



DINÂMICA MOLECULAR DA SEGREGAÇÃO DE MESOFASES DE  
COPOLÍMEROS MICROESTRUTURALMENTE DISPERSOS

Tiago Silva Miranda Lemos

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Química.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto  
Charles Rubber de Almeida Abreu

Rio de Janeiro  
Dezembro de 2019

DINÂMICA MOLECULAR DA SEGREGAÇÃO DE MESOFASES DE  
COPOLÍMEROS MICROESTRUTURALMENTE DISPERSOS

Tiago Silva Miranda Lemos

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ  
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS  
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM  
CIÊNCIAS EM ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

---

Prof. José Carlos Costa da Silva Pinto, D.Sc.

---

Prof. Charlles Rubber de Almeida Abreu, D.Sc.

---

Prof. Rodrigo Azevedo dos Reis, D.Sc.

---

Prof. Luciano Tavares da Costa, D.Sc.

---

Prof. Príamo Albuquerque Melo Jr., D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

DEZEMBRO DE 2019

Lemos, Tiago Silva Miranda

Dinâmica Molecular da Segregação de Mesofases de Copolímeros Microestruturalmente Dispersos/Tiago Silva Miranda Lemos. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2019.

XXVI, 244, p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Charlles Rubber de Almeida Abreu

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2019.

Referências Bibliográficas: p. 231-244.

1. Dispersão 2. Automontagem. 3. Copolímero dibloco.  
I. Pinto, José Carlos Costa da Silva *et al.*. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

*“De tudo se faz canção  
E o coração  
Na curva de um rio, rio...  
  
E lá se vai mais um dia”*

Márcio Borges

# Agradecimentos

Esta Tese é, dentre muitas outras coisas, a primeira experiência de superação que vivenciei. Aqui, o termo ‘superação’ não é dito de forma amena e não carrega consigo conotação positiva, mas significa que, em não raros momentos, a ideia da desistência tentou se materializar. Foi por uma confluência de pessoas, espaços, afetos e de uma estrutura educacional que tal realização foi possível. Privilegiado por contar com todo esse apoio, sou muito grato.

Os principais responsáveis por esta realização são meus pais: Maria das Graças Silva Lemos e Éder Miranda Lemos. O sentimento mais bonito que carrego comigo é o orgulho de ser filho da mais amorosa, positiva e trabalhadora das mulheres. Agradeço-a por todos os conselhos e por nunca ter tido dúvidas de que “tudo se resolveria”. A meu pai, agradeço o apoio irrestrito, tanto afetivo quanto financeiro. Quase todas as coisas que me orbitam não existiriam, caso eu não tivesse herdado, dele, o “gosto pelas coisas”. A eles, também agradeço por ter incutido em mim, não por tediosas lições, mas por meio do exemplo, a ideia de *integridade*.

Agradeço a Val Oliveira Silva, tia e segunda mãe, e a minha avó Cila (*in memoriam*), pela grande generosidade e pelos esforços incondicionais que sempre fizeram em prol da formação, tanto minha quanto de meus irmãos.

A meus orientadores, José Carlos Pinto e Charlles Abreu, pelos ensinamentos, por estarem a disposição e pela forma respeitosa que sempre me trataram. Ao Charlles, pelo rigor técnico e pelas correções (e pelo Playmol). Aproveito a oportunidade para externar minha admiração por sua postura, competência e erudição. Ao Zé Carlos, gostaria de agradecer pelas vezes que, pragmaticamente, me disse: “Calma, vai dar tudo certo!”. Desde o primeiro contato, me tornei um grande admirador de seu talento. No entanto, todos esses anos me fizeram perceber outra característica também fascinante. Além do talento, sua dedicação é, para mim, um norte profissional, a ser perseguido incessantemente. Ainda mais, agradeço-o por ter confiado em meu trabalho, conferindo-me a possibilidade de integrar o Grupo de Monitoramento de Processos, oportunidade profissional intimamente relacionada à concretização desta Tese.

Agradeço a Mayra Marcolino, por ter estado junto em grande parte dos momentos, à sua resiliência e por todas as vezes que me lembrou que “a gente não desiste”. Agradeço-

a por ter aberto a porta da sua casa para mim, gratidão que estendo a seus pais, Marcio Marcolino e Patricia Salinas.

A meu irmão, Leonardo Lemos, e sua linda família, pelos momentos que vivemos juntos, não importando as circunstâncias. A minha irmã, Ivânia dos Santos Lima, e minha sobrinha, Maria Eduarda, pelo afeto e amor que me dispensaram.

Ao Leonardo Souza, companheiro de epistemologia, amigo de pensar a prática. Muito além disso, amigo de quase todas as horas. Agradeço-o por deixar os dias mais leves. Por me fazer, sempre mais, questionar. E por, em um dos momentos mais críticos, dizer: “Dá pra fazer um samba com isso tudo”.

Aos amigos Caetano Dable, Cauê Costa, Oscar Godoy Marroquin e Pedro Alijó, por serem semelhantes e compartilharem a incredulidade frente aos absurdos. Além da amizade, por um viés de sanidade, é indispensável tê-los por perto.

Ao Nelson Job e ao Luiz Pinguelli Rosa, por me ensinarem que em uma sala de aula há espaço para incontáveis infinitos.

Aos amigos do Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos, LMSCP (G-130), especialmente Alessandra Monteiro, Bruno Lemos Nogueira, Camila Motta, Felipe Gomide, Hudson Carminati, Jimena Ferreira, Mayara Paes, Mirella Santos, Rafael Marinho, Roymel Rodríguez Carpio e Tahyná Barbalho, pela convivência amistosa.

Agradeço também aos professores Luciano Costa, Rodrigo Reis e Príamo Melo por aceitarem compor a banca de avaliação desta tese.

Ao Programa de Engenharia Química da COPPE, principalmente ao Prof. Frederico Tavares, que na posição de Coordenador acreditou em mim e me estimulou sempre de forma muito sincera. Novamente ao Prof. Príamo, por ter me representado academicamente em diversas situações. Agradeço imensamente aos secretários do Programa: Vera Cruz, Luciana Santos e Luan de Moura Lopes, que, além de serem parte importante do sucesso acadêmico do Programa, são também responsáveis pelo lado de maior humanidade.

Às funcionárias do Restaurante Burguesão, principalmente a Carmem Bié, a Cleide Pereira e a Lene Silva, pelo sorriso e pelos cafés de todos os dias. Agradeço-as por me cumprimentarem, não, apenas, por educação. Por se importarem. Em certas ocasiões, foi o que deu algum sentido às coisas.

À Biblioteca do Centro Cultural do Banco do Brasil (CCBB) e a todos seus funcionários, pelo excelente trabalho na manutenção deste importante espaço, em que se

desenvolve boa parte da cultura e das pesquisas acadêmicas realizadas na cidade do Rio de Janeiro.

À E. M. Prof. Doriol Beato, ao Colégio Pedro II e à Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, instituições que me apresentaram o conceito e a prática da *diferença*, por pavimentarem os caminhos. Especificamente, à Prof<sup>a</sup>. Maria Beatriz (CP2), por ter me ensinado a enxergar que “uma pedra no meio do caminho” pode ser, quase, qualquer coisa, inclusive uma pedra, e a Prof<sup>a</sup>. Clarissa Oliveira da Silva (UFRuralRJ), maior incentivadora para que eu prosseguisse os estudos em nível de pós-graduação, por um dia, parafraseando Spike Lee, ter dito: “Faça a coisa certa!”.

Além dessas instituições em que fui aluno, gostaria de estender minha gratidão aos órgãos da Administração Pública: Ministério da Educação, Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq). Não contemporizo, ressaltando que minha gratidão é destinada a todo corpo técnico dessas instituições e aos membros que integraram seu corpo político até agosto de 2016, mês em que a Excelentíssima Sra. Presidenta da República Dilma Rousseff, por quem nutro profundo respeito e gratidão, foi destituída.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc.)

## DINÂMICA MOLECULAR DA SEGREGAÇÃO DE MESOFASES DE COPOLÍMEROS MICROESTRUTURALMENTE DISPERSOS

Tiago Silva Miranda Lemos

Dezembro/2019

Orientadores: José Carlos Costa da Silva Pinto

Charlles Rubber de Almeida Abreu

Programa: Engenharia Química

Neste trabalho, uma metodologia para realização de simulações de polímeros de microestrutura dispersa foi desenvolvida. Foram realizadas 56 simulações de Dinâmica de Partículas Dissipativas (DPD) para estudar os efeitos das distribuições de tamanhos de cadeia (DTC), de composições químicas (DCQ) e de tamanhos de blocos (DTB) sobre o processo de automontagem de copolímeros dibloco. Distribuições de Flory e Poisson foram empregadas para estudar os efeitos de DTC e DTB, enquanto distribuições bidispersas foram empregadas para estudar efeitos de DCQ. Diagramas de fator de estrutura estático foram utilizados para avaliação dos resultados, que mostraram que maiores dispersões na DCQ e distintos níveis de dispersão nas DTBs dos diferentes componentes podem afetar decisivamente a morfologia e a pureza das mesofases formadas. Misturas formadas por homopolímeros não compatíveis e copolímeros também foram estudadas, por meio de 280 simulações DPD. Os resultados mostraram que as propriedades da mistura são decisivamente afetadas pelo copolímero utilizado, de modo que os métodos usados para controle de microestrutura e o desempenho dos reatores quanto à micro e macromistura, advindos da engenharia das reações de polimerização, ou associados a técnicas de purificação de polímeros, são muito importantes para o projeto e o desempenho de materiais automontados e de blendas poliméricas.



Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

MOLECULAR DYNAMICS OF MESOPHASE SEGREGATION OF  
MICROSTRUCTURALLY DISPERSED COPOLYMERS

Tiago Silva Miranda Lemos

December/2019

Advisors: José Carlos Costa da Silva Pinto

Charles Rubber de Almeida Abreu

Department: Chemical Engineering

In the present work, a methodology for particle-based simulations of dispersed microstructure polymers was developed. 56 Dissipative Particle Dynamics (DPD) simulations were performed to study the effects of chain lengths (CLD), chemical compositions (CCD), and block lengths (BLD) distributions on the self-assembly process of diblock copolymers. Flory and Poisson distributions were employed to study the effects of CLD and BLD and bidisperse distributions were employed to study the effects of CCD. Structure factor diagrams were used to evaluate the results, which showed that high CCD dispersions and different BLD levels of dispersion of different components can decisively affect the morphology and purity of the formed mesophases. Mixtures of incompatible homopolymers and copolymers were also studied, based on 280 DPD simulations. The results showed that the properties of the mixture can be decisively affected by the used copolymer, so that the microstructure-control methods and performances of polymerization reactors in respect to micro and macromixing, coming from the polymer reaction engineering, or associated with polymer purification techniques, can be very important for the design and the performance of self-assembled materials and polymer blends.

# Sumário

<b>Lista de Figuras</b>	<b>xv</b>
<b>Lista de Tabelas</b>	<b>xxv</b>
<b>Capítulo 1. Introdução</b>	<b>1</b>
1.1 Considerações preliminares .....	1
1.2 Motivação da tese .....	4
1.3 Estrutura do texto de tese .....	6
<b>Capítulo 2. Revisão Bibliográfica</b>	<b>8</b>
2.1 Considerações preliminares .....	8
2.2 Distribuições de propriedades microestruturais de polímeros .....	8
2.3 Polímeros automontados e teoria de separação de microfases .....	14
2.4 Aplicações tecnológicas.....	17
2.4.1 Compatibilizantes.....	17
2.4.2 Materiais mesoporosos .....	18
2.4.3 Células fotovoltaicas orgânicas .....	19
2.4.4 Eletrólitos estruturados.....	20
2.5 Fenômenos em mesoescala.....	21
2.6 Estado da arte da automontagem de copolímeros de microestrutura não-homogênea.....	23
2.6.1 Materiais do tipo dibloco não dispersos.....	23
2.6.2 Automontagem em outros tipos copoliméricos – enxerto, <i>miktoarm</i> , estrela e terpolímeros.....	27
2.6.3 Materiais microestruturalmente dispersos.....	31
2.7 Justificativa da tese.....	35
<b>Capítulo 3. Metodologia – Aspectos Numéricos e Computacionais</b>	<b>37</b>

3.1	<i>Considerações preliminares</i> .....	37
3.2	<i>Dinâmica de Partículas Dissipativas (DPD)</i> .....	38
3.2.1	Conceito geral do método .....	38
3.2.2	Parametrização e aplicação a polímeros.....	44
3.2.3	LAMMPS .....	51
3.3	<i>O problema da configuração inicial</i> .....	52
3.3.1	Configurações iniciais .....	52
3.3.2	Amostragem de polímeros de microestrutura dispersa .....	53
3.3.3	O problema das muitas moléculas distintas .....	54
3.4	<i>Polybuild – configurações iniciais para polímeros dispersos</i> .....	54
3.5	<i>Fator de estrutura estático – <math>S(\mathbf{q})</math></i> .....	59
3.6	<i>Visão geral do processo para simulação de um polímero de microestrutura dispersa</i> .....	62
3.7	<i>Infraestrutura</i> .....	64
 <b>Capítulo 4. Plano de Simulações</b>		<b>65</b>
4.1	<i>Considerações preliminares</i> .....	65
4.2	<i>“Case Study 25” de FRENKEL &amp; SMIT (2001)</i> .....	66
4.3	<i>Simulações de GROOT &amp; MADDEN (1998)</i> .....	67
4.4	<i>Validação dos códigos para cálculo do fator de estrutura estático <math>S(\mathbf{q})</math></i> .....	70
4.4.1	Fluido Lennard Jones – Sistema 1.....	70
4.4.2	Fluidos DPD – Sistemas 2, 3 e 4.....	71
4.4.3	Mesoestrutura micelar – Sistema 5 .....	72
4.5	<i>Influência das distribuições nas propriedades microestruturais no processo de segregação de mesofases</i> .....	72
4.5.1	Considerações gerais .....	72
4.5.2	Simulações para avaliação do efeito das dispersões na DTC sobre o processo de automontagem .....	73
4.5.3	Simulações para avaliação do efeito das dispersões na DCQ sobre o processo de automontagem .....	79
4.5.4	Simulações para avaliação do efeito das dispersões nas DTBs sobre o processo de automontagem .....	82

4.5.5 Parametrização .....	84
4.6 <i>Estudo da mistura formada por homopolímeros não compatíveis sob adição de copolímeros compatibilizantes</i> .....	86
4.6.1 Considerações gerais .....	86
4.6.2 Sistemas simulados .....	87
4.6.3 Parametrização .....	90
<b>Capítulo 5. Resultados e Discussão – Validação do Método Numérico Computacional Proposto</b>	<b>92</b>
5.1 <i>Considerações preliminares</i> .....	92
5.1 <i>Reprodução do “Case Study 25” de FRENKEL &amp; SMIT (2001)</i> .....	92
5.2 <i>Reprodução das simulações de GROOT &amp; MADDEN (1998)</i> .....	95
5.3 <i>Cálculo do fator de estrutura <math>S(\mathbf{q})</math></i> .....	106
5.3.1 Sistema 1 – Fluido Lennard Jones.....	106
5.3.2 Sistema 2 – Fluido DPD sem o termo repulsivo .....	107
5.3.3 Sistema 3 – Fluido DPD monocomponente .....	108
5.3.4 Sistema 4 – Fluido DPD bicomponente .....	108
5.3.5 Sistema 5 – Mesoestrutura micelar .....	109
5.4 <i>Polybuild</i> .....	110
<b>Capítulo 6. Resultados e Discussão – Efeitos da Dispersão Microestrutural sobre o Processo de Automontagem</b>	<b>116</b>
6.1 <i>Considerações preliminares</i> .....	116
6.2 <i>Sistemas de composição <math>f_A = 0,10</math></i> .....	117
6.2.1 Formação de pequenas micelas <i>versus</i> líquido isotrópico .....	117
6.2.2 Efeitos da DTC.....	119
6.2.3 Efeitos da DCQ e das DTBs.....	120
6.3 <i>Sistemas de composição <math>f_A = 0,20</math></i> .....	122
6.3.1 Efeitos da DTC.....	122
6.3.2 Efeitos da DCQ .....	124
6.3.3 Efeitos das DTBs.....	126
6.4 <i>Sistemas de composição <math>f_A = 0,30</math></i> .....	128

6.4.1 Efeitos da DTC .....	128
6.4.2 Efeitos da DCQ .....	131
6.4.3 Efeitos da DTBs .....	133
6.5 <i>Sistemas de composição <math>f_A = 0,40</math></i> .....	136
6.5.1 Efeitos da DTC .....	136
6.5.2 Efeitos da DCQ .....	137
6.5.3 Efeitos das DTBs .....	139
6.6 <i>Sistemas de composição <math>f_A = 0,50</math></i> .....	141
6.6.1 Efeitos da DTC .....	141
6.6.2 Efeitos da DCQ .....	143
6.6.3 Efeitos das DTBs .....	145
6.7 <i>Síntese dos resultados e discussão adicional</i> .....	147
<b>Capítulo 7. Resultados e Discussão – Estudo da Mistura de Homopolímeros Não Compatíveis e Copolímeros Compatibilizantes</b>	<b>150</b>
7.1 <i>Considerações preliminares</i> .....	150
7.2 <i>Efeito da arquitetura copolimérica</i> .....	151
7.3 <i>Copolímeros do tipo alternado</i> .....	157
7.3.1 A formação de nanodomínios na fase copolimérica .....	157
7.3.2 Dispersão no comprimento dos blocos .....	160
7.3.3 Influência da posição dos blocos .....	160
7.4 <i>Efeitos da dispersão na DTC de copolímeros do tipo dibloco</i> .....	162
7.5 <i>Efeitos da dispersão na DCQ de copolímeros do tipo dibloco</i> .....	165
7.6 <i>O caso do copolímero assimétrico <math>A_3B_7</math></i> .....	173
7.7 <i>Síntese dos resultados e discussão adicional</i> .....	175
<b>Capítulo 8. Conclusões</b>	<b>177</b>
8.1 <i>Considerações gerais</i> .....	177
8.2 <i>Perspectivas e sugestão de trabalhos futuros</i> .....	179
<b>Apêndice A. Cálculo do Fator de Estrutura Estático</b>	<b>181</b>

<b>Apêndice B. Polybuild</b>	<b>191</b>
<b>Apêndice C. Estruturas Finais e Diagramas de Fator de Estrutura Obtidos no Estudo das Blendas</b>	<b>202</b>
<b>Referências Bibliográficas</b>	<b>231</b>

# Lista de Figuras

<b>Figura 1.1:</b> Algumas mesoestruturas resultantes do processo de separação de mesofases dos copolímeros do tipo dibloco: (a) micelas alongadas, (b) tubos conectados, (c) cilindros hexagonalmente empacotados e (d) lamelas. ....	3
<b>Figura 1.2:</b> Esboço de um diagrama de fases para copolímeros do tipo dibloco não dispersos. Sistemas: D = desordenado; S = micelar, H = cilíndrico, L = lamelar (Adaptado de MATSEN & BATES, 1996). ....	4
<b>Figura 2.1:</b> Classificação de polímeros quanto à arquitetura de cadeias. ....	9
<b>Figura 2.2:</b> Alguns tipos de microestruturas copoliméricas. ....	10
<b>Figura 3.1:</b> Abordagem <i>united-atoms</i> , utilizada em técnicas <i>coarse-grained</i> de dinâmica molecular, tal como DPD. ....	38
<b>Figura 3.2:</b> Potencial de esferas macias, utilizado em simulações DPD, e o potencial de Lennard-Jones, largamente utilizado para descrição das interações de curto alcance em simulações de dinâmica molecular convencionais. ....	39
<b>Figura 3.3:</b> Ilustração de um oligômero do tipo tribloco ABA. ....	55
<b>Figura 3.4:</b> Ilustração de um oligômero ramificado. ....	56
<b>Figura 3.5:</b> Ilustração de cadeias cíclicas: (a) [A 1 B 1 (1-2) C 1] e (b) [A 5 (5-1) A 4]. .....	56
<b>Figura 3.6:</b> Explicação dos parâmetros conformacionais. ....	58
<b>Figura 3.7:</b> Fluxograma do processo computacional utilizado nesta tese para simular a segregação de mesofases de materiais poliméricos microestruturalmente dispersos. ....	63
<b>Figura 4.1:</b> (a) DTCs para as amostras simuladas e (b) DCQs para amostras de composição $f_A = 0,40$ . ....	78
<b>Figura 4.2:</b> (a) DCQs para os sistemas com DTC do tipo Flory não truncada à esquerda e (b) DCQs para os sistemas com DTC do tipo Flory com truncamento à esquerda, eliminando a presença de cadeias homopoliméricas. ....	80

<b>Figura 4.3:</b> DCQs das amostras simuladas com composição $f_A = 0,50$ .	81
<b>Figura 4.4:</b> DTBs para os componentes A e B utilizadas na composição dos copolímeros do tipo dibloco das simulações em que $f_A = 0,30$ .	83
<b>Figura 4.5:</b> (a) DTCs e (b) DCQs resultantes após a união dos blocos, A e B, para os casos em que $f_A = 0,40$ .	84
<b>Figura 4.6:</b> DTCs para alguns sistemas simulados com diferentes frações de copolímeros que apresentam DTC do tipo Flory.	90
<b>Figura 5.1:</b> Configuração gerada pelo Playmol e visualizada com auxílio do VMD para a reprodução do <i>Case Study 25</i> de FRENKEL e SMIT (2001). As partículas do tipo A e B estão representadas como esferas azuis e marrons, respectivamente.	93
<b>Figura 5.2:</b> Evolução da topologia do sistema durante a simulação de reprodução do <i>Case Study 25</i> de FRENKEL e SMIT (2001). A evolução temporal se dá do lado esquerdo para o lado direito e de cima para baixo. São mostradas as configurações após, respectivamente, 400, 1.000, 2.000, 5.000, 10.000, 20.000, 24.000 e 100.000 passos de tempo.	93
<b>Figura 5.3:</b> Evolução da temperatura e pressão do sistema durante a simulação de reprodução do <i>Case Study 25</i> de FRENKEL e SMIT.	94
<b>Figura 5.4:</b> Configuração gerada pelo Playmol e visualizada com auxílio do VMD para o sistema de densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,3$ . As partículas do tipo A e B estão representados como esferas amarelas e rosas, respectivamente.	95
<b>Figura 5.5:</b> Configuração da caixa de simulação após a etapa de aleatorização para o sistema de densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,3$ .	96
<b>Figura 5.6:</b> Fatores de estrutura estáticos, global e parciais, após a aleatorização, para o sistema de densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,3$ .	97
<b>Figura 5.7:</b> Fatores de estrutura estáticos, global e parciais, após a aleatorização, para o sistema de densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,5$ .	97
<b>Figura 5.8:</b> Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,2$ .	99
<b>Figura 5.9:</b> Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,3$ .	99



