

**Elasticidade dos polímeros e compósitos forças de Van Der Wall****Elasticity of the polymers and composite forces of Van Der Wall**

3DOI: 10.34115/basrv3n3-007

Recebimento dos originais: 10/05/2019

Aceitação para publicação: 13/06/2019

**Tereza Cristina de Farias Guimarães**

Pós-doutora em Física da Matéria Condensada pelo Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas-RJ-

Brasil/CNPq Doutora em Química Teórica pela Universidade Federal de Pernambuco - UFPE

Mestre em Engenharia Química pela Universidade Federal da Bahia - UFBA.

Instituição: Universidade do Estado da Bahia -UNEB, Departamento de Ciências Exatas e da Terra

Endereço: Av. Silveira Martins, 255, 41195-001, Cabula - Salvador - Bahia - Brasil.

E-mail: tcfg@uneb.br

**Arles Victor Gil Rebaza**

Doutor e Mestre em Física Teórica pela Facultad de Ciencias Exactas, Instituto de Física La Plata.

Instituição: Facultad de Ciencias Exactas, Instituto de Física La Plata.

Endereço: Calle 51 entre 124 - C1925 - La Plata - Buenos Aires - Argentina

E-mail: arvifis@gmail.com

**Wagner Maurício Pachekoski**

Doutor e Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais pela Universidade Federal de São Carlos-

**UFSCAR.**

Instituição: Universidade Federal de Santa Catarina, UFSC, Campus Joinville

Endereço: Rua Dr. João Colin, 2700, América, 89221793 – Joinville- SC – Brasil

E-mail: wagner.pachekoski@ufsc.br

**RESUMO**

O objetivo do trabalho é estabelecer o vínculo entre as pesquisas teóricas e experimentais para melhor compreensão das diversas características da Engenharia e Ciência dos Materiais utilizando os seguintes polímeros e seus compósitos: Borracha termoplástica-Butadieno-estireno (SBS); Nanocompósito Borracha termoplástica-Bentonita modificada; Polipropileno puro (PP) e Nanocompósito Polipropileno intercalado. Todos os cálculos foram realizados usando o código VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Program*), que é um pacote complexo para realizar simulações de dinâmica molecular quântica (MD) *ab-initio* usando pseudopotenciais e um conjunto de bases de ondas planas. Fizemos dois casos para os cálculos, primeiro consideramos os átomos de H livres e, segundo, consideramos todos os átomos livres para serem movidos. Os graus de liberalidade dos átomos C e H foram estudados como uma tentativa de compreender a redução da elasticidade da borracha. Este trabalho mostrou a ajuda de métodos computacionais para interpretar dados experimentais como Ressonância Magnética Nuclear (RMN), raios-X, ensaios mecânicos, e são importantes ferramentas para o estudo do processo molecular capaz de prever o comportamento do sistema. Finalmente, a energia mais alta na molécula de SBS que não foi relaxada é uma estimativa da instabilidade do estado.

**Palavras-Chave:** Ciência dos Materiais, Cálculos *ab-initio*, Ressonância Magnética Nuclear, Ensaios mecânicos.

**ABSTRACT**

The objective of this work is to establish a link between theoretical and experimental researches to better understand the various characteristics of Materials Engineering and Science using the following polymers and their composites: Thermoplastic Butadiene-Styrene (SBS) Rubber; Nanocomposite Thermoplastic rubber-Bentonite modified; Pure Polypropylene (PP) and Nanocomposite Interpolated Polypropylene. All calculations were performed using the Vienna Ab-initio Simulation Program (VASP) code, which is a complex package to perform ab-initio quantum molecular dynamics (MD) simulations using pseudopotentials and a set of flat wave bases. We made two cases for the calculations, first we consider the H atoms free and, second, we consider all the atoms free to be moved. The degrees of liberality of atoms C and H were studied as an attempt to understand the reduction of rubber elasticity. This work showed the powerful help of computational methods to interpret experimental data such as Nuclear Magnetic Resonance (NMR), X-rays, mechanical tests, and are important tools for the study of the molecular process capable of predicting system behavior. Finally, the highest energy in the SBS molecule that has not been relaxed is an estimate of the state instability.

**Keywords:** Materials Science, Ab initio calculations, Nuclear Magnetic Resonance, Mechanical tests.

**1 INTRODUÇÃO**

Recentemente, diversas equipes de pesquisa têm desenvolvido vários estudos sobre as Forças de van der Waals. A montagem de nanoestruturas complexas e sistemas biológicos a partir de blocos de construção mais simples é muitas vezes conduzida por interações não-covalentes de van der Waals (vdW) ou dispersão que surgem de correlações eletrodinâmicas entre flutuações de carga instantânea na matéria [1, 2]. Contudo, a influência das forças vdW se estende muito além das energias de ligação SEBERA [3] e abrange as conformações estruturais [4, 5], mecânicas [6], espectroscópicas [7] e até eletrônicas [8] da matéria condensada. A ligação vdW origina-se...das...interações..entre multipolos locais transitórios [9] e macroscópicos Teoria de Lifshitz [10].

Embora abordagens baseadas em **Teoria de Perturbação Intermolecular (IPT)** terem obtido enorme sucesso em descrever ligação vdW em pequenas moléculas de fase gasosa dos sistemas [11, 12], técnicas experimentais produziram várias descobertas que estão desafiando as premissas básicas do IPT e **abordagens macroscópicas** para materiais nano estruturados, e são fortemente indicativos de que até mesmo compreensão qualitativa dessas interações é incompleta e ainda precisa ser substancialmente revisada [13]. E as observações experimentais que incluem interações vdW de longo alcance que se estendem até dezenas de nanômetros em interfaces heterogênea dielétricas.[14, 15], estão inerentemente fora do domínio de aplicabilidade do IPT.

Sabemos que para resolver esses problemas, precisamos da extensão da densidade de carga instantânea das flutuações responsáveis pelas interações vdW as quais dependem sensivelmente da natureza e do caráter das transições das estruturas moleculares que dividem essas forças de vdW em

três componentes chamadas de Keesom, Debye e London que surgem respectivamente de interações dipolo-dipolo, dipolo – dipolo induzido e dipolo instantâneo – dipolo induzido (mais conhecida por forças de dispersão), cujas proporções dependem dos potenciais de ionização ( elétrons de valência em uma determinada molécula ou função trabalho do material) além dos dipolos, polarizabilidades, constante de Boltzmann, da temperatura e forças de repulsão de Born de alcance extremamente curto de  $1/r^6$  e  $1/r^{12}$ ) que surgem da repulsão entre nuvens eletrônicas e núcleos atômicos, quando juntos.

Considerando sistemas tridimensionais temos descrições qualitativamente detalhadas das interações vdW e metálicas entre nanoestruturas não metálicas e metálicas alcançadas pela contabilização da natureza ondulatória das flutuações de densidade de carga em sistemas fornecendo mais informações sobre os papéis interpretados por dimensionalidade, topologia, polarizabilidade, frequências vibracionais na determinação da magnitude destes forças fundamentais em nanoescala [16]. Neste trabalho procuramos analisar o comportamento das ligações covalentes C-C e C-H, em dois nos polímeros naturais, SBS e PP e seus nano compósitos poliméricos: SBS/bentonita modificada e Polipropileno/bentonita modificada quando submetidos à análises de Ressonância Magnética Nuclear (RMN), raios-x, os graus de liberdade e frequências de estiramento através de cálculos dos primeiros princípios e ensaios mecânicos de tração e impacto.

Sabe-se através da literatura que quando os polímeros são submetidos a esforços de tração, ocorre um processo de deslizamento entre as cadeias poliméricas sem indicação de rompimentos das ligações covalentes. Contudo, nenhum estudo detalhado foi realizado até então para o esclarecimento de tal fenômeno. Desde que cada ligação C-C e C-H podem girar, uma molécula longa apresenta normalmente uma conformação retorcida. A conformação retorcida torna-se mais importante porque é a base para a contração e tração de borrachas. Isto também explica por que borrachas tracionadas têm a anormalidade de um coeficiente de expansão térmica negativo, VAN VLACK [17].

