foram analisadas, como densidade e componentes de energia, para checar se o polímero estava relaxado. Além disso, um experimento clássico para checagem do sistema polimérico é a determinação da temperatura de transição vítrea (T_g), que é obtida a partir da mudança de inclinação da curva de densidade vs temperatura. Para isso, o sistema foi equilibrado a 500 K por 5 ns e depois resfriado de 500 K até 100 K a uma taxa de $0,04 \text{ Kps}^{-1}$.

2.1.2.2 Polipropileno modificado com anidrido maleico (MAPP)

Para a criação das cadeias de MAPP, *scripts* em Python foram escritos com a finalidade de fazer modificações em uma cadeia de polivinilpirrolidona (PVP), que serviu como precursora. Como o CHARMM-GUI não possuía o monômero do MAPP no construtor de polímero do site, foi necessário montá-lo manualmente com a finalidade de se obter os parâmetros para essa nova cadeia polimérica. Com base nisso, a estrutura da Figura 2.5a foi construída no CHARMM-GUI e os parâmetros obtidos foram utilizados para modelar as cadeias maiores construídas por meio dos *scripts*. Os parâmetros se encontram nas tabelas A8, A9, A10 e A11 em anexo nesse trabalho.

A cadeia inicial de MAPP também foi construída com 50 monômeros e a estrutura da Figura 2.5, replicada dez vezes, foi utilizada como base. Portanto, a cada 5 monômeros, um hidrogênio foi substituído por um anel de anidrido maleico no terceiro monômero. Isso gera uma molécula com dez anéis de anidrido maleico.

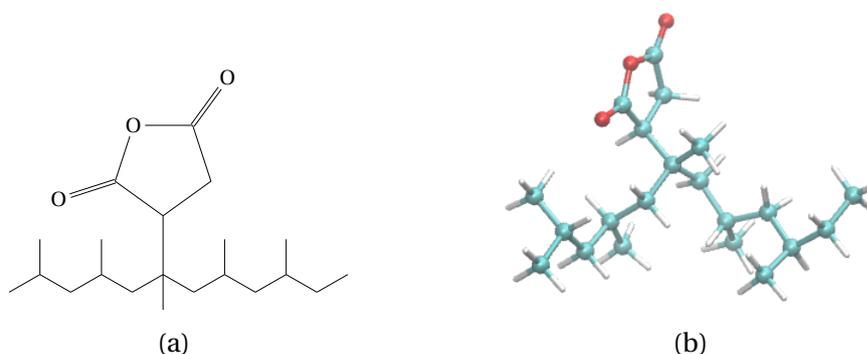


FIGURA 2.5: a) fórmula estrutural e b) estrutura tridimensional mostrando o anidrido maleico ligado à cadeia.

Com a molécula pronta, uma simulação com a finalidade de relaxar a estrutura com as modificações foi feita com essa molécula no vácuo, numa caixa de dimensões 200x200x200 Å (Figura 2.6a). A molécula foi inicialmente minimizada com o algoritmo *steep* e uma tolerância na força $1000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ e posteriormente relaxada por 100 ps. A estrutura final dessa simulação foi comparada com uma otimização feita utilizando cálculo quântico, por meio do xTB versão 6.6.0 com a base GFN2-xTB[77].

Posteriormente, com a molécula relaxada, utilizou-se o programa Packmol[78] para replicá-la (Figura 2.6b). Com uma caixa de dimensões 54x54x80 Å contendo 20 moléculas, foi feita uma nova simulação de relaxação dessas cadeias. O tamanho em x e y foi fixado de forma a respeitar o tamanho do *slab* de sílica nessas mesmas proporções.

Foi feita uma simulação em NVT por 15 ns a 500 K, para permitir a movimentação das cadeias agora replicadas. O sistema foi então resfriado para 300 K numa taxa de 15 K ns^{-1} . Depois foi equilibrado em regime NPT, mas com compressibilidade apenas em z ($4,5 \cdot 10^{-5} \text{ bar}^{-1}$),

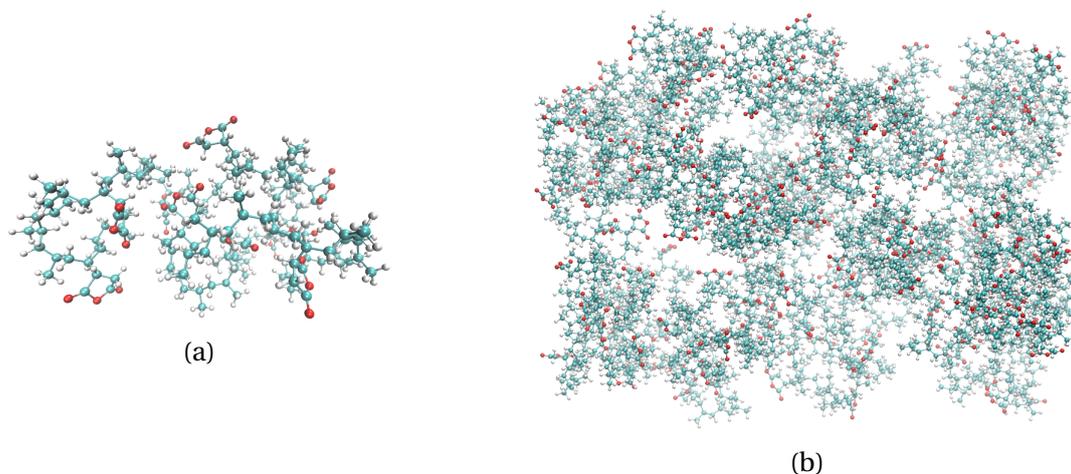


FIGURA 2.6: a) Estrutura da molécula relaxada no vácuo e b) Caixa inicial de MAPP após a replicação com Packmol.

utilizando barostato de Berendsen a 1 bar e constante de acoplamento de 1 ps. O passo de integração foi de 1 fs por 20 ns.

2.1.3 Compósito

Com as estruturas de SiO_2 , SiOH , PP e MAPP prontas, alguns scripts foram desenvolvidos para que as caixas de PP e MAPP fossem inseridas no topo dos *slabs* dos sistemas de sílica. Com isso, quatro sistemas foram formados:

- ◇ Sílica com polipropileno;
- ◇ Silanol com polipropileno;
- ◇ Sílica com polipropileno modificado;
- ◇ Silanol com polipropileno modificado.

Esses sistemas foram criados contendo um espaçamento entre o polímero e a sílica (Figura 2.7), para garantir que não haveriam sobreposições de átomos durante o processo de relaxação dessas estruturas em conjunto. Além desse espaçamento, a caixa de simulação foi fixada em 250 Å na direção z para garantir que a base da sílica não entrasse em contato com o topo do polímero via condições periódicas de contorno durante a próxima etapa do trabalho. A caixa foi mantida com vácuo nas regiões com ausência dos átomos de sílica e polímero.

Posteriormente, os sistemas foram submetidos a simulações de minimização, aquecimento, resfriamento e equilíbrio para que as moléculas da região interfacial relaxassem.

A minimização foi realizada com o algoritmo *steep* e uma tolerância na força $1000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$. A primeira equilíbrio foi feita a 300 K por 100 ps, seguida de uma rampa de aquecimento

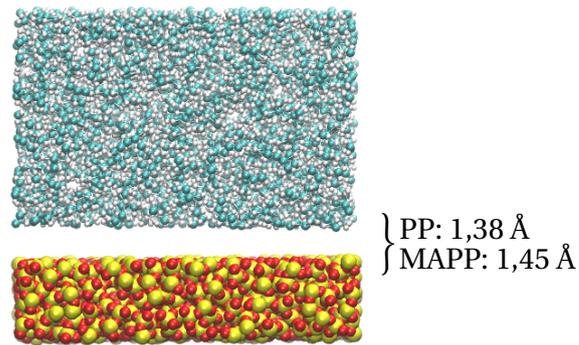


FIGURA 2.7: Montagem do sistema compósito.

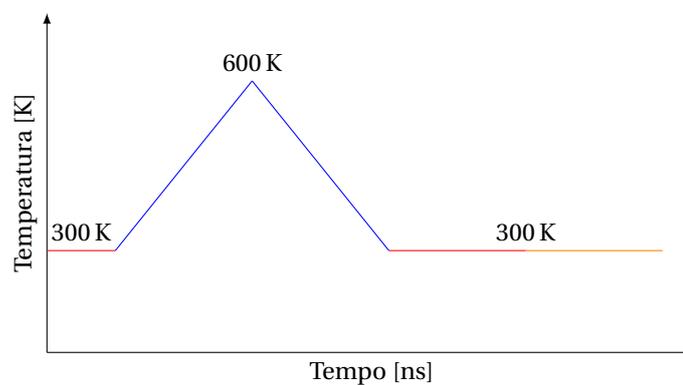


FIGURA 2.8: Simulação de produção do compósito. Todas as etapas em NVT.

de 15 Kns^{-1} até 600 K e posterior resfriamento a 300 K com a mesma taxa. Nessa temperatura foi feita uma equilibração das componentes de energia por 15 ns com posterior etapa de produção por 20 ns. Todas as etapas foram feitas em NVT com passo de integração de 1 fs.

2.2 Parte 2: Ensaios com o compósito

2.2.1 Ensaio mecânico de tração

Quando uma região interfacial não possui uma boa adesão polímero-fibra, o processo de descolamento pode ser observado. Quando esse compósito é submetido a um ensaio mecânico de tração é evidenciado esse fenômeno para interfaces fracamente aderidas, acelerando esse processo. Na tentativa de simular o que acontece nos ensaios mecânicos de tração, dinâmicas moleculares foram realizadas utilizando o algoritmo *pull* do Gromacs para todos os sistemas de compósitos criados anteriormente.

O método *pull* consiste na adição de uma mola entre o centro de massa do polímero e da sílica com uma constante de mola conhecida e um deslocamento da mola também fornecido (Figura 2.9). Com base nessas informações, é calculada a força resultante até que haja fratura, ou seja, que o polímero descole completamente da sílica ou haja rompimento

do polímero.

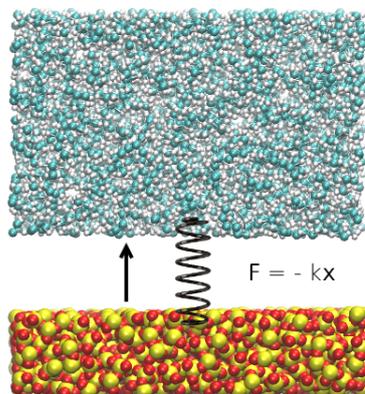


FIGURA 2.9: Funcionamento do algoritmo *pull* do Gromacs.

Foi utilizada uma constante de mola de $1 \cdot 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ com uma taxa de deslocamento de $1 \cdot 10^{-3} \text{ nm ps}^{-1}$. A simulação teve duração de 8 ns, com um passo de integração de 0,8 fs, para garantir que todos os sistemas teriam tempo suficiente para que atingissem a fratura.

Foram testados outros valores de constante de mola e taxa de deslocamento, mas os gráficos ficaram muito ruidosos ou as simulações precisavam ser estendidas, chegando até o triplo do tempo, elevando o custo computacional. Os testes desses parâmetros se encontram no Apêndice, nas figuras A1 e A2.

2.2.2 Potencial de Força Média (PMF)

Para análise do potencial de força média, foi utilizado o método *Umbrella Sampling*[79] juntamente com o método *Weighted Histogram Analysis Method* (WHAM)[80] para posterior análise dos resultados.

A coordenada de análise foi a distância entre os centros de massa da sílica e do polímero, que podia variar de 2 nm a 4 nm. Isso garantia que o polímero partia de uma posição perto o suficiente da sílica para que haja interação até uma distância que não havia mais interações entre os dois centros. Foram estudadas distâncias variando em 0,05 nm de um ponto para o outro para garantir a eficiência do cálculo.

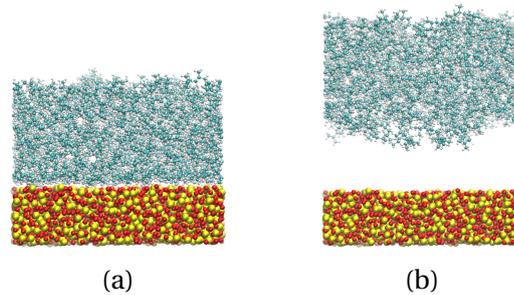


FIGURA 2.10: Sistema com menor valor de distância a) 2 nm e o maior valor b) 4 nm.

Para cada sistema foram rodados 40 pontos de distância sendo que houveram duas etapas. Inicialmente os sistemas eram submetidos a uma simulação de equilíbrio por 5 ns, com um passo de integração de 0,8 fs, para que as novas posições fossem relaxadas e então uma simulação de produção por mais 5 ns, e um passo de integração de 1 fs, era realizada. A resultante dessa etapa de produção era utilizada para o cálculo de obtenção do perfil de potencial de força média, por meio do método WHAM. Desse gráfico é possível retirar a energia livre de adesão dos polímeros na fibra a partir da diferença entre o valor do mínimo do PMF e o respectivo valor em que um patamar é formado, pois não há mais interação.

Resultados e Discussão

3.1 Parte 1: Construção dos sistemas

3.1.1 Sílica

Durante a simulação de preparo da sílica, inicialmente sem terminações silanol na superfície, algumas propriedades estruturais foram analisadas.

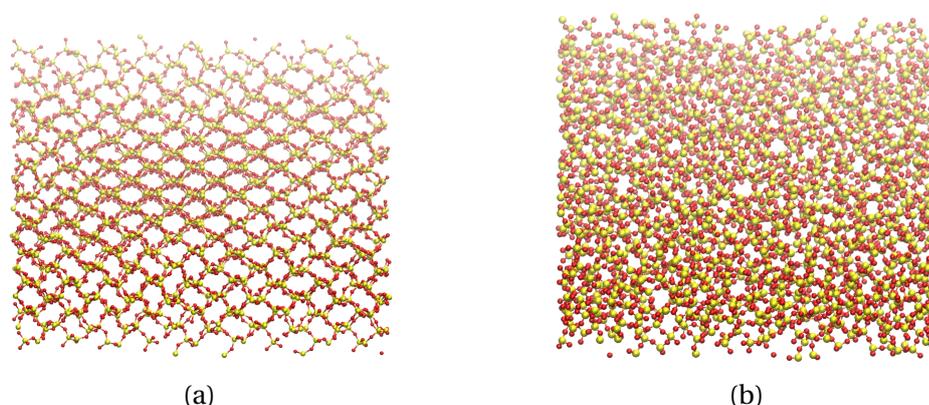


FIGURA 3.1: a) Sistema inicial e b) Sistema a 300K após a etapa de produção.

A Figura 3.2a sintetiza os resultados para a função de distribuição radial de pares da sílica. O gráfico apresenta como se distribuem os átomos no entorno de um átomo de referência, ou seja, a probabilidade de encontrar outro átomo à medida que o raio aumenta. Quanto mais picos presentes, mais cristalina a estrutura se apresenta. Na estrutura inicial, espera-se uma quantidade grande de picos, visto que a estrutura cristalina possui um ordenamento com base em sua célula unitária. Na temperatura máxima da dinâmica, 5000 K, quase todos os picos desaparecem, restando apenas o primeiro, não muito definido, que se refere à primeira camada de átomos.

Além disso, o valor máximo do primeiro pico é em torno de $1,6 \text{ \AA}$, o que está de acordo com a distância esperada para a ligação Si-O.

A Figura 3.2b apresenta o número de coordenação dos átomos de silício em relação aos átomos de oxigênio que o rodeiam. O primeiro degrau indica quantos átomos de oxigênio estão ligados ao átomo de silício na primeira camada radial de átomos presentes. O valor encontrado para a sílica gerada é 4, o que está de acordo com o esperado, como demonstrado na Figura 3.2d, que indica que os tetraedros de sílica continuam presentes no sistema.

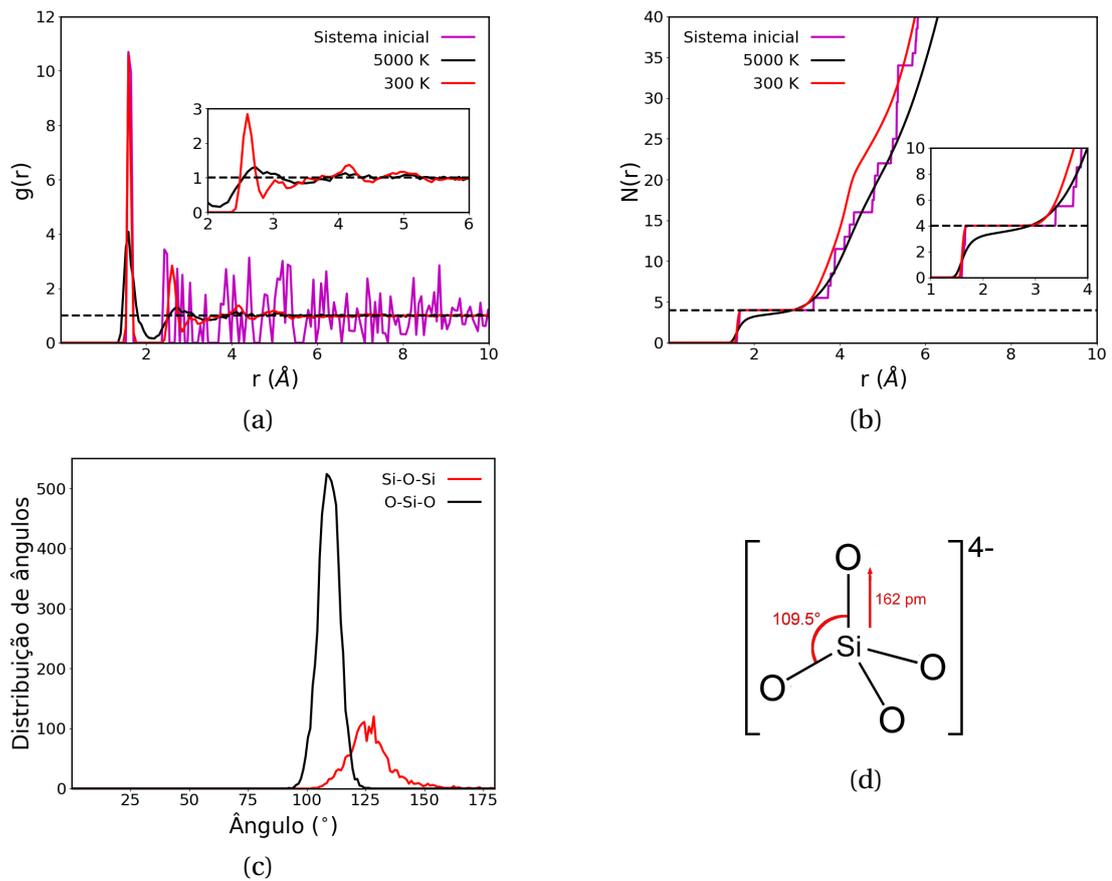


FIGURA 3.2: Resultados da simulação de preparo da sílica: a) Função de distribuição radial de pares para o par Si-O do sistema de SiO_2 (linha tracejada indica o valor 1); b) Número de coordenação; c) Distribuição de ângulo de ligação à 300 K e d) Tetraedro de SiO_4 .

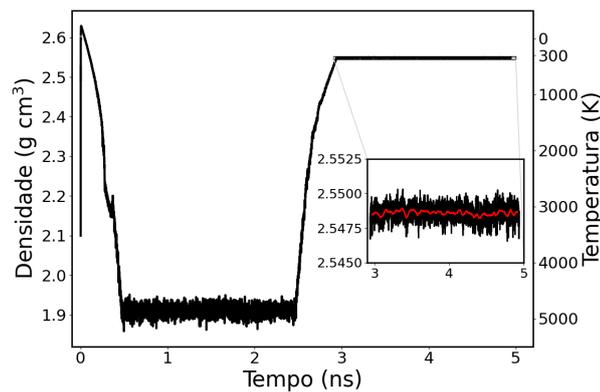


FIGURA 3.3: Densidade ao final da etapa de produção de sílica. Em vermelho a variação média.