<b>Figura 5.10:</b> Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,4$ .....	99
<b>Figura 5.11:</b> Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,5$ .....	100
<b>Figura 5.12:</b> Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica $\rho = 3$ e composição $f_A = 0,1$ .....	100
<b>Figura 5.13:</b> Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica $\rho = 3$ e composição $f_A = 0,2$ .....	100
<b>Figura 5.14:</b> Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica $\rho = 3$ e composição $f_A = 0,3$ .....	101
<b>Figura 5.15:</b> Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica $\rho = 3$ e composição $f_A = 0,4$ .....	101
<b>Figura 5.16:</b> Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica $\rho = 3$ e composição $f_A = 0,5$ .....	101
<b>Figura 5.17:</b> Evolução temporal da estrutura para o sistema de densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,3$ . A evolução temporal se dá do lado esquerdo para o direito e de cima para baixo. São mostrados as configurações após, respectivamente, 0, 500, 1.000, 3.000, 200.000 e 700.000 passos de tempo. ....	102
<b>Figura 5.18:</b> Evolução temporal das variáveis observáveis macroscópicas temperatura e pressão para o sistema de densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,3$ .....	103
<b>Figura 5.19:</b> Temperatura e pressão na região de equilibração para o sistema de densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,3$ .....	104
<b>Figura 5.20:</b> Controle de temperatura para o sistema de densidade numérica $\rho = 5$ e composição $f_A = 0,3$ simulado com diferentes valores de passo temporal. ....	105
<b>Figura 5.21:</b> Fator de estrutura para o sistema 1, que consiste em um fluido Lennard-Jones. ....	107
<b>Figura 5.22:</b> Fator de estrutura para o sistema 2, que consiste em fluido monocomponente constituído de partículas que interagem por meio de um potencial DPD sem o termo repulsivo de interação. ....	107

<b>Figura 5.23:</b> Fator de estrutura para o sistema 3, que consiste em fluido monocomponente constituído de partículas que interagem por meio de um potencial DPD completo. ...	108
<b>Figura 5.24:</b> Configuração final da simulação e diagrama de fator de estrutura de um dos componentes do sistema 4.....	109
<b>Figura 5.25:</b> Fator de estrutura das fase micelar, obtido da reprodução de GROOT & MADDEN (1998).....	110
<b>Figura 5.26:</b> Visualização das configurações para o sistema constituído de partículas simples geradas pelo Playmol, à esquerda, e após uma etapa de aleatorização, à direita. As partículas são representadas por esferas azuis (A), vermelhas (B) e amarelas (C).	111
<b>Figura 5.27:</b> Visualização das configurações para o sistema constituído de uma mistura de cadeias homopoliméricas com o copolímero do tipo dibloco gerada pelo Playmol, à esquerda, e após uma etapa de aleatorização, à direita. As partículas do tipo A estão representados em azul, nas cadeias homopoliméricas, e em amarelo, nas cadeias do tipo dibloco; já as partículas do tipo B estão representados em vermelho, se nas cadeias homopoliméricas, e em verde, se nas cadeias do tipo dibloco. ....	112
<b>Figura 5.28:</b> Visualização das configurações para o sistema constituído de um homopolímero com distribuição uniforme de tamanhos de cadeias gerada pelo Playmol, à esquerda, e após uma etapa de aleatorização, à direita. As cadeias de diferentes tamanhos estão representada nas seguintes cores (tamanho/cor): 1/azul, 2/vermelho, 3/laranja, 4/amarelo, 5/verde, 6/branco, 7/rosa, 8/roxo, 9/marrom e 10/azul.....	113
<b>Figura 5.29:</b> Distribuição de tamanhos de cadeia de Flory para o sistema empacotado. ....	114
<b>Figura 5.30:</b> Visualização das configurações para o sistema constituído de um homopolímero com distribuição de Flory de tamanhos de cadeias gerada pelo Playmol, à esquerda, e após uma etapa de aleatorização, à direita. As cadeias de diferentes tamanhos estão representadas nas seguintes cores (tamanho/cor): 1/azul, 2/vermelho, 3/laranja, 4/amarelo, 5/verde, 6/branco, 7/rosa, 8/roxo, 9/marrom e 10/azul.....	115
<b>Figura 6.1:</b> (a) pequenos domínios segregados formados no caso de microestrutura não dispersa; (b) configuração aleatorizada, representando um estado de ausência de ordem. ....	118

<b>Figura 6.2:</b> Diagrama de fator de estrutura mostrando a diferença na configuração das partículas do tipo A resultantes da simulação do sistema não disperso e da simulação da mistura perfeita. ....	118
<b>Figura 6.3:</b> Estruturas formadas nas simulações com DTC do (a) tipo Poisson e (b) do tipo Flory. ....	119
<b>Figura 6.4:</b> Diagrama de fator de estrutura para avaliar a influência da DTC no processo de automontagem de copolímeros com composição média $f_A = 0,10$ . ....	120
<b>Figura 6.5:</b> Estruturas geradas nas simulações: (a) $B_{10}(50\%)+A_2B_8(50\%)$ , (b) não dispersa(A)-Poisson(B) e (c) não dispersa(A)-Flory(B). ....	121
<b>Figura 6.6:</b> Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos da DCQ e das DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros com composição média $f_A = 0,10$ . ....	121
<b>Figura 6.7:</b> Estruturas geradas nas simulações dos sistemas com DTC (a) não dispersa, (b) do tipo Poisson, (c) do tipo Poisson sem homopolímeros, (d) do tipo Flory e (e) do tipo Flory sem homopolímeros. As partículas do tipo A são representadas como traços na cor amarela. ....	123
<b>Figura 6.8:</b> Diagrama do fator de estrutura para avaliação da influência da DTC sobre o processo de automontagem de copolímeros com composição média de $f_A = 0,20$ . ..	124
<b>Figura 6.9:</b> Estruturas geradas nas simulações: (a) $A_1B_9(50\%)+A_3B_7(50\%)$ and (b) $B_{10}(50\%)+A_4B_6(50\%)$ . As partículas do tipo A são representadas como traços na cor amarela, caso estejam presentes na cadeia de maior composição $f_A$ , e por esferas vermelhas, caso componham as cadeias de menor composição $f_A$ (no caso, $A_1B_9$ )...	125
<b>Figura 6.10:</b> (a) Diagrama de fator de estrutura para avaliar a influência da DCQ sobre o processo de automontagem de copolímeros com composição $f_A = 0,20$ e (b) diagrama de fator de estrutura calculado para o componente A para cada uma das cadeias que compõe o sistema $A_1B_9(50\%)+A_3B_7(50\%)$ , evidenciando diferenças no comportamento de automontagem das cadeias, principalmente na cauda direita das curvas. ....	126
<b>Figura 6.11:</b> Estruturas geradas nas simulações com DTBs (a) Poisson(A)-Poisson (B), (b) Flory(A)-não dispersa(B), (c) não dispersa(A)-Flory(B) e (d) Flory(A)-Flory(B). As partículas do tipo A são representadas como traços na cor amarela. ....	127

<b>Figura 6.12:</b> Diagrama de fator de estrutura calculado para avaliação dos efeitos das DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição $f_A = 0,20$ . .....	128
<b>Figura 6.13:</b> (a) Visão superior e (b) visão lateral dos cilindros gerados nas simulações com DTC não dispersa. (c) Visão superior e (d) visão lateral dos cilindros gerados na simulação com DTC do tipo Flory. As partículas do tipo A são representadas como traços na cor cinza.....	129
<b>Figura 6.14:</b> Estruturas geradas nas simulações com DTC (a) do tipo Poisson, (b) do tipo Poisson sem homopolímeros e (c) do tipo Flory sem homopolímeros, para os sistemas com composição $f_A = 0,30$ . As partículas do tipo A são representadas como traços na cor cinza.....	130
<b>Figura 6.15:</b> Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos da DTC sobre o processo de automontagem de copolímeros com composição $f_A = 0,30$ .....	130
<b>Figura 6.16:</b> Estruturas geradas nas simulações (a) $A_2B_8(50\%)+A_4B_6(50\%)$ , (b) $A_1B_9(50\%)+A_5B_5(50\%)$ e (c) $B_{10}(50\%)+A_6B_4(50\%)$ . As partículas do tipo A são representadas como traços na cor cinza, caso estejam presentes na cadeia de maior composição $f_A$ , e por esferas laranjas, caso componham as cadeias de menor composição $f_A$ . .....	132
<b>Figura 6.17:</b> Diagrama de fator de estrutura calculado para avaliação da influência da DCQ sobre o processo de automontagem de copolímeros com composição de $f_A = 0,30$ . .....	132
<b>Figura 6.18:</b> Estruturas geradas nas simulações com DTBs (a) Poisson(A)-Poisson(B), (b) Flory(A)-não dispersa(B), (c) não dispersa(A)-Flory(B) e (d) Flory(A)-Flory(B). As partículas do tipo A são representadas como traços na cor cinza.....	133
<b>Figura 6.19:</b> Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição $f_A = 0,30$ .....	134
<b>Figura 6.20:</b> Mesofases cilíndricas geradas na simulação com DTBs Flory(A)-não dispersa(B), que possuem lacunas nas direções axiais.....	135
<b>Figura 6.21:</b> Estruturas geradas nas simulações de DTC (a) não dispersa, (b) do tipo Poisson, (c) do tipo Poisson sem homopolímeros, (d) do tipo Flory e (e) do tipo Flory	

sem homopolímeros. As partículas do tipo A são representadas como traços na cor azul. .....	136
<b>Figura 6.22:</b> Diagrama de fator de estrutura para avaliação do efeito da DTC sobre a automontagem de copolímeros com composição de $f_A = 0,40$ . .....	137
<b>Figura 6.23:</b> Estrutura gerada nas simulações dos sistemas <b>(a)</b> $A_3B_7(50\%)+A_5B_5(50\%)$ , <b>(b)</b> $A_2B_8(50\%)+A_6B_4(50\%)$ , <b>(c)</b> $A_1B_9(50\%)+A_7B_3(50\%)$ e <b>(d)</b> $B_{10}(50\%)+A_8B_2(50\%)$ . As partículas do tipo A são representadas como traços na cor azul, caso estejam presentes na cadeia de maior composição $f_A$ , e por esferas rosas, caso componham as cadeias de menor composição $f_A$ . .....	138
<b>Figura 6.24:</b> Diagrama de fator de estrutura para avaliar a influência da DCQ sobre o processo de automontagem dos copolímeros de composição $f_A = 0,40$ . .....	139
<b>Figura 6.25:</b> Estruturas geradas nas simulações com DTBs <b>(a)</b> Poisson(A)-Poisson(B), <b>(b)</b> Flory(A)-não dispersa (B), <b>(c)</b> não dispersa(A)-Flory(B) e <b>(d)</b> Flory(A)-Flory(B). As partículas do tipo A são representadas como traços na cor azul. ....	140
<b>Figura 6.26:</b> Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos de DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição média $f_A = 0,40$ . .....	140
<b>Figura 6.27:</b> Estruturas geradas nas simulações dos sistemas com microestrutura com DTC <b>(a)</b> não dispersa, <b>(b)</b> do tipo Poisson, <b>(c)</b> do tipo Poisson sem homopolímeros, <b>(d)</b> do tipo Flory e <b>(e)</b> do tipo Flory sem homopolímeros. As partículas do tipo A são representadas como traços na cor laranja. ....	142
<b>Figura 6.28:</b> Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos da DTC sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição média $f_A = 0,50$ . .....	143
<b>Figura 6.29:</b> Estruturas geradas nas simulações de microestrutura <b>(a)</b> $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$ , <b>(b)</b> $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ , <b>(c)</b> $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$ , <b>(d)</b> $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$ e <b>(e)</b> $B_{10}(50\%)+A_{10}(50\%)$ . As partículas do tipo A são representadas como traços na cor laranja, caso estejam presentes na cadeia de maior composição $f_A$ , e por esferas cinzas, caso componham as cadeias de menor composição $f_A$ . .....	144
<b>Figura 6.30:</b> Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos da DCQ sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição $f_A = 0,50$ . .....	145

- Figura 6.31:** Estruturas geradas nas simulações com DTBs (a) Poisson(A)-Poisson(A), (b) Flory(A)-não dispersa(B), (c) não dispersa(A)-Flory(B) e (d) Flory(A)-Flory(A). As partículas do tipo A são representadas como traços na cor laranja. .... 146
- Figura 6.32:** Diagrama de fator de estrutura para avaliação da influência das DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição  $f_A = 0,50$ . .... 146
- Figura 7.1:** Estruturas finais formadas nas simulações de blendas, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_5B_5$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero). .... 152
- Figura 7.2:** Diagramas de fator de estrutura calculados para as estruturas finais formadas nas simulações de blendas, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_5B_5$ . .... 153
- Figura 7.3:** Estruturas finais formadas nas simulações de blendas, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero). 155
- Figura 7.4:** Diagramas de fator de estrutura calculados para as estruturas finais formadas nas simulações de blendas, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$ . .... 156
- Figura 7.5:** Sistemas copoliméricos do tipo alternado formados por cadeias de composição  $f_A = 0,50$ , agrupados de acordo com o tamanho médio de segmento.... 157
- Figura 7.6:** Valores de  $q_{sup}$  encontrados nos diagramas de fator de estrutura calculados para simulações que utilizam copolímeros do tipo alternado. .... 158
- Figura 7.7:** Estruturas formadas nas simulações que utilizam cadeias dos sistemas copoliméricos  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$  e  $A_3B_2A_2B_3$ , sob a condição em que  $w_{AB} = 0,95$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero). .... 159

- Figura 7.8:** Diagrama de fator de estrutura calculado para as configurações resultantes das simulações que utilizam cadeias dos sistemas copoliméricos  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$  e  $A_3B_2A_2B_3$ , sob a condição em que  $w_{AB} = 0,95$ . ..... 159
- Figura 7.9:** Estruturas formadas nas simulações que utilizam cadeias dos sistemas copoliméricos  $A_2B_3A_3B_2$  e  $A_3B_2A_2B_3$ , sob a condição em que  $w_{AB} = 1,00$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero). ..... 161
- Figura 7.10:** Diagrama de fator de estrutura calculado para as configurações resultantes das simulações que utilizam cadeias dos sistemas copoliméricos  $A_2B_3A_3B_2$  e  $A_3B_2A_2B_3$ , sob a condição em que  $w_{AB} = 1,00$ . ..... 161
- Figura 7.11:** Estruturas encontradas em algumas simulações dos sistemas que utilizam as espécies copoliméricas  $A_5B_5$  e dispersa com DTC do tipo Flory. O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero). 163
- Figura 7.12:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as simulações dos sistemas  $A_5B_5$  e dispersa com DTC do tipo Flory selecionadas. .... 164
- Figura 7.13:** Valores de  $q_{sup}$  encontrados no diagrama de fator de estrutura calculados para as simulações que utilizam o sistemas copoliméricos  $A_5B_5$  e com DTC do tipo Flory. .... 165
- Figura 7.14:** Estruturas formadas em algumas simulações selecionadas que utilizam o sistema copolimérico  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero). ..... 167
- Figura 7.15:** Diagrama de fator de estrutura para as configurações selecionadas das simulações que utilizam o sistema copolimérico  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$ . ..... 168
- Figura 7.16: (a)** Estruturas formadas nos casos que utilizam copolímeros do tipo dibloco com as DCQ:  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$ ,  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ ,  $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$

e  $A_5B_5(100\%)$  sob a condição em que  $w_{AB} = 0,25$  e **(b)** seus respectivos diagramas de fator de estrutura. O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero)..... 169

**Figura 7.17:** **(a)** Estruturas formadas nos casos que utilizam copolímeros do tipo dibloco com as DCQ:  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$ ,  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ ,  $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$  e  $A_5B_5(100\%)$  sob a condição em que  $w_{AB} = 0,75$  e **(b)** seus respectivos diagramas de fator de estrutura..... 170

**Figura 7.18:** **(a)** Estruturas formadas nos casos que utilizam copolímeros do tipo dibloco com as DCQ:  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$ ,  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ ,  $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$  e  $A_5B_5(100\%)$  sob a condição em que  $w_{AB} = 1,00$  e **(b)** seus respectivos diagramas de fator de estrutura..... 171

**Figura 7.19:** Valores de  $q_{sup}$  encontrados nos diagramas de fator de estrutura calculados para as simulações que utilizam copolímeros com diferentes níveis de dispersão na DCQ. .... 172

**Figura 7.20:** Estruturas finais formadas nas simulações de blendas, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_3B_7$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero)..... 174

**Figura 7.21:** Diagramas de fator de estrutura calculados para as estruturas finais formadas nas simulações de blendas, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_3B_7$ . .... 175



# Lista de Tabelas

<b>Tabela 4.1:</b> Valores de parâmetros do sistema e do método DPD utilizados por FRENKEL e SMIT (2001) no <i>Case Study 25</i> . .....	66
<b>Tabela 4.2:</b> Valores de parâmetros do sistema e do método DPD utilizados por GROOT e MADDEN (1998). .....	68
<b>Tabela 4.3:</b> Valores dos parâmetros de interação utilizados nas simulações de GROOT e MADDEN (1998). .....	69
<b>Tabela 4.4:</b> Sistemas simulados e morfologias resultantes do processo de segregação de microfases obtidas por GROOT e MADDEN (1998). .....	69
<b>Tabela 4.5:</b> Sistemas simulados para cálculo de $S(\mathbf{q})$ . .....	70
<b>Tabela 4.6:</b> Sistemas para avaliação do efeito nas dispersões nas DTC sobre o processo de segregação de mesofases. ....	81
<b>Tabela 4.7:</b> Sistemas para avaliação do efeito nas dispersões na DCQ sobre o processo de segregação de mesofases. Os asteriscos (*) marcam os casos não inéditos, que figuram também no estudo apresentado na seção anterior. ....	82
<b>Tabela 4.8</b> Sistemas para avaliação do efeito nas dispersões nas DTBs sobre o processo de segregação de mesofases. Os asteriscos (*) marcam os casos não inéditos, que figuram também nos estudos apresentados nas seções anteriores. ....	85
<b>Tabela 4.9:</b> Parâmetros comuns a todas as simulações de estudo do efeito das dispersões nas propriedades microestruturais sobre o processo de automontagem. ....	85
<b>Tabela 4.10:</b> Diferentes sistemas copoliméricos utilizados nas simulações. ....	87
<b>Tabela 4.11:</b> Valores do parâmetro $P_{tot}$ para as diferentes simulações que utilizaram o copolímero com DTC do tipo Flory. ....	89
<b>Tabela 4.12:</b> Parâmetros comuns a todas as simulações deste estudo. ....	91
<b>Tabela 5.1:</b> Morfologias resultantes do processo de segregação de microfases obtidas por GROOT e MADDEN (1998) e no presente trabalho. ....	98

**Tabela 7.1:** Comportamento da blenda frente a diversas frações de copolímeros do tipo dibloco para os sistemas  $A_5B_5$  e com DTC do tipo Flory. .... 164

**Tabela 7.2:** Comportamento da blenda com homopolímeros não compatíveis frente ao aumento da fração de copolímeros com diferentes níveis de dispersão na DCQ..... 166

# Capítulo 1.

## Introdução

### 1.1 Considerações preliminares

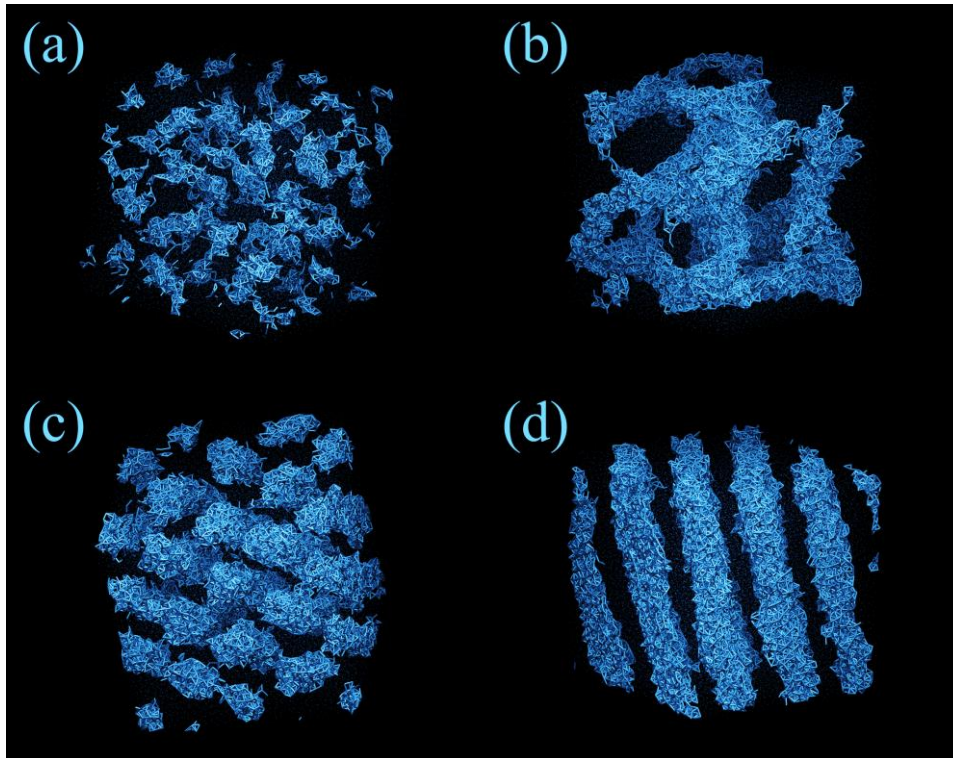
Fenômenos que ocorrem nos processos de polimerização são responsáveis pela produção de materiais constituídos por uma mistura de cadeias com diferentes morfologias. Além da aleatoriedade intrínseca do processo de polimerização (TOBITA, 1993, HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007), podem-se citar a formação de regiões com diferentes características físico-químicas dentro do vaso de reação, que podem resultar em comportamento cinético diferenciado, os efeitos de mistura particulares de cada reator de polimerização (MELO *et al.*, 2001, KRYVEN, *et al.*, 2013, OESCHLER *et al.*, 2016a, 2016b) e os diferentes tempos de residência com que as moléculas permanecem no reator (ARAUJO & PINTO, 2013, LEMOS *et al.*, 2015), de modo que o processo resulta em materiais não uniformes. Portanto, os materiais poliméricos apresentam diferentes níveis de dispersões em relação às propriedades microestruturais, representadas matematicamente por distribuições estatísticas, tais como distribuições de tamanhos de cadeia (DTC), de composições químicas (DCQ), de tamanhos de blocos (DTB), de tamanhos de ramos, de frequência de ramos e assim por diante (ODIAN, 2004, ASUA, 2007).