Os testes mecânicos de ensaio de tração nos nano compósitos analisados apresentaram maior rigidez (módulo de elasticidade), porém, menor tensão de ruptura e alongamento de ruptura. Contudo, parece claro que quaisquer substâncias incorporadas ao polímero natural reduzem o grau de liberdade dos átomos de C e H.

No caso particular da argila, ela é bastante utilizada por ser um material natural, terroso, de granulação fina, de baixo custo, totalizando 99,17 % da massa da crosta, apresentando como principais elementos o: O, H, Si, Al, Fe, Ti, Ca, Mg, K e Na, em forma de silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio e por íons oxigênio e hidroxila coordenados tetra edricamente ao  $Si^{4+}$  e ao  $Al^{3+}$  (nos chamados grupos tetraédricos) e coordenados octaedricamente ao  $Al^{3+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  e

Fe<sup>2+</sup> (nos grupos octaédricos). Os grupos tetraédricos são ligados entre si formando folhas contínuas chamadas folhas tetraédricas, assim como os grupos octaédricos também estão ligados entre si, nas folhas octaédricas. Os arranjos dos átomos nas folhas tetraédricas e octaédricas são tais que se ajustam e encaixam entre si formando camadas (ou lamelas) de espessura nanométrica. Essas camadas são compostas de duas ou mais folhas arranjadas de vários modos, os quais dão origem à maioria das estruturas fundamentais das argilas conhecidas [18].

Esperamos que o constante avanço do estudo da nanociência e da nanotecnologia desses materiais denominados nano compósitos, ou nano estruturados, venham a melhorar as características do desempenho físico-químico aumentando sua resistência térmica e mecânica tal como a rigidez, reduzindo, entretanto cada vez menos a tensão de ruptura e elasticidade do polímero, seja com utilização de argilas, fibras vegetais, fibras de vidro ou fibras carbono.

Neste trabalho, com as amostras dos materiais puros: borracha SBS e polímero PP, pretenderam dar nossa contribuição através dos estudos com RMN, raios-X, testes mecânicos de tração e impacto e cálculos *ab initio* com o software VASP, tentando chegar á algumas conclusões acerca da redução do grau de liberdade das cadeias poliméricas e sobre a existência das intercalações.

## 2 DETALHES COMPUTACIONAIS

Uma molécula de SBS foi colocada em uma caixa de 30x30x30 Å para todos os cálculos. Nós utilizamos o VASP, uma implementação eficiente da Teoria Funcional da Densidade e da Perdew-Burke-Ernzerhof e a Aproximação Generalizada do Gradiente (PBE-GGA) para descrever o potencial de correlação-troca, que fornece uma explicação razoável da ligação e das propriedades elásticas da molécula. Todos os átomos foram descritos usando pseudopotenciais de Onda Aumentada Projetada com energia de corte de onda plana de 500eV. Todos os cálculos foram amostrados por uma grade de pontos k de 11x11x11 Monkhorst-Pack (assegure uma convergência total de energia melhor que..10<sup>-6</sup>eV). Em primeiro lugar, otimizamos a geometria da molécula antes de calcular as frequências..vibracionais. Nós confinamos o cálculo de matrizes dinâmicas aos pontos e deslocamos os átomos de seus locais de equilíbrio em +/- 0,002 Å. Temos dois cálculos, primeiro, deslocamos apenas os átomos de H e fixamos os átomos de C, e outro, movemos todos os átomos (Átomos C e H).

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na primeira amostra da formulação SBS/bentonita modificada não foi verificado nenhum sinal de RMN. Na realidade, com as medidas de RMN não é possível determinar condutividade, mas sim um possível efeito de condutividade. Lembrando que a RMN se baseia na incidência de rádio-

frequência na amostra, a falta de sinal pode indicar que não foi possível fazer com que a rádio-frequência penetrasse na amostra, o que é característico de amostras condutoras. Achamos muito estranho aquele comportamento, pois essas amostras eram compostas de muita borracha. Admitimos a ocorrência desse efeito a lavagens inadequadas das argilas, que conseqüentemente estaria em desequilíbrio iônico. Então não mostramos aqui os resultados dessa amostra.

Com outra formulação do compósito borracha SBS/bentonita modificada [18], conseguimos ver um sinal bonito de RMN. Os picos assinalados com “SS” referem-se às **bandas laterais**, que surgem devido à rotação da amostra no ângulo mágico (técnica necessária para aumentar a resolução de espectros de sólidos). Os sinais de RMN úteis para o estudo dos materiais são os restantes (Figura 1). Em geral, os sinais de baixo ppm (0 a 50) são relativos a carbonos alifáticos, e os sinais de alto ppm (130 a 150) são relativos a carbonos aromáticos ou cíclicos. Carbonilas e outros tipos de carbonos ligados a oxigênio também apresentam sinais de alto ppm.

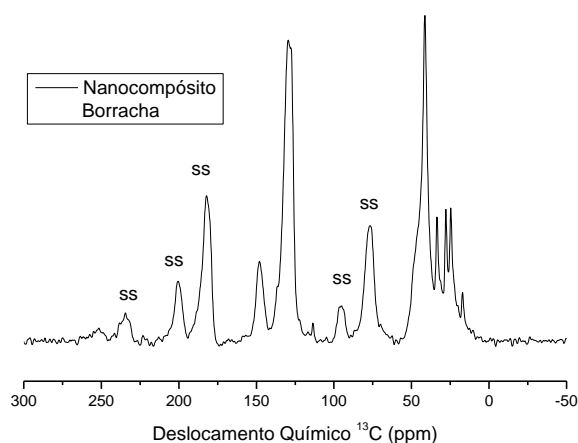


Figura 1 - Nanocompósito Borracha termoplástica – Bentonita modificada.

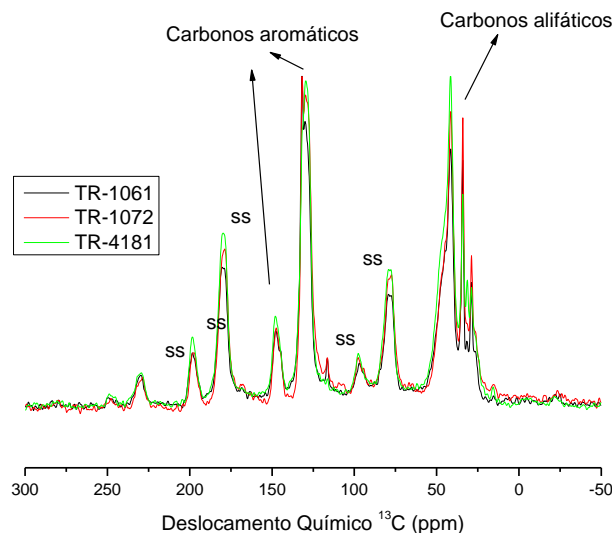


Figura 2 - Borracha termoplástica – Butadieno-estireno.