Ao final da simulação de preparo da sílica amorfa (Figura 3.3), foi encontrado uma densidade de $2,55 \text{ g cm}^{-3}$ o que está próximo da literatura experimental para essa conformação, que é de $2,20 \text{ g cm}^{-3}$ [81, 82]. O fato da densidade ter apresentado um valor mais alto que o dado experimental pode vir do fato de que a sílica simulada não possui impurezas e nem

imperfeições. Além disso, pode haver resquílios levemente organizados, que poderiam ser responsáveis por um valor de densidade um pouco mais elevado, já que a densidade da sílica cristalina (α -quartzo, por exemplo) é maior, podendo ser $\approx 2,65 \text{ g cm}^{-3}$.

Em relação a energia potencial do sistema (Figura 3.4), essa componente de energia estabilizou em torno de $-35\,000 \text{ eV}$.

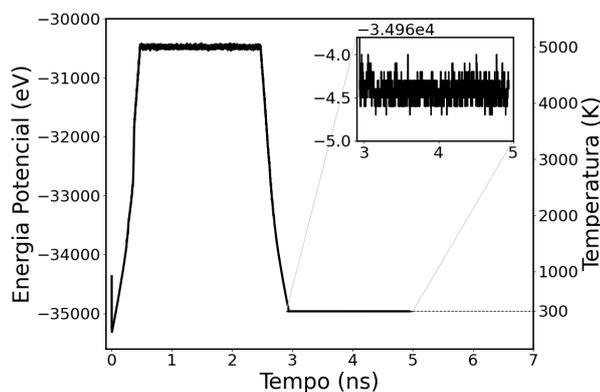


FIGURA 3.4: Energia potencial total ao longo da simulação de preparo.

3.1.2 Polipropileno

Inicialmente, os resultados da simulação de preparo do PP foram analisados. A Figura 3.5 mostra o *frame* final da simulação de preparo do polipropileno.

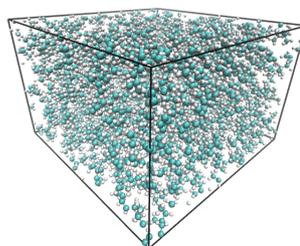


FIGURA 3.5: Sistema polimérico após preparo. Em ciano: carbono, em branco: hidrogênio.

A densidade final do polímero estabilizou em uma média de $0,84 \text{ g cm}^{-3}$, o que está de acordo com a literatura experimental, que prevê valores entre $0,85\text{-}0,92 \text{ g cm}^{-3}$ [83, 84, 85, 86].

A Figura 3.7 apresenta o resultado do experimento de Tg. É possível ver que há uma mudança na inclinação da reta em torno de 270 K, que caracteriza-se como a temperatura de transição vítrea. Experimentalmente, a Tg do polipropileno pode ser encontrada numa faixa entre 238 e 300 K [87].

Pode ser visto uma sutil mudança de inclinação perto de 400 K, que pode indicar uma fusão. Esse comportamento é previsto na literatura, pois o polipropileno pode possuir regiões cristalinas, e é conhecida como Tm. Os valores experimentais para essa transição se

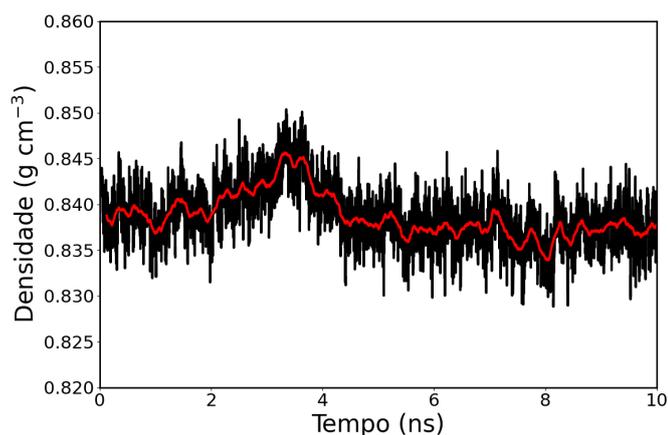


FIGURA 3.6: Densidade equilibrada para PP. Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.

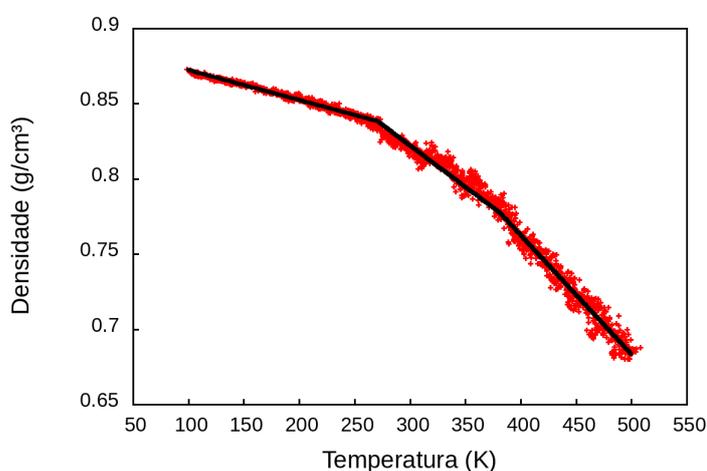


FIGURA 3.7: Curva de T_g para o polipropileno puro. Linha vermelha: dado bruto, linha preta: regressão linear.

encontram numa faixa de 403 a 440 K [87, 88], que podem variar devido à fração cristalina e ao tipo de cadeia (atático, sindiotático ou isotático). Como o polipropileno atático foi utilizado nessa simulação e é a variação que possui menor cristalinidade possível, espera-se que não possua uma T_m . Entretanto, como o sistema de partida era cristalino, a T_m registrada pode indicar resquícios dessa cristalinidade. A baixa temperatura em que a T_m foi encontrada e o fato da mudança de inclinação ser suave, indicam que a fração cristalina é pequena frente à parte amorfa do sistema.

Calculando a distribuição radial de pares para diferentes valores de temperatura ao longo da simulação de resfriamento do polímero, pode ser visto que há pequenas diferenças entre as estruturas (Figura 3.8).

Vale salientar que os valores dessas propriedades podem diferir um pouco da literatura experimental pois os sistemas utilizados na dinâmica molecular são considerados "sem fa-

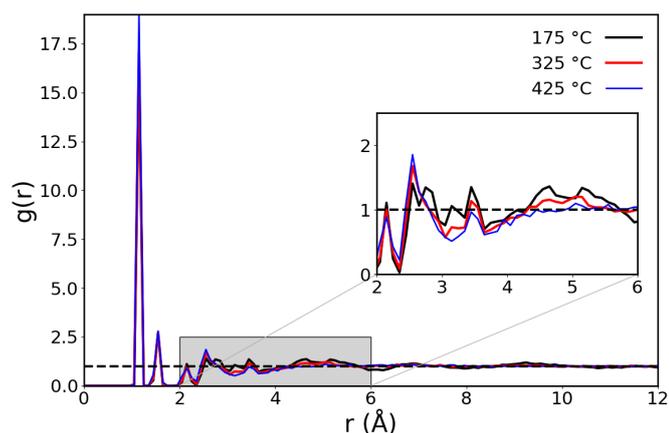


FIGURA 3.8: Distribuição radial de pares para diferentes temperaturas durante a simulação de Tg.

lhas". Não há presença de imperfeições superficiais ou contaminantes que possam modificar o valor dessas propriedades para os encontrados nos experimentos convencionais. Além disso, as limitações do campo de força, bem como o tamanho reduzido do sistema modelo, contribuem na obtenção dessa divergência.

Para o sistema contendo MAPP, inicialmente a molécula que foi usada pra replicação para criação da caixa foi comparada com o resultado da otimização geométrica da mesma por meio de cálculo quântico (Figura 3.9).

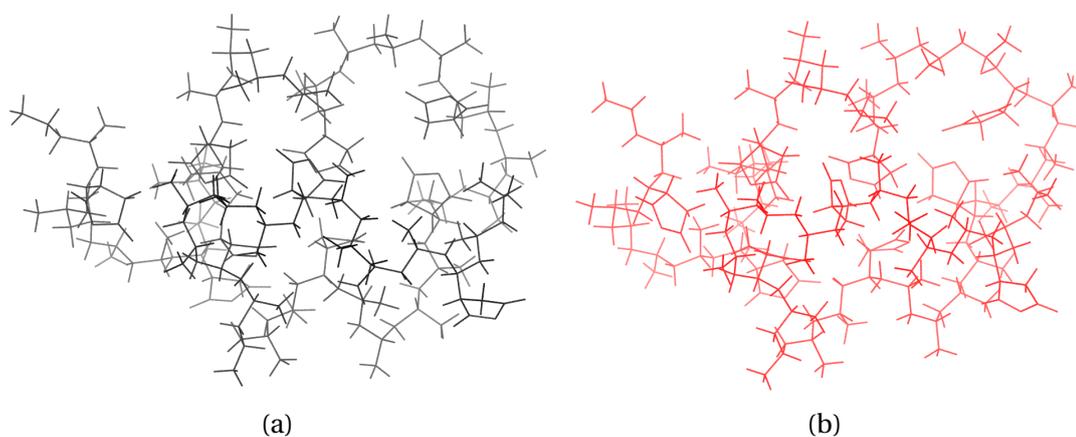


FIGURA 3.9: Estruturas da molécula de MAPP: a) Estrutura gerada pela simulação no vácuo, b) Estrutura otimizada pelo xTB

Pode-se perceber que as estruturas possuem boa sobreposição entre elas, diferindo apenas por alguns ângulos de rotação de terminações de cadeia, que possuem maior liberdade de movimentação (Figura 3.10). Calculando o RMSD entre as duas estruturas, foi obtido o valor de 1,34 Å, o que indica que as duas estruturas possuem conformações muito próximas, visto que se busca um valor menor que 3 Å para essas situações[89]. Além disso, algumas distâncias de ligação para os pares apresentados na Tabela 3.1, tal como ângulos, foram anali-

sados para partes da cadeia que pareciam diferir entre as estruturas e obteve-se os seguintes valores.

TABELA 3.1: Comparação entre valores de distância de ligação e ângulos obtidos pelo cálculo clássico e o quântico. Distância de ligação em Å e ângulos em °.

Ligação	CHARMM	xTB
C-H	1,05	1,09
C-O	1,19	1,19
Ângulo	CHARMM	xTB
H-C-H	106,17	107,47
H-C-C	100,50	109,32
C-C-C	107,25	112,19
C-O-C	107,13	112,02
O-C-O	126,63	122,22

Isso demonstra que o campo de força CHARMM é adequado para ser utilizado para descrever esse polímero. Assim, as duas estruturas sobrepostas se encontram na Figura 3.10.

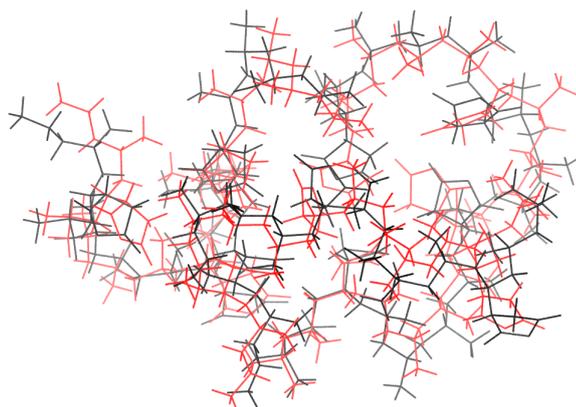


FIGURA 3.10: Estruturas da molécula de MAPP sobrepostas. Estrutura gerada pelo cálculo quântico, em vermelho, e pelo CHARMM, em preto.

Já analisando o resultado da simulação de preparo do MAPP, o sistema final está mostrado na Figura 3.11.

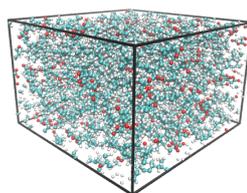


FIGURA 3.11: Sistema polimérico após preparo. Em ciano: carbono, em branco: hidrogênio, em vermelho: oxigênio.

A densidade média foi de $0,94 \text{ g cm}^{-3}$, que está próximo do valor experimental para PP

com 1% de anidrido maleico, $0,91 \text{ g cm}^{-3}$ [90]. Além do fato do acréscimo de massa por conter mais átomos, a densidade é maior devido ao aumento da polaridade das cadeias de PP quando o anidrido maleico é adicionado à cadeia. Por consequência, o empacotamento dessas moléculas acontece de forma mais eficiente, resultando numa maior concentração por área.

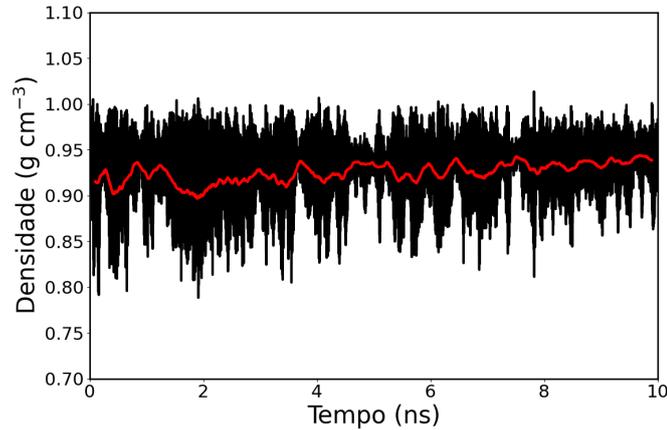


FIGURA 3.12: Densidade equilibrada para MAPP. Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.

A análise de T_g apresentou o mesmo perfil que o do polipropileno puro. Na literatura experimental os dois polímeros não apresentam diferenças significativas na faixa de temperatura de transição vítrea, o que indica que o aditivo representa uma porcentagem baixa de concentração.

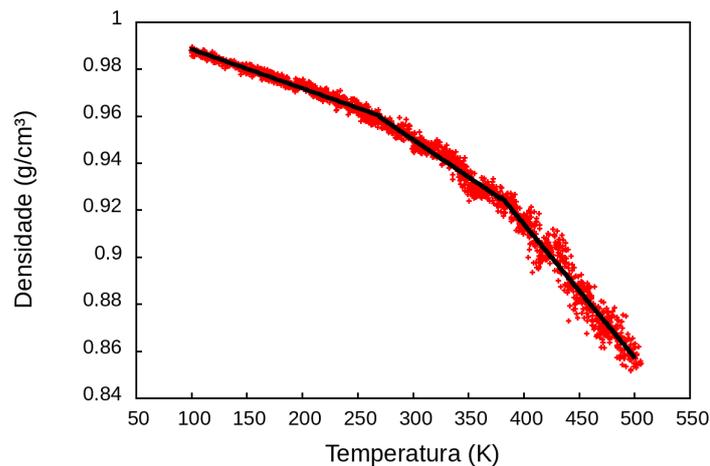


FIGURA 3.13: Curva de T_g para o polipropileno modificado. Linha vermelha: dado bruto, linha preta: regressão linear.

Da mesma forma que foi analisado para o PP, foi feita a distribuição radial de pares também para o MAPP (Figura 3.14). Diferente do PP, o MAPP parece possuir mais picos orde-

dados, que indicariam possíveis clusters cristalinos, que seriam formados por meio do aumento da polaridade das cadeias poliméricas.

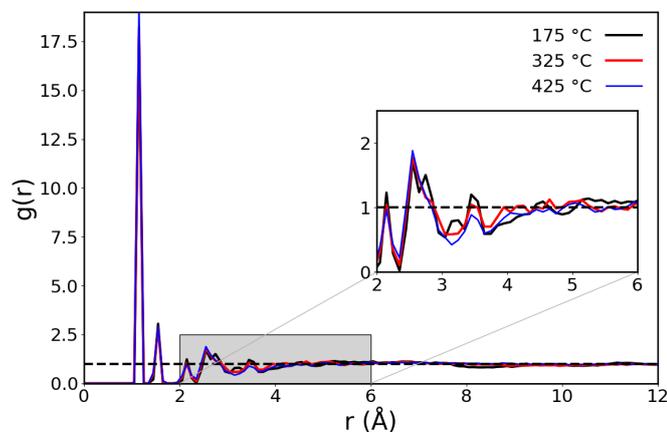


FIGURA 3.14: Distribuição radial de pares para diferentes temperaturas durante a simulação de Tg para o MAPP.

3.1.3 Compósito

Dentre todas as componentes de energia a serem equilibradas, as energias potenciais de Lennard-Jones 1-4 e Coulomb 1-4 são as que mais demoram para relaxar. Essas frações da energia potencial total se referem às interações de Van de Waals e cargas entre diedros em uma molécula. Os gráficos apresentados nessa seção são referentes as simulações sequenciais realizadas para preparo dos sistemas, portanto, os 75 ns são a junção dos resultados de todas as etapas apresentadas na Subseção 2.1.3.

3.1.3.1 Compósitos com sílica pura

Para o sistema contendo o compósito PP-SiO₂, a energia potencial de LJ 1-4, Coulomb 1-4 e energia potencial total estabilizaram em torno de $2 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-69250 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $7,5 \cdot 10^5 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, como pode ser visto na Figura 3.15 e Figura 3.16. A Figura 3.16b apresenta como ficou o sistema do compósito PP-SiO₂ após a etapa de produção, podendo ser utilizado nos próximos passos.

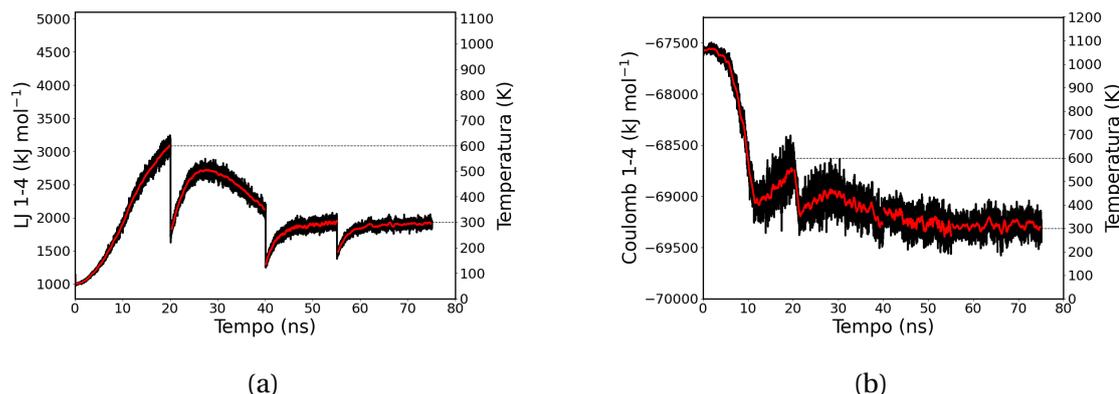


FIGURA 3.15: a) Energia de Lennard-Jones (1-4), b) Energia de Coulomb (1-4) do compósito PP-SiO₂.

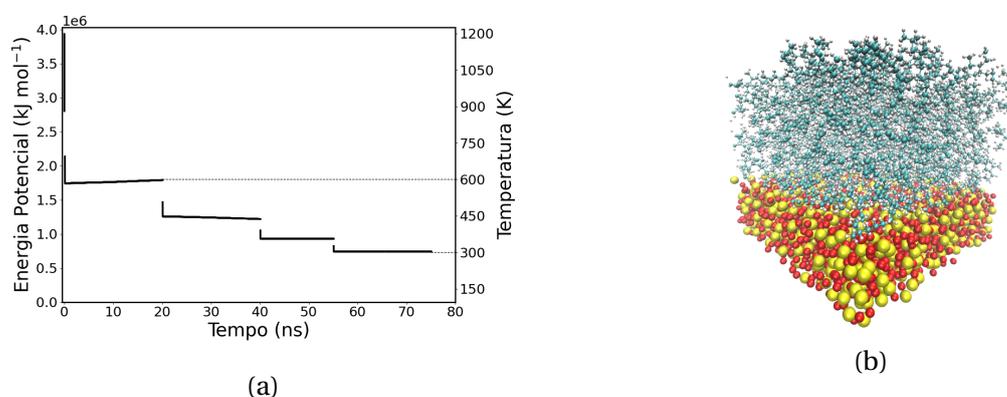


FIGURA 3.16: a) Energia potencial total e v) Estrutura final do compósito PP-SiO₂. Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.