Com base no que já foi exposto, já seria possível justificar o caráter onipresente dos materiais poliméricos na indústria e no modo de vida da sociedade contemporânea, dado que um único monômero pode produzir grande variedade de produtos com diferentes distribuições microestruturais e, logo, propriedades e aplicações distintas, a depender dos processos e condições de polimerização (ASUA, 2007, NICOLAS *et al.*, 2013). No entanto, para além das particularidades estruturais de cada cadeia, as propriedades *conformacionais*, que dizem respeito à disposição espacial das cadeias poliméricas, são essenciais para o entendimento dos materiais e respectivos desempenhos (ODIAN, 2004). Citam-se, como exemplos, as importâncias dos fenômenos de micelização para o desempenho de sabões e detergentes, da conformação em dupla hélice das cadeias de DNA em processos biológicos vitais, da capacidade de estiramento das

cadeias, sem rompimento das ligações, nos elastômeros (BHOWMICK & STEPHENS, 2001) e da taticidade, como aspecto determinante da cristalinidade dos materiais poliméricos (QUIRK, 1981).

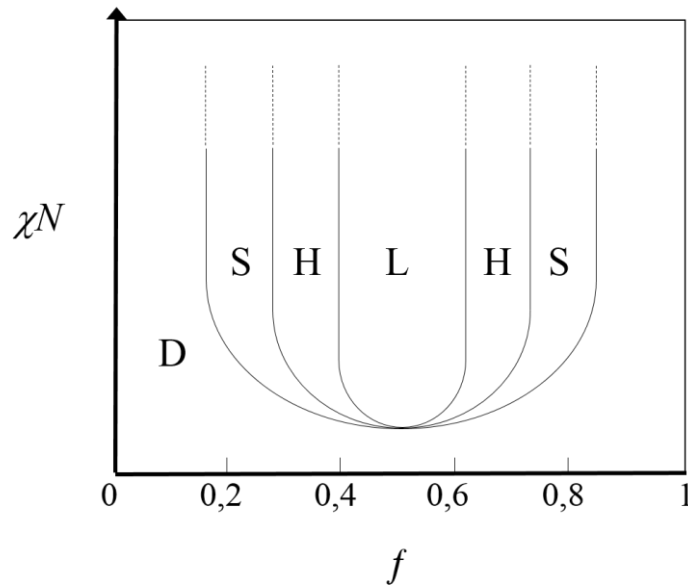
Mais especificamente, alguns materiais poliméricos apresentam a capacidade de sofrer um processo chamado de automontagem, formando padrões espacialmente regulares. O caso mais ostensivamente estudado é o dos *líquidos de copolímeros do tipo dibloco*, em que as cadeias se organizam por motivos de incompatibilidade entre os blocos, de modo a formar domínios espaciais ricos em cada um dos tipos de bloco (LEIBLER, 1980). Esse processo de automontagem também é chamado de separação de microfases, ou ainda de segregação de mesofases. Fosse o caso de uma mistura de homopolímeros imiscíveis, a separação termodinâmica clássica de fases (macrofases) ocorreria. Porém, no caso do copolímero do tipo dibloco, a ligação covalente, que une os blocos, impede a separação em maior grau dos blocos, de modo que a minimização da região interfacial entre as “fases” gera tais domínios (HAMLEY, 1998). Os domínios podem constituir diversas morfologias, como micelas, lamelas, cilindros hexagonalmente empacotados e estruturas bicontínuas (aquelas em que cada fase se distribui por todo o volume de forma contínua, de modo que qualquer ponto de um dado domínio pode ser alcançado sem percorrer domínios de outra fase), tais como tubos conectados e estruturas gíroidais. Na **Figura 1.1** são mostradas algumas das mesoestruturas resultantes do processo de automontagem de líquidos de copolímeros do tipo dibloco.

Os termos automontagem e auto-organização são utilizados em muitas áreas que envolvem os chamados sistemas complexos e frequentemente são adotados como formas sinônimas. Porém, na presente tese, adotar-se-á uma distinção de base termodinâmica entre os termos (HALLEY & WINKLER, 2008). Assim, um sistema auto-organizado é um sistema fora do equilíbrio, em que a ordem é mantida devido a estímulos energéticos ou mássicos externos, como ocorre em certos cristais líquidos e em fluxos convectivos devido a gradientes de temperatura. Já um sistema automontado consiste em um sistema em equilíbrio termodinâmico, com padrões ordenados devidos às naturezas dos componentes e de suas interações, como, por exemplo, as micelas formadas por compostos anfífilos e os copolímeros do tipo dibloco.



**Figura 1.1:** Algumas mesoestruturas resultantes do processo de separação de mesofases dos copolímeros do tipo dibloco: **(a)** micelas alongadas, **(b)** tubos conectados, **(c)** cilindros hexagonalmente empacotados e **(d)** lamelas.

Nos copolímeros do tipo dibloco não dispersos, ou seja, no caso idealizado em que todas as cadeias possuem a mesma estrutura, como será visto com maiores detalhes no Capítulo 2 desta tese, a separação de mesofases é orientada principalmente por três diferentes parâmetros: a fração de segmentos  $f$  de um dos blocos, tomado como referência; o grau de polimerização  $N$ ; e o grau de incompatibilidade entre os blocos, fornecido pelo parâmetro de interação de Flory-Huggins  $\chi$  (BATES & FREDRICKSON, 1990). O processo de separação de mesofases resulta de uma conjunção de fatores entálpicos e entrópicos, fisicamente representada pelo parâmetro reduzido  $\chi N$  (LEIBLER, 1980, BATES *et al.*, 1990), de modo que os eixos que compõem os diagramas de fases de tais sistemas usualmente representam a composição química das cadeias  $f$  e o parâmetro reduzido  $\chi N$ , como pode ser visto na **Figura 1.2** (BATES & FREDRICKSON, 1990).



**Figura 1.2:** Esboço de um diagrama de fases para copolímeros do tipo dibloco não dispersos. Sistemas: D = desordenado; S = micelar, H = cilíndrico, L = lamelar (Adaptado de MATSEN & BATES, 1996).

É possível notar que o comportamento morfológico dos copolímeros do tipo bloco não dispersos, por si só, é vasto. Porém, as técnicas sintéticas de polimerização radicalar controlada permitem a síntese de diversas outras microestruturas de copolímeros. Nesse caso, cada um dos materiais copoliméricos com capacidade de automontagem constitui uma nova classe de materiais, com propriedades mecânicas e de processamento singulares e que possibilita diversas aplicações tecnológicas e industriais distintas. Como exemplo, citam-se a produção de compatibilizantes de misturas poliméricas imiscíveis, materiais de alta porosidade, moldes de nanopartículas, superfícies catalíticas, membranas, nanocompósitos de alta condutividade elétrica e células solares sensibilizadas por corantes (LYATSKAYA *et al.*, 1996, SUN, 2003, CHO *et al.*, 2004, KAMPERMAN *et al.*, 2004, WATKINS *et al.*, 2005, UEHARA *et al.*, 2006).

## 1.2 Motivação da tese

Os estudos teóricos e de modelagem numérica de materiais automontados ainda apresentam importantes limitações, sendo raros os estudos que consideram as distribuições de propriedades microestruturais, que são importantes para o entendimento

das propriedades dos materiais poliméricos. Um exemplo é que os difundidos diagramas de microfases, como aquele mostrado na Figura 1.2, geralmente são relativos a materiais não dispersos, sendo  $f$  e  $N$  a composição e o grau de polimerização de todas as cadeias (LEIBLER, 1980, MATSEN & BATES, 1996). Esse é um dos fatores que podem ser responsáveis por importantes diferenças entre estudos experimentais e de modelagem na área, como será visto adiante. Além disso, há indícios de que dispersões nas propriedades microestruturais podem implicar na produção de materiais com comportamentos de automontagem diferentes e até mesmo na apresentação de defeitos (irregularidades locais) nas estruturas (PEZZUTTI *et al.*, 2011).

Adicionalmente à carência de estudos dos efeitos da dispersão nas propriedades microestruturais no processo de automontagem de copolímeros em geral, há também uma carência metodológica para a realização de simulações, principalmente as chamadas técnicas baseadas em partículas. Há um número de questões relevantes relacionadas à geração das configurações iniciais de sistemas dispersos e em como amostrar diferentes distribuições de propriedades microestruturais no preenchimento das caixas de simulação.

Um sistema polimérico apresenta especial importância nesse contexto de propriedades microestruturais dispersas e automontagem. Trata-se da mistura formada por homopolímeros imiscíveis entre si e copolímeros em que cada tipo de unidade de repetição formadora possui afinidade por cada um dos homopolímeros imiscíveis. Enquanto pequenas quantidades de copolímeros podem promover a adesão interfacial dos homopolímeros, estabilizando e promovendo a mistura (BAKER *et al.*, 2001), a adição de cargas homopoliméricas a copolímeros automontados pode influenciar o comportamento de automontagem, tornando possível a obtenção de estruturas mesofásicas não acessíveis a copolímeros puros (SOTO-FIGUEROA *et al.*, 2007a), bem como pode aumentar a estabilidade de algumas mesoestruturas específicas (MARTÍNEZ-VERACOECHEA & ESCOBEDO, 2009).

Assim, os objetivos gerais desta tese residem na proposição de uma metodologia para simulação de sistemas poliméricos dispersos via dinâmica molecular e na avaliação das influências das principais distribuições microestruturais de copolímeros dibloco de cadeia linear (DTC, DCQ e DTB) sobre os processos de separação de mesofases.

Para isso, este trabalho desenvolve uma metodologia de representação da microestrutura de materiais poliméricos e também de constituição de amostras com diferentes distribuições de propriedades microestruturais, por meio do desenvolvimento de programas computacionais para a construção de configurações iniciais de polímeros

dispersos. De forma mais específica, um novo pacote computacional, chamado Polybuild, para construção de configurações iniciais para sistemas dispersos é apresentado e disponibilizado de forma livre.

Simulações de dinâmica molecular foram realizadas utilizando parâmetros típicos encontrados na literatura. Sistemas com DTC, DCQ e DTBs tipicamente encontradas em processos de polimerização reais (como as distribuições de Flory e de Poisson) foram simulados em diferentes condições de dispersão. Os conhecidos sistemas de microestrutura não dispersa, resultantes de polimerizações idealizadas, foram também simulados para fins de *benchmarking*.

Dada a importância industrial e tecnológica das blendas poliméricas, também foram realizadas simulações de blendas formadas por polímeros imiscíveis e copolímeros com potencial compatibilizante. Cenários que utilizam diferentes espécies copoliméricas em diferentes composições foram considerados, com intuito de avaliar como diversos aspectos da microestrutura impactam a mistura.

## 1.3 Estrutura do texto de tese

Além deste capítulo introdutório, a tese é composta por mais sete capítulos e três apêndices. No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica dos temas relevantes para a tese. É apresentado um breve resumo da Teoria de Flory-Huggins, utilizada no estudo da separação de microfases de polímeros. São apresentadas, como justificativa da utilidade do trabalho, as aplicações tecnológicas dos materiais automontados, assim como o estado da arte das simulações destinadas ao estudo da separação de mesofases de materiais poliméricos. A partir dessa apresentação, certas lacunas nesses estudos são destacadas, fundamentando, assim, a importância deste trabalho.

No Capítulo 3 são descritas minuciosamente todas as técnicas utilizadas para a realização da tese, que foi feita de forma integralmente computacional. Além das técnicas, são discutidos os programas computacionais utilizados, tanto de propriedade intelectual de terceiros como desenvolvidos no âmbito deste trabalho. Também é apresentada a infraestrutura de *hardware* utilizada no trabalho. Dentre as técnicas, destaca-se a Dinâmica de Partículas Dissipativas (DPD), que é o método de dinâmica molecular empregado nesta tese.



No Capítulo 4 é projetado e justificado o plano das simulações para o cumprimento dos objetivos da tese. Basicamente, são apresentados três conjuntos de simulação: um para validação do método proposto e dos códigos desenvolvidos, que consiste em reproduções de resultados da literatura da área; e outros dois conjuntos, em que são tratados os objetivos principais da tese, que são os estudos da influência das distribuições de propriedades microestruturais de copolímeros sobre processos de automontagem e de mistura polimérica.

Os resultados referentes a cada um dos conjuntos de simulação são mostrados em capítulos separados. No Capítulo 5 são apresentados e validados os códigos desenvolvidos. No Capítulo 6 discutem-se os resultados das simulações que permitiram avaliar os efeitos de dispersão nas propriedades microestruturais sobre os processos de automontagem. No Capítulo 7 discutem-se os efeitos de composição e microestrutura de polímeros utilizados em misturas poliméricas de elevado interesse industrial, que são as blendas poliméricas e os materiais automontados.

No Capítulo 8 são apresentados comentários adicionais sobre os principais resultados da tese e é feita uma discussão sobre a concretização dos objetivos propostos. Também são apontados possíveis desenvolvimentos futuros. Alguns apêndices, contendo a apresentação e discussão de alguns códigos desenvolvidos, bem como volumosos resultados de simulações, são apresentados ao final do texto.

## Capítulo 2.

# Revisão Bibliográfica

### 2.1 Considerações preliminares

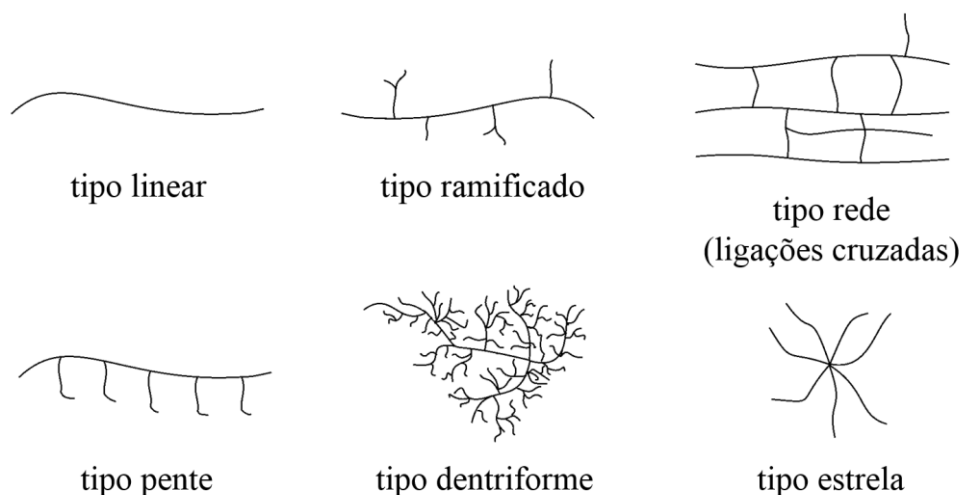
Neste capítulo são mostrados os desenvolvimentos prévios essenciais à realização a tese, na forma descrita na literatura da área. As entidades matemáticas usadas para representação das diferentes cadeias de um dado sistema polimérico são apresentadas. Tais representações são usualmente feitas por meio de distribuições estatísticas e suas respectivas propriedades, como formas normalizadas e momentos. É apresentada ainda a Teoria da Separação de Microfases, referencial teórico termodinâmico dos processos de automontagem estudados nesta tese. São apresentadas e discutidas algumas possíveis aplicações tecnológicas de materiais automontados. Será visto que as estruturas mesofásicas que se formam nos processos de automontagem possuem tamanho característico contido na mesoescala e, por isso, apresentam certas peculiaridades que devem ser consideradas quando estudadas. O estado da arte da automontagem de copolímeros de microestrutura não homogênea é apresentado, com ênfase nos estudos teóricos e de simulação molecular. Ao final do capítulo, a partir das lacunas científicas, evidenciadas na apresentação do estado da arte, justifica-se o presente trabalho.

### 2.2 Distribuições de propriedades microestruturais de polímeros

Materiais poliméricos encontram aplicações definidas pela sua microestrutura, o que significa dizer que as propriedades macroscópicas, determinantes das respectivas aplicabilidades, são resultado das estruturas das cadeias poliméricas em nível atômico. Neste texto, entende-se por estrutura (ou microestrutura) de uma cadeia polimérica as propriedades relacionadas à fórmula estrutural das moléculas, ou seja, à identidade e à conectividade dos átomos componentes, que determinam propriedades tais como grau de

polimerização, composição química, ordem de conectividade das unidades de repetição, tamanhos dos ramos, posição e frequência dos ramos, entre outras (ODIAN, 2004).

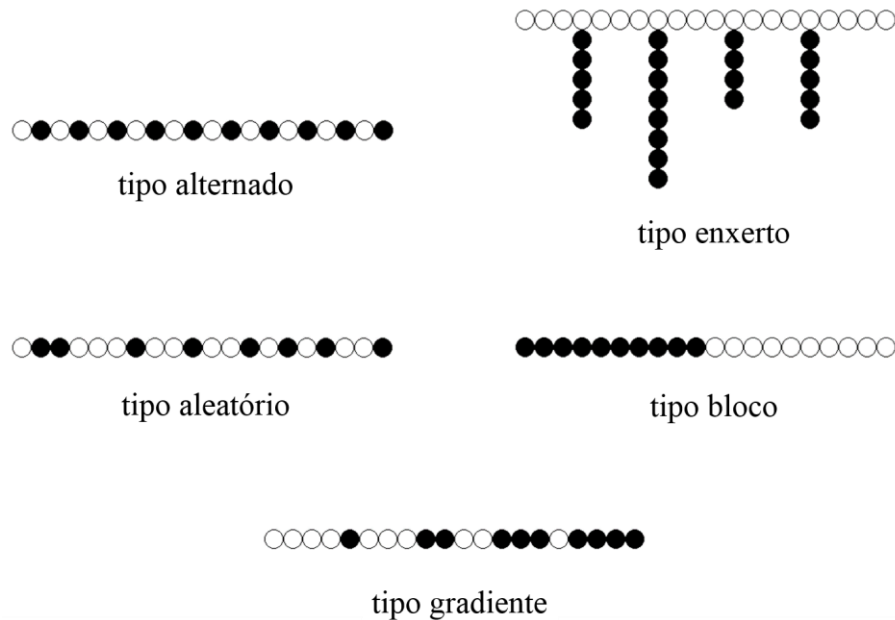
O desenvolvimento da engenharia das reações de polimerização, principalmente a partir do advento das técnicas de polimerização vivas e controladas, possibilitou a produção de uma série de materiais com diferentes microestruturas (ASUA, 2007). A depender do aspecto microestrutural considerado, tais materiais podem receber diferentes classificações, tal como pode ser visto na **Figura 2.1**, em que são mostrados polímeros que diferem quanto à arquitetura de cadeia.



**Figura 2.1:** Classificação de polímeros quanto à arquitetura de cadeias.

No caso de copolímeros, cujas cadeias são formadas por mais de uma unidade métrica, os materiais comumente recebem classificações tanto quanto à estrutura, como quanto à conectividade dos blocos de cada espécie métrica que compõe as cadeias, como pode ser visto na **Figura 2.2**.

Apesar das classificações *qualitativas* que dizem respeito à microestrutura das cadeias dos materiais poliméricos, um dado polímero é na verdade formado por uma mistura de cadeias com microestruturas distintas. Isso ocorre apesar do contínuo avanço das técnicas sintéticas, principalmente das técnicas de polimerização viva e de polimerização radicalar controlada, bem como do avanço das técnicas de purificação de polímeros (ASUA, 2007). A diferença mais imediata entre as cadeias é o tamanho (SOARES *et al.*, 2007).



**Figura 2.2:** Alguns tipos de microestruturas copoliméricas.

O tamanho de uma cadeia é definido pela quantidade de meros que ela possui. A distribuição de tamanhos de cadeia (DTC) é uma propriedade que relaciona cada tamanho de cadeia  $i$  com a quantidade  $P_i$  de cadeias desse tamanho  $i$  presente no polímero. A DTC também é frequentemente representada em base mássica, uma forma transformada, que relaciona cada tamanho de cadeia  $i$  com a massa dessas cadeias presente no polímero,  $W_i$  (SANCHES, 2007):

$$W_i = P_i i MM, \quad (2.1)$$

em que  $MM$  a massa molar da espécie mérica.

Outra maneira possível de representar as distribuições de tamanho de cadeia é por meio da distribuição de massas molares, que também pode ser fornecida em base numérica ou mássica. Essa distribuição relaciona não o tamanho  $i$  da cadeia à quantidade (ou massa) de cadeias, mas sim as massas molares  $M_j$  de cada cadeia à quantidade (ou massa) de cadeias que possuem essa massa molar,  $P_j$ .

A DTC pode ser determinada experimentalmente por meio de técnicas como cromatografia por exclusão de tamanhos (SEC) ou cromatografia por permeação em gel (GPC) (BIESENBERGER & SEBASTIAN, 1983, ODIAN, 2004), sendo geralmente

apresentada em uma forma normalizada, o que faz com que a DTC forneça a relação entre os tamanhos  $i$  de cadeia e a fração das cadeias que possuem tamanho  $i$ . Isso gera a conveniência de poder realizar comparações entre as DTCs para diferentes sistemas poliméricos. Outra conveniência é que a DTC normalizada assume a forma de uma função densidade de probabilidade (*f.d.p.*). Assim, o tamanho de uma cadeia polimérica presente no sistema é tratado como uma variável aleatória e a essa variável é vinculada uma probabilidade de ocorrência:

$$P_i^{norm} = \frac{P_i}{\sum_{i=1}^{\infty} P_i} \quad (2.2)$$

$$W_i^{norm} = \frac{W_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i}$$

Como geralmente ocorre com as funções densidade de probabilidade, a DTC também pode ser apresentada em sua forma acumulada, chamada de função de distribuição acumulada (*f.d.a.*):

$$P_{i,acumulada} = \sum_{k=1}^i P_k \quad (2.3)$$

$$W_{i,acumulada} = \sum_{k=1}^i W_k$$

Uma particular distribuição de tamanhos de cadeia é encontrada com frequência em diversos sistemas poliméricos, sendo por isso chamada de distribuição mais provável, ou, na área de sistemas poliméricos, de distribuição de Schulz-Flory, ou, de forma mais geral, de distribuição geométrica (FLORY, 1953, PEEBLES JR., 1971, ODIAN, 2004), que apresenta a forma:

$$P_i = P_{tot} q^{i-1} (1 - q), \quad (2.4)$$

em que  $P_{tot}$  é a quantidade total de cadeias,  $q$  é a probabilidade de propagação, que é relacionada à propensão de um radical livre incorporar meros adicionais durante o processo de polimerização.