Esse espectro de Ressonância Magnética Nuclear (RMN) mostra sinais somente na região de carbonos alifáticos, o que já era de se esperar. Cada pico diz respeito a um tipo de carbono presente na amostra, podendo, dependendo do tipo de amostra, ser referente a mais do que um tipo de carbono. Desta forma, a área de cada pico é diretamente proporcional à quantidade de núcleos daquela espécie presentes na amostra. Esses valores só podem ser tomados, portanto, relativamente um ao outro, e não de forma absoluta. No nosso caso, estamos querendo estudar (como um primeiro ataque) as diferenças na largura das linhas, que são diretamente proporcionais à dinâmica local de cada grupo químico. **Com a intercalação da borracha na argila, é de se esperar uma diferença na dinâmica dos grupos, uma vez que os sítios internos da argila devem restringir o movimento (dinâmica) do polímero.** Esta medida pode nos dar uma boa noção do estado de intercalação alcançado com a técnica de preparação das amostras. Mas, nessas amostras, pela comparação das larguras com a medida do nano compósito (**Figura 1**) e da borracha natural (**Figura 2**) está bastante complexo, e não é possível fazer a análise do grau de intercalação pois as larguras estão muito próximas, e, nos 3 (três) tipos de borracha SBS que analisamos houve poucas variações nos espectros quando comparados entre si (amostras de código TR). Apenas ocorreram variações nas intensidades (**Figura 2**).

Analisando outro polímero, como por exemplo, o polipropileno teremos então uma noção melhor de nossas possibilidades. O **nano compósito polipropileno-bentonita** assumiu uma forma de uma placa bastante rígida e para colocá-lo no porta-amostra teve que ser quebrado em pedaços pequenos.

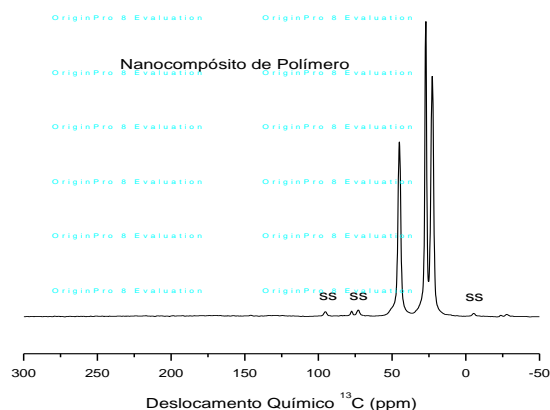


Figura 3 – Polipropileno puro.

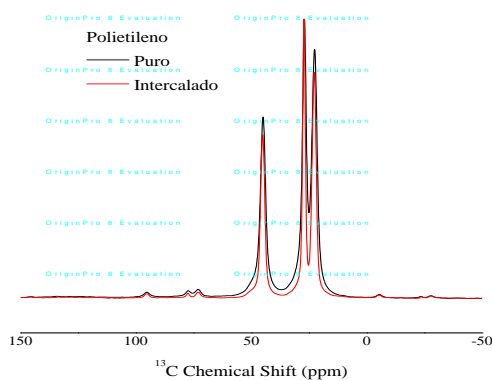


Figura 4 – Polipropileno puro e intercalado.

Também não foi possível ver variação suficiente na largura das linhas de RMN para caracterizar o processo de intercalação. As porcentagens dos componentes tanto no PP/argila como no de SBS/argila foram de 5%. A dinâmica dos hidrogênios já é naturalmente bem maior do que a dos carbonos, daí a incerteza da possibilidade do seu uso para caracterizar o intercalamento. A RMN tem um limite qualitativo de detecção de dinâmica. Contudo essas análises indicam a inexistência de quebra das cadeias em relação às ligações C-C e C-H nas moléculas de SBS e PP puros nem nos seus compósitos.

Com as análises dos raios-x também não foi possível ver diferença na medida da quebra das cadeias em relação ao polímero normal. A medida chamada de meio, que é da parte esbranquiçada que foi distendida, mas não rompida, apresentou diferença. Provavelmente deve ter ocorrido uma mudança de fase.

Com relação ao SBS, achamos que não seria possível retirar amostras somente da região da ruptura, pois a amostra é bastante homogênea nessa região.

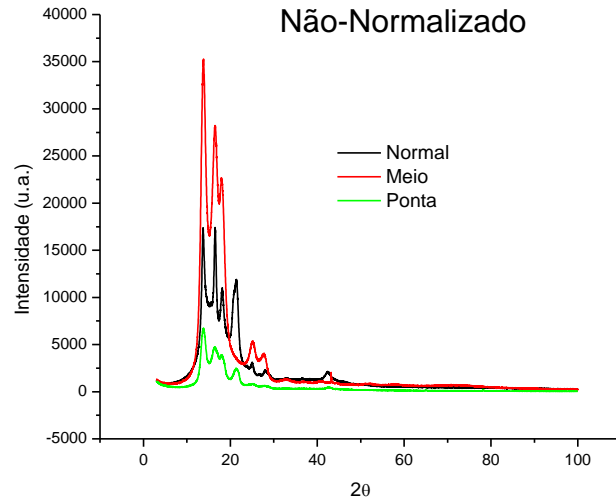


Figura 5 - Raios-x do polipropileno antes e durante e depois do ensaio de tração.

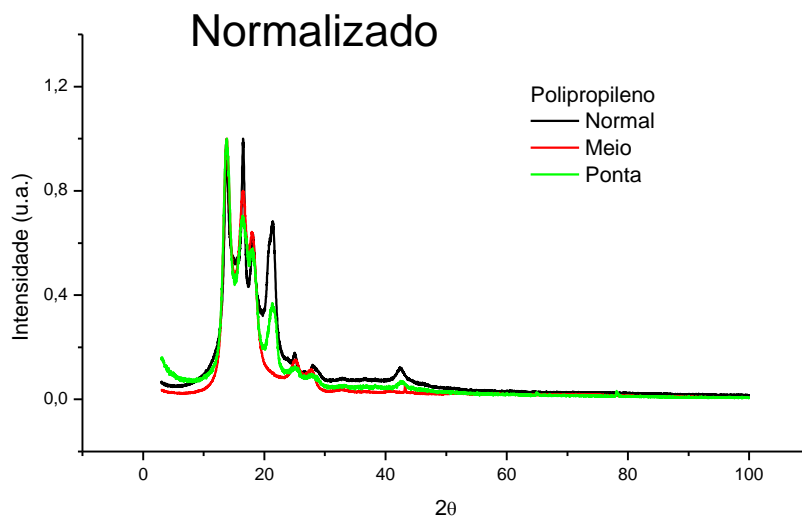


Figura 6 – Raios-x do polipropileno antes, durante e depois do ensaio de tração.



Relaxamento da Borracha: Butadieno-estireno - SBS

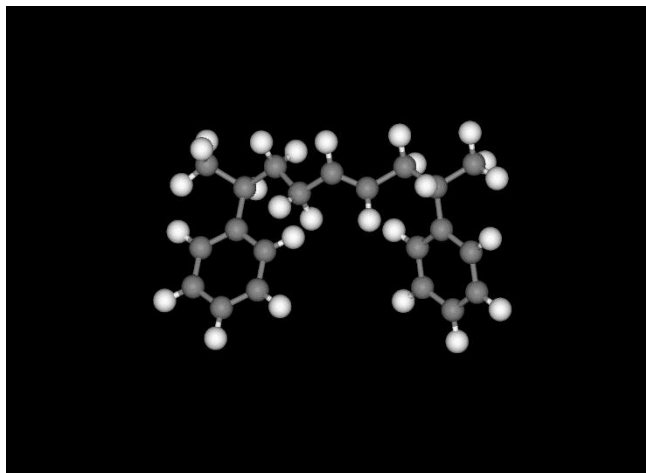


Figura 7. Borracha: Butadieno-estireno

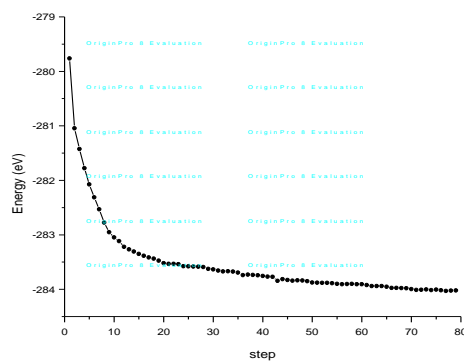


Figura 8. Borracha: Butadieno-estireno sem relaxamento.