A energia potencial se encontra muito positiva pois a mudança de campo de força de Vashishta para CHARMM para a sílica traz a mudança do σ . Isso implicou numa possível sobreposição dos σ de átomos de silício e oxigênio, resultando em uma energia de Lennard-Jones de curto alcance bastante repulsiva, no valor de $1,38 \cdot 10^6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Como pode ser visto na Figura 3.2a, a distância Si-O se dava em torno $1,6 \text{ \AA}$, enquanto que no CHARMM essa mesma ligação se dá em torno de $2,1 \text{ \AA}$, como demonstrado na distribuição radial de pares para essa dupla de átomos (Figura 3.17a). Entretanto, como os átomos da sílica tiveram suas posições restringidas por meio de um potencial harmônico, o sistema ficou estável apesar do alto valor de energia potencial total. Outra observação é que o valor de $g(r)$ não estabiliza em torno de 1, comportamento que é observado quando o RDF é calculado em sistemas não homogêneos[91].

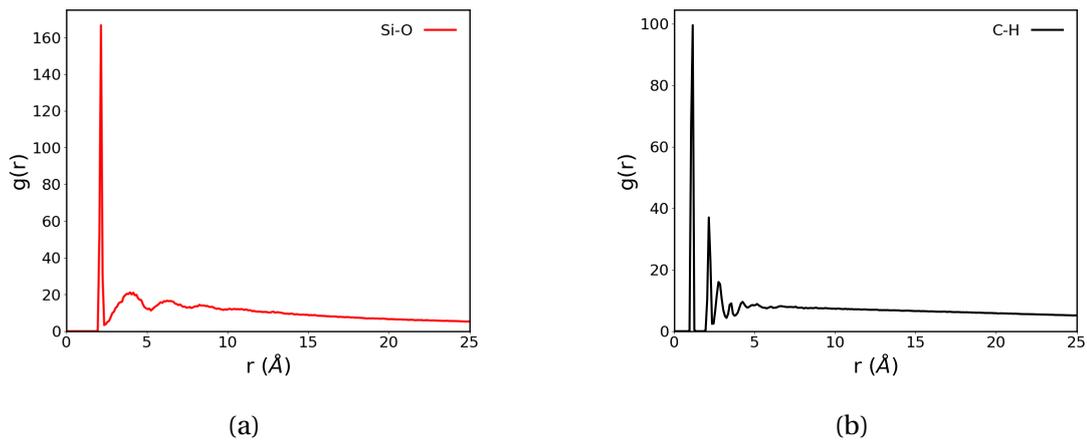


FIGURA 3.17: Distribuição radial de pares para a) Sílica (Si-O) e b) Polipropileno puro (C-H) após a simulação de produção do compósito.

Para um sistema heterogêneo o valor de 1 não costuma ser tomado como referência, visto que para longas distâncias o gráfico pode tender a zero, dependendo da conformação do sistema. Para um compósito, com duas fases muito bem separadas, o perfil esperado de $g(r)$ para uma das fases é que tenda a zero para distâncias grandes, visto que a probabilidade de encontrar uma partícula daquela fase na outra é baixa ou nula.

Ao longo da simulação de produção também foi observado se as densidades parciais dos dois componentes do sistema, sílica e polímero, se encontravam estáveis. Vale ressaltar que não houve difusão do polímero na sílica ou expansão para a parte que contém vácuo durante a simulação, mostrando que tanto o polímero quanto a sílica se mantiveram em suas regiões originais.

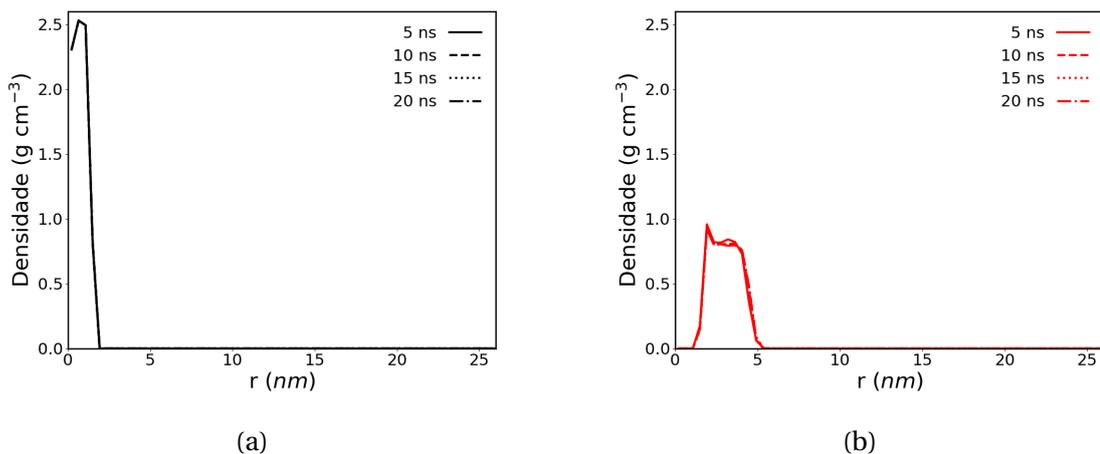


FIGURA 3.18: Densidades para a) Sílica e b) Polímero ao longo da simulação de produção do compósito PP-SiO₂.

Para o sistema contendo o compósito MAPP-SiO₂, a energia potencial de LJ 1-4, Coulomb 1-4 e energia potencial total estabilizaram em torno de $2,6 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-94600 \text{ kJ mol}^{-1}$ e

$7,5 \cdot 10^5 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, como pode ser visto na Figura 3.19 e Figura 3.20. A Figura 3.20b apresenta como ficou o sistema do compósito MAPP-SiO₂ após a etapa de produção.

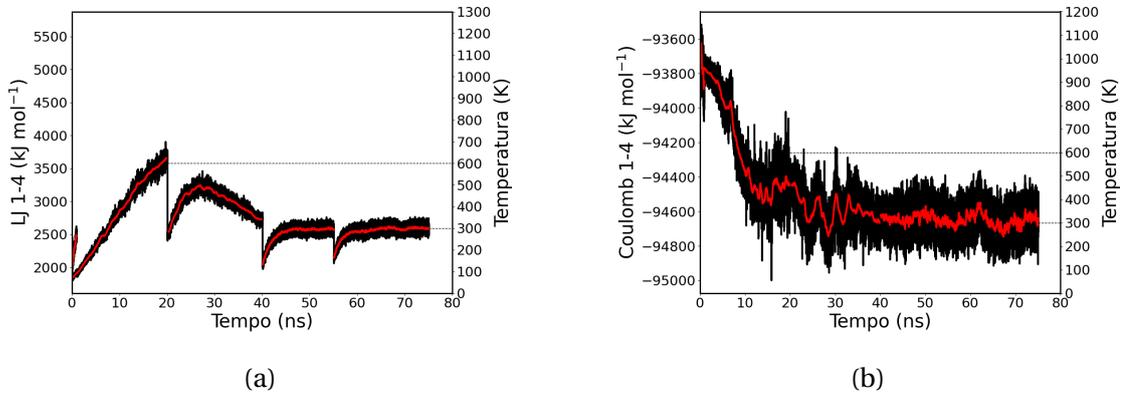


FIGURA 3.19: a) Energia de Lennard-Jones (1-4), b) Energia de Coulomb (1-4) para compósito MAPP-SiO₂. Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.

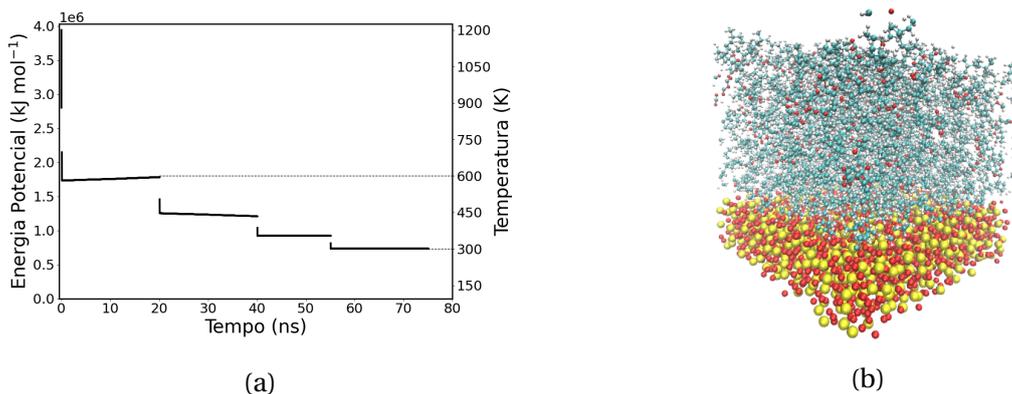


FIGURA 3.20: a) Energia potencial total e b) Estrutura final do compósito MAPP-SiO₂.

A energia potencial possui o mesmo comportamento que o sistema PP-SiO₂ pois o mesmo raciocínio da sílica se aplicou para o sistema MAPP-SiO₂, tendo uma energia de Lennard-Jones de curto alcance de $1,37 \cdot 10^6 \text{ kJ mol}^{-1}$. Da mesma forma que foi feito para o sistema anterior, o RDF e as densidades parciais foram avaliadas.

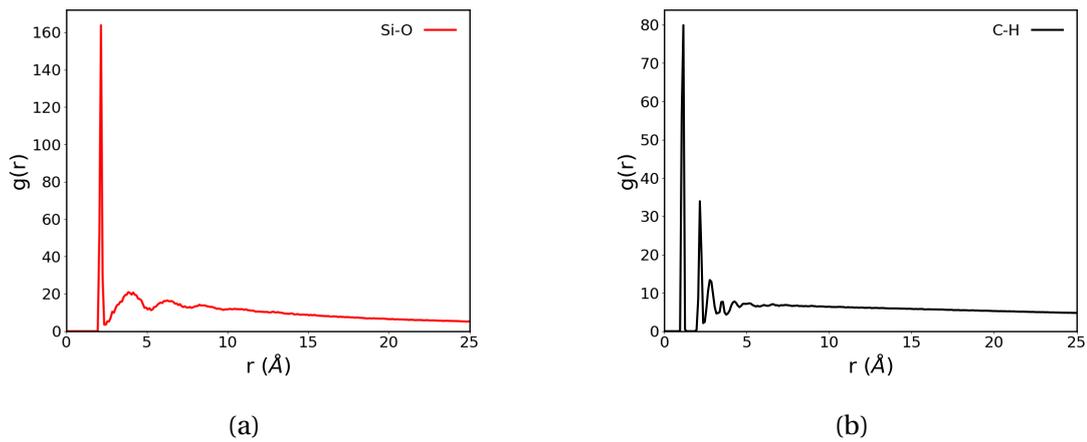


FIGURA 3.21: Distribuição radial de pares para a) Sílica (Si-O) e b) Polipropileno puro (C-H) após a simulação de produção do compósito.

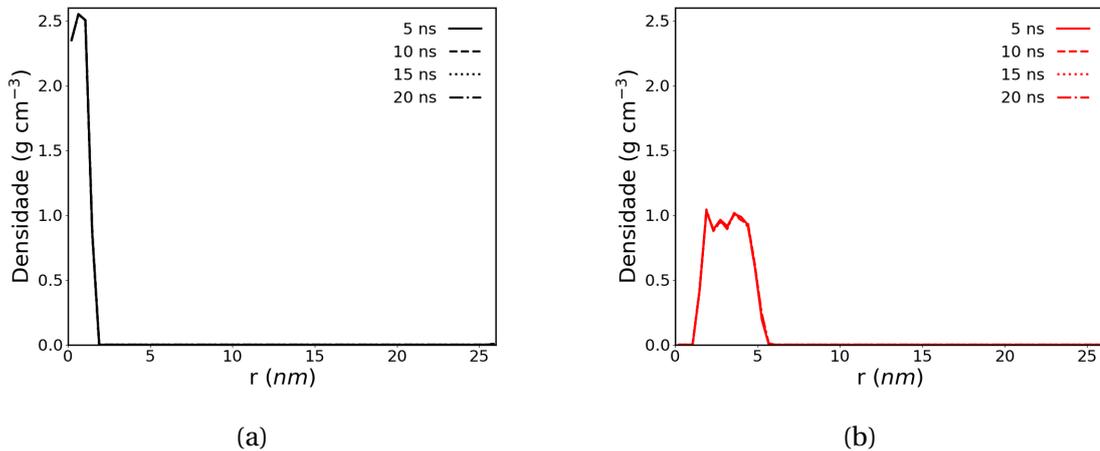


FIGURA 3.22: Densidades para a) Sílica e b) Polímero ao longo da simulação de produção do compósito MAPP–SiO₂.

A observação de um pico mais intenso do polímero na região interfacial, para ambos os sistemas, é resultado da interação entre o polímero e a sílica, que faz com que as moléculas nessas região fiquem mais concentradas nessa localização.

3.1.3.2 Compósitos com sílica modificada

Para o sistema contendo o compósito PP-SiOH, a energia potencial de LJ 1-4, Coulomb 1-4 e energia potencial total estabilizaram em torno de $1,75 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-69200 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $7,5 \cdot 10^5 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, como pode ser visto na Figura 3.23 e Figura 3.24. A Figura 3.24b apresenta como ficou o sistema do compósito PP-SiOH após a etapa de produção, podendo ser utilizado nos próximos passos.

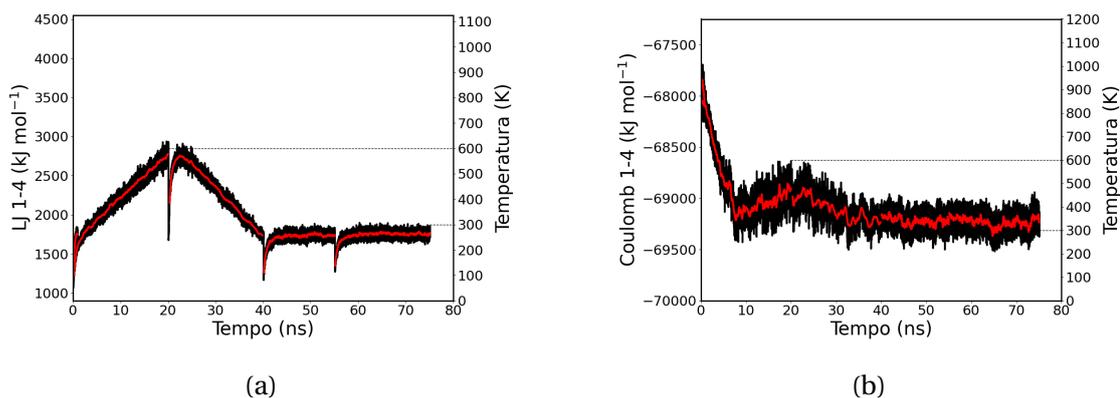


FIGURA 3.23: a) Energia de Lennard-Jones (1-4), b) Energia de Coulomb (1-4) para compósito PP-SiOH.

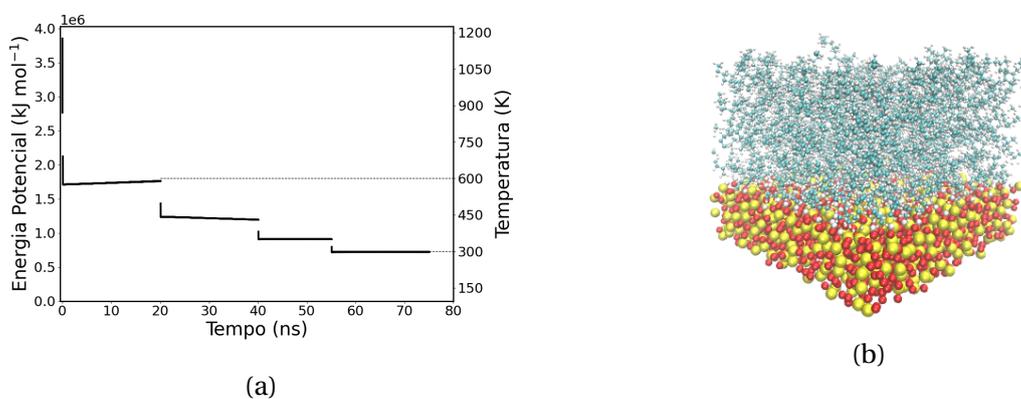


FIGURA 3.24: a) Energia potencial total e b) Estrutura final do compósito PP-SiOH. Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.

Da mesma forma que foi feito para os sistemas contendo sílica pura, foram calculados os RDFs (Figura 3.25) e as densidades parciais (Figura 3.26).

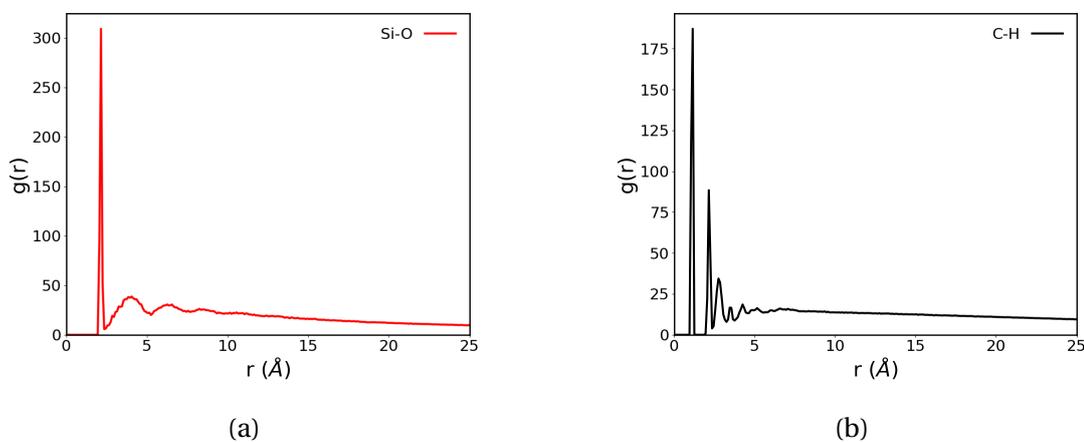


FIGURA 3.25: Distribuição radial de pares para a) Sílica (Si-O) e b) Polipropileno puro (C-H) após a simulação de produção do compósito.

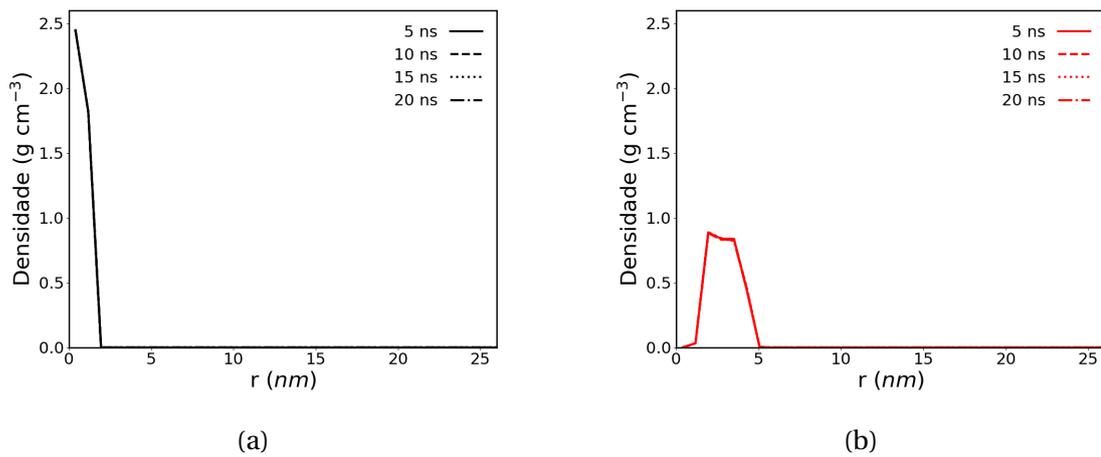


FIGURA 3.26: Densidades para a) Sílica e b) Polímero ao longo da simulação de produção do compósito PP–SiOH.

Para o sistema contendo o compósito MAPP-SiOH, a energia potencial de LJ 1-4, Coulomb 1-4 e energia potencial total estabilizaram em torno de $2,5 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1}$, $-94700 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $7,5 \cdot 10^5 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, como pode ser visto na Figura 3.27. A Figura 3.27d apresenta como ficou o sistema do compósito MAPP-SiOH após a etapa de produção.