A determinação da DTC completa para um determinado sistema é, por vezes, custosa, por requerer a resolução de um grande número de equações que nem sempre podem ser descritas por uma solução analítica. Assim, a determinação, tanto experimental quanto teórica, de alguns momentos estatísticos dessa distribuição se mostra útil como ferramenta de caracterização das DTC (LAURENCE *et al.*, 1994, RAY, 1972).

Dessa forma, é comum encontrar, em lugar da distribuição de tamanhos de cadeia, representações que utilizam os momentos da distribuição. A massa molar média em base numérica,  $\bar{M}_n$ , e o tamanho médio de cadeia em base numérica,  $\bar{J}_n$ , podem ser definidos, respectivamente, como:

$$\begin{aligned}\bar{M}_n &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i P_i}{\sum_{i=1}^{\infty} P_i} \\ \bar{J}_n &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i P_i}{\sum_{i=1}^{\infty} P_i}\end{aligned}\tag{2.5}$$

A média pode também ser ponderada pela massa das cadeias, sendo denominada massa molar média em base mássica (ou ponderal),  $\bar{M}_w$ , e tamanho médio de cadeia em base mássica,  $\bar{J}_w$ :

$$\begin{aligned}\bar{M}_w &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} M_i^2 P_i}{\sum_{i=1}^{\infty} M_i P_i} \\ \bar{J}_w &= \frac{\sum_{i=1}^{\infty} i W_i}{\sum_{i=1}^{\infty} W_i}\end{aligned}\tag{2.6}$$

A dispersão,  $\mathfrak{D}$ , é uma medida da variância da distribuição de tamanhos de cadeia e pode ser definida pelo quociente entre as duas médias anteriormente apresentadas:

$$\mathbb{D} = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} = \frac{\bar{J}_w}{\bar{J}_n} = 1 + \frac{\sigma^2}{\bar{J}_w^2}, \quad (2.7)$$

em que  $\sigma^2$  é a variância da distribuição de tamanhos de cadeia.

O termo ‘índice de polidispersão’ não é adotado no texto desta tese, seguindo recomendação da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC – do inglês, *International Union of Pure and Applied Chemistry*) para descontinuação do mesmo (STEPTO *et al.*, 2009). A IUPAC também recomenda que os termos ‘monodisperso’, que adjetiva um material polimérico composto por cadeias de mesma microestrutura, e ‘polidisperso’, referente a um material que contém cadeias com diferenças microestruturais, sejam descontinuados. O termo ‘monodisperso’ é considerado paradoxal, devendo ser substituído por ‘uniforme’ ou ‘não disperso’, enquanto o termo ‘polidisperso’ é considerado tautológico, devendo ser substituído por ‘não uniforme’ ou somente ‘disperso’ (STEPTO *et al.*, 2009).

Para o caso de copolimerizações, diferenças entre as cadeias, além do tamanho, são geradas pelos diferentes arranjos das sequências dos meros na cadeia e pelas diferentes quantidades relativas (composição química) de cada tipo de mero nas cadeias (HUTCHINSON & PENLIDIS, 2007, ODIAN, 2004).

A composição química de uma cadeia polimérica pode ser fornecida como a fração molar de um determinado tipo de mero, tomado como referência. A distribuição de composições químicas (DCQ) para um dado sistema relaciona as composições químicas à quantidade ou fração de cadeias poliméricas que apresentam determinada composição (ODIAN, 2004). Para o caso de copolimerizações em que duas espécies monoméricas estão envolvidas, faz-se necessária somente uma única DCQ, com referência a qualquer um dos meros, já que as frações são amarradas pelo balanço de massa  $x_A + x_b = 1$ . Já para o caso em que são utilizadas três ou mais espécies monoméricas, a DCQ é fornecida de forma unívoca pelas distribuições de composições das  $n - 1$  espécies méricas de referência; sendo  $n$  o número total de espécies monoméricas que participam da copolimerização.

STOCKMAYER (1945) mostrou que geralmente as DCQs seguem, aproximadamente, uma distribuição gaussiana estreita, embora sejam mais amplas para polímeros de baixa massa molar. Apesar da DCQ fornecer informações sobre as

quantidades de cada um dos tipos de mero presentes nas cadeias poliméricas, tal propriedade não fornece informações sobre a disposição desses meros; ou, em outras palavras, sobre a sequência mérica das cadeias. Informações sobre o arranjo dos meros na cadeia também são importantes, pois a sequência mérica é variável influente na definição das propriedades de um produto copolimérico (HAMZEHLOU *et al.*, 2012).

Outras distribuições podem ser úteis, a depender das características estruturais e conformacionais que cada sistema polimérico particular apresenta. Por exemplo, no caso de polímeros que apresentam arquitetura ramificada de cadeias, as propriedades de uso final dependem de como são os ramos e como eles se distribuem. Para esses sistemas, a distribuição de frequências de ramos é útil, assim como a distribuição de tamanhos de ramos (TOBITA, 1993, WANG & BROADBELT, 2009, MEIMAROGLOU *et al.*, 2011).

## 2.3 Polímeros automontados e teoria de separação de microfases

O desenvolvimento de teorias termodinâmicas para descrição do processo de separação de microfases foi realizado, primeiramente, em virtude da maior simplicidade morfológica, para os copolímeros do tipo dibloco, formados por somente duas espécies méricas e um único ponto de junção. Este desenvolvimento foi demonstrado em profícuo artigo de Ludwik Leibler, detentor do maior número de citações na *Macromolecules*, denominado “*Theory of Microphase Separation in Block Copolymers*” (LEIBLER, 1980).

O processo de segregação ou mistura dos blocos é descrito termodinamicamente por uma equação de energia livre de mistura:

$$\Delta G_m = G_{AB} - (G_A + G_B), \quad (2.8)$$

em que  $\Delta G_m$  é a variação de energia livre no processo de mistura,  $G_{AB}$  é a energia livre do estado misturado e  $G_A$  e  $G_B$  são, respectivamente, as energias livres das fases dos segmentos de blocos A e B puros. Desse modo, se  $\Delta G_m < 0$ , ambas as porções de segmentos dos blocos se misturam formando um líquido homogêneo e isotrópico. Já se



$\Delta G_m > 0$ , ocorre segregação dos blocos, formando domínios enriquecidos na composição de cada um dos tipos de blocos.

A Equação (2.8) pode ser escrita com auxílio de duas contribuições termodinâmicas:

$$\Delta G_m = -T\Delta S_m + \Delta H_m, \quad (2.9)$$

em que  $\Delta H_m$  e  $T\Delta S_m$  são, respectivamente, as contribuições entálpica e entrópica de mistura a uma dada temperatura  $T$ . Ambas as contribuições podem ainda ser escritas, a partir da Teoria de Flory-Huggins, na forma:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta S_m}{\bar{R}} &= \bar{n}_A \ln \varphi_A + \bar{n}_B \ln \varphi_B \\ \Delta H_m &= \bar{R}T \frac{V}{\bar{v}_c} \chi N \varphi_A \varphi_B \end{aligned}, \quad (2.10)$$

em que  $\varphi_A$  e  $\varphi_B$  são as frações volumétricas de cada tipo de bloco;  $\chi$  é o já citado parâmetro de interação de Flory-Huggins, que consiste em uma medida de incompatibilidade energética entre os blocos;  $n_A$  e  $n_B$  são os graus de polimerização dos blocos componentes; e  $N$  denota o grau de polimerização das cadeias, consistindo na soma dos graus de polimerização dos blocos componentes,  $N = n_A + n_B$ . As Equações (2.10) podem, ainda, ser renormalizados na forma:

$$\begin{aligned} \Delta S_m &= -\kappa(n_A \ln \varphi_A + n_B \ln \varphi_B) \\ \Delta H_m &= \kappa T \chi N \varphi_A \varphi_B \end{aligned}, \quad (2.11)$$

O parâmetro de interação de Flory-Huggins  $\chi$  possui reconhecida relação com a temperatura do sistema (MATSEN & BATES, 1996):

$$\chi \propto \frac{1}{T}. \quad (2.12)$$

Portanto, pela Teoria de Flory-Huggins, o comportamento de separação de microfases que ocorre em copolímeros do tipo dibloco é determinado pelo grau de polimerização  $N$ , pela fração volumétrica  $\varphi$  dos componentes e pelo grau de incompatibilidade entre os blocos  $\chi$ . Os dois primeiros parâmetros,  $N$  e  $\varphi$ , resultam do processo de polimerização e podem ser manipulados, em certa extensão, a partir da engenharia das reações de polimerização (LEIBLER, 1980, BATES & FREDRICKSON, 1990). Já o parâmetro de Flory-Huggins é resultado da escolha do par de monômeros e também, como já enunciado, da temperatura do sistema, sendo a seguinte relação biparamétrica válida para uma gama razoável de pares de monômeros (BATES & FREDRICKSON, 1990):

$$\chi(T) = \alpha T^{-1} + \beta. \quad (2.13)$$

É possível também perceber que os fatores entrópicos são caracterizados pela magnitude de  $N^{-1}$  e que a parte entálpica é caracterizada por  $\chi$ , de modo que o parâmetro reduzido  $\chi N$  governa o estado das fases. Assim, a partir de um líquido copolimérico desordenado, aumentando-se  $\chi$  (isto é, diminuindo-se a temperatura), os fatores entálpicos se tornam relevantes. Sendo  $N$  suficientemente grande, as cadeias copoliméricas se dispõem de modo a formar um ordenamento composicional local, mesmo havendo perda de entropia configuracional e translacional. Já a diminuição de  $\chi N$  resulta na dominância de fatores entrópicos, em que a mistura entre os segmentos de blocos é privilegiada, formando assim uma única fase desordenada, homogênea e isotrópica.

MATSEN e BATES (1990) identificaram três diferentes regimes de segregação para copolímeros do tipo dibloco. Para valores de  $\chi N \approx 10$ , em regime denominado de *fraca* segregação, os perfis de composição ao longo das fases é senoidal, em torno de um valor médio, de modo que a interface apresenta um aspecto difuso. Nesse regime, as morfologias das microfases são consideravelmente sensíveis a modificações

composicionais e de temperatura (HAMLEY, 1998). Para valores maiores do parâmetro reduzido,  $12 \leq \chi N \leq 100$ , em regime *intermediário* de segregação, a interface é mais delgada, comparativamente ao regime de fraca segregação. Para  $\chi N \gg 100$ , no regime de *forte* segregação, devido à saturação das composições, as fases praticamente contêm seus respectivos componentes puros, sendo suas morfologias dependentes de forma fundamental da composição do sistema.

## 2.4 Aplicações tecnológicas

Os materiais automontados resultantes da segregação de microfases de copolímeros não homogêneos podem apresentar anisotropia óptica e mecânica, alta área interfacial entre os diferentes domínios e ordenamento de longo alcance, encontrando aplicações potenciais em diferentes áreas, tais como materiais compatibilizantes de compostos imiscíveis; materiais mesoporosos, que podem ter utilizações como membranas ou materiais adsortivos e superfícies catalíticas; como componentes de células solares; ou líquidos eletrolíticos estruturados (UEHARA *et al.*, 2006, KAMPERMAN *et al.*, 2004, CHO *et al.*, 2004, SUN, 2003, WATKINS *et al.*, 2005).

### 2.4.1 Compatibilizantes

A aplicação mais imediata desses materiais é como compatibilizantes. Uma prática comum na indústria de materiais poliméricos é o desenvolvimento de materiais que combinam propriedades de diferentes polímeros, por meio da mistura dos homopolímeros que apresentam tais propriedades desejadas (BAKER *et al.*, 2001). Essas misturas, ou blendas, são também frequentemente utilizadas como uma variável econômica ou de mercado, em que um material de desempenho é combinado a materiais de baixo custo, tornando a produção possível em termos técnico-econômicos (WANG *et al.*, 2012).

Entretanto, é comum a incompatibilidade físico-química entre esses materiais homopoliméricos, de modo que a mistura seja fracamente promovida. Para superar esse problema, compatibilizantes podem ser utilizados, que são polímeros ou copolímeros, que, quando adicionados aos polímeros imiscíveis, promovem adesão interfacial,

estabilizando as blendas e possibilitando a obtenção das propriedades e desempenhos desejados (BEERS *et al.*, 1998, BAKER *et al.*, 2001, NICOLAS *et al.*, 2012).

O efeito da arquitetura sobre o processo de compatibilização é bem estabelecido para casos em que os copolímeros possuem cadeias lineares (CHUAI *et al.*, 2003) ou enxertadas (LYATSKAYA *et al.*, 1996, WANG *et al.*, 2012). No caso das cadeias lineares, os copolímeros do tipo “*tapered*” apresentam eficiência de compatibilização maior do que os copolímeros do tipo dibloco, que por sua vez são mais eficientes que os copolímeros do tipo tribloco (YUAN & FAVIS, 2006). Também é conhecido que os compatibilizantes de menor massa molar apresentam melhores desempenhos do que aqueles de maior massa molar (HARRATS *et al.*, 1995).

Nesse contexto, os copolímeros do tipo bloco são vistos como tipos lógicos de compatibilizantes, dado que cada bloco pode apresentar interação favorável a cada um dos componentes imiscíveis e, dado que os blocos são unidos por ligações covalentes, a essas porções interagentes não é facultada uma segregação em maior grau, o que promove a mistura entre os compostos imiscíveis (BAKER *et al.*, 2001).

#### 2.4.2 Materiais mesoporosos

A segregação de fases dos copolímeros não homogêneos também pode ser responsável pela produção de materiais mesoporosos de alta regularidade. Para isto, uma das mesofases deve poder ser removida por alguma técnica de processamento. Estudos mostram a obtenção de materiais mesoporosos a partir de várias morfologias de mesofases de copolímeros do tipo dibloco, tais como esféricas, cilíndricas e giroidais. LI *et al.* (2004) mostraram a síntese de estruturas mesoporosas a partir da substituição dos domínios esféricos em copolímeros poli(estireno-*b*-metacrilato de perfluoro-octil-etila), (PS/PFMA) por CO<sub>2</sub> supercrítico.

Materiais que apresentam mesofases cilíndricas foram utilizados para a síntese de materiais de poros contínuos, após a remoção dos cilindros. ZALUSKY *et al.* (2001, 2002) removeram os cilindros de poli(ácido láctico) (PLA) e de poli(óxido de etileno) (PEO) por meio de solventes seletivos alcalinos e ácidos, respectivamente, das matrizes de copolímeros do tipo dibloco de poli(estireno-*b*-ácido láctico); poli(ciclohexiletileno-*b*-ácido láctico) (PCHE) e poli(estireno-*b*-óxido de etileno).

CHAN *et al.* (1999) obtiveram filmes cerâmicos com microestrutura giroidal a partir da remoção de blocos de hidrocarbonetos, que consistiam em uma das redes giróides, por meio de técnicas que utilizam radiação (ozonólise e ultravioleta), gerando, assim, poros contínuos. UEHARA *et al.* (2006) sintetizaram filmes flexíveis de alta área específica de polietileno, a partir de poli(etileno-*b*-estireno). Os autores mostraram que os domínios amorfos de poliestireno são sensivelmente mais susceptíveis à remoção química ou por radiação do que os os domínios semicristalinos de polietileno.

KAMPERMAN *et al.* (2004) e CHO *et al.* (2004) também relataram a formação de materiais mesoporosos a partir de copolímeros não homogêneos. O primeiro trabalho mostrou a utilização de copolímeros do tipo bloco poli(isopreno-*b*-metacrilato de dietilaminoetila) em compósitos utilizados na fabricação de materiais cerâmicos mesoporosos ordenados e estáveis a altas temperaturas. Os autores mostraram ainda que a capacidade adsortiva para nitrogênio do compósito gerado era comparável à dos adsorventes comerciais. O segundo trabalho mostrou a obtenção de materiais mesoporosos de estruturas lamelares e cilíndricas, a partir da utilização de copolímeros anfifílicos, constituídos por um bloco hidrofílico de poli(óxido de etileno) linear ligado covalentemente a um dendrímero hidrofóbico, constituído de oito ramos de docosila, composto que possui longa cadeia alifática.

#### 2.4.3 Células fotovoltaicas orgânicas

Outra possível aplicação de copolímeros não homogêneos automontados é o processo de fabricação de células solares sensibilizadas por corantes (SUN, 2003). A estrutura interna das células solares é importante para a eficiência do processo de conversão de luz em energia elétrica e geralmente é constituída por compostos inorgânicos, sendo minerais de silício os mais usados, devido ao fato de apresentarem maiores eficiências. No entanto, essas células inorgânicas resultam em custos demasiadamente elevados. Por isso, um dos objetivos das pesquisas desse campo tecnológico é a utilização de células solares mistas, que misturam compostos orgânicos e inorgânicos, ou completamente orgânicas, de custos consideravelmente menores, mas ainda em estágio de desenvolvimento tecnológico insuficiente, devido às eficiências baixas, quando comparadas às células de silício (SUN, 2003).

A estrutura de células solares orgânicas poliméricas é composta por duas fases: uma constituída por um polímero condutor de elétrons e outra por um polímero condutor de buracos (ou lacunas). O mecanismo de um processo fotovoltaico orgânico se inicia com a geração de um éxciton, como resultado de uma fotoabsorção ou uma fotoexcitação (SUN, 2003). Um éxciton é uma quasipartícula constituída por um par elétron-buraco, unidos por meio de uma interação coulômbica (NUNZI, 2002). Posteriormente, o éxciton, que é muito instável, com tempo de vida aproximadamente igual a 500 ps, deve atingir a interface das fases poliméricas para contribuir com o efeito fotovoltaico. A dissociação do éxciton forma o elétron, que deve seguir seu caminho através da fase condutora até o catodo, enquanto o buraco segue até o anodo através da outra fase (NUNZI, 2002).

Algumas complicações, responsáveis pelas baixas eficiências de células orgânicas, ocorrem no processo descrito acima. Caso as fases poliméricas sejam estreitamente interconectadas, o éxciton tem grande probabilidade de chegar à interface antes de se recombinar. Porém, o transporte das cargas é inibido, já que é alta a probabilidade de um encontro entre cargas opostas antes de chegarem aos eletrodos. Caso a área interfacial entre os polímeros seja baixa, a dissociação de éxcitons antes de chegar à interface ocorre, apesar da melhora nas propriedades de transporte, o que também se traduz em baixa eficiência. SUN (2003) introduziu esse problema de otimização, que consiste em encontrar o ponto de máximo da curva área específica *versus* eficiência fotovoltaica, e sugeriu que os copolímeros do tipo bloco automontados poderiam conter a tecnologia para suplantam essa dificuldade, aumentando a eficiência de células solares orgânicas. O autor também ressaltou as vantagens do mais baixo custo e possibilidade da obtenção de células solares flexíveis. WATKINS *et al.* (2005) confirmaram essa vocação dos copolímeros do tipo dibloco por meio de simulações Monte Carlo do processo fotovoltaico em células solares orgânicas constituídas de matrizes desses copolímeros. Os autores relataram eficiências aproximadamente 5 vezes maiores do que as observadas em células orgânicas convencionais, sugerindo que sistemas com ordenamento de longo alcance poderiam ainda aumentar de forma considerável a eficiência do processo.

#### 2.4.4 Eletrólitos estruturados

Há também vislumbre de aplicações de estruturas automontadas de copolímeros não homogêneos na área de armazenamento de energia química (ARMAND &

TARASCON, 2008). Existe uma forte demanda social por tecnologias energéticas eficientes e sustentáveis e as baterias de íons de lítio são promissoras nesse campo. Porém, existe um gargalo para sua utilização: os líquidos eletrolíticos. Esses líquidos, que têm a função de facilitar o transporte de cargas entre o anodo e o catodo, são inerentemente instáveis, sendo altamente inflamáveis e tóxicos, o que faz com que baterias de íons de lítio sejam utilizadas somente em pequenos dispositivos eletrônicos. (HALLINAN JR. & BALSARA, 2013).

SING *et al.* (2014), em impactante artigo publicado pela revista *Nature Materials*, mostraram como copolímeros do tipo bloco podem ser utilizados como eletrólitos sólidos, substituindo os problemáticos líquidos eletrolíticos. Os autores utilizaram um sistema com uma complexidade adicional: em lugar dos copolímeros do tipo dibloco tradicionais (eletricamente neutros), em que a separação de mesofases se dá somente pela incompatibilidade energética entre os blocos, eles utilizaram *copolieletrólitos* do tipo dibloco, que são aqueles em que ao menos um dos blocos contém cargas elétricas. O trabalho mostrou que a automontagem desse tipo de material possibilita o transporte de íons, ao mesmo tempo que mantém a integridade estrutural, favorecendo assim a estabilidade mecânica do sistema. Os autores mostraram que em meios de fraca interação coulômbica, a segregação de fases pode ser suprimida, devido à diminuição da entropia do contra-íon, que tende a se segregar na mesofase do bloco carregado, como estudos teóricos anteriores previam. Porém, para sistemas com alta interação coulômbica, a concentração de cargas passa a ser energeticamente favorecida por um efeito denominado de *coesão de cargas*, o que faz com que a separação de mesofases seja estimulada. Os autores relatam que a formação de mesofases pode se dar mesmo a baixos valores de  $\chi N$ , ocorrendo a formação de nanoestruturas que são inacessíveis a copolímeros do tipo dibloco convencionais, em que o meio percolante é formado pela fase de composição minoritária.

## 2.5 Fenômenos em mesoescala

Os fenômenos de automontagem de materiais poliméricos, assim como vários outros fenômenos da física dos polímeros e da matéria condensada em geral, como micelização, agregação coloidal e gelificação, ocorrem de maneira geral nas micro e mesoescalas, que consistem em larga faixa na escala de tamanhos, situada entre a escala

nanoscópica ( $\approx 10^{-9}m$ ) e a escala macroscópica ( $\geq 10^{-3}m$ ). Esses sistemas apresentam a peculiaridade de ter propriedades macroscópicas fortemente dependentes da estrutura micro/mesoscópica, sendo que a identificação das escalas de tamanho e tempo característicos e a escolha dos modelos e métodos de simulação apropriados para o tratamento de fenômenos em tais escalas constituem tarefas determinantes, dada a importância da captura dos efeitos relevantes particulares ao sistema estudado e a capacidade de tratamento matemático-computacional (MOEENDARBARY *et al.*, 2010).