1	F=	279,76	E0=	279,762	d	E	=-.279760E+03
2	F=	281,043	E0=	281,044	d	E	=-.128228E+01
3	F=	281,425	E0=	281,426	d	E	=-.381906E+00
4	F=	281,776	E0=	281,778	d	E	=-.351603E+00
5	F=	282,074	E0=	282,076	d	E	=-.298113E+00
6	F=	282,312	E0=	282,314	d	E	=-.238022E+00

# Brazilian Applied Science Review

	-	-				
7	F= 282,531	E0= 282,533	d	E	=-.218847E+00	
	-	-				
8	F= 282,776	E0= 282,777	d	E	=-.244472E+00	
	-	-				
9	F= 282,952	E0= 282,953	d	E	=-.175910E+00	
	-	-				
10	F= 283,048	E0= 283,049	d	E	=-.963493E-01	
	-	-				
11	F= 283,115	E0= 283,116	d	E	=-.671152E-01	
	-	-				
12	F= 283,218	E0= 283,219	d	E	=-.103113E+00	
	-	-				
13	F= 283,265	E0= 283,267	d	E	=-.472383E-01	
	-	-				
14	F= 283,305	E0= 283,306	d	E	=-.392948E-01	
	-	-				
15	F= 283,35	E0= 283,352	d	E	=-.457003E-01	
	-	-				
16	F= 283,384	E0= 283,385	d	E	=-.335741E-01	
	-	-				
17	F= 283,414	E0= 283,415	d	E	=-.296701E-01	
	-	-				
18	F= 283,436	E0= 283,437	d	E	=-.220284E-01	
	-	-				
19	F= 283,471	E0= 283,473	d	E	=-.358584E-01	
	-	-				
20	F= 283,519	E0= 283,52	d	E	=-.470963E-01	
	-	-				
21	F= 283,531	E0= 283,532	d	E	=-.120038E-01	
	-	-				
22	F= 283,532	E0= 283,533	d	E	=-.132028E-02	
	-	-				
23	F= 283,538	E0= 283,539	d	E	=-.580062E-02	

# Brazilian Applied Science Review

24	F=	283,574	E0=	283,575	d	E	=-.359165E-01
25	F=	283,578	E0=	283,579	d	E	=-.408942E-02
26	F=	283,58	E0=	283,581	d	E	=-.240732E-02
27	F=	283,584	E0=	283,585	d	E	=-.388854E-02
28	F=	283,589	E0=	283,591	d	E	=-.516128E-02
29	F=	283,624	E0=	283,625	d	E	=-.344447E-01
30	F=	283,635	E0=	283,636	d	E	=-.114009E-01
31	F=	283,654	E0=	283,656	d	E	=-.192649E-01
32	F=	283,672	E0=	283,673	d	E	=-.177632E-01
33	F=	283,668	E0=	283,67	d	E	=0.355535E-02
34	F=	283,674	E0=	283,675	d	E	=-.504682E-02
35	F=	283,693	E0=	283,695	d	E	=-.197294E-01
36	F=	283,737	E0=	283,738	d	E	=-.438591E-01
37	F=	283,728	E0=	283,73	d	E	=0.864686E-02
38	F=	283,736	E0=	283,738	d	E	=-.780605E-02
39	F=	283,742	E0=	283,744	d	E	=-.611860E-02
40	F=	283,755	E0=	283,756	d	E	=-.123749E-01

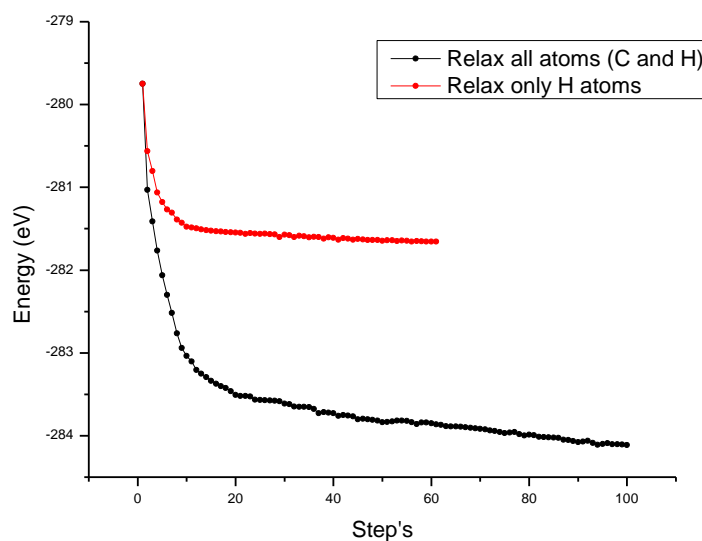
# Brazilian Applied Science Review

41	F=	283,766	E0=	283,767	d	E	=-.112057E-01
42	F=	283,77	E0=	283,772	d	E	=-.421774E-02
43	F=	283,842	E0=	283,843	d	E	=-.719040E-01
44	F=	283,813	E0=	283,815	d	E	=0.287482E-01
45	F=	283,829	E0=	283,831	d	E	=-.158643E-01
46	F=	283,839	E0=	283,841	d	E	=-.101970E-01
47	F=	283,834	E0=	283,836	d	E	=0.490572E-02
48	F=	283,838	E0=	283,839	d	E	=-.345073E-02
49	F=	283,848	E0=	283,85	d	E	=-.104829E-01
50	F=	283,875	E0=	283,877	d	E	=-.270529E-01
51	F=	283,879	E0=	283,88	d	E	=-.318004E-02
52	F=	283,879	E0=	283,881	d	E	=-.675299E-03
53	F=	283,881	E0=	283,882	d	E	=-.159567E-02
54	F=	283,887	E0=	283,888	d	E	=-.563508E-02
55	F=	283,899	E0=	283,9	d	E	=-.124849E-01
56	F=	283,904	E0=	283,906	d	E	=-.513278E-02
57	F=	283,904	E0=	283,905	d	E	=0.473943E-03

# Brazilian Applied Science Review

58	F=	283,9	E0=	283,901	d	E	=0.384650E-02
		-		-			
59	F=	283,906	E0=	283,907	d	E	=-.598175E-02
		-		-			
60	F=	283,907	E0=	283,908	d	E	=-.925278E-03
		-		-			
61	F=	283,92	E0=	283,921	d	E	=-.128065E-01
		-		-			
62	F=	283,938	E0=	283,939	d	E	=-.182650E-01
		-		-			
63	F=	283,938	E0=	283,939	d	E	=-.286807E-03
		-		-			
64	F=	283,939	E0=	283,941	d	E	=-.122939E-02
		-		-			
65	F=	283,952	E0=	283,953	d	E	=-.125413E-01
		-		-			
66	F=	283,975	E0=	283,976	d	E	=-.226494E-01
		-		-			
67	F=	283,975	E0=	283,976	d	E	=-.110592E-03
		-		-			
68	F=	283,978	E0=	283,979	d	E	=-.319051E-02
		-		-			
69	F=	283,979	E0=	283,981	d	E	=-.134036E-02
		-		-			
70	F=	283,996	E0=	283,997	d	E	=-.163627E-01
		-		-			
71	F=	284,009	E0=	284,01	d	E	=-.134078E-01
		-		-			
72	F=	284,008	E0=	284,009	d	E	=0.127109E-02
		-		-			
73	F=	284,002	E0=	284,003	d	E	=0.583049E-02
		-		-			
74	F=	284,014	E0=	284,016	d	E	=-.125319E-01

75	F=	284,003	E0=	284,005	d	E	=0.109874E-01
76	F=	284,016	E0=	284,017	d	E	=-.121517E-01
77	F=	284,028	E0=	284,03	d	E	=-.128209E-01
78	F=	284,022	E0=	284,024	d	E	=0.587326E-02
79	F=	284,02	E0=	284,021	d	E	=0.262299E-02



σ

Figura 09- a cor vermelha: relaxamento do SBS apenas dos átomos de hidrogênio, e a cor preta: Relaxamento de todos os átomos, ou seja, os carbonos e os hidrogênios.