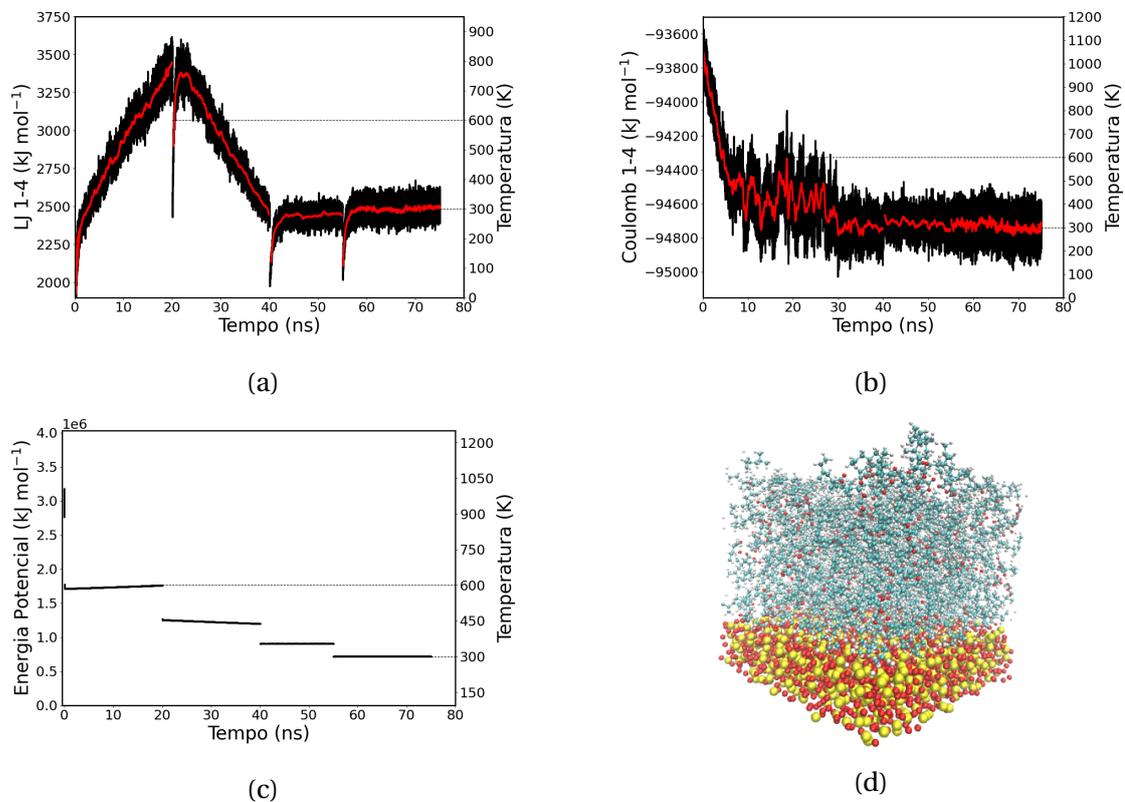


FIGURA 3.27: a) Energia de Lennard-Jones (1-4), b) Energia de Coulomb (1-4), c) Energia potencial total e d) Estrutura final do compósito MAPP-SiOH. Linha preta: dado bruto, linha vermelha: média móvel.

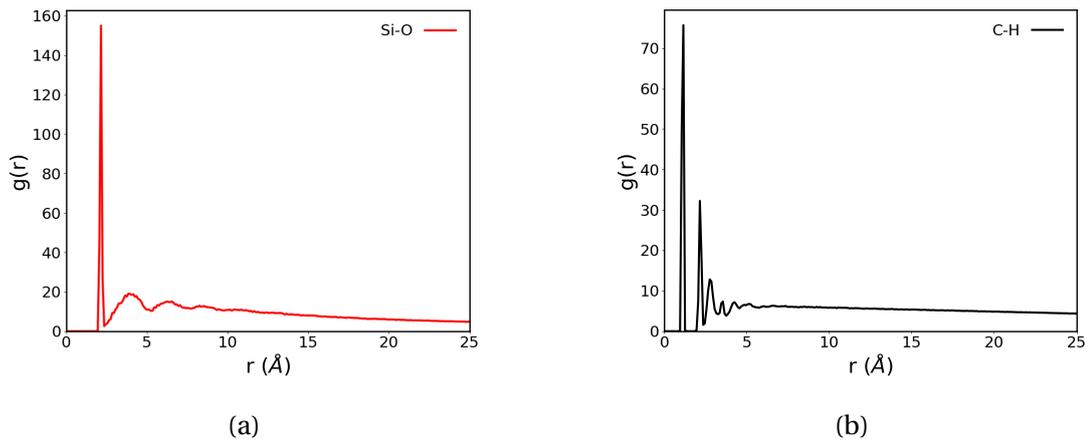


FIGURA 3.28: Distribuição radial de pares para a) Sílica (Si-O) e b) Polipropileno puro (C-H) após a simulação de produção do compósito.

Da mesma forma que para os outros sistemas, os RDFs (Figura 3.28) e as densidades parciais (Figura 3.29) foram calculadas.

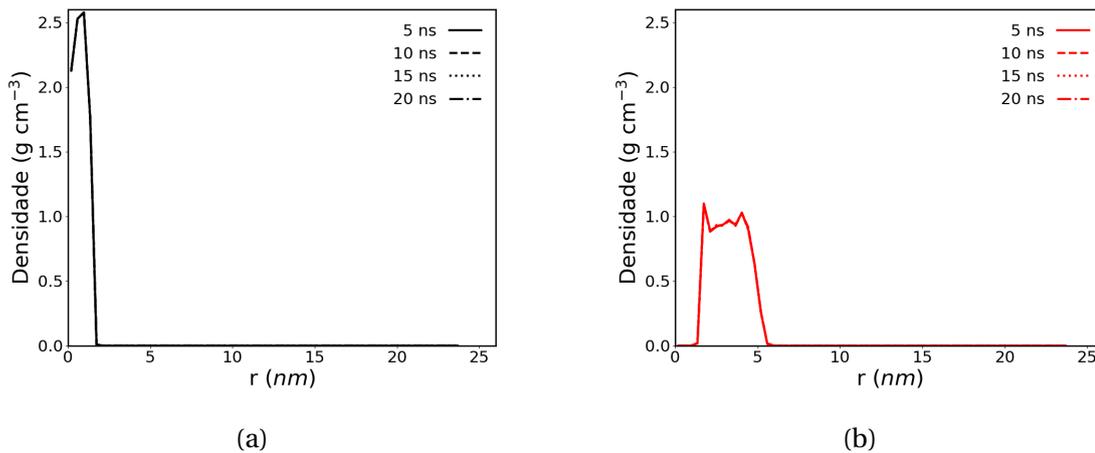


FIGURA 3.29: Densidades para a) Sílica e b) Polímero ao longo da simulação de produção do compósito MAPP–SiOH.

Pode-se notar que a região interfacial para o sistema MAPP–SiOH é o que possui a maior densidade na interface, que pode ser uma consequência da maior quantidade de interações possíveis nessa região.

3.2 Parte 2: Ensaios com o compósito

Após as etapas de preparo, os sistemas puderam ser submetidos ao ensaio de tração e estudo do potencial de força média.

3.2.1 Ensaio mecânico de tração

3.2.1.1 Sistemas com sílica pura

O gráfico de força pode apresentar três valores distintos: positivos, negativos e zero. Cada região equivale a uma informação conforme apresentado abaixo.

$$F = -kx \begin{cases} F < 0, & F_{\text{pol}} > F_{\text{mola}} \\ F > 0, & F_{\text{mola}} > F_{\text{pol}} \\ F = 0, & F_{\text{mola}} = F_{\text{pol}} \end{cases}$$

Analisando o resultado do ensaio mecânico de tração para o compósito de SiO₂ com PP, existem quatro regiões de interesse no gráfico de força vs deslocamento, marcadas na Figura 3.30. Inicialmente, no ponto t=0, o sistema é o compósito retirado da simulação de preparo, sem nenhum tipo de deslocamento do centro de massa do polímero em relação ao da sílica. A força é negativa pois o polímero exerce uma força muito intensa e contrária a da mola. Como o polímero está muito próximo da sílica, toda a área superficial está disponível para interações intermoleculares, fazendo com que seja difícil rompê-las e tracionar o polímero. Até a força da mola igualar com a do polímero, o regime de tração é elástico, ou seja, se a mola for retirada o polímero tende a retornar ao sistema com a região interfacial totalmente em contato.

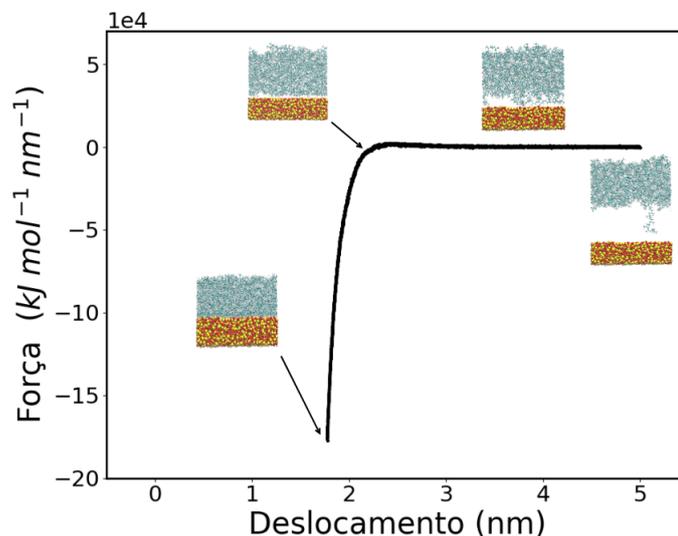


FIGURA 3.30: Evolução da simulação de ensaio de tração para PP com SiO₂.

A partir do ponto em que as forças se igualam, a força da mola sobressai e começa a tracionar o polímero, começando o processo de descolamento. Como toda ação implica em uma reação, o polímero tenta compensar a deformação, fazendo com que a força da mola seja minimizada e se mantenha constante. Desse ponto em diante o regime é plástico, ou

seja, as deformações não são mais reversíveis. Com o aumento do deslocamento do centro de massa do polímero, a resistência do PP diminui pois menos cadeias estão em contato com a sílica. Devido a isso, as interações intermoleculares na interface do compósito vão sendo cada vez mais extintas até chegar ao ponto de fratura, quando a última cadeia de polímero deixa de interagir com a superfície de SiO_2 .

Já em relação ao MAPP, existem seis regiões de interesse. Inicialmente o sistema está com a base do polímero totalmente em contato com a superfície da sílica. Após o regime elástico, a força da mola não é capaz de romper as interações intermoleculares na região interfacial, então é observado que começa a haver fraturas entre as cadeias de polímero, formando os chamados *voids*. O desenvolvimento dessas regiões de vazios faz com que a mola seja capaz de movimentar o polímero mais facilmente, visto que a parte superior do polímero se encontra mais livre de interações.

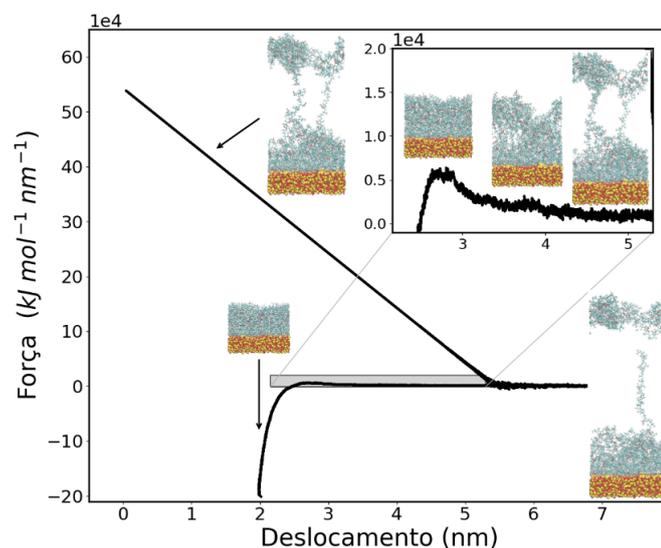


FIGURA 3.31: Evolução da simulação de ensaio de tração para MAPP com SiO_2 .

Existe um pico muito intenso de força positiva que aparece quando uma das interações restantes entre polímero-polímero é rompida. Antes do pico, existem duas moléculas responsáveis por ligar as cadeias poliméricas do topo com o aglomerado da região interfacial. Elas formam uma espécie de coluna dupla que exercem força contrária à mola, o que impede que o polímero se rompa. O pico de força aparece quando uma dessas colunas se rompe e a molécula que perde a interação com as cadeias do topo acaba sendo puxada, devido a suas interações intramoleculares, para o aglomerado da região interfacial.

Comparando os dois sistemas, podemos ver diferenças significativas no comportamento da força (Figura 3.32).

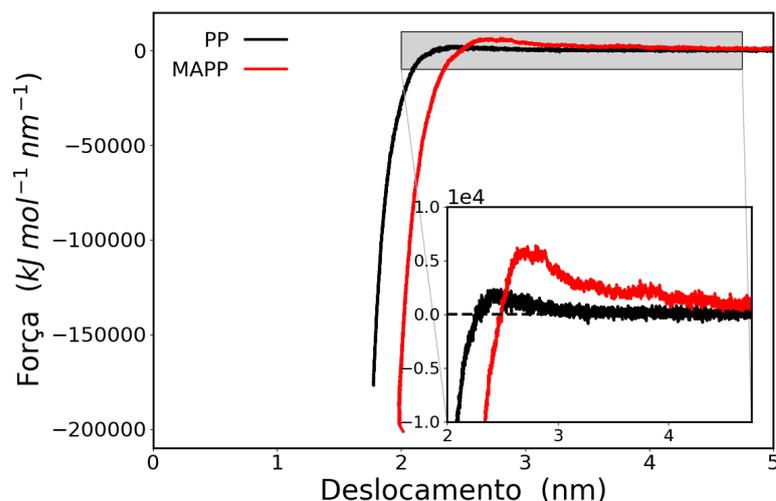


FIGURA 3.32: Comparação entre PP e MAPP no teste de tração.

Primeiramente, a força inicial da mola, que é basicamente o inverso da força que o polímero exerce tentando manter as interações interfaciais, possui valores diferentes. O PP apresenta uma força de $-1,75 \cdot 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$, enquanto que para o MAPP essa força é de $-2,00 \cdot 10^5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$. Pensando do ponto de vista do polímero, o MAPP apresenta uma força restauradora muito maior do que o PP. Isso se dá porque existem mais interações intermoleculares entre o MAPP e a sílica do que entre o PP e a sílica. No sistema com o PP, as interações entre os sítios do polímero e da sílica são equivalentes a dipolo-dipolo induzido (Figura 3.33a), enquanto que no sistema com MAPP as interações seriam desse mesmo tipo combinadas com equivalentes de dipolo-dipolo, entre os átomos de silício e o oxigênio da cadeia lateral no MAPP (Figura 3.33b).

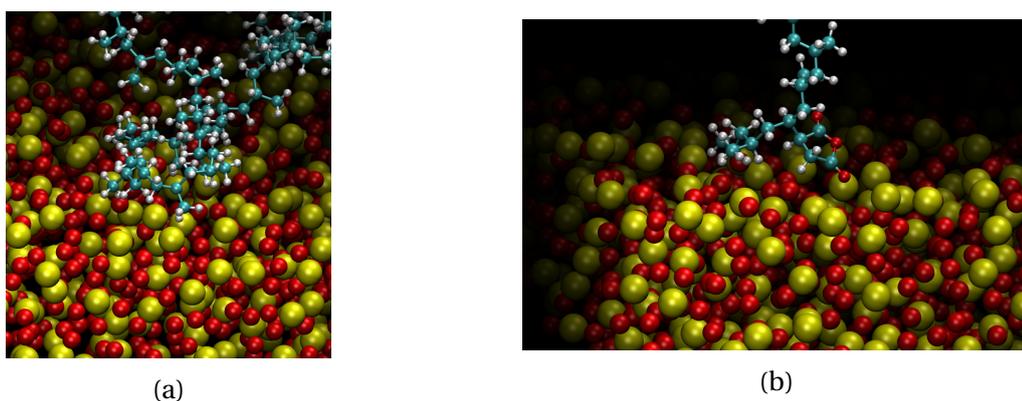


FIGURA 3.33: a) Interações na interface do PP e b) Interações na interface do MAPP.

É possível ver pela energia de interação entre a sílica e o polímero (Figura 3.34) que o sistema contendo MAPP é mais favorável, comprovando o que foi visto no ensaio de tração. Além disso, a energia de interação do PP vai a zero após 4,5 ns, o que comprova o fenômeno

de descolamento observado no ensaio de tração. Por outro lado, o MAPP não perde a adesão com a sílica, o que também é comprovado pela energia de interação, que permanece com valores negativos com o avanço do tracionamento.

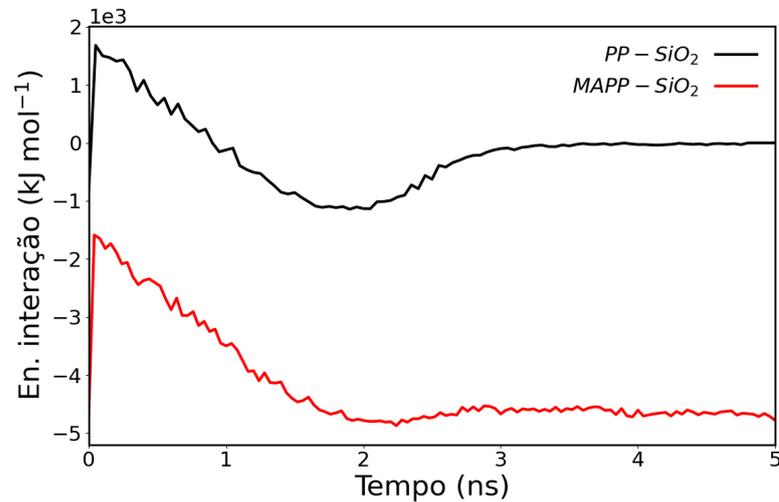


FIGURA 3.34: Energia de interação sílica-polímero ao longo do ensaio de tração.

É possível ver, por meio das interações entre sítios favoráveis, que o MAPP possui um sítio de interação a mais do que o PP, fazendo com que o sistema $PP-SiO_2$ apresente interações interfaciais menos intensas (Figura 3.35).

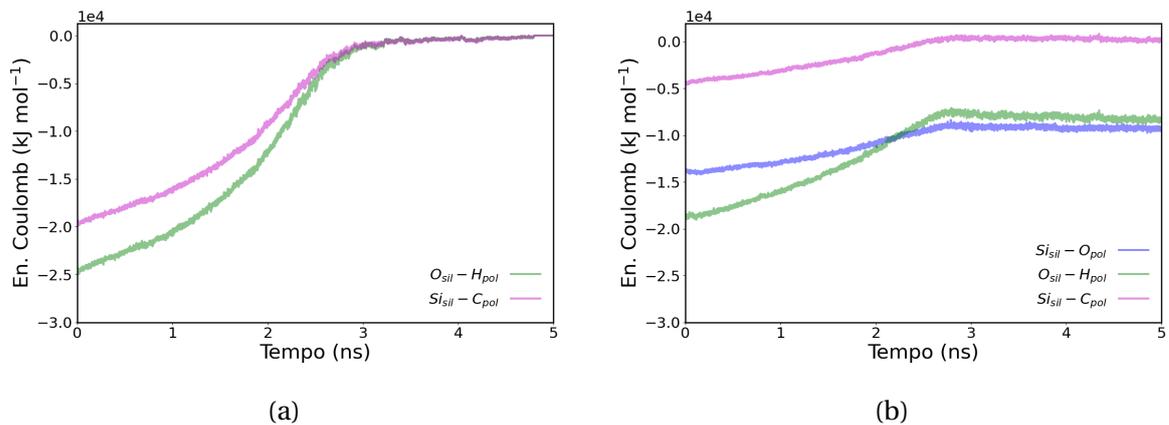


FIGURA 3.35: Interações eletrostáticas entre os átomos de sílica e polímero para a) PP e b) MAPP.