Os sistemas macroscópicos são geralmente tratados por modelos de *continuum*, em que balanços íntegro-diferenciais para as grandezas conservativas (massa, energia e quantidade de movimento) são desenvolvidos e, em combinação com equações constitutivas, resolvidos para a determinação do comportamento físico do sistema. Já os sistemas na nanoescala, a depender do fenômeno estudado, são tratados a partir de teorias e modelos advindos da mecânica quântica, como métodos *ab initio*, ou da mecânica clássica, como dinâmica molecular (FRENKEL & SMIT, 2001).

Nas técnicas de dinâmica molecular clássicas, cada átomo  $i$  é tratado como uma partícula, possuidora de uma massa  $m_i$  e sujeita a um campo de força  $\mathbf{f}_i$ . As equações de Newton do movimento são integradas para cada partícula, a fim de obter a trajetória do sistema:

$$\begin{cases} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} = \mathbf{v}_i \\ \frac{d\mathbf{v}_i}{dt} = \frac{\mathbf{f}_i}{m_i} \end{cases} \quad (2.14)$$

Portanto, o comportamento nanoscópico do sistema é simulado diretamente e, a partir da trajetória e por intermédio da Teoria Termodinâmica Estatística, propriedades macroscópicas como pressão, temperatura e coeficientes de difusão podem ser obtidos (ALLEN & TILDESLEY, 1991). Entretanto, conforme já citado, muitos dos fenômenos que ocorrem com os polímeros, inclusive os processos de automontagem, objeto desta tese, não ocorrem na nanoescala, mas sim na escala mesoscópica, o que frequentemente torna inexecutáveis as simulações dos processos de automontagem por técnicas de dinâmica molecular clássicas, já que milhões, ou até mesmo bilhões, de átomos se automontam na segregação de mesofases. Destaca-se também a diferença da escala



temporal, já que a dinâmica da formação das microfases é consideravelmente mais lenta do que a dinâmica individual dos átomos, tornando necessária, além de grande quantidade de partículas, a integração em quantidade também excessiva de passos de tempo (GROOT *et al.*, 1999, HOOGERBRUGGE & KOELMAN, 1992).

Baseado nessas premissas, foram desenvolvidas nas últimas décadas técnicas de modelagem e simulação em mesoescala, que buscam preencher essa lacuna na integração entre as escalas nanoscópica e macroscópica. Essas técnicas são, de modo geral, teóricas ou se utilizam da redução de modelos mais fundamentais (*coarse-graining*). Dentre elas, citam-se aqui a Teoria do Campo Autoconsistente (SCFT – do inglês, *Self Consistent Field Theory*) (LI *et al.*, 2013) (que é a técnica mais utilizada para o estudo da separação de microfases de copolímeros do tipo bloco), a Dinâmica Browniana (BD) (GROOT *et al.*, 1999, MURAT *et al.*, 1999), o método Lattice Boltzmann (LB) (GONZÁLEZ-SEGREDO & COVENEY, 2004), o método Monte Carlo (MC) (WATKINS *et al.*, 2005, MARTINEZ-VERACOECHEA & ESCOBEDO, 2005, BEARDSLEY & MATSEN, 2008), a Teoria do Funcional de Densidade Dinâmico (DDFT) (LUO *et al.*, 2016, BROWN *et al.*, 2016) e a Dinâmica de Partículas Dissipativas (DPD – do inglês, *Dissipative Particle Dynamics*) (HOOGERBRUGGE & KOELMAN, 1992). Esta última é apresentada e discutida em detalhes no capítulo seguinte desta tese, dado que a técnica foi utilizada nas simulações do presente trabalho.

## 2.6 Estado da arte da automontagem de copolímeros de microestrutura não-homogênea

### 2.6.1 Materiais do tipo dibloco não dispersos

GROOT e MADDEN (1998) foram os primeiros a utilizar a técnica DPD, com mapeamento dos parâmetros de interação repulsivos obtidos a partir da Teoria de Flory-Huggins, para o estudo da separação de mesofases em copolímeros do tipo bloco. Os autores simularam cadeias não dispersas constituídas de partículas unidas por potenciais harmônicos, em composições de 10, 20, 30, 40 e 50%, e obtiveram todas as estruturas ditas clássicas para o sistema de polímeros dibloco: lamelares, cilíndricas e micelares.

Nas regiões em que os estudos teóricos prevêem a estrutura giróide, os autores encontraram estruturas lamelares perfuradas.

Os autores, por meio do acompanhamento da dinâmica do ordenamento, mostraram que as estruturas emergem por um caminho não trivial, em que uma série de estruturas metaestáveis são formadas antes do sistema atingir o equilíbrio e mostraram que esse caminho dinâmico se dá, principalmente, pela percolação do componente minoritário através de tubos, em meio a uma matriz do componente majoritário. Os resultados dos autores mostraram bom acordo qualitativo com os resultados advindos das teorias de campo médio.

GROOT e MADDEN (1998) também simularam os mesmos sistemas a partir de Dinâmica Browniana (BD), técnica em que as interações hidrodinâmicas não são consideradas. As simulações conduzidas sob condições físico-químicas que culminaram em estruturas cilíndricas (em acordo com previsões das teorias de campo médio) por meio de DPD, resultaram em uma estrutura bicontínua, denominada pelos autores como “tubos conectados”, por meio de BD. Esses mesmos tubos são formados durante a simulação DPD, como uma estrutura metaestável no caminho dinâmico da formação dos cilindros. A partir dessa diferença, os autores concluíram que as interações hidrodinâmicas podem ser condição necessária para a descrição de determinadas fases.

No ano seguinte, GROOT *et al.* (1999) deram continuidade à avaliação da influência das interações hidrodinâmicas em processos de formação de ordem em sistemas de copolímeros dibloco. Os autores mostraram que as fases lamelares, formadas por cadeias simétricas (com composição próxima a  $f_A = 0,50$ ) não são afetadas pelas interações hidrodinâmicas, devido ao mecanismo de formação dessas estruturas, denominado ‘decomposição espinodal’. Este mecanismo não é afetado pelas interações hidrodinâmicas, diferindo da já citada percolação por tubos. Assim, os autores apontaram que as interações hidrodinâmicas são relevantes para a descrição de fases que apresentam periodicidade em mais de uma direção, como, por exemplo, as fases cilíndricas (periodicidade bidimensional) e as fases giróides (periodicidade tridimensional).

Alguns anos depois, esses resultados foram questionados por HORSCH *et al.* (2004), que descreveram as fases cilíndricas sem a consideração das interações hidrodinâmicas. Os autores obtiveram estruturas cilíndricas tanto por DPD, quanto por BD e por dinâmica molecular clássica (MD). No entanto, os autores também não reproduziram em suas simulações as estruturas giróides; em concordância com os resultados de GROOT e MADDEN (1998), obtiveram lamelas perfuradas.

MARTINEZ-VERACOECHEA e ESCOBEDO (2005) voltaram suas atenções para a fase giróide, importante nas aplicações relacionadas a células solares sensibilizadas por corantes e que não era descrita por técnicas de simulação baseada em partículas, apesar de ser encontrada tanto experimentalmente quanto pelas teorias de campo médio. Essas fases, apesar de obtidas teoricamente, apresentavam uma faixa de estabilidade bastante estreita nos diagramas de fases. Essa baixa estabilidade era atribuída a um fenômeno denominado “*packing frustration*”: as estruturas giróides são formadas por tubos e nós e as cadeias que ocupam os interiores dos nós estão sujeitas, para a formação desses nós, a torções e estiramentos, ocasionando perda de entropia configuracional e translacional. Os autores atentaram para a importância das dimensões da caixa de simulação para a descrição das mesofases de periodicidade tridimensional, como as fases giróides, e argumentaram que as dimensões das caixas de simulação devem ser aproximadamente um múltiplo das unidades de repetição periódicas, denominadas “*células unitárias*”. Para o caso de sistemas com periodicidade de dimensão menor que três, como as lamelas e os tubos cilíndricos, essa questão é de menor relevância, pois tais mesoestruturas podem sofrer rotação, adequando-se ao tamanho da caixa de simulação (liberdade que as fases de periodicidade tridimensional não possuem). Os autores, portanto, atribuíram essa frustração de periodicidade como causadora da não obtenção das fases giróides em simulações baseadas em partículas, como as de GROOT e MADDEN (1998) e HORSCH *et al.* (2004). Para verificar essa hipótese, realizaram uma série de simulações Monte Carlo, utilizando um modelo de rede (*lattice*) e variando o tamanho da caixa de simulação, e terminaram por obter as estruturas giróides exatamente nos casos em que a caixa de simulação tinha dimensões múltiplas do tamanho da célula unitária.

MARTINEZ-VERACOECHEA e ESCOBEDO (2005) utilizaram o fator de estrutura estático,  $S(\mathbf{q})$ , propriedade bastante empregada por experimentalistas, que é proporcional à intensidade da luz espalhada por nêutrons ou raios-X, para avaliar as estruturas obtidas. Os trabalhos anteriores de simulações baseadas em partículas avaliavam as morfologias das mesofases formadas somente por inspeção visual. Os resultados dos autores corroboraram as conclusões de HORSCH *et al.* (2004) sobre a possibilidade de descrição de morfologias de periodicidade de dimensão maior que 1 com auxílio de técnicas que não consideram as interações hidrodinâmicas, devido ao fato de que também foram obtidas estruturas cilíndricas em métodos de simulação que não incorporaram tais interações.

MARTINEZ-VERACOECHEA e ESCOBEDO (2005), analisando aspectos conformacionais das cadeias que ocupam os centros dos nós, não encontraram evidência de estiramento das cadeias, mas sim uma zona de baixa densidade no interior dos nós, que também pode ser causadora de *packing frustration*. Os autores ainda simularam um sistema bidisperso e verificaram que a maior dispersão é capaz de favorecer a estabilização das estruturas giróides, pois as cadeias maiores tendem a ocupar os centros dos nós, o que reduz o efeito de *packing frustration*, resultando em um aumento da faixa de temperaturas em que a fase giróide é estável. Por fim, os autores concluíram que a escolha das dimensões da caixa de simulação é importante, já que caixas de tamanhos indevidos podem estabilizar estruturas metaestáveis, como ocorrido com GROOT e MADDEN (1998), GROOT *et al.* (1999) e HORSCH *et al.* (2004).

Em trabalho posterior (MARTINEZ-VERACOECHEA & ESCOBEDO, 2006), os autores utilizaram uma combinação de DPD com MC e também obtiveram a fase giróide, sendo o primeiro trabalho a obter esse tipo de estrutura em simulações de espaço contínuo. Diferentemente do trabalho anterior, os autores encontraram evidência para *packing frustration* devido ao estiramento das cadeias, por meio da comparação das distâncias de ponta a ponta entre as cadeias que ocupam os nós e as cadeias que ocupam os tubos.

Ainda interessados nas fases giróides, os autores estudaram a estabilização desse tipo de estrutura por meio da simulação de blendas dos copolímeros do tipo dibloco com homopolímeros do componente minoritário (MARTINEZ-VERACOECHEA & ESCOBEDO, 2009). Os autores obtiveram resultados interessantes: a adição de homopolímeros possibilita, além de expandir a faixa de estabilidade da fase giróide, a obtenção de diversas outras morfologias bicontínuas e que não são produzidas por copolímeros do tipo dibloco puros, como por exemplo *double-diamond* (DD) e *plumber's nightmare* (PB). Nessas simulações, os homopolímeros tenderam a ocupar o centro dos nós, aumentando a estabilidade. Nesse trabalho, os autores reforçaram algumas desvantagens das simulações baseadas em partículas, como os efeitos de tamanhos finitos e das condições iniciais, que podem resultar em múltiplas fases para o mesmo sistema termodinâmico.

SOTO-FIGUEROA *et al.* (2007a) utilizaram DPD para estudar o comportamento da automontagem de blendas de copolímeros do tipo dibloco poli(estireno-*b*-isopreno), com o poliestireno como componente minoritário, e homopolímeros de poliestireno. Os autores enfatizaram a modificação das morfologias das microfases a partir da adição de

homopolímeros, de modo que, partindo de um sistema automontado com morfologia de micelas esféricas de poliestireno em meio a uma matriz de poli(isopreno), relataram a evolução dinâmica para micelas com ordenamento cúbico de corpo centrado, cilindros hexagonalmente empacotados, lamelas perfuradas e lamelas completas, conforme ocorria o aumento gradativo da concentração poliestireno homopolímero. Os autores também relataram que as cadeias homopoliméricas de poliestireno segregam-se, ocupando preferencialmente os centros dos microdomínios em que são compatíveis.

Em outro trabalho, SOTO-FIGUEROA *et al.* (2007b) criticaram escolhas de parâmetros de interação entre os diferentes tipos de partículas DPD, ditas por eles como arbitrárias, pautadas em vagos ajustes experimentais, e estabeleceram uma forma de determinação dos parâmetros, utilizando resultados da Teoria de Flory-Huggins e simulações Monte Carlo com detalhes atômicos. Os autores validaram a metodologia proposta por meio da apresentação de boa comparação entre as morfologias obtidas em suas simulações, para copolímeros de poli(estireno-*b*-isopreno) linear e do tipo estrela, e as obtidas experimentalmente, visualizadas por meio de técnicas de microscopia de transmissão eletrônica (TEM).

Em artigo de revisão, MOENDARBARY *et al.* (2010) abordaram a utilização de DPD em diversos tópicos relacionados aos copolímeros do tipo dibloco, além dos aspectos relacionados aos respectivos processos de automontagem, como os comportamentos frente a efeitos de cisalhamento e a efeitos de confinamento, e sobre outros aspectos relacionados à capacidade de formação de micelas.

### 2.6.2 Automontagem em outros tipos copoliméricos – enxerto, *miktoarm*, estrela e terpolímeros

ZHANG *et al.* (2008) utilizaram a Teoria do Campo Autoconsistente – SCFT para o estudo de outras arquiteturas copoliméricas não homogêneas, além dos ostensivamente estudados sistemas diblocos. Os autores realizaram a confecção de diagramas de fase em regimes de forte e fraca segregação para copolímeros de arquitetura não linear, mais especificamente para copolímeros enxertados, apoiados nos resultados experimentais sobre a síntese de poli(isopreno) (cadeia principal) enxertado com poliestireno (GIDO *et al.*, 1996), que resultaram em lamelas, cilindros e micelas esféricas. ZHANG *et al.* (2008) encontraram diferenças severas para os contornos das fases, em comparação ao caso dos

copolímeros do tipo dibloco. Os domínios espaciais também foram alterados e o diagrama se mostrou assimétrico sobre a reta composicional  $f_A = 0,50$ .

YILDIRIM *et al.* (2011) utilizaram DPD para o estudo da segregação de microfases de copolímeros à base de polifenilenos enxertados. Mais especificamente, adicionaram potenciais de ângulos de ligação entre as partículas da cadeia principal, com o intuito de descrever a rigidez da sequência métrica de fenilenos, que forma nanotubos. Os fenilenos apresentam interessantes propriedades de cristais líquidos, além de fotoluminescência e eletroluminescência, o que torna o uso desses materiais promissor em aplicações ópticas e eletrônicas. Porém, a rigidez do material faz com que seja insolúvel e infusível, comprometendo a processabilidade, de modo que o enxerto é feito para melhorar suas propriedades de processamento. Os autores estudaram diversos materiais enxertados, tais como poli( $\epsilon$ -caprolactana), poliestireno e poli(óxido de etileno), e obtiveram resultados que se comparam bastante bem com imagens de microscopia de força atômica (AFM).

LI *et al.* (2013) utilizaram SCFT para o estudo de terpolímeros (aqueles que possuem três espécies métricas) do tipo estrela confinados em cavidades esféricas (nanopartículas). Como o sistema tem mais de dois componentes, os autores exploraram um diagrama de fases triangular. Uma série de novas morfologias foram encontradas e estas se mostraram extremamente dependentes da superfície das nanopartículas.

HART *et al.* (2014) estudaram o efeito da arquitetura das cadeias de copolímeros do tipo pente e do tipo estrela sobre o processo de automontagem. Utilizando o simulador LAMMPS, os autores realizaram grande conjunto de simulações DPD de cadeias não dispersas, variando-se a quantidade de ramos (para o caso do tipo pente) e de braços (para o caso do tipo estrela), os tamanhos de ramos (ou de braços), composição química e o grau de incompatibilidade entre os comonômeros. Os autores verificaram que um aumento no número de ramos (ou braços) faz reduzir a habilidade das cadeias de sofrer segregação, reduzindo a temperatura em que ocorre as transições de fase ordem-desordem. Os autores também observaram o comportamento conformacional das cadeias, mais especificamente as posições *loop* e ponte na formação de mesofases lamelares. Uma cadeia ramificada em conformação ponte é aquela em que um determinado tipo de bloco ocupa mais de uma lamela a que é compatível, de modo que o outro componente ocupa a interlamela. Já a posição em *loop* é aquela em que isso não ocorre, de modo que os componentes da cadeia ocupam apenas uma única lamela a que são compatíveis. Os autores verificaram que a arquitetura estrela apresenta maiores conformações ponte,

comparada à arquitetura pente e que, para ambas as arquiteturas, o aumento do número de ramos (ou braços) aumenta a proporção de cadeias em conformação ponte.

PARK *et al.* (2015), em artigo de revisão sobre os copolímeros do tipo estrela, abordaram tópicos da automontagem desses materiais. Dois tipos de copolímeros estrela foram abordados: os *miktoarm*  $[A_m B_n]$ , que apresentam  $m$  braços homopoliméricos do tipo A e  $n$  do tipo B, e os *star-shaped*  $[(A - b - B)_m]$ , que apresentam  $m$  braços copoliméricos. O artigo mostra que a arquitetura molecular altera determinantemente os contornos das fases, em comparação aos clássicos copolímeros do tipo dibloco. Morfologias cilíndricas são estáveis mesmo em casos de frações volumétricas altamente assimétricas, capacidade não apresentada pelos copolímeros dibloco lineares. Os autores também relataram que o valor de  $\chi N$  crítico é consideravelmente maior do que o apresentado pelos copolímeros do tipo dibloco. Por fim, destacaram a área como promissora, devido ao fato de morfologias não lineares, ainda pouco exploradas, apresentarem comportamentos muito distintos aos dos copolímeros do tipo dibloco.

ZHOU *et al.* (2015) estudaram, utilizando DPD, a dinâmica da separação de microfases de terpolímeros do tipo tribloco lineares em solução. Os autores obtiveram, somente com a adição de mais um bloco componente, expansão dramática do espectro de morfologias acessíveis, em comparação ao copolímero do tipo dibloco. Os autores relataram que os materiais copoliméricos lineares, assim como os não lineares, são capazes de formar estruturas complexas concêntricas, como micelas compartimentalizadas, fato que a comunidade científica desconhecia até o trabalho de síntese experimental de BETTHAUSEN *et al.* (2014). ZHOU *et al.* (2015) exploraram o diagrama de fases para esse sistema e concluíram que, para além da morfologia final, a concentração de terpolímero influenciava a dinâmica do processo de segregação de microfases.

O comportamento de automontagem de copolímeros do tipo *tapered* foi também explorado, tanto experimentalmente (LUO *et al.*, 2016) quanto por técnicas teóricas (LUO *et al.*, 2016, BROWN *et al.*, 2013, 2016) e de simulação (BROWN *et al.*, 2017). Esses materiais apresentam “gradiência” na composição química ao longo de uma região da cadeia. No caso em que essa região ocupa toda a cadeia, tem-se os tradicionais copolímeros do tipo gradiente (PAKULA & MATYJASZEWSKI, 1996). Acredita-se que o controle e a forma da gradiência pode ajustar a miscibilidade entre os componentes do material (KUAN *et al.*, 2015, SUN & GUO, 2015)

Foram conduzidos estudos para investigação de dois diferentes “*tapes*”: um denominado ‘normal’, em que as concentrações caem de forma suave ao longo de toda a cadeia, de modo que a região mais rica no componente A do *tape* se liga a um bloco do componente A puro e a região menos rica em A do *tape* se conecta a um bloco contendo componente B, e outro denominado “inverso”, com a região rica em A se ligando ao bloco que contém B puro e vice-versa. BROWN *et al.* (2013) conduziu estudos de SCFT para diversos graus de “*tapering*” e obteve um aumento da área ocupada, no diagrama de fases, pela configuração giroidal, de obtenção mais custosa nos diagramas de fase de copolímeros do tipo dibloco não dispersos. Os autores apontaram que a região do *tape* diminui os efeitos de *packing frustration*, aumentando a estabilidade da fase giroidal. Os autores também constataram que para os copolímeros com *tape* inverso, o tamanho dos domínios segregados é aproximadamente constante para muitos graus de incompatibilidade entre os componentes, diferente, também, do que ocorre com os copolímeros do tipo dibloco.

LUO *et al.* (2016) e BROWN *et al.* (2016) estudaram os mesmos sistemas utilizando DFT e obtiveram diagramas de fases que se comparam bem com resultados experimentais e de SCFT. BROWN *et al.* (2017) realizou estudos, por meio de SCFT e de MD clássica, com foco nos copolímeros de *tape* inverso e os resultados corroboraram os artigos anteriores, mostrando que o comportamento de tal tipo de copolímero era sensivelmente diferente daquele apresentado pelos copolímeros do tipo dibloco. Os autores descreveram a obtenção de interfaces planas (mesoestruturas lamelares) para sistemas de cadeias copoliméricas bastante assimétricas. Outro resultado de valor foi a formação de cilindros pelo componente majoritário, em uma espécie de “inversão de fases”, tal como ocorre nos já apresentados copolieletrólitos do tipo dibloco de SING *et al.* (2014).

Simulações DPD foram utilizadas em outras áreas que envolvem também a física de polímeros. HUANG *et al.* (2012) utilizaram DPD para estudar o efeito compatibilizante das nanoesferas de Janus, para estabilização de misturas de homopolímeros imiscíveis. As nanoesferas constituem uma alternativa aos copolímeros dibloco e, quando atingem concentração maior que uma concentração micelar crítica (CMC), provocam a formação de micelas (LI *et al.*, 2011).



### 2.6.3 Materiais microestruturalmente dispersos

O fato dos materiais copolímeros do tipo bloco terem, inicialmente, sua produção viabilizada tecnicamente pelo advento das polimerizações iônicas, que produzem materiais com distribuições de massas molares estreitas, fez com que surgisse uma natural associação entre “baixa dispersão” e “copolímeros do tipo bloco/automontagem” (HILLMYER, 2007). Marc Hillmyer escreve sobre esse fenômeno em breve artigo, citando que o primeiro sentimento de um químico que produz, a partir de técnicas de polimerização viva ou controlada, um material com  $\bar{M}_w / \bar{M}_n > 1,25$  é o do desejo de descartar tal produto, como se contivesse um defeito (HILLMYER, 2007).