Na Figura 09 temos a relaxamento nos dois casos: Primeiro quando se relaxa só os átomos de H, e segundo quando se relaxa todos os átomos (C e H). Pode-se observar que a energia de relaxação do primeiro caso é de 4.36239 eV e a do segundo caso é de 1.9077 eV.

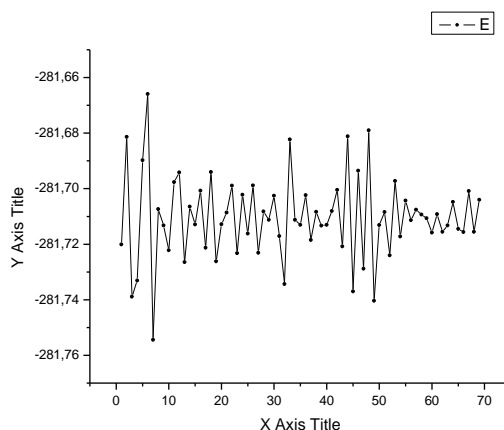


Figura 10. Vibração da molécula quando se relaxa só os átomos de H.

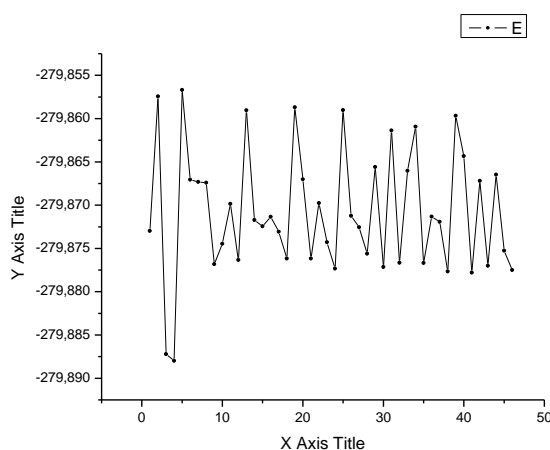


Figura 11. Vibração da molécula quando se relaxa todos os átomos de C e H.

Em relação à vibração da molécula procedemos da seguinte forma: tomamos a posição de equilíbrio após o relaxamento da molécula para ambos os casos e, em seguida realizamos os cálculos das vibrações em todas as direções, ou seja, o grau de liberdade permite que a molécula vibre tanto em X, Y e Z, que estão representadas nos gráficos (**Figuras 10 e 11**). Onde uma frequência periódica de vibração não pode ser observada. Os próximos cálculos realizaremos independentemente em X, Y e Z.

**Elasticidade de borracha** - a hiperelasticidade descreve o comportamento mecânico de muitos polímeros especialmente aqueles com *crosslinking*. Invocando a teoria da elasticidade de borracha, se considera uma corrente do polímero em uma rede *crosslinked* como uma mola entrópica. Quando a corrente é esticada, a entropia é automaticamente reduzida como consequência da redução do grau de liberdade dos átomos (C e H) e evidentemente das conformações disponíveis. Como reação, surge uma força opostora fazendo com que a corrente do polímero retorne ao seu equilíbrio ou o estado *unstretched*, quando a força externa for removida. A uma temperatura constante, uma borracha banda

obedece a Lei de Hooke: A força,  $F = -K(X - X_0)$ , onde  $K$  é uma constante,  $(X - X_0)$  é o alongamento e o sinal negativo porque a força está em direção oposta à da extensão. Essa é a força, “F”, está tentando puxar o elástico de volta ao seu comprimento de equilíbrio, o  $X_0$ .

Pela primeira lei da termodinâmica temos que  $dF = dU - Tds$ , em que  $dU$  é a componente energética e  $Tds$  a componente entrópica, e como, pelas condições ideais da elasticidade da borracha,  $dU=0$ , obtemos  $dF = -Tds$ , relação que mostra que o processo de deformação de um material elastomérico ideal é exclusivamente associado a alterações na entropia de configuração da cadeia do polímero, ou seja, é uma elasticidade entrópica. Após remover a tensão que causa a deformação, a configuração aleatória original é espontaneamente reassumida.

No entanto, há um limite para o quanto as moléculas da borracha podem ser esticadas porque estão ligados umas às outras nestes poucos lugares que alguns pesquisadores atribuem o nome técnico dessas ligações entre as cadeias de **"reticulado"**. Se muita força é aplicada à essas ligações cruzadas vão quebrar e banda da borracha *"snap"*.

Já constatamos através dos resultados obtidos com a técnica da RMN que nenhuma ligação covalente é rompida, tanto a C-C quanto a C-H, uma vez que são interações fortes que levam à energias de ligação da ordem de 50-300 kcal/mol. Entretanto, temos interações mais fracas para as quais as “energias de ligação” são da ordem de 2 a 20 kcal/mol. Alguns químicos preferem não classificar essas interações fracas como ligações, pois sua energia é comparável à do movimento térmico das moléculas ( $\approx kT$ ) e têm portanto natureza transitória; mas a maioria dos químicos acha conveniente considerar os átomos como ligados, embora fracamente, **SEBERA [3]**. Voltaremos a falar sobre isso após os ensaios mecânicos.



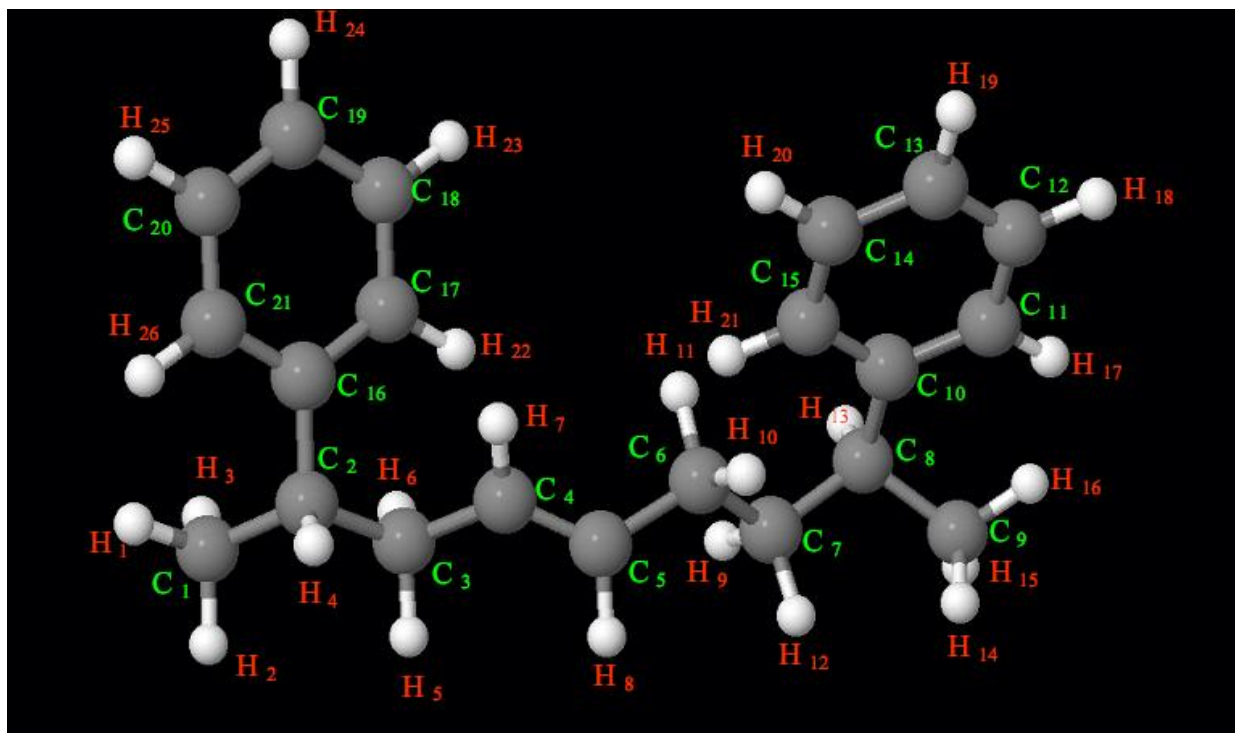


Figura 12. Medidas das distâncias e dos ângulos da molécula para os dois casos considerados.