Como foi já citado anteriormente, as interações sílica-polímero no sistema $PP-SiO_2$ vão a zero com o avanço da simulação de tração, enquanto que no sistema $MAPP-SiO_2$ as interações $Si_{sil} - O_{pol}$ e $O_{sil} - H_{pol}$ não zeram. Isso implica numa adesão mais intensa no sistema $MAPP-SiO_2$ do que no $PP-SiO_2$.

3.2.1.2 Sistemas com silanol

Mesmo com a adição dos hidrogênios na superfície da sílica, não foi possível prevenir o descolamento da região interfacial para o sistema PP-SiOH. O polímero fica por mais tempo ligado à superfície por meio de algumas cadeias que se prendem mais fortemente à sílica, mas com o aumento do deslocamento houve o mesmo fenômeno observado no sistema PP-SiO₂.

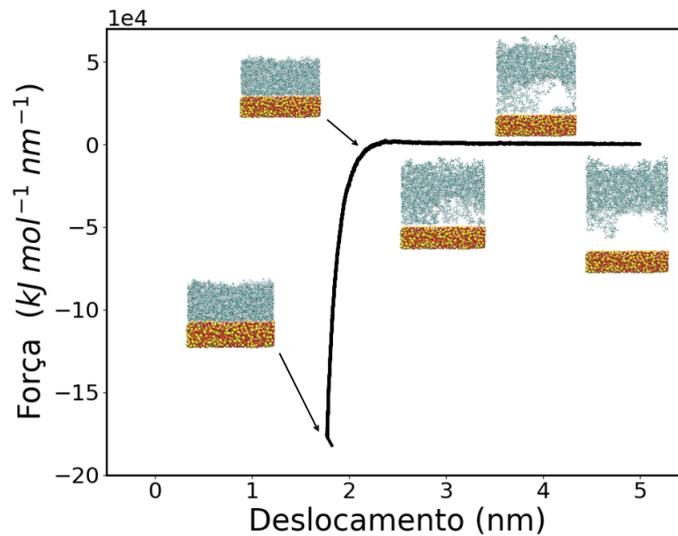


FIGURA 3.36: Evolução da simulação de ensaio de tração para PP com SiOH.

Analisando o sistema do MAPP, o comportamento é semelhante ao caso dele com a sílica sem hidrogênios na superfície. Entretanto o *void* formado no polímero acontece num valor de deslocamento maior. Enquanto que no MAPP-SiO₂ esse fenômeno começa a ocorrer com um deslocamento de $\approx 3,8$ nm, o sistema MAPP-SiOH apresenta essa falha em $\approx 4,2$ nm.

Esse resultado sugere que as ligações de hidrogênio que agora podem ser encontradas na região interfacial possuem um efeito sobre o polímero também, uma vez que apenas uma porção pequena do topo do polímero é afetada com a fratura. Isso corrobora com o fato de que as ligações de hidrogênio possuem uma intensidade de interação muito maior quando comparado com outras interações intermoleculares.

Comparando os dois sistemas, podemos ver diferenças significativas no comportamento da força (Figura 3.38). Da mesma forma que nos sistemas com sílica, as forças iniciais apresentam valores distintos entre PP e MAPP, mostrando mais uma vez que o MAPP possui interações mais fortes que dificultam a movimentação da mola.

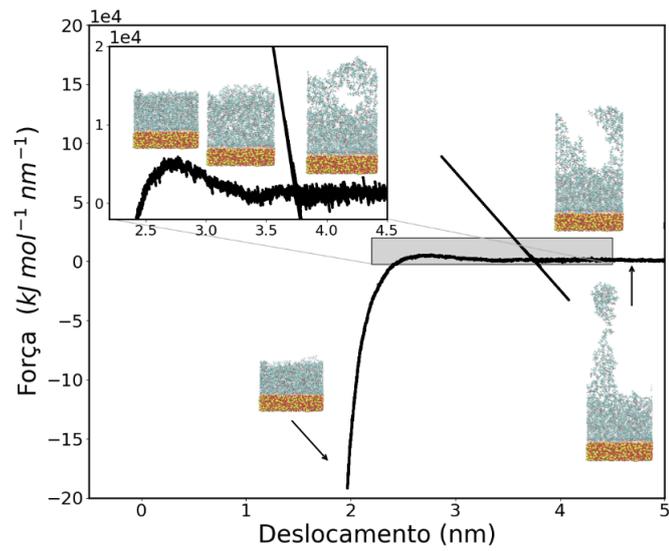


FIGURA 3.37: Evolução da simulação de ensaio de tração para MAPP com SiOH.

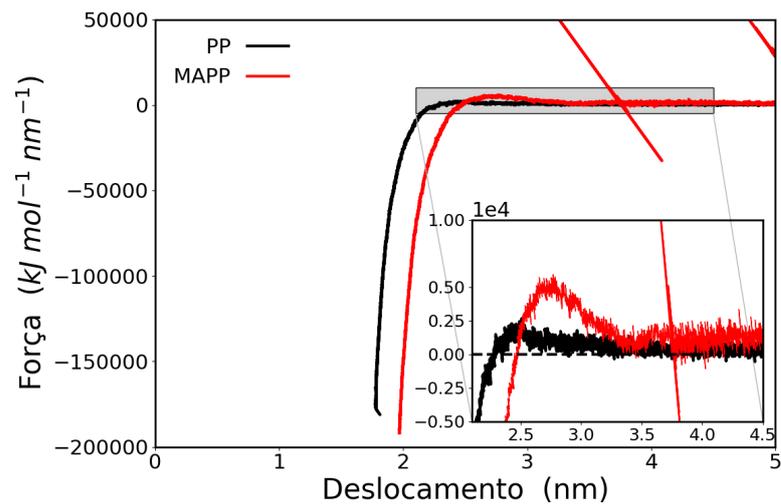


FIGURA 3.38: Comparação entre PP e MAPP no teste de tração.

No sistema com o PP, as interações entre os sítios do polímero e da sílica são equivalentes a dipolo-dipolo e dipolo-dipolo induzido (Figura 3.39a), enquanto que no sistema com MAPP as interações seriam desse mesmo tipo combinadas com equivalentes de ligações de hidrogênio entre as hidroxilas do silício e o oxigênio da cadeia lateral no MAPP (Figura 3.39b).

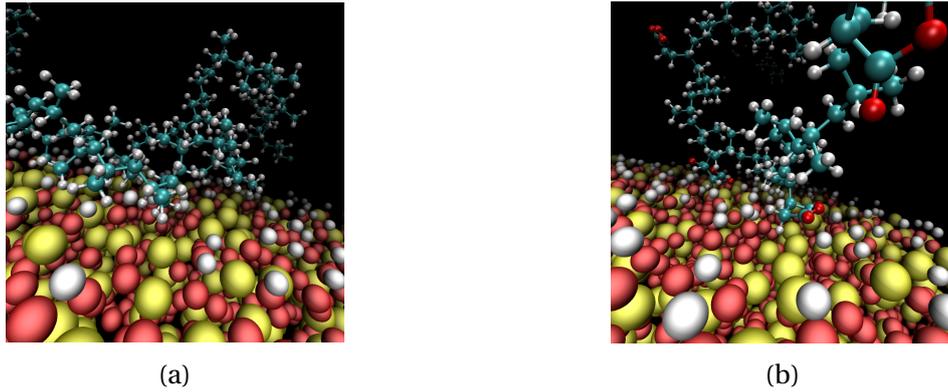


FIGURA 3.39: a) Interações na interface do PP e b) Interações na interface do MAPP.

É possível ver pela energia de interação entre a sílica e o polímero (Figura 3.40) que o sistema contendo MAPP é mais favorável, comprovando o que foi visto no ensaio de tração. Além disso, a energia de interação do PP vai a zero após 4,5 ns, o que comprova o fenômeno de descolamento observado no ensaio de tração. Por outro lado, o MAPP não perde a adesão com a sílica, o que também é comprovado pela energia de interação, que permanece com valores negativos com o avanço do tracionamento.

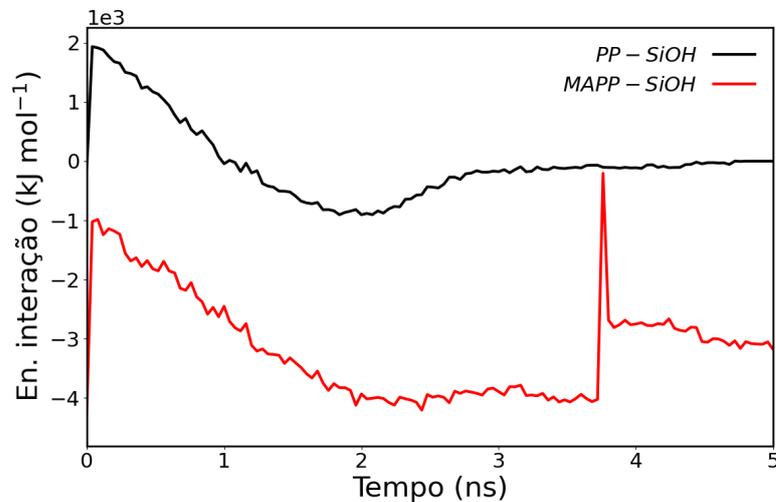


FIGURA 3.40: Energia de interação sílica-polímero ao longo do ensaio de tração.

É possível ver, por meio das interações entre sítios favoráveis, que o MAPP possui um sítio de interação a mais do que o PP, fazendo com que o sistema PP-SiOH apresente interações interfaciais menos intensas (Figura 3.41).

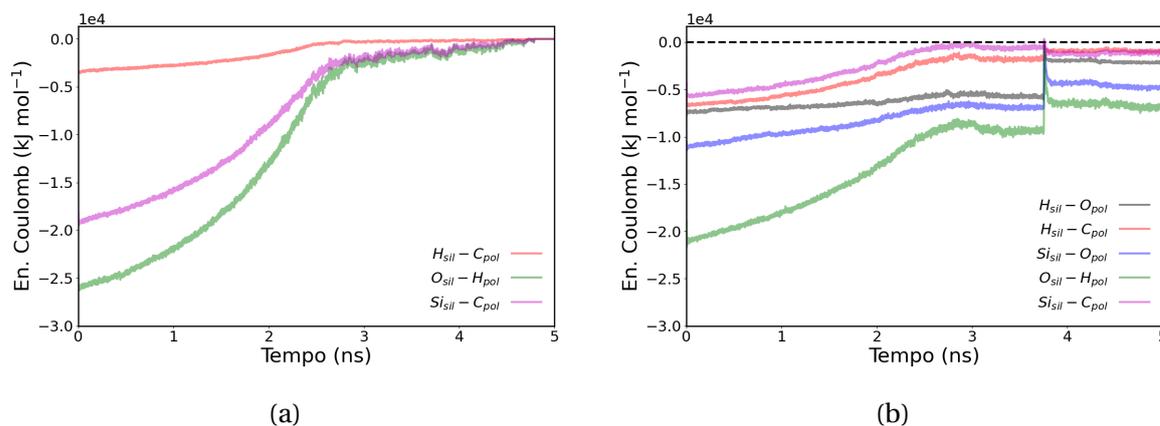


FIGURA 3.41: Interações eletrostáticas entre os átomos de sílica e polímero para a) PP e b) MAPP.

Como foi já citado anteriormente, as interações sílica-polímero no sistema PP-SiOH vão a zero com o avanço da simulação de tração, enquanto que no sistema MAPP-SiOH as interações $H_{sil}-O_{pol}$, $H_{sil}-C_{pol}$, $Si_{sil}-O_{pol}$ e $O_{sil}-H_{pol}$ não zeram, enquanto que a interação $Si_{sil}-C_{pol}$ vai a zero num dado momento mas essa interação retorna com o avanço da simulação. Isso implica numa adesão muito mais intensa no sistema MAPP-SiOH do que no PP-SiOH.

Como já dito, o sistema MAPP-SiOH possui a possibilidade da interação $H_{sil}-O_{pol}$ que é equivalente ao que seria considerado uma ligação de hidrogênio. Com o progresso da simulação de tração, o número de ligações de hidrogênio aumenta, indicando que a interação interfacial fica mais intensa com o aumento do tracionamento (Figura 3.42).

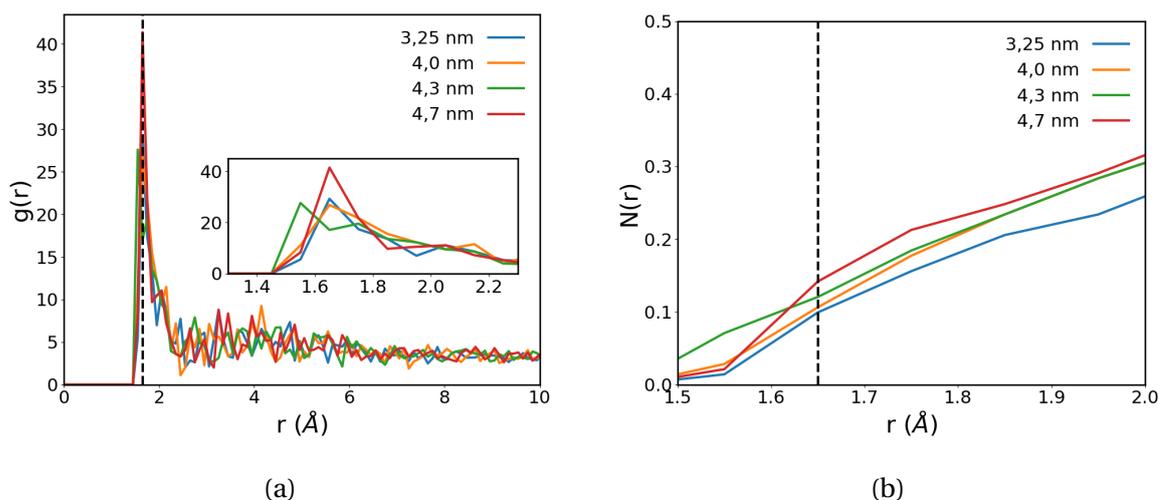


FIGURA 3.42: a) Distribuição radial de pares para $H_{sil}-O_{pol}$ e b) Número de coordenação para esse mesmo par. As curvas coloridas correspondem a diferentes distâncias entre os centros de massa da sílica e do polímero. A linha tracejada indica a distância em que se encontra o primeiro pico do $g(r)$.

Na Figura 3.42b é possível ver que o número de ligações de hidrogênio aumenta com o incremento da distância de tração. Multiplicando o número de coordenação pelo número total de hidrogênios, nota-se que o sistema apresenta um aumento médio de 14 ligações de H para 21 ao final da simulação. Essa mudança equivale a uma ampliação de 5% na quantidade de hidrogênios envolvidos nas ligações de hidrogênio. Isso demonstra que, ao se tracionar o polímero com adesivante em contato com a sílica modificada, as interações intermoleculares na interface agem na tentativa de manter a adesão na tentativa de compensar a sollicitação mecânica ao qual o compósito é submetido.

3.2.1.3 Sílica vs Silanol

Comparando os sistemas contendo o mesmo polímero e diferindo entre as superfícies da sílica, é possível ver que a adição de hidrogênios na superfície não é suficiente para evitar o descolamento do polímero.

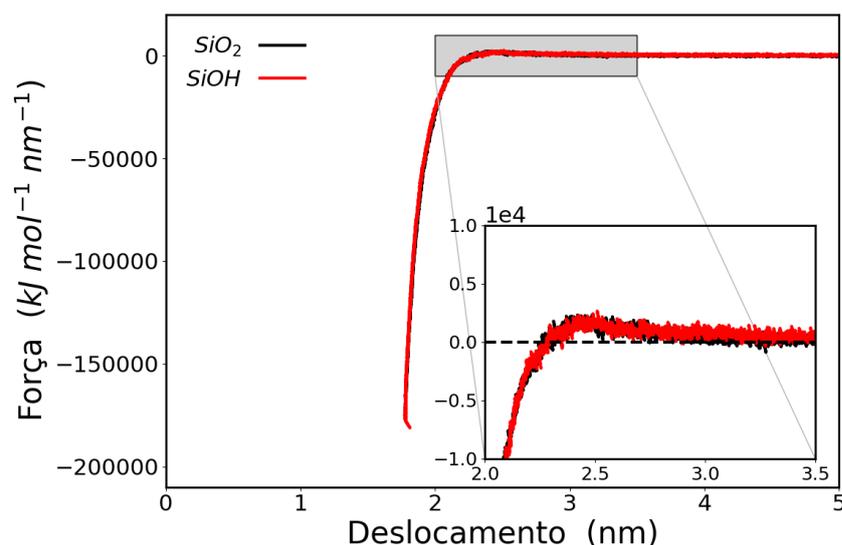


FIGURA 3.43: Comparação entre PP com sílica e silanol no teste de tração.

Mesmo que a quantidade de pares de átomos disponíveis para interações intermoleculares tenha aumentado de um sistema para o outro, elas parecem não ter força suficiente para segurar o polímero na superfície da sílica.

Já para o caso do MAPP, a parte elástica parece não exibir uma diferença significativa. A diferença ocorre quando o sistema entra no regime plástico. Vale ressaltar que existe diferença no valor de força no ponto em que os *voids* de cada sistema é formado. Como pode ser visto na Figura 3.44, existem duas linhas tracejadas em verde. A linha em $2,5 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ vai de encontro à curva preta (referente ao MAPP-SiO₂) no deslocamento equivalente em que ocorre a formação do *void* para esse sistema, enquanto que a linha verde

abaixo se encontra em $1 \cdot 10^3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ e vai de encontro a essa mesma ocorrência no sistema do MAPP-SiOH.

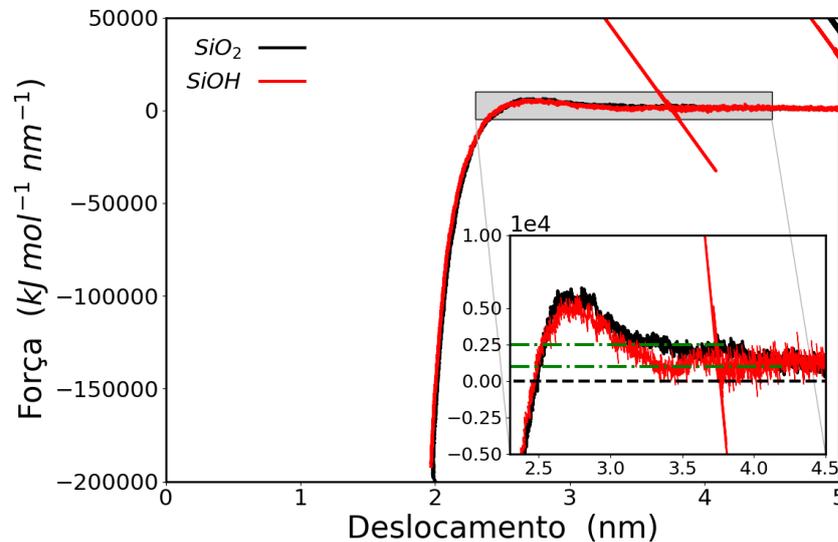


FIGURA 3.44: Comparação entre MAPP com sílica e silanol no teste de tração.

Essa diferença demonstra que a matriz polimérica do sistema com SiO_2 não consegue resistir à força da mola e se inicia um processo de fratura, enquanto que no sistema com SiOH o polímero consegue suportar a mesma sollicitação mecânica do sistema anterior sem se romper, mas como a força sobre o sistema não é cessada, o polímero acaba não conseguindo manter as interações intermoleculares na matriz e acaba rompendo em alguns lugares, formando os buracos. Isso indica que, mesmo que haja uma diferença pequena entre as curvas, a inserção de hidrogênios na superfície da sílica possui um efeito significativo. A melhoria na adesão comparando o PP com o MAPP é muito maior em comparação com a dupla MAPP- SiO_2 /MAPP- SiOH , porém ela existe. É possível que o *slab* de sílica seja pequeno demais comparado ao tamanho da matriz polimérica, o que pode acabar mascarando esse efeito dos hidrogênios.

Caso a modificação do polímero não seja uma alternativa viável para a empresa, uma possível solução seria funcionalizar a superfície da sílica com moléculas ou pré-tratamentos diferentes, citados na Seção 1.5. O estudo dessas possíveis modificações ficam para trabalhos posteriores.

Analisando todos os dados de ensaio de tração sobrepostos (Figura 3.45), pode-se avaliar as diferenças entre os sistemas, bem como calcular o trabalho de adesão.