Os primeiros estudos experimentais e teóricos que abordaram possíveis efeitos de dispersão sobre o comportamento de segregação de mesofases de copolímeros do tipo dibloco utilizaram blendas de copolímeros com baixas dispersões para mimetizar materiais dispersos (SPONTAK, 1994, COURT & HASHIMOTO, 2001). Nesses estudos de distribuições aproximadamente discretas, resultantes do processo de mistura, foram relatadas a formação de mesofases, principalmente lamelares, nos casos de maior grau de incompatibilidade entre os comonômeros, mas, por outro lado, os autores observaram, nos casos que apresentavam graus mais elevados de dispersão, que a separação de (macro)fases ocorria, fato que não era observado nos tradicionais copolímeros do tipo dibloco não dispersos

Mais recentemente, maiores desenvolvimentos no campo da síntese de polímeros tornou possível a produção de materiais copolímeros do tipo dibloco com distribuição de propriedades microestruturais verdadeiramente (contínuas) mais largas, isto é, o que possibilitou o estudo mais sistemático dos efeitos da dispersão sobre o comportamento de automontagem desses materiais.

BENDEJACK *et al.* (2002) foram os primeiros a produzir copolímeros do tipo dibloco com elevadas dispersões como resultado direto de um processo de polimerização. Os autores utilizaram MADIX (*Macromolecular Design via the Interchange of Xanthates*), uma técnica de polimerização radicalar controlada, de desenvolvimento, a época, bastante recente (CHARMOT *et al.*, 2000), que permite a produção de copolímeros não homogêneos com distribuições mais largas de massas molares, para produzir copolímeros do tipo dibloco de poli(estireno-*b*-ácido acrílico)(PS-PAA) possuindo  $\bar{M}_w / \bar{M}_n \approx 2$ . Estudando tais copolímeros puros e em blendas com poliestireno homopolímero, os autores relataram a obtenção de mesofases micelares (sem

ordenamento), cilíndricas e lamelares. Esse trabalho suscitou um maior interesse em materiais de microestrutura controlada e dispersa, dado que os autores não observaram segregação de macrofases.

LISTAK *et al.* (2008) utilizaram uma técnica, denominada *ativadores regenerados por transferência de elétrons* (ARGET), desenvolvida para se reduzir a quantidade de cobre (Cu) catalisador em reações de polimerização radicalar por transferência de átomos (ATRP), para produzir poli(estireno-*b*-metacrilato de metila) (PS-MMA). Os autores mostraram que, a depender da quantidade de cobre catalisador utilizado na reação, os blocos de MMA apresentam diferentes graus de dispersão, relatando para tais blocos dispersão de  $1,1 < \bar{D} < 1,8$ . Adicionalmente, os autores mostraram que a assimetria nas distribuições dos blocos exercia efeito sobre a estabilização das mesofases lamelares perfuradas, de difícil obtenção para copolímeros não dispersos. YADAV *et al.* (2018) mostraram que, além da concentração de cobre, a adição de fenilhidrazina no contexto de reações via ATRP também pode ser utilizada de forma efetiva para controlar a dispersão dos materiais formados. Os autores relatam obtenção de poli(acrilato de tert-butila) com dispersões compreendidas na faixa  $1,1 < \bar{D} < 2,2$ .

É possível obter maiores graus de dispersão, mesmo utilizando polimerizações aniônicas ou radicalar controladas convencionais, lançando-se mão de técnicas advindas da engenharia das reações de polimerização, como, entre outras, a utilização de diferentes configurações de reatores (HUSTAD *et al.*, 2007, ARAUJO & PINTO, 2013, LEMOS *et al.*, 2015) e como o controle da taxa de mistura dos comonômeros e iniciadores (MORSBACH *et al.*, 2016).

HUSTAD *et al.* (2007) relataram a produção de olefinas do tipo dibloco em tanques de mistura (CSTR) em série. Cada espécie monomérica foi alimentada em um reator e, dado que tais reatores apresentam distribuição de tempos de residência (DTR) exponencial, cada um dos blocos formados apresentou a distribuição de tamanhos mais provável (Flory), em que  $\bar{D} \approx 2,0$ . ARAUJO & PINTO (2013) descreveram a síntese de copolímeros do tipo poliestireno-*b*-poli(estireno-*alt*- metacrilato de metila) utilizando polimerização mediada por nitróxido (NMP) em um reator tubular equipado com entradas laterais. MORSBACH *et al.* (2016) mostraram, por meio da produção de polímeros a base de estireno em reatores tubulares via polimerização aniônica, que a dispersão da distribuição de massas molares pode ser sintonizada pelo modo de mistura do monômeros e do iniciador. Fluxos maiores promovem uma mistura mais rápida e resulta em

dispersões menores, já quando a mistura é lenta, a iniciação é prolongada, de modo a resultar em materiais mais dispersos. Os autores relataram a obtenção de materiais com dispersão na faixa  $1,15 < \bar{D} < 2,20$ .

BEARDSLEY e MATSEN (2008) estudaram o efeito da dispersão em líquidos copoliméricos do tipo dibloco poli(A-*b*-B), de composição simétrica, com o bloco B não disperso e os blocos A com tamanhos que seguem a distribuição Schultz-Zimm. Tanto teoricamente (MATSEN, 2006) quanto experimentalmente (LYND *et al.*, 2007, LYND *et al.*, 2008), já era conhecido que a dispersão nos comprimentos de cadeia gera um aumento de tamanho dos domínios segregados, visto que as cadeias de diferentes tamanhos são mais aptas a preencher os domínios de forma mais eficiente. Porém, estudos baseados na teoria de campo autoconsistente previam um grande deslocamento no sentido da diminuição de  $\chi N$  para a curva de transição ordem-desordem, enquanto os experimentos mostraram que esta era aproximadamente constante, sofrendo apenas pequenos deslocamentos em ambas as direções. Assim, BEARDSLEY e MATSEN (2010) investigaram essas discrepâncias com auxílio de simulações Monte Carlo, utilizando um modelo de rede. Conforme previsto, os autores verificaram aumento dos tamanhos dos domínios segregados, quando comparados com o caso em que ambos os blocos são não dispersos e, assim como os resultados experimentais, também constataram que a curva de transição ordem-desordem era aproximadamente constante para larga faixa de dispersão dos blocos do componente A. Os autores concluíram que os efeitos de flutuação, não contabilizados nos cálculos teóricos, são amplificados pela dispersão, gerando assim tais discrepâncias. BEARDSLEY e MATSEN (2010) também ressaltaram o fato de que, sendo os sistemas dispersos multicomponentes, é necessária atenção à possibilidade de coexistência de fases.

GAVRILOV *et al.* (2013) realizaram importante estudo de construção de diagramas de fases, a partir de DPD, para copolímeros do tipo dibloco por meio de potente supercomputador. Os autores utilizaram sistemas maiores em volume e em tamanho de cadeia e construíram diagramas de fases para três sistemas copoliméricos que diferem quanto à disposição métrica e à dispersão: dibloco não dispersos, dibloco dispersos (Flory-Flory) e multiblocos dispersos. Assim como MARTINEZ-VERACOECHEA e ESCOBEDO (2005), os autores também utilizaram o fator de estrutura estático para avaliação das estruturas obtidas.

Por meio do acompanhamento das flutuações da pressão do sistema, GAVRILOV *et al.* (2013) verificaram, para os sistemas não dispersos, que as transições ordem-

desordem são as únicas transições de primeira ordem (apresentam um pico na curva  $\delta p^2$  vs.  $\chi N$ ), enquanto as demais transições entre fases (ordem-ordem) não o são (portanto, são de segunda ordem). Para o sistema de diblocos dispersos, os autores encontraram no diagrama de fases, como aventado pelos estudos de Monte Carlo de BEARDSLEY & MATSEN (2008), uma região de coexistência de fases giróides e cilíndricas. Tal como os estudos anteriores de simulação e os experimentos mostravam, os autores verificaram que a dispersão altera os domínios espaciais, como as espessuras lamelares e os raios dos cilindros e micelas, e também os limites das fases (posição das curvas de transição ordem-ordem), mas não afeta demasiadamente a curva de transição ordem-desordem. Já o sistema composto por copolímeros multiblocos, sujeitos a maiores restrições devido à estrutura de cadeia, em que vários blocos são unidos por ligações covalentes, apresentou riqueza morfológica consideravelmente menor. Nesse caso, os resultados relataram somente estados desordenados e lamelares, sendo as lamelas encontradas em sistemas com alta simetria composicional e alta incompatibilidade energética entre os blocos. Os autores, por fim, ressaltaram a carência de estudos sobre os impactos de outras distribuições de tamanhos dos blocos, resultantes de sínteses possíveis, no processo de automontagem.

MARKINA & CHERTOVICH (2015) estudaram por meio de DPD a influência das dispersões dos tamanhos dos blocos sobre os domínios cilíndricos e lamelares gerados pela segregação de mesofases de copolímeros do tipo dibloco. Assim como GAVRILOV *et al.* (2013), este trabalho foi pioneiro na investigação de sistemas dibloco com dispersão em ambos os blocos. Os autores observaram que os blocos menores preenchem a interface e os bloco maiores preenchem o interior dos domínios formados e que este efeito é mais pronunciado quanto maior o parâmetro reduzido  $\chi N$ .

JIAO *et al.* (2016) utilizaram DPD para construir diagramas de fases para copolímeros do tipo dibloco de cadeias curtas. Os autores apresentam interesse em sistemas com tamanhos de cadeia diminutas para a obtenção de mesofases de domínios também diminutos. Foram construídos diagramas de fases para três diferentes sistemas: um não disperso, outro com dispersão em apenas um dos blocos (assimetricamente disperso) e um terceiro, em que ambos os blocos componentes apresentam dispersão. Os autores utilizaram a distribuição de tamanhos de Schulz-Zimm para modelar os sistemas com dispersão. Para o sistema assimetricamente disperso, sendo  $A$  o componente disperso, os autores verificaram que uma estrutura bicontínua apresentava faixa de

estabilidade em razoável extensão de composição ( $0,6 < f_A < 0,7$ ), bem como assimetria do diagrama de fases em relação ao eixo  $f_A = 0,5$ .

## 2.7 Justificativa da tese

É possível perceber que as técnicas de simulação baseadas em partículas, principalmente DPD, são bastante úteis para o estudo dos comportamentos de sistemas de interesse da física da matéria condensada. Dentre esses comportamentos, destacam-se os interessantes processos de segregação de mesofases, que proporcionam aos copolímeros de microestrutura não homogênea uma série de aplicações tecnológicas.

No entanto, o estudo desses materiais foi, por muito tempo, centrado exclusivamente nos materiais de baixa dispersão, produzidos em bateladas, a partir das técnicas de polimerização viva ou controlada, mesmo que já houvesse relatos da produção exitosa de copolímeros não homogêneos de distribuições mais largas de propriedades microestruturais. A situação para os estudos teóricos e de simulação é ainda mais dramática, sendo realizados quase que exclusivamente sob a condição idealizada da não dispersão ou assimetricamente distribuídos. Os primeiros estudos acerca dos copolímeros do tipo dibloco, que levam em consideração dispersão para ambos os blocos, são recentes (GAVRILOV *et al.*, 2013, MARKINA & CHERTOVICH, 2015, JIAO *et al.*, 2016).

Assim, o presente trabalho teve como objetivo contribuir para o preenchimento dessa lacuna, por meio do estudo da segregação de mesofases de sistemas copoliméricos que apresentam distribuições de tamanhos de blocos típicas de polímeros produzidos por técnicas de polimerização radicalares controladas e não controladas, bem como o estudo da segregação de mesofases de materiais formados por misturas de copolímeros de diferentes composições e morfologias.

Especificamente, a tese teve dois objetivos principais: *i*) apresentar desenvolvimento metodológico para a realização de estudos de dinâmica molecular de sistemas poliméricos microestruturalmente dispersos e *ii*) analisar a influência das principais distribuições de propriedades microestruturais, como as DTC, DCQ e DTB, sobre o processo de automontagem de copolímeros de microestrutura não homogênea.

Para atingir tais objetivos, o problema de amostragem de materiais poliméricos de microestrutura dispersa para simulações baseadas em partículas foi estabelecido e resolvido por meio do desenvolvimento de códigos computacionais. Simulações de

dinâmica molecular foram realizadas utilizando parâmetros típicos encontrados na literatura. Sistemas com DTC, DCQ e DTBs tipicamente encontradas em processos de polimerização reais foram simulados em diferentes condições de dispersão. Os conhecidos sistemas de microestrutura não dispersa, resultantes de polimerizações idealizadas, foram também simulados para fins de *benchmarking*.

Dada a importância industrial e tecnológica das blendas poliméricas, também foram realizadas simulações de blendas formadas por polímeros imiscíveis e copolímeros com potencial compatibilizante. Cenários que utilizam diferentes espécies copoliméricas em diferentes composições foram considerados, com intuito de avaliar como diversos aspectos da microestrutura impactam a mistura.

## Capítulo 3.

# Metodologia – Aspectos Numéricos e Computacionais

### 3.1 Considerações preliminares

Neste capítulo são descritas minuciosamente as técnicas utilizadas para o desenvolvimento da tese, realizada de forma computacional. Além das técnicas, são discutidos os programas de propriedade intelectual de terceiros utilizados e os programas desenvolvidos no âmbito desta tese. Destaca-se que todos os *softwares* utilizados são de uso gratuito, sendo quase todos livres e de código aberto. Além dos programas, ao final do capítulo é apresentada a infraestrutura de *hardware* utilizada no trabalho.

São apresentadas a seguir a técnica DPD e diversos outros aspectos que permeiam a técnica, como a fundamentação, os detalhes matemáticos e a parametrização que a técnica demanda. Os detalhes associados às aplicações de DPD em simulações de sistemas poliméricos são apresentados, principalmente os esforços conduzidos para determinar, a partir da Teoria de Flory-Huggins, alguns parâmetros relevantes para as simulações. Ao final da explanação sobre DPD, são descritos dois importantes *softwares* utilizados: o LAMMPS (PLIMPTON, 1995), simulador de dinâmica molecular empregado, e o VMD (HUMPHREY, 1996), *software* de visualização de sistemas moleculares utilizado.

O problema da geração das configurações iniciais, necessárias para realização de simulações baseadas em partículas, é discutido com a apresentação de alguns programas que solucionam tal problema, como o Packmol (MARTÍNEZ *et al.*, 2009). No âmbito das simulações de sistemas poliméricos microestruturalmente dispersos, outros problemas adicionais são discutidos, como o da amostragem das cadeias simuladas e o da escrita dos parâmetros geométricos dessas cadeias. O tratamento dessas questões resultou em um novo código chamado Polybuild (LEMOS *et al.*, 2019), cujo funcionamento é também discutido.

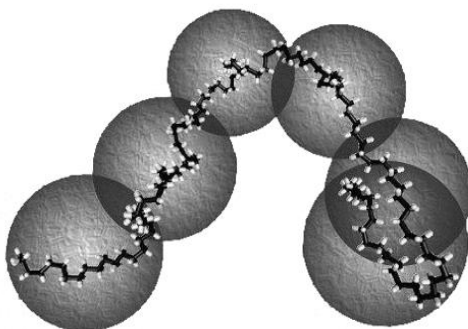
É feita uma apresentação detalhada do fator de estrutura estático,  $S(\mathbf{q})$ , que é uma propriedade utilizada para a validação de simulações de dinâmica molecular e que também foi utilizada no desenvolvimento desta tese para a discriminação das estruturas mesofásicas obtidas nas simulações.

Dado que o processo de simulação de um único sistema polimérico microestruturalmente disperso é intrincado, envolvendo diversas etapas e a utilização de diversos programas, uma seção do capítulo é dedicada para apresentar uma visão geral de todo o processo de simulação, de forma a clarificar o procedimento metodológico utilizado na tese.

## 3.2 Dinâmica de Partículas Dissipativas (DPD)

### 3.2.1 Conceito geral do método

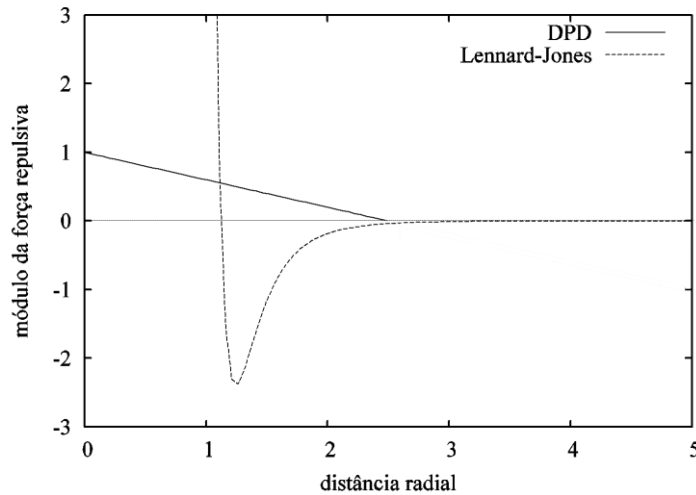
DPD consiste em um método de simulação da dinâmica de partículas baseado no conceito de *coarse-graining* desenvolvido por HOOGERBRUGGE & KOELMAN (1992). A formulação DPD apresenta algumas importantes características. A primeira é que cada partícula DPD (*bead*) representa não um átomo, como em uma dinâmica molecular convencional (abordagem *all-atoms*), mas uma molécula, fração de molécula ou elemento de fluido. Para tal, um conjunto de átomos é agrupado e tratado como uma única partícula (abordagem *united-atoms*), como mostrado na **Figura 3.1**. Diz-se, por isso, que se trata de uma técnica de *coarse-graining*.



**Figura 3.1:** Abordagem *united-atoms*, utilizada em técnicas *coarse-grained* de dinâmica molecular, tal como DPD.



Outra característica importante da técnica é que a interação das partículas se dá por meio de um potencial macio (*soft potential*), o que significa que as partículas podem se sobrepor espacialmente, diferentemente dos potenciais rígidos, utilizados em abordagens *all-atoms*, em que a energia repulsiva entre duas partículas diverge quando a distância entre as partículas tende a zero, como ilustrado na **Figura 3.2** (FRENKEL & SMIT, 2001).



**Figura 3.2:** Potencial de esferas macias, utilizado em simulações DPD, e o potencial de Lennard-Jones, largamente utilizado para descrição das interações de curto alcance em simulações de dinâmica molecular convencionais.

Os potenciais rígidos limitam o passo de tempo utilizado na integração das equações do movimento, dada a energia envolvida quando ocorrem situações de grande aproximação entre as partículas, o que não acontece quando são utilizados potenciais macios. Cada partícula DPD representa um conjunto de átomos, o que possibilita a simulação de sistemas em escala superiores à escala atômica. Os potenciais macios utilizados em DPD permitem a utilização de passos de integração maiores, o que pode possibilitar a exequibilidade computacional de simulações de processos que apresentam dinâmica temporal em mesoescala (HOOPERBRUGGE & KOELMAN, 1992, ESPAÑOL & WARREN, 1995).

Em uma simulação DPD, um conjunto de partículas interagentes apresenta dinâmica descrita pelas já mostradas Equações de Newton do movimento (2.14), sendo o campo de força  $\mathbf{f}_i$ , a que cada partícula está submetida, representado pela soma de três

termos: uma força conservativa, uma força de arrasto (*drag*) e uma força aleatória (*random*):

$$\mathbf{f}_i = \sum_{j \neq i} (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R), \quad (3.1)$$

em que cada partícula  $i$  interage com todas as partículas vizinhas  $j \neq i$  que se encontram dentro de certa distância  $R_c$ , denominada *raio de corte*.