As Figuras 13 e 14 mostram a nomeação de cada átomo para serem encontradas as distâncias e seus respectivos ângulos.

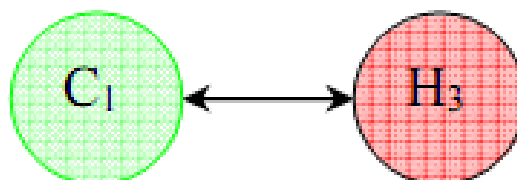


Figura 13 - C1 – H<sub>3</sub>, representa a distância entre o átomo de carbono C1 e o átomo de hidrogênio H<sub>3</sub>.

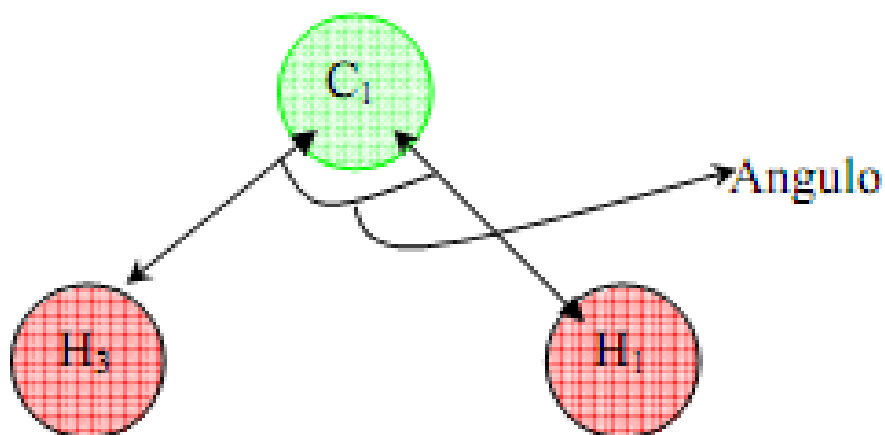


Figura 14 - H<sub>3</sub> - C<sub>1</sub> - H<sub>1</sub>, representa o ângulo entre o átomo de hidrogênio H<sub>3</sub>, o átomo de carbono C<sub>1</sub> e o átomo de hidrogênio H<sub>1</sub>.

Como se esperava, os átomos de carbono quando relaxamos apenas os átomos de hidrogênio, eles permanecem imóveis (Coluna **%SBS 2**).

Na **Tabela 1** a coluna inicial indica os valores tanto das distâncias como dos ângulos antes de realizar qualquer tipo de relaxamento. A coluna **Final 1** representa os valores quando se realizou um relaxamento de todos os átomos da molécula, enquanto que a coluna **%SBS 1** é a percentagem de variação dos valores, a coluna **Final 2** representa os valores para o caso do relaxamento só dos átomos de hidrogênio, e a coluna **%SBS 2** são as percentagens de variação dos valores.

Tabela 1 -

DISTANCIAS					
Distancia	Inicial	Final 1	% SBS 1	Final 2	% SBS 2
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub>	1,51	1,54	2,68	1,51	0,00
C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	1,53	1,54	0,65	1,53	0,00
C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	1,48	1,50	1,35	1,48	0,00
C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub>	1,33	1,34	0,75	1,33	0,00
C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	1,48	1,51	2,03	1,48	0,00
C <sub>6</sub> - C <sub>7</sub>	1,52	1,54	1,32	1,52	0,00
C <sub>7</sub> - C <sub>8</sub>	1,52	1,58	3,95	1,52	0,00
C <sub>8</sub> - C <sub>9</sub>	1,52	1,59	4,61	1,52	0,00
C <sub>8</sub> - C <sub>10</sub>	1,49	1,54	3,36	1,49	0,00
C <sub>10</sub> - C <sub>11</sub>	1,40	1,41	0,71	1,40	0,00
C <sub>11</sub> - C <sub>12</sub>	1,39	1,40	0,72	1,39	0,00
C <sub>12</sub> - C <sub>13</sub>	1,40	1,39	0,71	1,40	0,00
C <sub>13</sub> - C <sub>14</sub>	1,39	1,39	0,00	1,39	0,00
C <sub>14</sub> - C <sub>15</sub>	1,39	1,40	0,72	1,39	0,00
C <sub>15</sub> - C <sub>10</sub>	1,40	1,41	0,71	1,40	0,00
C <sub>2</sub> - C <sub>16</sub>	1,49	1,53	2,68	1,49	0,00
C <sub>16</sub> - C <sub>17</sub>	1,40	1,40	0,00	1,40	0,00
C <sub>17</sub> - C <sub>18</sub>	1,39	1,40	0,72	1,39	0,00
C <sub>18</sub> - C <sub>19</sub>	1,42	1,39	2,11	1,42	0,00
C <sub>19</sub> - C <sub>20</sub>	1,39	1,40	0,72	1,39	0,00
C <sub>20</sub> - C <sub>21</sub>	1,39	1,39	0,00	1,39	0,00
C <sub>21</sub> - C <sub>16</sub>	1,40	1,41	0,71	1,40	0,00

Tabela 2 -

Distancia	Inicial	Final 1	% SBS 1	Final 2	% SBS 2
C <sub>1</sub> - H <sub>1</sub>	1,12	1,10	1,79	1,10	1,79
C <sub>1</sub> - H <sub>2</sub>	1,12	1,10	1,79	1,10	1,79
C <sub>1</sub> - H <sub>3</sub>	1,12	1,10	1,79	1,10	1,79
C <sub>2</sub> - H <sub>4</sub>	1,13	1,11	1,77	1,11	1,77
C <sub>3</sub> - H <sub>5</sub>	1,12	1,10	1,79	1,10	1,79
C <sub>3</sub> - H <sub>6</sub>	1,12	1,11	0,89	1,11	0,89
C <sub>4</sub> - H <sub>7</sub>	1,10	1,09	0,91	1,09	0,91
C <sub>5</sub> - H <sub>8</sub>	1,10	1,10	0,00	1,11	0,91
C <sub>6</sub> - H <sub>10</sub>	1,12	1,10	1,79	1,09	2,68
C <sub>6</sub> - H <sub>11</sub>	1,12	1,09	2,68	1,08	3,57
C <sub>7</sub> - H <sub>9</sub>	1,12	1,10	1,79	1,10	1,79
C <sub>7</sub> - H <sub>12</sub>	1,12	1,10	1,79	1,11	0,89
C <sub>8</sub> - H <sub>13</sub>	1,13	1,11	1,77	1,11	1,77
C <sub>9</sub> - H <sub>14</sub>	1,12	1,10	1,79	1,10	1,79
C <sub>9</sub> - H <sub>15</sub>	1,12	1,10	1,79	1,10	1,79
C <sub>9</sub> - H <sub>16</sub>	1,12	1,10	1,79	1,10	1,79
C <sub>11</sub> - H <sub>17</sub>	1,10	1,09	0,91	1,09	0,91
C <sub>12</sub> - H <sub>18</sub>	1,10	1,09	0,91	1,09	0,91
C <sub>13</sub> - H <sub>19</sub>	1,10	1,09	0,91	1,09	0,91
C <sub>14</sub> - H <sub>20</sub>	1,10	1,09	0,91	1,09	0,91
C <sub>15</sub> - H <sub>21</sub>	1,10	1,09	0,91	1,08	3,64
C <sub>17</sub> - H <sub>22</sub>	1,10	1,09	0,91	1,08	1,82