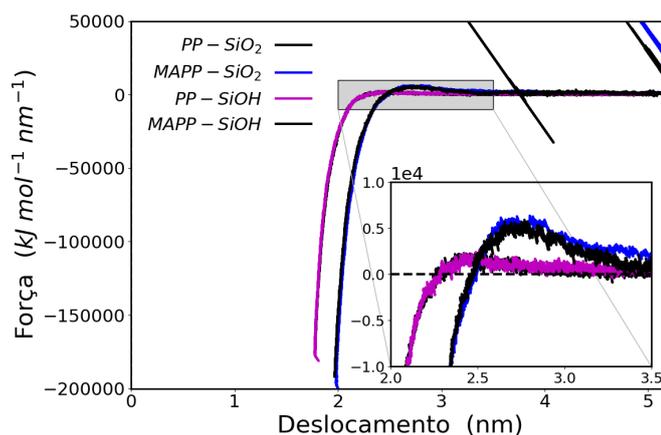


FIGURA 3.45: Teste de tração para todos os sistemas.

A partir dos dados da Figura 3.45 foi possível avaliar os valores de trabalho de tração por meio da integral da área abaixo das curvas. Os dados para esse cálculo são apresentados na Tabela 3.2. O sistema que exerce menor trabalho de adesão é o PP-SiO₂, como esperado. A diferença entre os sistemas de PP é pequeno quando comparado com os sistemas contendo MAPP.

TABELA 3.2: Trabalho de adesão para os sistemas estudados.

Sistema	$W_{adesão}$ (kJ mol ⁻¹)
PP-SiO ₂	1196,72
MAPP-SiO ₂	6203,98
PP-SiOH	1558,65
MAPP-SiOH	3159,30

3.2.2 Potencial de Força Média (PMF)

O potencial de força média foi calculado avaliando as variações entre as distâncias do centro de massa do polímero e da sílica. Primeiramente, o intervalo das distâncias foi escolhido com base na menor distância utilizada na montagem dos sistemas até o valor em que a energia livre vai a zero. Como o método de *umbrella sampling* utiliza potenciais harmônicos em cada valor de separação estipulado, o centro de massa do polímero oscila em torno dessa posição. Essa oscilação dá origem a distribuições normais de probabilidade que devem se sobrepor para que haja uma amostragem eficiente, ou seja, para que haja informação sobre toda a extensão da coordenada de interesse. Com base nisso, o intervalo foi separado em pedaços de 0,05 nm, para garantir essas sobreposições das distribuições, como pode ser visto na Figura 3.46.

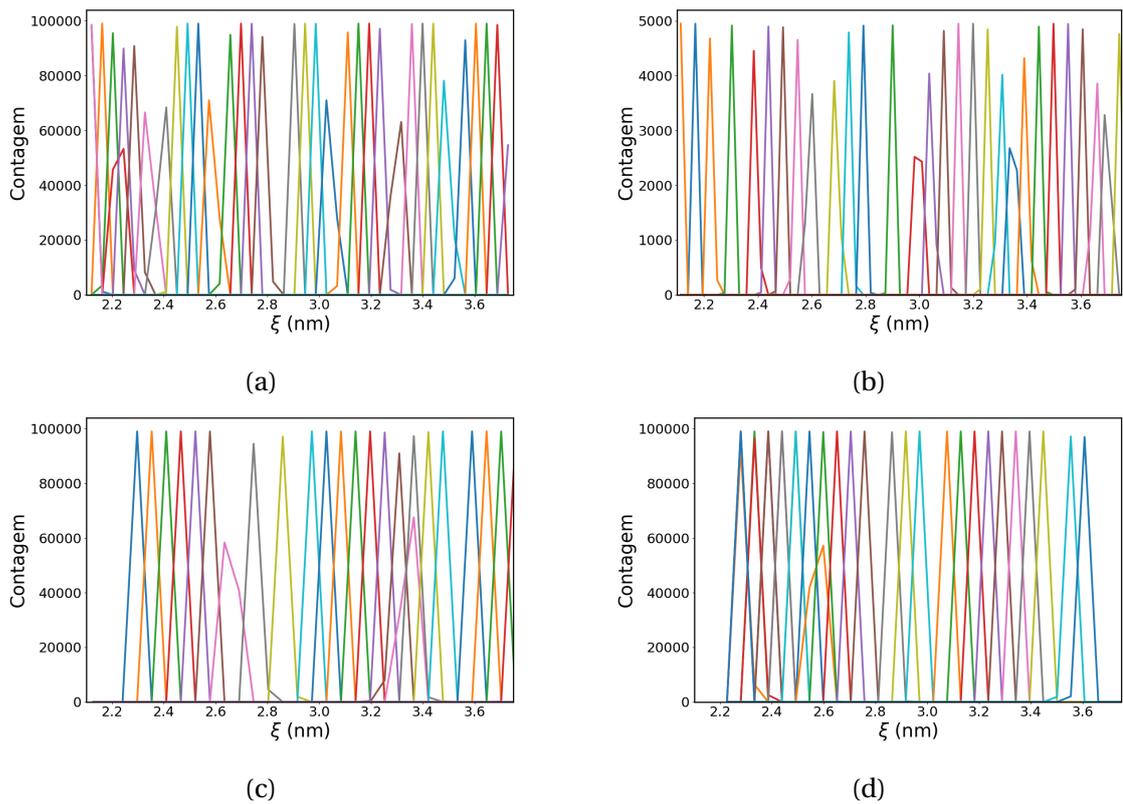


FIGURA 3.46: Histogramas para cálculo do PMF. a) PP e sílica, b) PP e silanol, c) MAPP e sílica e d) MAPP e silanol.

A partir dos histogramas gerados pelos cálculos, é possível calcular o PMF das regiões interfaciais dos sistemas. Os perfis desses potenciais são mostrados na Figura 3.47.

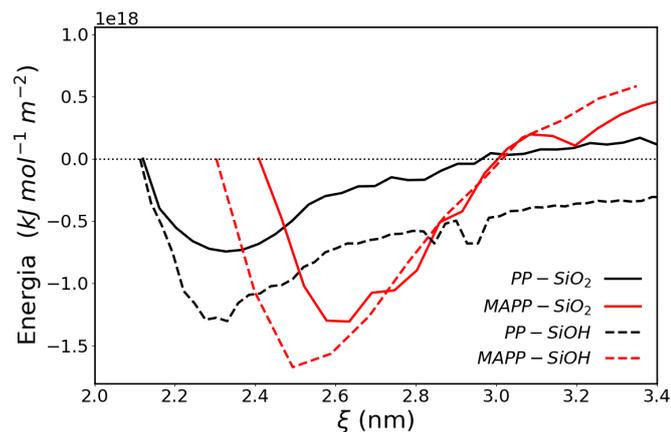


FIGURA 3.47: Curvas de energia livre de adesão para os sistemas estudados.

Embora os gráficos de ensaio de tração para o PP não apresentavam uma diferença significativa entre as diferentes superfícies quando sobrepostos, o perfil de energia livre de adesão se mostra bastante diferente. Com uma diferença de, aproximadamente, $0,5 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ o sistema de PP que possui hidrogênios na superfície apresenta uma adesão melhorada em

comparação com o sistema sem nenhuma modificação. Isso confirma que o aumento de zonas de interação intermolecular melhoram a adesão, entretanto isso não é suficiente para manter o polímero aderido na sílica, visto que as interações são de natureza fraca.

Em relação ao MAPP, também há uma diferença perceptível. Há uma diferença de $0,335 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ nm}^{-2}$ entre o sistema MAPP-SiO₂ e o MAPP-SiOH. Isso demonstra que a modificação do polímero aliada com a modificação da superfície da sílica apresenta a melhor combinação para a potencialização da adesão desse polímero. Mesmo que a superfície do *slab* de sílica seja pequena, tendo poucos hidrogênios acessíveis para ligações de hidrogênio ocorrerem, a adição dessa interação conseguem contribuir com a eficiência da adesão.

Assim, pode-se observar que existe uma diferença considerável entre um compósito composto do polímero em sua forma apolar (PP) e uma sílica que seria termicamente tratada, para retirar as possíveis hidroxilas da superfície, e o sistema em que o polímero conta com um agente adesivante e a sílica não seria termicamente ativada.

Conclusão

Com esse trabalho foi possível concluir que a dinâmica molecular é uma ótima ferramenta para estudar a interação fibra-matriz.

Por meio disso, foi mostrado que, de fato, o polipropileno puro possui baixa polaridade, o que afeta a adesão desse polímero na fibra. A adesão do PP pode ser melhorada se a superfície da sílica for mais polarizada, o que mimetiza a superfície da sílica que não sofreu um tratamento térmico antes do processamento, mas não é suficiente para mantê-lo aderido pois as interações entre o polímero e a sílica são de natureza fraca.

A inserção de adesivante na molécula de PP aumenta consideravelmente a adesão na sílica, fazendo com que a fratura do material não se dê pelo descolamento e sim pela formação dos chamados *voids* que levam à ruptura do material na região do *bulk* do polímero. E a adição dos hidrogênios na superfície da sílica, juntamente como o PP modificado, oferece uma leve melhora na observação da formação dos *voids*, sendo necessário um deslocamento maior para que se detecte esse fenômeno.

Do ponto de vista do PMF, que dá uma percepção sobre a adesão, um tratamento superficial da fibra pode oferecer adesão semelhante a polímeros combinados com adesivante, o que pode levar ao barateamento dos custos de produção. Entretanto, se a superfície da sílica não for termicamente tratada, o que levaria a retirada das hidroxilas da superfície que são geradas em contato com a umidade do ar, a adesão do MAPP é ainda potencializada devido à quantidade de interações intermoleculares possíveis de se encontrar na região interfacial do compósito.

Assim, a importância desse trabalho se dá pelo estudo dos ensaios mecânicos em conjunto com os cálculos de potencial de força média para entendimento das interações intermoleculares na região interfacial. Além disso, observou-se fenômenos que também são observados nos testes experimentais, como formação de *voids* e descolamento do polímero.

Perspectivas

Pensando na continuação desse trabalho, alguns efeitos podem ser estudados, como o tamanho do sistema, quantidade percentual de modificação do polipropileno, quantidade de hidrogênios na superfície da sílica e ligar a molécula de anidrido maleico diretamente na superfície da sílica. Esses testes permitem avaliar o grau de emaranhamento das cadeias poliméricas, a influência nos resultados de força e PMF com o aumento da área superficial

da sílica disponível para interação, entre outras observações possíveis.

Além disso, outro teste mecânico interessante pode ser realizado com esses quatro sistemas apresentados, o teste de cisalhamento. Esse teste consiste na deformação lateral do sistema (Figura 4.1) e traz o comportamento de alinhamento das cadeias com o fluxo da tensão aplicada, bem como a influência do emaranhamento dado pelo tamanho das cadeias e suas polaridades.

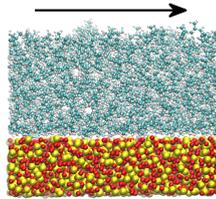


FIGURA 4.1: Teste de cisalhamento.

Bibliografia

- [1] T. KITANO et al. «Mechanical properties of glass fiber/organic fiber mixed–mat reinforced thermoplastic composites». Em: *Polymer composites* 21.4 (2000), pp. 493–505.
- [2] M. RABELLO. *Aditivação de polímeros*. Artliber, 2000.
- [3] A. M. FM VENTURA. «Os Compósitos e a sua aplicação na Reabilitação de Estruturas metálicas». Em: *Ciência e tecnologia dos materiais* (2009).
- [4] M. C. REZENDE e E. C. BOTELHO. «O uso de compósitos estruturais na indústria aeroespacial». Em: *Polímeros* 10.2 (2000), e4–e10.
- [5] D. HU et al. «Research on simulation method of impact resistance of composite wheels made of long glass fiber reinforced thermoplastic introducing anisotropic property». Em: *Composite Structures* 223 (2019), p. 110965.
- [6] S. JEYANTHI e J. J. RANI. «Development of natural long fiber thermoplastic composites for automotive frontal beams». Em: *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences* (2014).
- [7] C. C. SPACKMAN et al. *Golf club heads comprising a thermoplastic composite material*. US Patent App. 16/252,317. Jul. de 2019.
- [8] H. NING et al. «Design and manufacturing of long fiber thermoplastic composite helmet insert». Em: *Composite Structures* 168 (2017), pp. 792–797.
- [9] C. SCOTCHFORD et al. «Repair of calvarial defects in rats by prefabricated, degradable, long fibre composite implants». Em: *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 96.1 (2011), pp. 230–238.
- [10] M. PAYER et al. «Implantation of an empty carbon fiber composite frame cage after single-level anterior cervical discectomy in the treatment of cervical disc herniation: preliminary results». Em: *Journal of Neurosurgery: Spine* 98.2 (2003), pp. 143–147.
- [11] H. NING et al. «A review of Long fibre thermoplastic (LFT) composites». Em: *International Materials Reviews* 65.3 (2020), pp. 164–188.
- [12] J. SINGH et al. «Properties of glass-fiber hybrid composites: a review». Em: *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 56.5 (2017), pp. 455–469.
- [13] S. V. CANEVAROLO JR. *Ciência dos polímeros*. Artliber, 2002.
- [14] F. W. BILLMEYER. *Textbook of polymer science*. John Wiley & Sons, 1984.

- [15] M. BIRON. *Thermoplastics and thermoplastic composites*. William Andrew, 2012.
- [16] J. D. MUZZY e A. O. KAYS. «Thermoplastic vs. thermosetting structural composites». Em: *Polymer Composites* 5.3 (1984), pp. 169–172.
- [17] F. NETO e L. PARDINI. «Compósitos Estruturais–Ciência e Tecnologia. 1ª edição». Em: *Sao Paulo: Edgard Blucher Ltda., 313p* (2006).
- [18] I. M. KALOGERAS e H. E. HAGG LOBLAND. «The nature of the glassy state: structure and glass transitions». Em: *Journal of Materials Education* 34.3 (2012), p. 69.
- [19] J. E. MARK et al. *Physical properties of polymers handbook*. Vol. 1076. Springer, 2007.
- [20] W. D. CALLISTER JR e D. G. RETHWISCH. *Fundamentals of materials science and engineering: an integrated approach*. John Wiley & Sons, 2020.
- [21] M. S. ANBUPALANI, C. D. VENKATACHALAM e R. RATHANASAMY. «Influence of coupling agent on altering the reinforcing efficiency of natural fibre-incorporated polymers–A review». Em: *Journal of Reinforced Plastics and Composites* 39.13-14 (2020), pp. 520–544.
- [22] J. JAAFAR et al. «Important considerations in manufacturing of natural fiber composites: a review». Em: *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* 6 (2019), pp. 647–664.
- [23] H. T. MOHAN, K. JAYANARAYANAN e K. MINI. «Recent trends in utilization of plastics waste composites as construction materials». Em: *Construction and Building Materials* 271 (2021), p. 121520.
- [24] W. HEINEN et al. «¹³C NMR study of the grafting of maleic anhydride onto polyethene, polypropene, and ethene-propene copolymers». Em: *Macromolecules* 29.4 (1996), pp. 1151–1157.
- [25] S. KOAY, H. SALMAH, A. FATIN et al. «Characterization and properties of recycled polypropylene/coconut shell powder composites: effect of sodium dodecyl sulphate modification». Em: *Polym Plast Technol Eng* 52 (2013), pp. 287–294.
- [26] K. S. CHUN, C. M. YENG e S. HUSSIENSYAH. «Green coupling agent for agro-waste based thermoplastic composites». Em: *Polymer Composites* 39.7 (2018), pp. 2441–2450.
- [27] R. VÁRDAI et al. «Reinforcement of PP with polymer fibers: Effect of matrix characteristics, fiber type and interfacial adhesion». Em: *Polymer* 190 (2020), p. 122203.
- [28] F. D. ALSEWAILEM e Y. A. BINKHDER. «Effect of coupling agent on the properties of polymer/date pits composites». Em: *Journal of Composites* 2014 (2014).
- [29] S. LEDUC et al. «LDPE/Agave fibre composites: effect of coupling agent and weld line on mechanical and morphological properties». Em: *Polymers and Polymer Composites* 16.2 (2008), pp. 115–123.

- [30] J. P. RINO e B. d. COSTA. «ABC da simulação computacional». Em: *Livraria da Física-UFSCar* (2013).
- [31] L. MARTÍNEZ, I. BORIN e M. S. SKAF. «Fundamentos de simulação por dinâmica molecular». Em: *Métodos de Química Teórica e Modelagem Molecular* (2007), pp. 413–452.
- [32] F. JENSEN. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, 2017.
- [33] B. R. BROOKS et al. «CHARMM: a program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations». Em: *Journal of computational chemistry* 4.2 (1983), pp. 187–217.
- [34] W. L. JORGENSEN, D. S. MAXWELL e J. TIRADO-RIVES. «Development and testing of the OPLS all-atom force field on conformational energetics and properties of organic liquids». Em: *Journal of the American Chemical Society* 118.45 (1996), pp. 11225–11236.
- [35] C. J. DICKSON et al. «Lipid14: the amber lipid force field». Em: *Journal of chemical theory and computation* 10.2 (2014), pp. 865–879.
- [36] C. OOSTENBRINK et al. «A biomolecular force field based on the free enthalpy of hydration and solvation: the GROMOS force-field parameter sets 53A5 and 53A6». Em: *Journal of computational chemistry* 25.13 (2004), pp. 1656–1676.
- [37] R. NOTMAN e J. ANWAR. «Breaching the skin barrier—Insights from molecular simulation of model membranes». Em: *Advanced drug delivery reviews* 65.2 (2013), pp. 237–250.
- [38] N. RAJAGOPAL, F. J. IRUDAYANATHAN e S. NANGIA. «Computational nanoscopy of tight junctions at the blood–brain barrier interface». Em: *International journal of molecular sciences* 20.22 (2019), p. 5583.
- [39] P. VASHISHTA et al. «Interaction potential for SiO₂: A molecular-dynamics study of structural correlations». Em: *Physical Review B* 41.17 (1990), p. 12197.
- [40] P. S. BRANICIO et al. «Interaction potential for indium phosphide: a molecular dynamics and first-principles study of the elastic constants, generalized stacking fault and surface energies». Em: *Journal of Physics: Condensed Matter* 21.9 (2009), p. 095002.
- [41] L. VERLET. «Computer "experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules». Em: *Physical review* 159.1 (1967), p. 98.
- [42] W. C. SWOPE et al. «A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters». Em: *The Journal of chemical physics* 76.1 (1982), pp. 637–649.
- [43] R. HOCKNEY e J. EASTWOOD. *Computer simulation using particles*. 1988.