A força conservativa pode ser representada por um potencial macio com a seguinte forma (GROOT & WARREN, 1997):

$$\mathbf{F}_{ij}^C = \begin{cases} a_{ij} \left(1 - \frac{|\mathbf{r}_{ij}|}{R_c}\right) \hat{\mathbf{r}}_{ij}, & \text{caso } |\mathbf{r}_{ij}| < R_c \\ 0, & \text{caso } |\mathbf{r}_{ij}| \geq R_c \end{cases}. \quad (3.2)$$

em que  $a_{ij}$  é o parâmetro de repulsão e depende dos tipos das partículas  $i$  e  $j$  interagentes;  $\mathbf{r}_{ij}$  é o vetor que une as partículas  $i$  e  $j$  e aponta para a partícula  $j$ , isto é:

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i, \quad (3.3)$$

e  $\hat{\mathbf{r}}_{ij}$  é o vetor unitário que possui a direção e o sentido de  $\mathbf{r}_{ij}$ , ou seja:

$$\hat{\mathbf{r}}_{ij} = \frac{\mathbf{r}_{ij}}{|\mathbf{r}_{ij}|}. \quad (3.4)$$

As forças de arrasto e aleatórias simulam, respectivamente, um sumidouro e uma fonte de energia, em uma combinação que resulta em um termostato estocástico. A força de arrasto tem a seguinte forma (GROOT & WARREN, 1997):

$$\mathbf{F}_{ij}^D = \begin{cases} -\gamma\omega^D(\mathbf{r}_{ij})(\mathbf{v}_{ij} \cdot \hat{\mathbf{r}}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & \text{caso } |\mathbf{r}_{ij}| < R_c \\ 0, & \text{caso } |\mathbf{r}_{ij}| \geq R_c \end{cases}. \quad (3.5)$$

em que  $\gamma$  é chamado de coeficiente de arrasto e fornece a magnitude da força de arrasto;  $\omega^D = \omega^D(\mathbf{r}_{ij})$  é uma função peso, que mostra como a força de arrasto varia com a distância entre as partículas; e  $\mathbf{v}_{ij}$  é a velocidade relativa:

$$\mathbf{v}_{ij} = \mathbf{v}_j - \mathbf{v}_i. \quad (3.6)$$

Já a força aleatória apresenta a seguinte estrutura matemática (GROOT & WARREN, 1997):

$$\mathbf{F}_{ij}^R = \begin{cases} \sigma\omega^R(\mathbf{r}_{ij})\xi_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}, & \text{caso } |\mathbf{r}_{ij}| < R_c \\ 0, & \text{caso } |\mathbf{r}_{ij}| \geq R_c \end{cases}, \quad (3.7)$$

em que  $\sigma$  é o parâmetro que determina a magnitude da força aleatória;  $\omega^R = \omega^R(\mathbf{r}_{ij})$  é uma função peso, que mostra como a força aleatória varia com a distância entre as partículas; e  $\xi_{ij}$  consiste em uma variável aleatória com distribuição gaussiana de média zero e variância unitária, que satisfaz a restrição:

$$\xi_{ij} = \xi_{ji}. \quad (3.8)$$

A formulação original da técnica DPD (HOOGERBRUGGE & KOELMAN, 1992) não apontava relação entre os parâmetros  $\gamma$  e  $\sigma$  e nem entre as funções peso de arrasto e aleatória,  $\omega^D$  e  $\omega^R$ , e indicava que estas forças poderiam ser escolhidas arbitrariamente e de forma independente, desde que satisfizessem as seguintes restrições:

$$\omega^R(\mathbf{r}_{ij}) = \omega^D(\mathbf{r}_{ij}) = \begin{cases} 1, & \text{caso } |\mathbf{r}_{ij}| = 0 \\ 0, & \text{caso } |\mathbf{r}_{ij}| \geq R_c \end{cases}. \quad (3.9)$$

Entretanto, mostrou-se posteriormente que a escolha arbitrária dos parâmetros e funções peso não satisfaz, necessariamente, o Teorema da Flutuação-Dissipação, de modo que a dinâmica pode não descrever a mecânica estatística correspondente ao *ensemble* canônico (ESPAÑOL & WARREN, 1995). Segundo esses autores, as escolhas que satisfazem o referido teorema são:

$$\begin{aligned} \sigma^2 &= 2\kappa_B T \gamma \\ \omega^D(\mathbf{r}_{ij}) &= [\omega^R(\mathbf{r}_{ij})]^2, \end{aligned} \quad (3.10)$$

em que  $\kappa_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura escolhida para a simulação. Uma escolha conveniente para a função peso (GROOT AND WARREN, 1997) é a relação:

$$\omega(\mathbf{r}_{ij}) = \omega^R(\mathbf{r}_{ij}) = \begin{cases} \left(1 - \frac{|\mathbf{r}_{ij}|}{R_c}\right), & \text{caso } |\mathbf{r}_{ij}| < R_c \\ 0, & \text{caso } |\mathbf{r}_{ij}| \geq R_c \end{cases}, \quad (3.11)$$

que respeita a Equação (3.9) e que, por ser termo necessário para o cálculo das forças conservativas, mostradas na Equação (3.2), necessariamente deve ser computada. Portanto, as Equações (3.2), (3.5) e (3.7), que representam cada uma das forças, podem ser rescritas a partir das relações mostradas nas Equações (3.10) e (3.11) como:

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_{ij}^C &= -a_{ij}\omega(\mathbf{r}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} \\
\mathbf{F}_{ij}^D &= -\frac{1}{2}\frac{\sigma^2}{\kappa_B T}\omega(\mathbf{r}_{ij})^2(\mathbf{v}_{ij}\cdot\hat{\mathbf{r}}_{ij})\hat{\mathbf{r}}_{ij} \\
\mathbf{F}_{ij}^R &= \sigma\omega(r_{ij})\xi_{ij}\hat{\mathbf{r}}_{ij}
\end{aligned} \tag{3.12}$$

Uma outra característica relevante da técnica DPD é que ela reproduz corretamente as interações hidrodinâmicas, o que não é fácil de demonstrar e foge ao escopo do texto desta tese (ESPAÑOL & WARREN, 1995). Porém, pode-se perceber que o campo de força DPD apresenta conservação de momento, dado que:

$$\begin{aligned}
\mathbf{F}_{ij}^C &= -\mathbf{F}_{ji}^C \\
\mathbf{F}_{ij}^D &= -\mathbf{F}_{ji}^D \\
\mathbf{F}_{ij}^R &= -\mathbf{F}_{ji}^R,
\end{aligned} \tag{3.13}$$

sendo obedecida, portanto, a terceira lei de Newton, o que resulta no somatório nulo das forças internas do sistema:

$$\sum_{i=1}^N \mathbf{f}_i = \sum_{i=1}^N \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^N (\mathbf{F}_{ij}^C + \mathbf{F}_{ij}^D + \mathbf{F}_{ij}^R) = 0. \tag{3.14}$$

Aliado ao fato de o sistema apresentar conservação de massa, isso implica na conservação de momento, de modo que a aceleração de um dado elemento de fluido qualquer dentro do sistema tem como força motriz o somatório das forças que atuam nas fronteiras volumétricas do elemento acelerado, situação que, em maiores escalas de tamanho e tempo, reproduz conformidade com as Equações de Navier-Stokes (ESPAÑOL & WARREN, 1995).

A reprodução da hidrodinâmica do sistema diferencia a técnica DPD de outras técnicas de simulação da dinâmica de partículas em mesoescala, como Dinâmica Browniana (BD), por exemplo. BD, assim como DPD, também apresenta um termostato estocástico resultante da combinação de duas forças, de arrasto e aleatória, mas esta última não obedece à terceira lei de Newton, o que resulta na não preservação das interações hidrodinâmicas (HOOGERBRUGGE & KOELMAN, 1992, ESPAÑOL & WARREN, 1995). A consideração das interações hidrodinâmicas faz com que a técnica seja capaz de reproduzir as estruturas de equilíbrio e também os caminhos dinâmicos que o sistema percorre para atingir o equilíbrio (GROOT & MADDEN, 1998).

DPD apresenta uma série de vantagens competitivas que justificam seu uso no presente trabalho: *i)* em DPD a formação das mesofases decorre de forma natural, conforme a simulação migra em direção ao estado de equilíbrio da trajetória dinâmica, não havendo, portanto, a necessidade do conhecimento prévio das geometrias das mesofases, tal como ocorre com algumas técnicas teóricas; *ii)* DPD preserva as interações hidrodinâmicas e estas podem ser importantes nos processos de formação de mesofases; *iii)* DPD possibilita estudar processos de formação de ordem a partir de um estado completamente desordenado (sistema aquecido), bem como transições de ordem de uma fase para outra; *iv)* DPD possibilita estudar o caminho dinâmico de formação de ordem, o que, não raramente, tem maior relevância do que os próprios estados ordenados, dada a lentidão da dinâmica do processo; *v)* DPD possibilita o estudo de sistemas de microestrutura dispersas e de misturas de materiais poliméricos, assim como de soluções ou misturas poliméricas, sem aumento apreciável da complexidade matemática e computacional, quando comparado às simulações de polímeros não dispersos.

### 3.2.2 Parametrização e aplicação a polímeros

Como pode ser percebido, existem alguns parâmetros, que devem ser ajustados nas simulações DPD, relacionados ao método de simulação ou ao sistema particular simulado. Os parâmetros relacionados ao método de simulação são o passo de tempo,  $\Delta t$ , e a magnitude da força aleatória,  $\sigma$ , que também pode ser entendida como a amplitude do ruído estocástico.

Tanto  $\Delta t$  quanto  $\sigma$  devem ser escolhidos de modo a satisfazer um balanço entre eficiência e exatidão no processo (GROOT & WARREN, 1997). As simulações DPD em

sua formulação original tratam de descrever o equilíbrio termodinâmico no *ensemble* canônico, em que a temperatura do sistema, o volume e o número de partículas são especificados. Se  $\Delta t$  for muito grande, as condições de equilíbrio não são respeitadas; mais especificamente, a temperatura do sistema, medida macroscópica que possui correspondência com a energia cinética das partículas:

$$T_{\kappa_B} = \frac{\langle m_i |\mathbf{v}_i|^2 \rangle}{3}, \quad (3.15)$$

pode não corresponder à temperatura especificada para a simulação. Porém, se  $\Delta t$  for muito pequeno, o método perde uma virtude intrínseca, que é a vocação para simular a dinâmica de esferas macias em mesoescala, que utiliza maiores passos de tempo, quando comparados aos passos utilizados em simulações de dinâmica molecular convencionais.

O parâmetro  $\sigma$  é relacionado à velocidade da resposta do sistema a uma mudança na temperatura especificada. A escolha desse parâmetro também deve ser feita de forma criteriosa, evitando assumir valores muito pequenos, já que o sistema neste caso pode não atingir o equilíbrio de temperatura, e também valores muito elevados, já que altos valores de  $\sigma$  fazem com que a temperatura mude muito rapidamente, tornando a simulação instável e não dotada de significado físico (GROOT & WARREN, 1997).

Uma descoberta especial de Groot e Warren diz respeito ao efeito da variável aleatória utilizada para o cálculo da força aleatória e que confere estocasticidade ao método de simulação. Os autores concluíram que esta força não precisa ser gaussianamente distribuída: a utilização de uma variável uniformemente distribuída fornece resultados estatisticamente idênticos, tendo a vantagem de ser uma variável gerada computacionalmente de forma menos custosa. Também há larga discussão sobre o algoritmo de integração utilizado, em que diversos autores mostram que os algoritmos do tipo Verlet apresentam desempenhos muito superiores aos de Euler. Essa discussão, pela sua extensão, não será inserida neste texto (GROOT & WARREN, 1997, BESOLD *et al.*, 2000, VATTULAINEN *et al.*, 2002).

Pode-se perceber que os únicos parâmetros relacionados ao equilíbrio do sistema físico simulado são os coeficientes de repulsão  $a_{ij}$ , da força conservativa. Esses coeficientes, conforme já descrito na Equação (3.2), representam a repulsão máxima entre as partículas dos tipos  $i$  e  $j$  e devem ser ajustados de maneira a descrever corretamente as

flutuações termodinâmicas do fluido, representadas pela compressibilidade. Utiliza-se para isso a compressibilidade adimensional,  $\kappa^{-1}$ :

$$\kappa^{-1} = \frac{1}{\rho \kappa_B T \kappa_T} = \frac{1}{\kappa_B T} \left( \frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_T, \quad (3.16)$$

em que  $\rho = N/V$  é a densidade numérica e  $\kappa_T$  é a compressibilidade isotérmica, mais comumente definida (GROOT & WARREN, 1997).

Para a água, a uma temperatura de 300 K, a compressibilidade adimensional apresenta o valor numérico de (GROOT & WARREN, 1997):

$$\kappa_{H_2O}^{-1} = 15,9835. \quad (3.17)$$

Os potenciais de interação dependem da natureza das partículas interagentes. Por exemplo, para um copolímero dibloco AB, há partículas que representam porções da cadeia do tipo A e partículas que representam porções da cadeia do tipo B, de modo que:

$$a_{ij} = \begin{cases} a_{AA}, & \text{caso ambas as partículas sejam do tipo A} \\ a_{AB}, & \text{caso uma partícula seja do tipo A e outra do tipo B.} \\ a_{BB}, & \text{caso ambas as partículas sejam do tipo B} \end{cases} \quad (3.18)$$

Porém, por questões de simplicidade representacional e também com o intuito de acompanhar a notação de artigos da área, a partir deste ponto do texto os subíndices  $i$  e  $j$  dos coeficientes de interação  $a_{ij}$  não representarão mais as partículas  $i$  e  $j$ , mas sim os tipos das partículas interagentes, de modo que  $a_{ii}$  passa a ter o significado de coeficiente de interação entre partículas do mesmo tipo e  $a_{ij}$  entre partículas de tipos diferentes. É importante frisar que essa mudança de notação não traz qualquer limitação, dado que, para o termo conservativo do campo de força, as partículas do mesmo tipo são indistinguíveis.



Para a escolha dos coeficientes de interação entre partículas de mesmo tipo, de modo que se descreva a compressibilidade do líquido simulado, é necessário o estabelecimento de uma equação de estado DPD. GROOT e WARREN (1997) derivaram a equação e concluíram que, para densidades numéricas não muito baixas ( $\rho > 3$ ), a seguinte expressão é válida:

$$\frac{p - \rho\kappa_B T}{a\rho^2} = \text{constante} = \alpha \approx 0,101 \pm 0,001, \quad (3.19)$$

ou, de outro modo:

$$p = \rho\kappa_B T + \alpha a\rho^2. \quad (3.20)$$

Derivada em relação a  $\rho$ , mantendo-se  $T$  constante, essa equação fornece:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \rho}\right)_T = \kappa_B T + 2\alpha a\rho. \quad (3.21)$$

A Equação (3.21), substituída na Equação (3.16), fornece a relação entre o coeficiente de interação  $a$  e a compressibilidade adimensional  $\kappa^{-1}$ :

$$\kappa^{-1} = 1 + \frac{2\alpha a\rho}{\kappa_B T}, \quad (3.22)$$

de modo que, para um líquido com compressibilidade semelhante à da água em condições de temperatura ambiente, em que  $\kappa^{-1} \approx 16$ , tem-se que:

$$\frac{a\rho}{\kappa_B T} \approx 75. \quad (3.23)$$

Em princípio, a densidade numérica seria um parâmetro livre da simulação. Porém, o número de interações realizadas por cada partícula simulada aumenta linearmente com a densidade, o que faz com que o tempo computacional despendido por unidade de tempo simulado e por unidade de volume aumente de forma quadrática. Portanto, é indicada a escolha de valores pequenos para a densidade, mas que ainda permitam que a equação de estado DPD se mantenha válida. Portanto, valores típicos de densidade praticados nas simulações descritas na literatura da área (GROOT & MADDEN, 1998, SPAETH *et al.*, 2011, SOTO-FIGUEROA *et al.*, 2012) são da ordem de  $3 \leq \rho \leq 5$ .

O método DPD descrito até o momento é uma versão minimal da técnica, sendo utilizadas uma força conservativa e duas forças que, combinadas, agem como um termostato estocástico. Entretanto, para aplicações particulares, assim como ocorre nas simulações de dinâmica molecular convencionais, outros potenciais devem ser acrescentados, como, por exemplo, potenciais de estiramento de ligação entre partículas, de flexão de ângulos de ligação e de torção de ligações (ALLEN & TILDESLEY, 1991, FRENKEL & SMIT, 2001). No presente caso, um potencial simples para a simulação de polímeros consistiria em reproduzir a morfologia das cadeias poliméricas a partir da incorporação de ligações entre algumas partículas DPD, formando um modelo para polímeros denominado *bead-and-spring*. Esse potencial de ligação pode admitir diversas formas, algumas bastante simples, como, por exemplo o potencial harmônico (FRENKEL & SMIT, 2001, GAVRILOV *et al.*, 2013, GROOT & MADDEN, 1998):

$$\mathbf{f}_i^S = \sum_j C_{ij} \mathbf{r}_{ij}, \quad (3.24)$$

em que  $\mathbf{f}_i^S$  é a força resultante que age sobre a partícula  $i$  devido às ligações que a partícula faz com outras partículas  $j$  conectadas a ela e  $C_{ij}$  é a constante de força da mola, que depende da natureza das partículas  $i$  e  $j$ .

A simulação da segregação de microfases é feita por meio de adoção de um coeficiente de repulsão suficientemente maior entre as partículas de naturezas diferentes,  $a_{ij}$ , do que o coeficiente entre partículas de tipos idênticos,  $a_{ii}$ , de modo a formar domínios ricos em cada um dos componentes. Como mostrado no artigo profícuo de GROOT e WARREN (1997), esse parâmetro de repulsão cruzado pode ser derivado diretamente da Teoria de Flory-Huggins.

De acordo com a Teoria de Flory-Huggins, a energia interna por célula da rede pode ser dada por:

$$\frac{F}{\kappa_B T} = \frac{\phi_A}{N_A} \ln \phi_A + \frac{\phi_B}{N_B} \ln \phi_B + \chi \phi_A \phi_B. \quad (3.25)$$

Já a densidade de energia livre de uma simulação DPD de dois componentes pode ser escrita como (GROOT & WARREN, 1997):

$$\frac{f_V}{\kappa_B T} = \frac{\rho_A}{N_A} \ln \rho_A + \frac{\rho_B}{N_B} \ln \rho_B - \frac{\rho_A}{N_A} - \frac{\rho_B}{N_B} + \frac{\alpha(a_{AA}\rho_A^2 + 2a_{AB}\rho_A\rho_B + a_{BB}\rho_B^2)}{\kappa_B T}. \quad (3.26)$$

Caso sejam adotadas algumas hipóteses simplificadoras, como  $a_{AA} = a_{BB}$  e  $\rho_A + \rho_B = \rho = \text{constante}$ , a mudança de variável  $x = \rho_A/(\rho_A + \rho_B)$ , e após algumas manipulações algébricas, chega-se a:

$$\frac{f_V}{\kappa_B T} = \frac{x}{N_A} \ln x + \frac{(1-x)}{N_B} \ln(1-x) + \frac{\alpha(a_{AA}\rho_A^2 + 2a_{AB}\rho_A\rho_B + a_{BB}\rho_B^2)}{\kappa_B T} x(1-x) + \text{termos constantes} \quad (3.27)$$

sendo possível propor o seguinte mapeamento, a partir da comparação com a Equação (3.25):

$$\chi \approx \frac{2\alpha\Delta a\rho}{\kappa_B T}, \quad (3.28)$$

em que  $\Delta a$  é a repulsão em excesso, definida por:

$$\Delta a = a_{AB} - a_{AA}. \quad (3.29)$$

A Equação (3.28) é elucidante, já que expõe a relação de proporcionalidade entre  $\chi$  e  $\Delta a$ , e também expressiva, dado que constitui uma relação de integração de escalas, por vincular uma propriedade macroscópica de solubilidade com um parâmetro mesoscópico da simulação DPD. Porém, GROOT e WARREN (1997) mostraram que a relação de proporcionalidade com a densidade não é satisfeita, mas que esta pode ser fixada para obter o mapeamento entre  $\chi$  e  $\Delta a$ . A relação, válida para misturas de polímeros representados por até 20 partículas por cadeia e densidade  $\rho = 3$ , apontada pelos autores e largamente utilizada na literatura, é:

$$\frac{\chi\kappa_B T}{\Delta a} = 0,306 \pm 0,003. \quad (3.30)$$

Combinada com as Equações (3.23) e (3.29), essa expressão fornece a equação para o cálculo dos coeficientes de interação cruzada, a partir de  $\chi$ , para líquidos com compressibilidades semelhantes à da água:

$$a_{ij} = \frac{75\kappa_B T}{\rho} + 3,27\chi_{ij}\kappa_B T. \quad (3.31)$$

### 3.2.3 LAMMPS

Para a realização das simulações DPD dos sistemas estudados nesta tese, foi utilizado o programa LAMMPS (PLIMPTON, 1995), que consiste em um simulador de dinâmica molecular, projetado e mantido no '*Sandia National Laboratories*'. A utilização desse código resulta em uma série de vantagens, dentre as quais é possível destacar: *i*) o *software* é de código aberto e disponível para livre modificação, além de livre distribuição; *ii*) possibilidade de realização das simulações de forma altamente paralelizada, a partir da utilização de vários processadores e placas gráficas; *iii*) a técnica DPD é componente do pacote básico do simulador e; *iv*) oferece, sem esforço adicional de programação, a possibilidade do cálculo de uma gama de propriedades; e *v*) o simulador é utilizado pela comunidade do laboratório ATOMS.

A paralelização que o simulador realiza consiste basicamente na decomposição do domínio espacial da simulação e na distribuição dessas parcelas para os diferentes processadores. Simulações são realizadas a partir de um arquivo de entrada, que é lido linha a linha pelo simulador. Esse arquivo geralmente é composto por quatro partes: inicialização, definição de átomos, ajustes e comandos para realização da integração das equações do movimento.

A inicialização consiste na definição dos parâmetros e informações que devem ser especificadas antes da leitura das posições dos átomos, tais como as unidades a serem utilizadas na simulação, os tipos de condições de contorno e a dimensão do sistema. A definição dos átomos consiste na especificação da estrutura topológica das moléculas ou, no caso presente de simulações *coarse-grained*, de cada um das partículas DPD. Isto inclui as posições de cada *bead* e as informações de conectividade desses *beads*, como a especificação das ligações químicas, dos ângulos e dos diedros do sistema. Geralmente, essas definições são fornecidas ao simulador por meio de um outro arquivo, denominado arquivo de dados. Após a definição dos *beads*, o arquivo de entrada deve especificar os coeficientes dos campos de força, os parâmetros numéricos da simulação, as propriedades que devem ser calculadas, as frequências destes cálculos e as especificações de como se deseja que os resultados da simulação sejam escritos. Por fim, o arquivo de entrada deve conter um comando que ordene que a simulação seja realizada (integração propriamente dita das equações de Newton do movimento).

Para a visualização gráfica das trajetórias das partículas, foi utilizado o programa VMD – *Visual Molecular Dynamics* (HUMPHREY, 1996), que consiste em um poderoso

*software* de visualização de sistemas atômicos e moleculares com uma série de capacidades, que incluem a visualização de animações tridimensionais da dinâmica.

## 3.3 O problema da configuração inicial

### 3.3.1 Configurações iniciais

Técnicas de simulação baseadas em partículas requerem uma configuração inicial, que consiste nas posições iniciais de todas as partículas do sistema simulado. A tarefa de criar essas condições iniciais geralmente não é trivial e consiste em um problema de otimização sujeito a diversas restrições, como, por exemplo, formato e volume da caixa de simulação, reprodução da densidade do sistema e, a mais complicadora das restrições, que as interações repulsivas de curto alcance não sejam excessivamente grandes, o que, caso a restrição não seja satisfeita, pode resultar em instabilidades numéricas durante a simulação (ESPAÑOL & WARREN, 1997, FRENKEL & SMIT, 2001). Cita-se, como exemplo, uma configuração inicial em que várias partículas sofram sobreposição espacial, que resulta em força repulsiva excessivamente grande entre os pares sobrepostos, o que pode culminar em instabilidades numéricas no curso da simulação. Entretanto, o potencial de interação de pares DPD, sendo macio, faz com que essa situação não seja tão severa quanto em modelos para interações de van der Waals.

O LAMMPS requisita tais configurações iniciais, mas não as constrói, sendo uma prática comum a utilização de programas especializados para a resolução desse problema de otimização, empacotando partículas em caixas de simulação sujeitas às restrições que o campo de força impõe. De uma forma geral, tais programas criam uma configuração inicial a partir da replicação dos átomos e moléculas que compõem o sistema em uma região definida do espaço. No desenvolvimento da presente tese, utilizou-se o programa Packmol (MARTÍNEZ *et al.*, 2009), manipulado com auxílio da interface denominada Playmol (ABREU, 2014), para gerar as configurações iniciais.

O Packmol permite a imposição de uma série de restrições espaciais a cada um dos tipos de átomos do sistema, sendo assim apto à criação de configurações de partida complexas. Já o Playmol é um *software* que, integrado ao Packmol, oferece uma série de vantagens adicionais para a criação dessas configurações iniciais, sendo que a mais vantajosa para a realização da presente tese o programa escrever arquivos de configuração

em formato compatível com o LAMMPS, melhorando a eficiência do processo de realização das simulações.