Tabela 3 -

Distancia	Inicial	Final 1	% SBS 1	Final 2	% SBS 2
C <sub>18</sub> - H <sub>23</sub>	1,10	1,09	0,91	1,09	0,91
C <sub>19</sub> - H <sub>24</sub>	1,10	1,09	0,91	1,09	0,91
C <sub>20</sub> - H <sub>25</sub>	1,10	1,09	0,91	1,09	0,91
C <sub>21</sub> - H <sub>26</sub>	1,10	1,09	0,91	1,09	0,91
H <sub>1</sub> - H <sub>2</sub>	1,81	1,78	1,66	1,77	2,21
H <sub>1</sub> - H <sub>3</sub>	1,81	1,77	2,21	1,77	2,21
H <sub>2</sub> - H <sub>3</sub>	1,80	1,78	1,11	1,78	1,11
H <sub>5</sub> - H <sub>6</sub>	1,80	1,75	2,78	1,76	2,22
H <sub>9</sub> - H <sub>12</sub>	1,80	1,75	2,78	1,75	2,78
H <sub>10</sub> - H <sub>11</sub>	1,80	1,75	2,78	1,81	0,56
H <sub>14</sub> - H <sub>15</sub>	1,80	1,77	1,67	1,78	1,11
H <sub>14</sub> - H <sub>16</sub>	1,81	1,78	1,66	1,78	1,66
H <sub>15</sub> - H <sub>16</sub>	1,80	1,77	1,67	1,78	1,11
H <sub>17</sub> - H <sub>18</sub>	2,48	2,44	1,61	2,45	1,21
H <sub>18</sub> - H <sub>19</sub>	2,50	2,50	0,00	2,49	0,40
H <sub>19</sub> - H <sub>20</sub>	2,50	2,50	0,00	2,49	0,40
H <sub>20</sub> - H <sub>21</sub>	2,48	2,42	2,42	2,30	7,26
H <sub>22</sub> - H <sub>23</sub>	2,48	2,45	1,21	2,42	2,42
H <sub>23</sub> - H <sub>24</sub>	2,53	2,49	1,58	2,51	0,79
H <sub>24</sub> - H <sub>25</sub>	2,50	2,50	0,00	2,49	0,40
H <sub>25</sub> - H <sub>26</sub>	2,48	2,46	0,81	2,47	0,40

Tabela 4 -

ANGULOS					
Angulo	Inicial	Final 1	% SBS1	Final 2	% SBS 2
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub>	110,30	108,40	1,72	110,30	0,00
C <sub>2</sub> - C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub>	111,30	117,00	5,12	111,30	0,00
C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub>	125,90	128,20	1,83	125,90	0,00
C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub>	126,30	120,10	4,91	126,30	0,00
C <sub>5</sub> - C <sub>6</sub> - C <sub>7</sub>	114,70	113,60	0,96	114,70	0,00
C <sub>6</sub> - C <sub>7</sub> - C <sub>8</sub>	115,10	122,00	5,99	115,10	0,00
C <sub>7</sub> - C <sub>8</sub> - C <sub>9</sub>	110,70	106,10	4,16	110,70	0,00
C <sub>7</sub> - C <sub>8</sub> - C <sub>10</sub>	113,60	120,50	6,07	113,60	0,00
C <sub>9</sub> - C <sub>8</sub> - C <sub>10</sub>	108,70	113,10	4,05	108,70	0,00
C <sub>10</sub> - C <sub>11</sub> - C <sub>12</sub>	120,70	122,00	1,08	120,70	0,00
C <sub>11</sub> - C <sub>12</sub> - C <sub>13</sub>	120,00	120,60	0,50	120,00	0,00
C <sub>12</sub> - C <sub>13</sub> - C <sub>14</sub>	119,50	118,50	0,84	119,50	0,00
C <sub>13</sub> - C <sub>14</sub> - C <sub>15</sub>	120,40	120,40	0,00	120,40	0,00
C <sub>14</sub> - C <sub>15</sub> - C <sub>10</sub>	120,40	122,40	1,66	120,40	0,00
C <sub>15</sub> - C <sub>10</sub> - C <sub>11</sub>	119,00	115,90	2,61	119,00	0,00
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub> - C <sub>16</sub>	111,00	110,40	0,54	111,00	0,00
C <sub>3</sub> - C <sub>2</sub> - C <sub>16</sub>	111,30	116,40	4,58	111,30	0,00
C <sub>16</sub> - C <sub>17</sub> - C <sub>18</sub>	120,90	121,30	0,33	120,90	0,00
C <sub>17</sub> - C <sub>18</sub> - C <sub>19</sub>	119,70	120,50	0,67	119,70	0,00
C <sub>18</sub> - C <sub>19</sub> - C <sub>20</sub>	119,40	119,00	0,34	119,40	0,00
C <sub>19</sub> - C <sub>20</sub> - C <sub>21</sub>	120,10	120,20	0,08	120,10	0,00
C <sub>20</sub> - C <sub>21</sub> - C <sub>16</sub>	121,00	121,70	0,58	121,00	0,00
C <sub>21</sub> - C <sub>16</sub> - C <sub>17</sub>	118,80	117,20	1,35	118,80	0,00

Tabela 5 -

Angulo	Inicial	Final 1	% SBS 1	Final 2	% SBS 2
H <sub>1</sub> - C <sub>1</sub> - H <sub>2</sub>	108,00	107,90	0,09	107,20	0,74
H <sub>2</sub> - C <sub>1</sub> - H <sub>3</sub>	107,80	108,10	0,28	107,60	0,19
H <sub>3</sub> - C <sub>1</sub> - H <sub>1</sub>	108,10	107,70	0,37	107,30	0,74
C <sub>1</sub> - C <sub>2</sub> - H <sub>4</sub>	107,60	107,60	0,00	108,60	0,93
H <sub>5</sub> - C <sub>3</sub> - H <sub>6</sub>	106,90	105,50	1,31	105,80	1,03
C <sub>3</sub> - C <sub>4</sub> - H <sub>7</sub>	115,20	115,50	0,26	118,70	3,04
C <sub>4</sub> - C <sub>5</sub> - H <sub>8</sub>	118,10	121,00	2,46	114,50	3,05
H <sub>10</sub> - C <sub>6</sub> - H <sub>11</sub>	106,30	105,70	0,56	112,80	6,11
H <sub>9</sub> - C <sub>7</sub> - H <sub>12</sub>	106,60	104,90	1,59	105,20	1,31
C <sub>7</sub> - C <sub>8</sub> - H <sub>13</sub>	107,00	105,60	1,31	108,10	1,03
H <sub>14</sub> - C <sub>9</sub> - H <sub>15</sub>	107,90	107,30	0,56	107,40	0,46
H <sub>14</sub> - C <sub>9</sub> - H <sub>16</sub>	108,10	108,10	0,00	108,30	0,19
H <sub>15</sub> - C <sub>9</sub> - H <sub>16</sub>	107,80	107,30	0,46	106,20	1,48
H <sub>13</sub> - C <sub>8</sub> - C <sub>10</sub>	109,00	103,90	4,68	107,60	1,28
C <sub>10</sub> - C <sub>11</sub> - H <sub>17</sub>	120,10	120,20	0,08	120,90	0,67
C <sub>11</sub> - C <sub>12</sub> - H <sub>18</sub>	120,00	119,40	0,50	119,90	0,08
C <sub>12</sub> - C <sub>13</sub> - H <sub>19</sub>	120,30	120,90	0,50	119,90	0,33
C <sub>13</sub> - C <sub>14</sub> - H <sub>20</sub>	119,90	120,50	0,50	119,80	0,08
C <sub>10</sub> - C <sub>15</sub> - H <sub>21</sub>	120,10	120,40	0,25	124,10	3,33
H <sub>4</sub> - C <sub>2</sub> - C <sub>16</sub>	108,70	108,00	2,48	107,90	0,74
C <sub>16</sub> - C <sub>17</sub> - H <sub>22</sub>	120,10	120,30	0,17	122,30	1,83
C <sub>17</sub> - C <sub>18</sub> - H <sub>23</sub>	120,00	119,40	0,50	120,30	0,25
C <sub>18</sub> - C <sub>19</sub> - H <sub>24</sub>	120,40	120,50	0,08	120,10	0,25