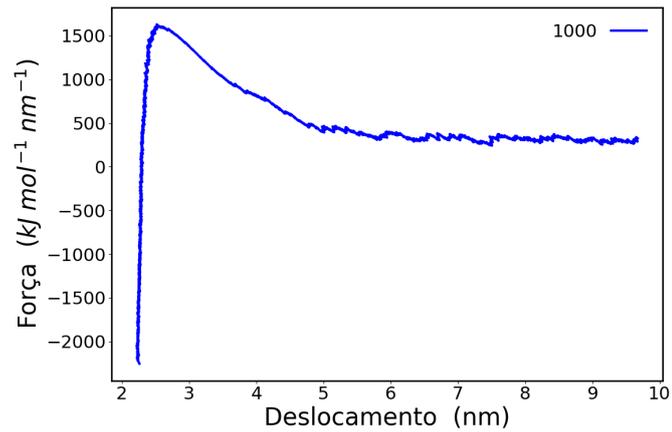
- [44] W. F. VAN GUNSTEREN e H. J. BERENDSEN. «Computer simulation of molecular dynamics: methodology, applications, and perspectives in chemistry». Em: *Angewandte Chemie International Edition in English* 29.9 (1990), pp. 992–1023.
- [45] D. RAPAPORT et al. «The Art of Molecular Dynamics Simulation». Em: *Computers in Physics* 10.5 (1996), pp. 456–456.
- [46] H. J. BERENDSEN et al. «Molecular dynamics with coupling to an external bath». Em: *The Journal of chemical physics* 81.8 (1984), pp. 3684–3690.
- [47] G. BUSSI, D. DONADIO e M. PARRINELLO. «Canonical sampling through velocity rescaling». Em: *The Journal of chemical physics* 126.1 (2007).
- [48] S. NOSÉ. «A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods». Em: *The Journal of chemical physics* 81.1 (1984), pp. 511–519.
- [49] W. G. HOOVER. «Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions». Em: *Physical review A* 31.3 (1985), p. 1695.
- [50] N. H. MORGON e K. R. COUTINHO. «Métodos de química teórica e modelagem molecular». Em: (2007).
- [51] S. NOSÉ e M. KLEIN. «Constant pressure molecular dynamics for molecular systems». Em: *Molecular Physics* 50.5 (1983), pp. 1055–1076.
- [52] W. G. HOOVER. «Constant-pressure equations of motion». Em: *Physical Review A* 34.3 (1986), p. 2499.
- [53] M. PARRINELLO e A. RAHMAN. «Polymorphic transitions in single crystals: A new molecular dynamics method». Em: *Journal of Applied physics* 52.12 (1981), pp. 7182–7190.
- [54] I. RODRÍGUEZ et al. «Correlation: An Analyzing Tool for Liquids and for Amorphous Solids». Em: *arXiv preprint arXiv:2012.05494* (2020).
- [55] *Molecular Simulation/Radial Distribution Functions*. 2022. URL: https://en.wikibooks.org/wiki/Molecular_Simulation/Radial_Distribution_Functions (acedido em 04/08/2023).
- [56] H. D. ÖZEREN et al. «Prediction of plasticization in a real biopolymer system (starch) using molecular dynamics simulations». Em: *Materials & design* 187 (2020), p. 108387.
- [57] M. KLÄHN et al. «Effect of external and internal plasticization on the glass transition temperature of (Meth) acrylate polymers studied with molecular dynamics simulations and calorimetry». Em: *Polymer* 179 (2019), p. 121635.
- [58] A. CHAOS et al. «Tributyl citrate as an effective plasticizer for biodegradable polymers: effect of plasticizer on free volume and transport and mechanical properties». Em: *Polymer International* 68.1 (2019), pp. 125–133.

- [59] M. MOEINI et al. «Molecular dynamics simulations of the effect of temperature and strain rate on mechanical properties of graphene–epoxy nanocomposites». Em: *Molecular Simulation* 46.6 (2020), pp. 476–486.
- [60] M. HADIPEYKANI, F. AGHADAVOUDI e D. TOGHRAIE. «A molecular dynamics simulation of the glass transition temperature and volumetric thermal expansion coefficient of thermoset polymer based epoxy nanocomposite reinforced by CNT: a statistical study». Em: *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* 546 (2020), p. 123995.
- [61] Y. L. YAPHARY et al. «Molecular dynamics simulations on adhesion of epoxy-silica interface in salt environment». Em: *Composites Part B: Engineering* 131 (2017), pp. 165–172.
- [62] H. MORTAZAVIAN, C. J. FENNELL e F. D. BLUM. «Structure of the Interfacial Region in Adsorbed Poly (vinyl acetate) on Silica». Em: *Macromolecules* 49.1 (2016), pp. 298–307.
- [63] X. ZHUANG e S. ZHOU. «Molecular dynamics study of an amorphous polyethylene/silica interface with shear tests». Em: *Materials* 11.6 (2018), p. 929.
- [64] S. ZHOU et al. «Interface characterization between polyethylene/silica in engineered cementitious composites by molecular dynamics simulation». Em: *Molecules* 24.8 (2019), p. 1497.
- [65] H.-p. ZHANG et al. «Molecular dynamics simulations on the interaction between polymers and hydroxyapatite with and without coupling agents». Em: *Acta biomaterialia* 5.4 (2009), pp. 1169–1181.
- [66] H. MORTAZAVIAN, C. J. FENNELL e F. D. BLUM. «Surface Bonding Is Stronger for Poly (methyl methacrylate) than for Poly (vinyl acetate)». Em: *Macromolecules* 49.11 (2016), pp. 4211–4219.
- [67] D. VAN DER SPOEL et al. «GROMACS: fast, flexible, and free». Em: *Journal of computational chemistry* 26.16 (2005), pp. 1701–1718.
- [68] S. PLIMPTON. «Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics». Em: *Journal of computational physics* 117.1 (1995), pp. 1–19.
- [69] W. HUMPHREY, A. DALKE e K. SCHULTEN. «VMD: visual molecular dynamics». Em: *Journal of molecular graphics* 14.1 (1996), pp. 33–38.
- [70] U. ESSMANN et al. «A smooth particle mesh Ewald method». Em: *The Journal of chemical physics* 103.19 (1995), pp. 8577–8593.
- [71] S. JO. «T; Iyer, VG; Im, W». Em: *CHARMM-GUI: a web-based graphical user interface for CHARMM* (2008), pp. 1859–1865.

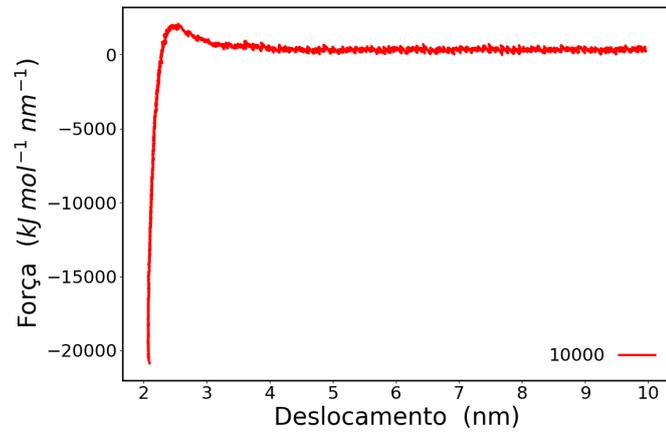
- [72] Y. K. CHOI et al. «CHARMM-GUI polymer builder for modeling and simulation of synthetic polymers». Em: *Journal of chemical theory and computation* 17.4 (2021), pp. 2431–2443.
- [73] T. A. BEU e A. FARCAȘ. «CHARMM force field and molecular dynamics simulations of protonated polyethylenimine». Em: *Journal of computational chemistry* 38.27 (2017), pp. 2335–2348.
- [74] S. J. RUKMANI et al. «A molecular dynamics study of water-soluble polymers: analysis of force fields from atomistic simulations». Em: *Molecular Simulation* 45.4-5 (2019), pp. 310–321.
- [75] M. ORSELLY et al. «Molecular Simulations of Thermomechanical Properties of Epoxy-Amine Resins». Em: *ACS omega* 7.34 (2022), pp. 30040–30050.
- [76] J. ZHOU e P. RANJITH. «Insights into interfacial behaviours of surfactant and polymer: A molecular dynamics simulation». Em: *Journal of Molecular Liquids* 346 (2022), p. 117865.
- [77] C. BANNWARTH, S. EHLERT e S. GRIMME. «GFN2-xTB-An accurate and broadly parametrized self-consistent tight-binding quantum chemical method with multipole electrostatics and density-dependent dispersion contributions». Em: *Journal of chemical theory and computation* 15.3 (2019), pp. 1652–1671.
- [78] L. MARTÍNEZ et al. «PACKMOL: a package for building initial configurations for molecular dynamics simulations». Em: *Journal of computational chemistry* 30.13 (2009), pp. 2157–2164.
- [79] G. M. TORRIE e J. P. VALLEAU. «Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling». Em: *Journal of Computational Physics* 23.2 (1977), pp. 187–199.
- [80] S. KUMAR et al. «The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method». Em: *Journal of computational chemistry* 13.8 (1992), pp. 1011–1021.
- [81] N. P. BANSAL e R. H. DOREMUS. *Handbook of glass properties*. Elsevier, 2013.
- [82] L. ZHURAVLEV. «The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model». Em: *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 173.1-3 (2000), pp. 1–38.
- [83] N. PÉREZ et al. «Flame retardant polypropylene composites with low densities». Em: *Materials* 12.1 (2019), p. 152.
- [84] Å. G. LARSEN, K. OLAFSEN e B. ALCOCK. «Determining the PE fraction in recycled PP». Em: *Polymer Testing* 96 (2021), p. 107058.

- [85] N. M. ISLAM et al. «Effect of pro-degradant additives concentration on aging properties of polypropylene films». Em: *Polymer-Plastics Technology and Engineering* 49.3 (2010), pp. 272–278.
- [86] B. SU et al. «Effect of compatibility on the foaming behavior of injection molded polypropylene and polycarbonate blend parts». Em: *Polymers* 11.2 (2019), p. 300.
- [87] C. MAIER e T. CALAFUT. *Polypropylene: the definitive user's guide and databook*. William Andrew, 1998.
- [88] M. POLIŃSKA et al. «The Modulus of the Amorphous Phase of Semicrystalline Polymers». Em: *Macromolecules* 54.19 (2021), pp. 9113–9123.
- [89] B. A. REVA, A. V. FINKELSTEIN e J. SKOLNICK. «What is the probability of a chance prediction of a protein structure with an rmsd of 6 Å?» Em: *Folding and Design* 3.2 (1998), pp. 141–147.
- [90] R. MAZIERO et al. «Maleated polypropylene as coupling agent for polypropylene composites reinforced with eucalyptus and Pinus particles». Em: *BioResources* 14.2 (2019), pp. 4774–4791.
- [91] I. MONTES-ZAVALA et al. «Effect of H bonds on thermal behavior and cohesion in polylactic acid nanocomposites and nitrogen-doped carbon nanotubes». Em: *Journal of Materials Science* 55.8 (2020), pp. 3354–3368.

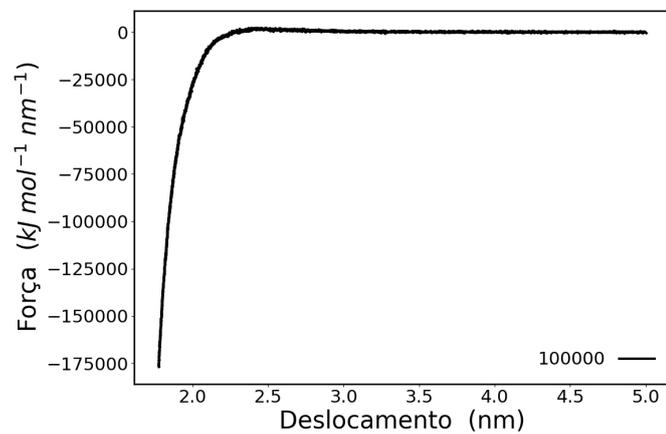
Apêndice



(a)

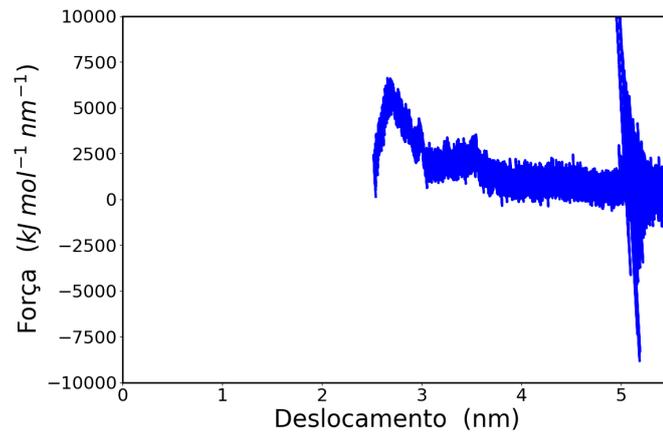


(b)

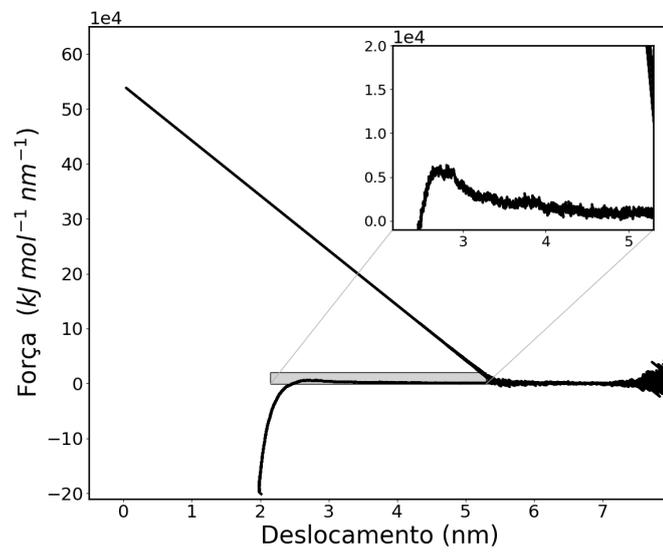


(c)

FIGURA A1: Gráfico de ensaio de tração para diferentes valores de constante de mola. a) $1000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{nm}^{-2}$, b) $10000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{nm}^{-2}$ e c) $100000 \text{ kJ mol}^{-1} \text{nm}^{-2}$.



(a)



(b)

FIGURA A2: Gráfico de ensaio de tração para diferentes valores de taxa de deslocamento. a) $0,0001 \text{ nm ps}^{-1}$, b) $0,001 \text{ nm ps}^{-1}$.

Anexo

Parâmetros Vashishta para sílica

TABELA A1: Parâmetros utilizados para o potencial de dois corpos. Unidades: H : $eV\text{\AA}^\eta$, Z_i , Z_j : $|e|$, λ_1 , λ_4 , D : $eV\text{\AA}^4$, W : $eV\text{\AA}^6$, r_{cut} : \AA . Outras constantes são sem unidade.

Elementos	H	η	Z_i	Z_j	λ_1	D	λ_4	W	r_{cut}
Si Si Si	0,82023	11	1,6	1,6	999	0	4,43	0	10
O O O	743,848	7	-0,8	-0,8	999	22,1179	4,43	0	10
O Si Si	163,859	9	-0,8	1,6	999	44,2357	4,43	0	10
Si O O	163,859	9	1,6	-0,8	999	44,2357	4,43	0	10
Si O Si	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Si Si O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O Si O	0	0	0	0	0	0	0	0	0
O O Si	0	0	0	0	0	0	0	0	0

TABELA A2: Parâmetros utilizados para o potencial de três corpos. Unidades: B : eV, γ , r_0 : \AA . Outras constantes são sem unidade.

Elementos	B	γ	r_0	C	$\cos(\theta)$
Si Si Si	0	0	0	0	0
O O O	0	0	0	0	0
O Si Si	20,146	1	2,6	0	-0,77714596
Si O O	5,0365	1	2,6	0	-0,333333333333
Si O Si	0	0	0	0	0
Si Si O	0	0	0	0	0
O Si O	0	0	0	0	0
O O Si	0	0	0	0	0

Parâmetros CHARMM para sílica

TABELA A3: Parâmetros das interações LJ e Coulomb. Unidades: Carga: e , σ : nm, ϵ : kJ mol^{-1} .

Átomo	Carga	σ	ϵ
Si	1,100	0,3697	0,389
O	-0,57753904441	0,3091	0,226
H	0,400	0,0967	0,063

Parâmetros CHARMM para polímero

Polipropileno

TABELA A4: Parâmetros de ligação. Unidades: r_0 : nm, K_b : $\text{kJ mol}^{-1} \text{nm}^{-1}$.

i	j	r_0	K_b
C1	C2	0,154	1,86e5
C1	C3	0,154	1,86e5
C2	H1	0,111	2,58e5
C2	C2	0,153	1,86e5
C2	C3	0,152	1,86e5
C2	H2	0,111	2,58e5
C3	H3	0,111	2,69e5

TABELA A5: Parâmetros de ângulo. Unidades: K_θ : $\text{kJ mol}^{-2} \text{rad}^{-1}$, θ : deg, K_{ub} : $\text{kJ mol}^{-2} \text{nm}^{-1}$, r_{ub} : nm.

i	j	k	K_θ	θ	K_{ub}	r_{ub}
C1	C2	C1	488,27	113,5	9,339e3	0,256
C1	C2	C2	488,27	113,5	9,339e3	0,256
C1	C2	H2	279,74	110,1	1,885e4	0,218
C1	C2	H2	279,74	110,1	1,885e4	0,218
C2	C1	C2	488,27	113,5	9,339e3	0,256
C2	C1	C3	446,43	114,0	6,694e3	0,256
C2	C1	H1	288,69	110,1	1,885e4	0,218
C2	C2	C3	485,34	115,0	6,694e3	0,256
C2	C2	H2	221,75	110,1	1,885e4	0,218
C2	C3	H3	289,53	110,1	1,885e4	0,218
C3	C1	C3	446,43	114,0	6,694e3	0,256
C3	C1	H1	288,69	110,1	1,885e4	0,218
C3	C2	H2	289,53	110,1	1,885e4	0,218
H2	C2	H2	297,06	109,0	4,519e3	0,180
H3	C3	H3	297,06	108,4	4,519e3	0,180

TABELA A6: Parâmetros de diedro. Unidades: ϕ : deg, K_ϕ : kJ mol⁻¹, n: 1.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	ϕ	K_ϕ	n	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	ϕ	K_ϕ	δ
C1	C2	C2	C3	180	0,340	3	C3	C1	C2	C2	0	0,837	3
C1	C2	C2	C3	0	0,630	2	C3	C1	C2	H2	0	0,837	3
C1	C2	C2	C3	0	0,453	4	C3	C1	C3	H3	0	0,816	3
C1	C2	C2	C3	0	0,853	5	C3	C2	C2	H2	0	0,753	3
C1	C2	C2	H2	0	0,816	3	H1	C1	C2	C1	0	0,816	3
C2	C1	C2	C1	0	0,837	3	H1	C1	C2	C2	0	0,816	3
C2	C1	C2	C2	0	0,837	3	H1	C1	C2	H2	0	0,816	3
C2	C1	C2	H2	0	0,816	1	H1	C1	C3	H3	0	0,816	3
C2	C1	C3	H3	0	0,837	3	H2	C2	C2	H2	0	0,920	3
C2	C2	C3	H3	0	0,669	3	H2	C2	C3	H3	0	0,669	3
C3	C1	C2	C1	0	0,837	3							

TABELA A7: Parâmetros das interações LJ e Coulomb. Unidades: Carga: *e*, σ : nm, ϵ : kJ mol⁻¹.

Átomo	Carga	σ	ϵ
H1	0,090	0,239	0,188
H2	0,090	0,239	0,146
H3	0,090	0,239	0,100
C1	-0,090	0,356	0,134
C2	-0,180	0,358	0,234
C3	-0,270	0,365	0,326

Polipropileno modificado com anidrido maleico

TABELA A8: Parâmetros de ligação. Unidades: r_0 : nm, K_b : $\text{kJ mol}^{-1} \text{nm}^{-1}$.

i	j	r_0	K_b
C6	C2	0,150	3,556E5
C6	C3	0,150	3,556E5
C6	C1	0,150	3,556E5
C6	C5	0,153	2,510E5
C6	C7	0,153	2,510E5
C6	O2	0,123	4,769E5
C6	O1	0,136	2,473E5
C4	C2	0,150	1,862E5
C4	C3	0,154	1,862E5
C4	C1	0,154	1,862E5
C4	C5	0,153	1,862E5
C4	H1	0,111	2,586E5
C2	C2	0,150	1,862E5
C2	C3	0,154	1,862E5
C2	C1	0,154	1,862E5
C2	C5	0,153	1,862E5
C2	H1	0,111	2,586E5
C2	H3	0,111	2,694E5
C3	C3	0,153	1,862E5
C3	C1	0,153	1,862E5
C3	C5	0,153	1,862E5
C3	H2	0,111	2,586E5
C1	C1	0,153	1,862E5
C1	C5	0,153	1,862E5
C1	H3	0,111	2,694E5
C5	C5	0,152	1,632E5
C5	C7	0,152	1,632E5
C5	H1	0,110	2,569E5
C5	H2	0,110	2,569E5
C5	O1	0,142	2,929E5
C7	C7	0,153	1,632E5
C7	H1	0,110	2,569E5
C7	H2	0,110	2,569E5
C7	O1	0,142	2,929E5

TABELA A9: Parâmetros de ângulo. Unidades: K_θ : $\text{kJ mol}^{-2} \text{rad}^{-1}$, θ : deg, K_{ub} : $\text{kJ mol}^{-2} \text{nm}^{-1}$, r_{ub} : nm.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	θ	K_θ	r_{ub}	K_{ub}
C6	C2	C2	111	493,71	0,000	0,000
C6	C2	C3	111	493,71	0,000	0,000
C6	C2	C1	111	493,71	0,000	0,000
C6	C2	H1	109,5	460,24	0,000	0,000
C6	C3	C3	111	493,71	0,000	0,000
C6	C3	C1	111	493,71	0,000	0,000
C6	C3	H2	109,5	460,24	0,000	0,000
C6	C1	H3	109,5	460,24	0,000	0,000
C6	C5	C4	103	376,56	0,000	0,000
C6	C5	C7	106,5	585,76	0,000	0,000
C6	C5	H1	111	485,34	0,000	0,000
C6	C5	H2	111	485,34	0,000	0,000
C6	C7	C5	106,5	585,76	0,000	0,000
C6	C7	C7	106,5	585,76	0,000	0,000
C6	C7	H1	111	485,34	0,000	0,000
C6	C7	H2	111	485,34	0,000	0,000
C6	O1	C6	104	711,28	0,000	0,000
C6	O1	C7	107,1	753,12	0,000	0,000
C4	C2	C2	108	435,14	0,000	0,000
C4	C2	C3	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C4	C2	C1	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C4	C2	H1	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C4	C3	C4	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C4	C3	C2	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C4	C3	C3	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C4	C3	C1	113,5	546,85	0,000	0,000
C4	C3	H2	110,1	221,75	0,218	1,885e4
C4	C1	H3	110,1	279,74	0,218	1,885e4
C4	C5	C7	115	485,34	0,256	6,694e3
C4	C5	H1	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C4	C5	H2	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C2	C4	C2	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C2	C4	C3	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C2	C4	C1	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C2	C2	C2	111	446,43	0,256	6,694e3
C2	C2	C3	111	446,43	0,256	6,694e3
C2	C2	C1	108,5	446,43	0,256	6,694e3
C2	C2	H1	110,1	288,69	0,218	1,885e4
C2	C3	C2	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C2	C3	C3	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C2	C3	C1	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C2	C3	H2	110,1	279,74	0,218	1,885e4
C2	C1	H3	110,1	279,74	0,218	1,885e4
C2	C5	C7	115	485,34	0,256	6,694e3
C2	C5	H1	110,1	289,53	0,218	1,885e4

Parâmetros de ângulo (cont.). Unidades: K_θ : $\text{kJ mol}^{-2} \text{rad}^{-1}$, θ : deg, K_{ub} : $\text{kJ mol}^{-2} \text{nm}^{-1}$, r_{ub} : nm.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	θ	K_θ	r_{ub}	K_{ub}
C3	C4	C3	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C3	C4	C1	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C3	C4	C5	111	446,43	0,256	6,694e3
C3	C4	H1	110,1	288,69	0,218	1,885e4
C3	C2	C3	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C3	C2	C1	114	446,43	0,256	6,694e3
C3	C2	C5	111	446,43	0,256	6,694e3
C3	C2	H1	110,1	288,69	0,218	1,885e4
C3	C3	C3	113,6	488,27	0,256	9,339e3
C3	C3	C1	115	485,34	0,256	6,694e3
C3	C3	C5	112	443,50	0,256	6,694e3
C3	C3	H2	110,1	221,75	0,218	1,885e4
C3	C1	H3	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C3	C5	C5	115	485,34	0,256	6,694e3
C3	C5	C7	115	485,34	0,256	6,694e3
C3	C5	H1	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C3	C5	O1	111,5	376,56	0,000	0,000
C1	C4	C1	113,5	488,27	0,256	9,339e3
C1	C4	C5	108,5	446,43	0,256	6,694e3
C1	C2	C1	114	446,43	0,256	6,694e3
C1	C2	C5	108,5	446,43	0,256	6,694e3
C1	C2	H1	110,1	288,69	0,218	1,885e4
C1	C3	C1	114	446,43	0,256	6,694e3
C1	C3	H2	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C1	C1	H3	110,1	313,80	0,218	1,885e4
C1	C5	C5	115	485,34	0,256	6,694e3
C1	C5	C7	115	485,34	0,256	6,694e3
C1	C5	H1	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C1	C5	O1	111,5	376,56	0,000	0,000
C5	C6	O2	126,7	543,92	0,000	0,000
C5	C6	O1	105,8	753,12	0,000	0,000
C5	C4	H1	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C5	C2	H1	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C5	C3	H2	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C5	C1	H3	110,1	289,53	0,218	1,885e4
C5	C5	C5	109,5	485,34	0,256	9,339e3
C5	C5	C7	109,5	485,34	0,256	9,339e3
C5	C5	H1	111,4	292,88	0,218	1,885e4
C5	C5	O1	111,1	376,56	0,000	0,000
C5	C7	C5	109,5	485,34	0,256	9,339e3
C5	C7	C7	109,5	485,34	0,256	9,339e3
C5	C7	H1	111,4	292,88	0,218	1,885e4
C5	C7	H2	111,4	292,88	0,218	1,885e4
C5	C7	O1	111,1	376,56	0,000	0,000
C5	O1	C5	111	794,96	0,000	0,000
C5	O1	C7	111	794,96	0,000	0,000

Parâmetros de ângulo (cont.). Unidades: K_θ : $\text{kJ mol}^{-2} \text{rad}^{-1}$, θ : deg, K_{ub} : $\text{kJ mol}^{-2} \text{nm}^{-1}$, r_{ub} : nm.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	θ	K_θ	r_{ub}	K_{ub}
C7	C6	O2	126,7	543,92	0,000	0,000
C7	C6	O1	105,8	753,12	0,000	0,000
C7	C5	C7	109,5	485,34	0,256	9,339e3
C7	C5	H1	111,4	292,88	0,218	1,885e4
C7	C5	H2	111,4	292,88	0,218	1,885e4
C7	C5	O1	111,1	376,56	0,000	0,000
C7	C7	C7	109,5	485,34	0,256	9,339e3
C7	C7	H2	111,4	292,88	0,218	1,885e4
C7	C7	O1	111,1	376,56	0,000	0,000
C7	O1	C7	111	794,96	0,000	0,000
H2	C3	H2	109	297,06	0,180	4,519e3
H1	C7	H2	106,8	322,17	0,180	4,519e3
H2	C7	H2	106,8	322,17	0,180	4,519e3
H3	C1	H3	108,4	297,06	0,180	4,519e3
O2	C6	O1	127,5	535,55	0,000	0,000
O1	C5	H1	107,3	585,76	0,000	0,000
O1	C7	H2	107,3	585,76	0,000	0,000
O1	C7	O1	108,1	711,28	0,000	0,000

TABELA A10: Parâmetros de diedro. Unidades: ϕ : deg, K_ϕ : kJ mol⁻¹, n: 1.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	ϕ	K_ϕ	n	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	ϕ	K_ϕ	δ
C6	C2	C2	C1	0	0,167	3	C2	C3	C4	H1	0	0,816	3
C6	C2	C2	H1	0	0,837	3	C2	C3	C3	C2	0	0,816	3
C6	C2	C3	C3	0	0,167	3	C2	C3	C3	C3	0	2,092	3
C6	C2	C3	H2	0	0,837	3	C2	C3	C3	C3	180	2,092	6
C6	C2	C1	H3	0	0,669	3	C2	C3	C3	C1	0	0,453	4
C6	C3	C3	H2	0	0,837	3	C2	C3	C3	C1	0	0,629	2
C6	C3	C1	H3	0	0,669	3	C2	C3	C3	C1	0	0,853	5
C6	C5	C7	C6	0	0,313	3	C2	C3	C3	C1	180	0,340	3
C6	C5	C7	H2	0	0,000	3	C2	C3	C3	H2	0	0,816	3
C6	C5	C7	H1	0	0,000	3	C2	C3	C1	H3	0	0,669	3
C6	C7	C7	C7	180	0,142	3	C2	C5	C7	C7	0	0,795	3
C6	C7	C7	H2	0	0,000	3	C2	C5	C7	H2	0	0,795	3
C4	C2	C2	C2	0	0,837	3	C3	C4	C2	C2	0	0,837	3
C4	C2	C2	C3	0	0,837	3	C3	C4	C2	C3	0	0,837	3
C4	C2	C2	H1	0	0,816	3	C3	C4	C2	C1	0	0,837	3
C4	C2	C3	C2	0	0,837	3	C3	C4	C2	H1	0	0,816	3
C4	C2	C3	C3	0	0,837	3	C3	C4	C3	C4	0	0,837	3
C4	C2	C3	H2	0	0,816	3	C3	C4	C3	C2	0	0,837	3
C4	C2	C1	H3	0	0,837	3	C3	C4	C3	C3	0	0,837	3
C4	C3	C3	C2	0	0,837	3	C3	C4	C3	C1	0	0,837	3
C4	C3	C3	C3	0	0,816	3	C3	C4	C3	H2	0	0,816	3
C4	C3	C3	C1	0	0,816	3	C3	C4	C1	H3	0	0,669	3
C4	C3	C3	H2	0	0,816	3	C3	C4	C5	C6	180	3,347	4
C4	C3	C1	H3	0	0,669	3	C3	C4	C5	C7	180	2,092	4
C4	C5	C7	C6	0	1,764	3	C3	C4	C5	H1	0	0,816	3
C4	C5	C7	C6	180	0,962	6	C3	C4	C5	H2	0	0,816	3
C4	C5	C7	C6	180	2,475	4	C3	C2	C2	C3	180	2,092	4
C4	C5	C7	H2	0	0,795	3	C3	C2	C2	C1	180	2,092	4
C4	C5	C7	H1	0	0,795	3	C3	C2	C2	H1	0	0,816	3
C2	C4	C2	C2	0	0,837	3	C3	C2	C3	C4	0	0,837	3
C2	C4	C2	C3	0	0,837	3	C3	C2	C3	C2	0	0,837	3
C2	C4	C2	H1	0	0,816	3	C3	C2	C3	C3	0	0,837	3
C2	C4	C3	C2	0	0,837	3	C3	C2	C3	C1	0	0,837	3
C2	C4	C3	C3	0	0,837	3	C3	C2	C3	H2	0	0,816	1
C2	C4	C3	H2	0	0,816	3	C3	C2	C1	H3	0	0,837	3
C2	C4	C1	H3	0	0,669	3	C3	C2	C5	C7	180	2,092	4
C2	C2	C2	C3	180	2,092	4	C3	C2	C5	H1	0	0,816	3
C2	C2	C2	C1	180	2,092	4	C3	C3	C3	C3	0	0,269	2
C2	C2	C2	H1	0	0,816	3	C3	C3	C3	C3	0	0,396	4
C2	C2	C3	C4	0	0,837	3	C3	C3	C3	C3	0	0,471	5
C2	C2	C3	C2	0	0,837	3	C3	C3	C3	C3	180	0,627	3
C2	C2	C3	C3	0	0,837	3	C3	C3	C3	C1	0	0,423	4
C2	C2	C3	C1	0	0,837	3	C3	C3	C3	C1	0	0,629	2
C2	C2	C3	H2	0	0,816	3	C3	C3	C3	C1	0	0,853	5
C2	C2	C1	H3	0	0,837	3	C3	C3	C3	C1	180	0,340	3

Parâmetros de diedro (cont.). Unidades: ϕ : deg, K_ϕ : kJ mol⁻¹, n: 1.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	ϕ	K_ϕ	n	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	ϕ	K_ϕ	δ
C3	C3	C3	H2	0	0,816	3	C1	C3	C3	H2	0	0,753	3
C3	C3	C1	H3	0	0,669	3	C1	C3	C1	H3	0	0,669	3
C3	C3	C5	C7	180	2,092	4	C1	C5	C5	C5	0	0,795	3
C3	C3	C5	H1	0	0,816	3	C1	C5	C5	C7	0	0,795	3
C3	C3	C5	O1	180	14,23	1	C1	C5	C5	H1	0	0,795	3
C3	C5	C5	C5	0	0,795	3	C1	C5	C7	C5	0	0,795	3
C3	C5	C5	C7	0	0,795	3	C1	C5	C7	C7	0	0,795	3
C3	C5	C5	H1	0	0,795	3	C1	C5	C7	H2	0	0,795	3
C3	C5	C7	C7	0	0,795	3	C1	C5	O1	C5	0	1.255	3
C3	C5	C7	H2	0	0,795	3	C1	C5	O1	C7	0	1.255	3
C3	C5	C7	O1	0	0,000	3	C5	C6	O1	C6	180	1.238	2
C3	C5	O1	C5	0	1,255	3	C5	C6	O1	C6	180	1.238	2
C3	C5	O1	C7	0	1,255	3	C5	C6	O1	C6	180	2.142	3
C1	C4	C2	C2	0	0,837	3	C5	C4	C3	C2	0	0,837	3
C1	C4	C2	C3	0	0,837	3	C5	C4	C3	H2	0	0,816	3
C1	C4	C2	C1	0	0,837	3	C5	C4	C1	H3	0	0,837	3
C1	C4	C2	H1	0	0,816	3	C5	C2	C3	C3	0	0,837	3
C1	C4	C3	C4	0	0,837	3	C5	C2	C3	H2	0	0,816	3
C1	C4	C3	C2	0	0,837	3	C5	C2	C1	H3	0	0,837	3
C1	C4	C3	C2	0	0,837	3	C5	C3	C3	H2	0	2.092	3
C1	C4	C3	C3	0	0,837	3	C5	C5	C5	C5	180	1.715	3
C1	C4	C3	C1	0	1,841	1	C5	C5	C5	C7	180	1.715	3
C1	C4	C3	C1	180	0,084	2	C5	C5	C5	H1	0	0,795	3
C1	C4	C3	C1	180	3,054	3	C5	C5	C5	O1	0	0,000	3
C1	C4	C3	H2	0	0,816	3	C5	C5	C7	C5	180	1.715	3
C1	C4	C1	H3	0	0,669	3	C5	C5	C7	C7	180	1.715	3
C1	C4	C5	C6	180	3,347	4	C5	C5	C7	H2	0	0,795	3
C1	C4	C5	C7	0	1,046	1	C5	C5	C7	O1	0	0,000	3
C1	C4	C5	C7	0	1,046	2	C5	C5	O1	C5	0	2.092	3
C1	C4	C5	C7	0	1,883	3	C5	C5	O1	C7	0	2.092	3
C1	C4	C5	H1	0	0,816	3	C5	C7	C7	C5	180	1.715	3
C1	C2	C2	C1	180	2,092	4	C5	C7	C7	C7	180	1.715	3
C1	C2	C2	H1	0	0,816	3	C5	C7	C7	H2	0	0,795	3
C1	C2	C3	C4	0	0,837	3	C5	C7	C7	O1	0	0,000	3
C1	C2	C3	C4	0	0,837	3	C5	C7	O1	C5	0	2.092	3
C1	C2	C3	C2	0	0,837	3	C5	C7	O1	C7	0	2.092	3
C1	C2	C3	C3	0	0,837	3	C7	C6	O1	C6	180	1.238	2
C1	C2	C3	C1	0	0,837	3	C7	C6	O1	C6	180	2.142	3
C1	C2	C3	H2	0	0,837	3	C7	C6	O1	C7	180	15,90	2
C1	C2	C1	H3	0	0,816	3	C7	C5	C5	C7	180	1.715	3
C1	C2	C5	C7	0	1,046	1	C7	C5	C5	H1	0	0,795	3
C1	C2	C5	C7	0	1,046	2	C7	C5	C5	O1	0	0,000	3
C1	C2	C5	C7	0	1,883	3	C7	C5	C7	C5	180	1.715	3
C1	C2	C5	H1	0	0,816	3	C7	C5	C7	C7	180	1.715	3
C1	C3	C3	C1	0	0,159	2	C7	C5	C7	H2	0	0,795	3
C1	C3	C3	C1	180	0,133	6	C7	C5	C7	O1	0	0,000	3

Parâmetros de diedro (cont.). Unidades: ϕ : deg, K_ϕ : kJ mol⁻¹, n: 1.

<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	ϕ	K_ϕ	n	<i>i</i>	<i>j</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	ϕ	K_ϕ	δ
C7	C5	O1	C5	0	2.092	3	O2	C6	C5	C4	0	0,335	3
C7	C5	O1	C7	0	2.092	3	O2	C6	C5	C7	0	0,335	3
C7	C7	C7	C7	180	1.715	3	O2	C6	C5	H1	0	0,000	3
C7	C7	C7	H2	0	0,795	3	O2	C6	C5	H2	0	0,000	3
C7	C7	C7	O1	0	0,000	3	O2	C6	C7	C5	0	0,335	3
C7	C7	O1	C6	0	9.288	2	O2	C6	C7	C7	0	0,335	3
C7	C7	O1	C5	0	2.092	3	O2	C6	C7	H2	0	0,000	3
C7	C7	O1	C7	0	2.092	3	O2	C6	C7	H1	0	0,000	3
H1	C2	C2	H1	0	0,816	3	O2	C6	O1	C6	180	18,16	2
H1	C2	C3	C4	0	0,816	3	O2	C6	O1	C7	180	18,16	2
H1	C2	C3	C2	0	0,816	3	O1	C6	C5	C4	0	9.916	2
H1	C2	C3	C3	0	0,816	3	O1	C6	C5	C7	0	9.9160	2
H1	C2	C3	C1	0	0,837	3	O1	C6	C5	H1	180	0,000	3
H1	C4	C3	H2	0	0,816	3	O1	C6	C5	H2	180	0,000	3
H1	C2	C3	H2	0	0,816	3	O1	C6	C7	C5	0	9.916	2
H1	C2	C1	H3	0	0,816	3	O1	C6	C7	C7	0	9.916	2
H1	C2	C5	C7	0	0,669	3	O1	C6	C7	H2	180	0,000	3
H1	C4	C5	C7	0	0,669	3	O1	C6	C7	H1	180	0,000	3
H1	C4	C5	C6	0	0,669	3	O1	C5	C5	H1	0	0,795	3
H1	C2	C5	H1	0	0,669	3	O1	C5	C7	C5	0	0,000	3
H1	C5	C5	H1	0	0,795	3	O1	C5	C7	C7	0	0,000	3
H1	C5	C7	C6	0	0,000	3	O1	C5	C7	H2	0	0,795	3
H1	C5	C7	C5	0	0,795	3	O1	C5	C7	O1	0	1.088	3
H1	C5	C7	C7	0	0,795	3	O1	C7	C7	H2	0	0,795	3
H1	C5	C7	H2	0	0,795	3	O1	C7	C7	O1	0	1.088	3
H1	C7	C5	H2	0	0,795	3	O1	C7	O1	C7	180	6.904	3
H1	C5	C7	O1	0	0,795	3							
H1	C5	O1	C5	0	1.255	3							
H1	C5	O1	C7	0	1.255	3							
H2	C5	C7	C6	0	0,000	3							
H2	C3	C3	H2	0	0,920	3							
H2	C3	C1	H3	0	0,669	3							
H2	C3	C5	C5	0	0,669	3							
H2	C3	C5	C7	0	0,669	3							
H2	C3	C5	H1	0	0,669	3							
H2	C3	C5	O1	0	0,669	3							
H2	C7	C5	H2	0	0,795	3							
H2	C7	C7	H2	0	0,795	3							
H2	C7	O1	C6	0	0,000	3							
H2	C7	O1	C5	0	1.255	3							
H2	C7	O1	C7	0	1.255	3							
H3	C1	C1	H3	0	0,648	3							
H3	C1	C5	C5	0	0,669	3							
H3	C1	C5	C7	0	0,669	3							
H3	C1	C5	H1	0	0,669	3							
H3	C1	C5	O1	0	0,669	3							

TABELA A11: Parâmetros das interações LJ e Coulomb. Unidades: Carga: e , σ : nm, ϵ : kJmol^{-1} .

Átomo	Carga	σ	ϵ
H1	0,090	0,239	0,188
H2	0,090	0,239	0,146
H3	0,090	0,239	0,100
C1	-0,271	0,365	0,326
C2	-0,094	0,356	0,134
C3	-0,179	0,358	0,234
C4	0,017	0,356	0,134
C5	0,102	0,358	0,151
C6	0,185	0,392	0,084
C7	-0,006	0,359	0,251
O1	-0,098	0,294	0,418
O2	-0,371	0,303	0,503