Angulo	Inicial	Final 1	% SBS 1	Final 2	% SBS 2
C <sub>19</sub> - C <sub>20</sub> - H <sub>25</sub>	119,90	120,10	0,17	120,00	0,08
C <sub>16</sub> - C <sub>21</sub> - H <sub>26</sub>	120,00	119,40	0,50	119,70	0,25
H <sub>1</sub> - H <sub>2</sub> - H <sub>3</sub>	60,10	59,80	0,50	59,90	0,33
H <sub>2</sub> - H <sub>3</sub> - H <sub>1</sub>	60,00	60,00	0,00	59,80	0,33
H <sub>3</sub> - H <sub>1</sub> - H <sub>2</sub>	59,90	60,20	0,50	60,30	0,67
H <sub>14</sub> - H <sub>15</sub> - H <sub>16</sub>	60,10	60,40	0,50	60,50	0,67
H <sub>15</sub> - H <sub>16</sub> - H <sub>14</sub>	60,00	59,90	0,17	60,20	0,33
H <sub>16</sub> - H <sub>14</sub> - H <sub>15</sub>	59,90	59,70	0,33	59,30	1,00

Verificamos nas **Tabelas de 1 a 5** que as maiores distâncias interatômicas e ângulos de ligação encontram-se entre os carbonos **C<sub>2</sub> e C<sub>16</sub>** e **C<sub>8</sub> e C<sub>10</sub>**, que correspondem as ligações entre a cadeia alifática e os anéis aromáticos. As distâncias interatômicas dos carbonos vizinhos da cadeia alifática também tiveram um aumento significativo das distâncias interatômicas, ou seja, entre o C<sub>1</sub> e C<sub>2</sub> e entre o C<sub>8</sub> e C<sub>9</sub> devido ao limite da nossa representação molecular. As maiores variações angulares entre os carbonos **C<sub>2</sub> - C<sub>8</sub> - C<sub>10</sub>** e **C<sub>3</sub> - C<sub>2</sub> - C<sub>16</sub>**. Tudo indica que essas distâncias e ângulos correspondem aos limites da elasticidade da molécula de SBS.

Segundo SEBERA [3] a Ligação Covalente C-C apresenta uma Energia de Ligação de 83 kcal/mol e Distância Internuclear de 1,54 Å e a Ligação C-H uma Energia de Ligação de 99 kcal/mol









ruptura sob tração nas velocidades de 10, 50 e 100 mm/seg. E a falta de variação nos espectros pode ser atribuído à baixa concentração da argila (5%) nos nanocompósitos borracha/argila e SBS/argila.

Os hidrogênios e os carbonos perdem o grau de liberdade tanto com o acréscimo da bentonita como nos ensaios de tração. Podemos concluir sobre a redução nos graus de liberdade dos átomos de C e H na simulação que o valor máximo na redução das frequências de estiramento da borracha SBS é X% que corresponde ao aumento máximo no valor da energia de Y%.

Para o PP a Tensão de Ruptura de  $\sigma = 16,92 \text{ MPa}$  corresponde uma energia de  $4,044 \times 10^{-3} \text{ kcal}$ .

Queremos demonstrar que: O valor dessas Forças de ruptura dos polímeros PP e SBS assim como seus compósitos com Bentonita estão na faixa correspondente às ligações fracas de van der Waals, ou seja, a soma das forças de Keesom, Debye e London.

## AGRADECIMENTOS

Ao Professore Tito J. Bonagamba pelos equipamentos da USP, Instituto de Física de São Carlos, Departamento de Física e Ciência Interdisciplinar ; ao colega André Domingos Araújo Souza pela realização de todas as análise de RMN nos laboratórios de Tito, dos Laboratórios de Tito da USP, a Wagner M. Pachekoski pela realização de todos os ensaios mecânicos e colaboração em todas as etapas deste trabalho.

Ao CNPq e a FAPESB pela aquisição dos servidores e software.



## REFERÊNCIAS

1. V. A. PARSEGAN, Van der Waals Forces: A Handbook for Biologists, Chemists, Engineers, and Physicists (Cambridge Univ. Press, 2006).
2. J. F. DOBSON, Int. J. Quantum Chem. 114, 1157–1161 (2014).
3. DONALD K. SEBERA, Wesleyan University, Middletown, Co. EStrutura Eletrônica e Ligação Química. Editora da Universidade de São Paulo; Editora Polígono – São Paulo.
4. A. TKATCHENKO, Adv. Funct. Mater. 25, 2054–2061 (2015).
5. A. M. REILLY, A. TKATCHENKO, Chem. Sci. 6, 3289–3301 (2015).
6. W. GAO, A. TKATCHENKO, Phys. Rev. Lett. 114, 096101 (2015).

7. A. M. REILLY, A. TKATCHENKO, Phys. Rev. Lett. 113, 055701 (2014).
8. N. FERRI, R. A. DISTASIO JR., A. AMBROSETTI, R. CAR, A. TKATCHENKO, Phys. Rev. Lett. 114, 176802 (2015).. Rev. Lett. 114, 096101 (2015).
9. A. J. STONE, The Theory of Intermolecular Forces (Oxford Univ. Press, ed. 2, 2013).
10. E. M. Lifshitz, Sov. Phys. JETP 2, 73 (1956).
11. S. GRIMME, WIREs Comput. Mol. Sci. 1, 211–228 (2011).
12. A. TKATCHENKO, M. SCHEFFLER, Phys. Rev. Lett. 102, 073005 (2009).
13. C. A. SILVERA BATISTA, R. G. LARSON, N. A. KOTOV, Science 350, 1242477 (2015).
14. P. LOSKILL ET AL., Adv. Colloid Interface Sci. 179–182, 107–113 (2012).
15. P. LOSKILL et al., J. R. Soc. Interface 10, 20120587 (2013).
16. A.C. PAVÃO, C.A. TAFT, **T.C.F. GUIMARÃES**, M.B.C. LEÃO, MOHALLEM, e J.R. LESTER. The Journal of Physical Chemistry A, Vol. 105, n. 1, pag 5-11, (2001).
17. LAWRENCE H. VAN VLACK; Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais – The University of Michigan, Ann Arbor, Michigan. Tradução da 4ª Edição. Editora CAMPUS, Rio de Janeiro Brasil, 1984.
18. A. H. TAN. J.K. TAN e **T.C.F. GUIMARÃES**. 6<sup>th</sup> Brazilian MRS Meeting, Natal, 2007, VI SBPMat  
Santos, P. S. “*Ciência e Tecnologia de Argilas*”. Ed. Edgard Blucher, São Paulo (1989).  
Cho, J. W.; Paul, D. R. Nylon 6 nanocomposites by melt compounding. Polymer, 42, p.1083-1094, 2001.  
Polímeros: Ciência e Tecnologia, 16 (2), p. 136-140, 2006.  
R. Barbosa, E. M. Araújo, T. J. A. Melo, Efeito de sais quaternários de amônio e de argila organofílica na estabilidade térmica e na inflamabilidade de nanocompósitos de polietileno de alta densidade Revista Eletrônica de Materiais e Processos, 1, (1), p. 50-57, 2006. Kresse G., Furthmüller, J. Phys. Rev. B, 54, 11169, 1996.