### 3.3.2 Amostragem de polímeros de microestrutura dispersa

Uma peculiaridade das simulações baseadas em partículas de um polímero de microestrutura dispersa é a necessidade da obtenção das quantidades de cada uma das diferentes cadeias simuladas. Dado um polímero disperso, que apresenta uma DTC genérica  $f_i = f_i(i; \boldsymbol{\theta})$ , em que  $f_i$  é a probabilidade de uma dada cadeia ter tamanho  $i$  e  $\boldsymbol{\theta}$  é um vetor de parâmetros da distribuição, a multiplicação por um fator de escala fornece a quantidade de cadeias  $P_i$  em uma amostra a ser simulada:

$$P_i = P_{tot} f_i. \quad (3.32)$$

Caso restrições adicionais sejam adotadas, tal como a imposição de um tamanho médio simulado, estas devem ser adicionadas às equações da distribuição para que sejam determinados os parâmetros  $P_{tot}$  e  $\boldsymbol{\theta}$ , necessários para a determinação de  $P_i$ . Em adição às relações provenientes da distribuição, os valores de  $P_i$  simulados devem respeitar o balanço de *beads* simulados, fornecido pela equação da densidade numérica:

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} iP_i}{V}. \quad (3.33)$$

Existem diversas metodologias de amostragem de microestruturas poliméricas, muitas delas estocásticas, como as apresentadas nos célebres trabalhos de Hidetaka Tobita, a partir das distribuições de propriedades microestruturais (TOBITA, 1993, 1995, 2015), e outras baseadas em simulações Monte Carlo, que descrevem a cinética de polimerização (WANG & BROADBELT, 2009, VAN STEENBERGE *et al.* 2012, BRANDÃO *et al.*, 2015, LEMOS *et al.*, 2015). Os problemas de amostragem tratados nesta tese, explicitamente descritos no Capítulo 4, apresentam solução única, passível de ser encontrada deterministicamente.

### 3.3.3 O problema das muitas moléculas distintas

O intuito de estudar sistemas poliméricos com distribuições de propriedades microestruturais dispersas por técnicas de dinâmica molecular faz com que surja um outro problema no âmbito da geração de configurações iniciais. Programas como o Playmol e o Packmol, conforme já dito, replicam moléculas com topologias especificadas para ocupar uma dada região do espaço. Assim, deve-se fornecer a estes programas a topologia de cada uma das moléculas a ser replicada. Sistemas poliméricos dispersos, em que o número de espécies diferentes pode ser da ordem de milhares ou milhões, implicam, portanto, na descrição das informações topológicas de cada uma dessas milhares de estruturas de cadeia. Mesmo que a simulação de dinâmica seja de uma porção pequena do espaço e mesmo que se trate de um modelo reduzido, cuja representação utiliza número bastante menor de partículas do que a representação atômica ou métrica, a elaboração de *scripts* para o Playmol para tais sistemas é onerosa. Por exemplo, para o desenvolvimento da presente tese, foram realizadas simulações de sistemas que contêm cerca de 300 cadeias poliméricas, que diferem em tamanho e composição. Um arquivo de entrada, a ser interpretado pelo Playmol, contendo as definições das partículas, ligações químicas e topologias das moléculas, necessárias para o empacotamento e geração da configuração iniciais de um sistema como esses, pode possuir mais de 15.000 linhas, mesmo sem considerar informações sobre os ângulos de ligação e sobre os diedros.

Assim, um problema que deve ser resolvido é o da automatização do processo de criação de *scripts* processados pelo Playmol, a partir das informações das propriedades microestruturais de cada sistema simulado.

## 3.4 *Polybuild* – configurações iniciais para polímeros dispersos

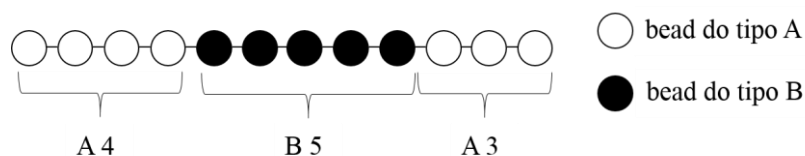
Com o intuito de superar essa limitação, planejou-se o desenvolvimento de um programa, denominado ‘Polybuild’, para fazer a integração entre as informações topológicas de um sistema polimérico disperso e o Playmol, a partir de uma *especificação concisa* da microestrutura do sistema. Para além dessa tarefa, aproveitou-se o caráter



facilitador do programa para construir arquivos de entrada da simulação, a ser interpretado pelo LAMMPS.

Portanto, o programa: *i)* lê as informações sobre as distribuições de propriedades microestruturais do sistema polimérico, escritas de forma concisa; *ii)* cria os arquivos com as posições de todas as partículas, denominados arquivos *xyz*, para cada tipo de molécula; *iii)* lê os parâmetros referentes à caixa de simulação e cria um arquivo a ser lido pelo Playmol, já com as descrições topológicas sobre as ligações entre as partículas; *iv)* executa o Playmol, gerando assim um arquivo de dados em formato compatível com o LAMMPS; *v)* lê as informações paramétricas acerca do sistema e do método de simulação e cria um arquivo de entrada, a ser executado pelo LAMMPS para realizar a simulação desejada.

Foi desenvolvida uma codificação para representar a microestrutura das cadeias que compõem um dado material. Tal codificação pode representar moléculas simples ou cadeias poliméricas de complexidade arbitrária e consiste em uma sequência de caracteres alfanuméricos separados por espaços, em que são representados os blocos que compõem a estrutura da molécula. Cada bloco foi representado por duas informações em sequência: a primeira especifica o tipo de partícula que constitui o bloco e a segunda representa o tamanho do bloco, devendo ser necessariamente um número cardinal. Para ilustração, a **Figura 3.3** mostra a estrutura de uma cadeia linear com a codificação [A 4 B 5 A 3]; ou seja, uma cadeia oligomérica de um tipo tribloco ABA, em que os blocos possuem tamanho, 4, 5 e 3, respectivamente.

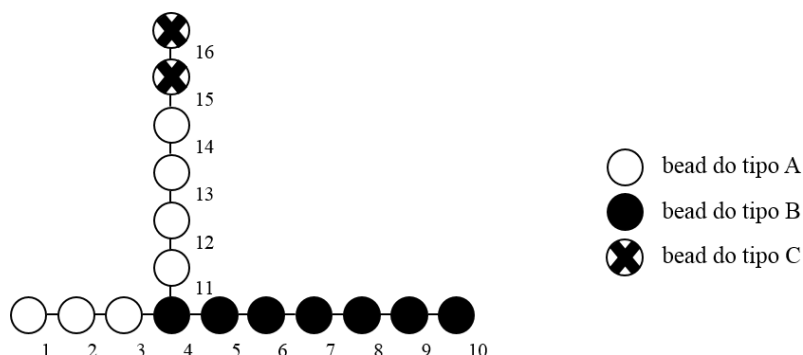


**Figura 3.3:** Ilustração de um oligômero do tipo tribloco ABA.

Para melhor legibilidade, neste texto de tese também será utilizada uma forma de representação que utiliza subíndices para a escrita dos tamanhos de segmentos, em vez da separação por espaços, de modo que a representação [A 4 B 5 A 3] equivale a  $[A_4B_5A_3]$ .

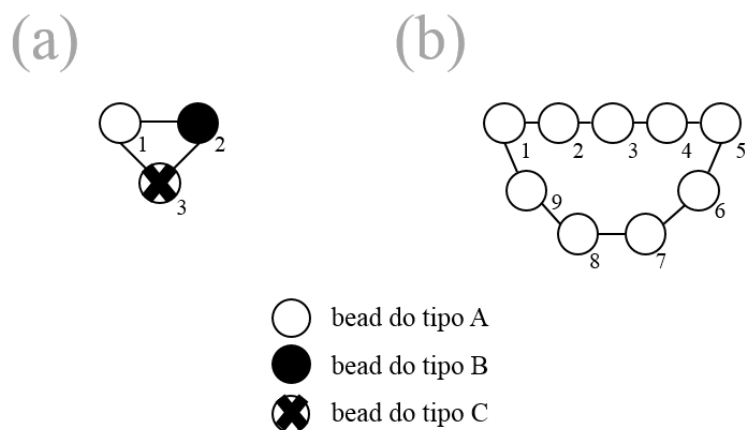
Ramificações podem também ser tratadas como sequências de blocos, mas a especificação deve ser antecedida pelo número da partícula a que tal ramificação está

ligada. Esse número é colocado entre parênteses e deve referenciar uma partícula já especificada, de acordo com a supracitada numeração. A **Figura 3.4** exemplifica como se dá essa codificação para cadeias ramificadas, por meio da ilustração de cadeia [A 3 B 7 (4) A 4 C 2].



**Figura 3.4:** Ilustração de um oligômero ramificado.

A codificação de estruturas cíclicas também utiliza parênteses. Entretanto, é necessária, para o fechamento do ciclo, a especificação de duas partículas entre os parênteses: a primeira, à qual se liga o início da sequência de blocos, e a última, à qual se liga o final da sequência de blocos. Essa especificação antecede a sequência de blocos e é escrita entre parênteses, com os números separados por um hífen, tal como ilustrado na **Figura 3.5**.



**Figura 3.5:** Ilustração de cadeias cíclicas: (a) [A 1 B 1 (1-2) C 1] e (b) [A 5 (5-1) A 4].

A codificação desenvolvida é uma representação da fórmula estrutural da molécula; ou seja, encerra toda informação composicional e sobre a conectividade entre as partículas componentes da molécula. Contudo, não carrega qualquer informação conformacional, isto é, sobre a posição espacial das partículas componentes ou, de outro modo, sobre os parâmetros geométricos contidos na molécula, tais como distâncias de ligação, valores de ângulos de ligação e dos diedros. Essas informações conformacionais são também necessárias para a escrita dos arquivos *xyz*.

Portanto, além da sequência que traduz as informações estruturais, é necessário especificar parâmetros conformacionais para a escrita dos arquivos *xyz*. Por se tratar da montagem da configuração inicial, que passará por posterior processo de aleatorização, foram adotadas escolhas simples para a conformação das cadeias a serem replicadas. A primeira partícula especificada é sempre colocada na origem, de modo que:

$$\mathbf{r}_1 = (x_1, y_1, z_1) = (0, 0, 0), \quad (3.34)$$

em que o subíndice das coordenadas cartesianas referencia o número ordinal da partícula.

Dentro de uma mesma sequência de blocos, as partículas são inseridas de modo a formar uma reta em uma dada direção canônica; ou seja, paralela a um dos eixos cartesianos. Assim, cada partícula é inserida a uma distância  $l_b$  da anterior, sendo que três partículas consecutivas, que fazem parte de uma mesma sequência de blocos, formam um ângulo de ligação de  $\theta = 180^\circ$ . Adotando-se a representação  $\mathbf{e}_x = (1, 0, 0)$ ,  $\mathbf{e}_y = (0, 1, 0)$  e  $\mathbf{e}_z = (0, 0, 1)$  para os vetores canônicos, convencionou-se que a sequência linear de blocos é disposta paralelamente ao eixo  $x$ , sendo a posição das partículas determinada recursivamente a partir de  $\mathbf{r}_1$ , por meio da relação:

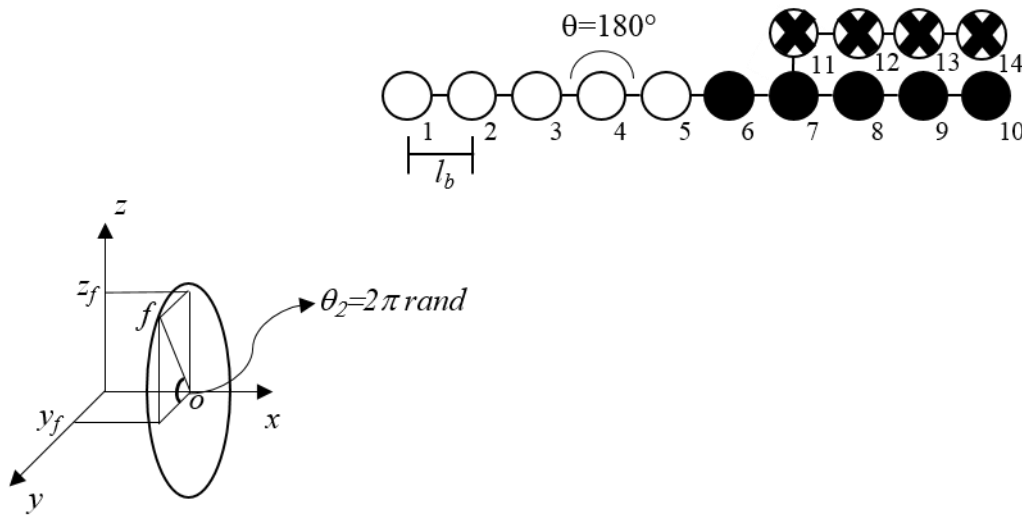
$$\mathbf{r}_{n+1} = \mathbf{r}_n + l_b \mathbf{e}_x = (x_n + l_b, y_n, z_n). \quad (3.35)$$

A inserção de ramos é realizada dispondo-os, também, de forma paralela ao eixo  $x$ . Para minimizar a possibilidade de sobreposição entre as partículas, a primeira partícula do ramo, denominada partícula  $f$ , que está ligada a uma partícula  $o$ , já anteriormente

especificada, é inserida a uma distância  $l_b$  no plano  $x = x_o$ . Portanto, a partícula  $f$  é inserida em algum ponto perimetral do círculo de raio  $l_b$  centrado em  $r_o$ :

$$\mathbf{r}_f = (x_o, y_o + l_b \text{sen}(2\pi \times \text{rand}), z_o + l_b \text{cos}(2\pi \times \text{rand})), \quad (3.36)$$

em que  $\text{rand}$  é um número aleatório uniformemente distribuído, amostrado do intervalo  $[0,1]$ . As demais partículas do ramo são inseridas recursivamente a partir de  $\mathbf{r}_f$ , utilizando a relação definida na Equação (3.35). A **Figura 3.6** ilustra os parâmetros conformacionais adotados para a cadeia [A 5 B 5 (7) C 4].



**Figura 3.6:** Explicação dos parâmetros conformacionais.

Conforme discutido anteriormente, escolhas de conformações desconectadas do campo de força que o sistema a ser simulado experimentalmente podem acarretar problemas numéricos e simulações não dotadas de significado físico. No entanto, reforça-se que essas configurações iniciais passam por um posterior processo de aleatorização, em que as cadeias se misturam e têm seus parâmetros geométricos relaxados, conforme o campo de força particular a que estão submetidas.

Ressalta-se, novamente, que a possibilidade de sobreposição gerada por essas escolhas conformacionais não é tão severa para as simulações que suportam a presente tese, devido ao fato de que, além da aleatorização, os potenciais de interação entre pares

utilizados em DPD são macios, o que faz com que a estabilidade numérica da simulação não seja tão sensível aos possíveis casos de sobreposição, quando comparados às simulações de dinâmica molecular *all-atoms*.

### 3.5 Fator de estrutura estático – $S(\mathbf{q})$

O fator de estrutura estático é uma descrição matemática que fornece informações de como o material espalha a radiação incidente. Trata-se de uma função de correlação espacial e é uma das ferramentas utilizadas para validação de simulações de dinâmica molecular, já que pode ser comparada com experimentos, dado que o fator de estrutura estático é uma medida proporcional à intensidade da luz espalhada em experimentos de difração de raios-X e de nêutrons (HANSEN & MCDONALD, 2013).

Nesta tese, o fator de estrutura foi utilizado especificamente para discriminar as estruturas de mesofases formadas nas simulações, como uma ferramenta adicional à visualização tridimensional direta da caixa de simulação por diferentes ângulos. Essa utilização segue tendência da literatura da área (MARTINEZ-VERACOECHEA & ESCOBEDO, 2005, BEARDSLEY & MATSEN, 2010, GAVRILOV *et al.*, 2013), como visto no Capítulo 2.

Para um sistema com  $N$  partículas e um perfil de densidade:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i), \quad (3.37)$$

em que  $\delta(x)$  é função Delta de Dirac, o fator de estrutura estático  $S(\mathbf{q})$  é definido como a densidade de correlação de Fourier:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \hat{\rho}_{\mathbf{q}} \hat{\rho}_{-\mathbf{q}} \rangle, \quad (3.38)$$

em que  $\mathbf{q}$ , denominado vetor de onda ou vetor de espalhamento, analogamente aos experimentos de difração de nêutrons e de raio-X, é uma medida do ângulo de

espalhamento, definida a partir dos vetores que orientam a direção do raio espalhado pela amostra,  $\mathbf{k}_f$ , e incidente sobre a amostra,  $\mathbf{k}_i$ , de modo que  $\mathbf{q} = \mathbf{k}_f - \mathbf{k}_i$  e o símbolo de circunflexo representa a Transformada de Fourier, ou seja:

$$\hat{\rho}_{\mathbf{q}} = \int \rho(\mathbf{r}) e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} d\mathbf{r} = \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i}, \quad (3.39)$$

em que  $i$  é o número imaginário  $i = \sqrt{-1}$ .

De um modo geral, existem duas maneiras para calcular o fator de estrutura a partir de uma trajetória de dinâmica molecular: o método da Transformada de Fourier de  $g(\mathbf{r})$  e o método direto. O método da transformada requer o cálculo da função de distribuição radial  $g(\mathbf{r})$ , sendo calculado por meio da seguinte expressão (ZHANG, 2016):

$$S(\mathbf{q}) = 1 + 4\pi\rho \int_0^{\infty} [g(r) - 1] r^2 \frac{\text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})}{\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} dr. \quad (3.40)$$

O método direto, implementado neste trabalho, consiste em avaliar a seguinte expressão (ZHANG, 2016, GAVRILOV *et al.*, 2013):

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle \sum_{i=1}^N e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \sum_{j=1}^N e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} \rangle$$

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \langle [\sum_i \cos(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)]^2 + [\sum_i \text{sen}(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_i)]^2 \rangle. \quad (3.41)$$

Portanto, os valores de  $S(\mathbf{q})$  são avaliados para um conjunto de valores de  $\mathbf{q}$  sobre um conjunto de configurações diferentes, o que consiste em um processo de amostragem. Para fins representacionais, utiliza-se convenientemente  $S(q)$ , sendo  $q = |\mathbf{q}|$ . Para simulações de dinâmica molecular sujeitas a condições de contorno periódicas, como aquelas consideradas no presente trabalho, o incremento nos vetores de onda ( $\Delta q$ ) não

deve ser menor em módulo que o período que a restrição da condição de contorno impõe. Por exemplo, para uma caixa cúbica de volume  $V = L_{box}^3$ , o incremento  $\Delta q$  não deve ser menor que  $2\pi/L_{box}$ , já que o maior período é a dimensão da caixa  $L_{box}$  (ALLEN & TILDESLEY, 1991).

Assim, um código computacional para o cálculo do fator de estrutura estático pelo método direto é constituído pelas seguintes etapas: *i*) a leitura dos parâmetros referentes ao cálculo, tais como o número de vetores de onda a ser utilizado em cada dimensão e a especificação do tamanho do *bin* para realização da amostragem; *ii*) a criação dos vetores de onda e o seu posterior ordenamento, em ordem crescente de módulo; *iii*) o cálculo efetivo de  $S(\mathbf{q})$  e; *iv*) a amostragem.

A partir da análise de gráficos de  $S(\mathbf{q})$  versus  $q$ , pode-se detectar a presença de ordem de longo alcance, que resulta em picos satélites. Pode-se também estimar os tamanhos característicos dos domínios, a partir da posição do pico principal, bem como a dispersão dos tamanhos, pela largura do pico a meia altura (GAVRILOV *et al.*, 2013).

O fator de estrutura ainda fornece informações sobre o tamanho da célula unitária de uma dada estrutura, de modo que o tamanho da caixa deve ser um múltiplo de  $L$ , em casos em que as estruturas formadas possam apresentar frustração de periodicidade, tais como para a fase giróide, como já descrito por MARTINEZ-VERACOECHEA e ESCOBEDO (2005). Nesse caso:

$$L = \left(\frac{2\pi}{q^*}\right) m, \quad (3.42)$$

dado que  $q^*$  é a posição do pico principal de  $S(q)$  e  $m$  é a primeira taxa de espaçamento de reflexão para uma dada estrutura, sendo  $m = 1$  para lamelas e  $m = \sqrt{6}$  para a fase giróide (HAJDUK *et al.*, 1994).

### 3.6 Visão geral do processo para simulação de um polímero de microestrutura dispersa

O processo se inicia com a determinação dos números de cadeias  $P_i$  amostrados, a serem empacotadas na caixa de simulação, e basicamente consiste na seleção de cadeias poliméricas que respeitem as distribuições de propriedades microestruturais especificadas para a simulação. Tal seleção é realizada por meio da resolução conjunta das equações de densidade numérica, representada na Equação (3.33), e das equações da distribuição.

Após essa determinação de quais cadeias são simuladas, tal microestrutura é escrita em um *script*, a ser interpretado pelo Polybuild, que escreve arquivos de entrada, que por sua vez são interpretados pelos pacotes Playmol e Packmol. Esses programas constroem a configuração inicial para a simulação em um formato compatível com o LAMMPS, simulador utilizado nesta tese.

O LAMMPS realiza as integrações das equações do Newton para o sistema. Em todas as simulações desta tese, salvo quando especificado de outra forma, o algoritmo de integração velocity-Verlet modificado foi utilizado (ALLEN & TILDESLEY, 1991). Tal esquema de integração tem a seguinte estrutura:

$$\begin{aligned}
 i) \quad \mathbf{r}_i(t + \delta t) &= \mathbf{r}_i(t) + \delta t \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \\
 ii) \quad \tilde{\mathbf{v}}_i(t + \delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \lambda \delta t \frac{\mathbf{f}_i(t)}{m_i} \\
 iii) \quad \mathbf{f}_i(t + \delta t) &= \mathbf{f}_i(\mathbf{r}_i(t + \delta t), \tilde{\mathbf{v}}(t + \delta t)) \\
 iv) \quad \mathbf{v}_i(t + \delta t) &= \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2m_i} \delta t (\mathbf{f}_i(t) + \mathbf{f}_i(t + \delta t))
 \end{aligned} \tag{3.43}$$

em que  $\lambda = 0,5$ . Tal ajuste aproxima o algoritmo ao velocity-Verlet padrão, que seria completamente recuperado caso as forças não dependessem das velocidades das partículas. Condições de contorno periódicas (FRENKEL & SMIT, 2001) também são adotadas em todas as simulações da presente tese.

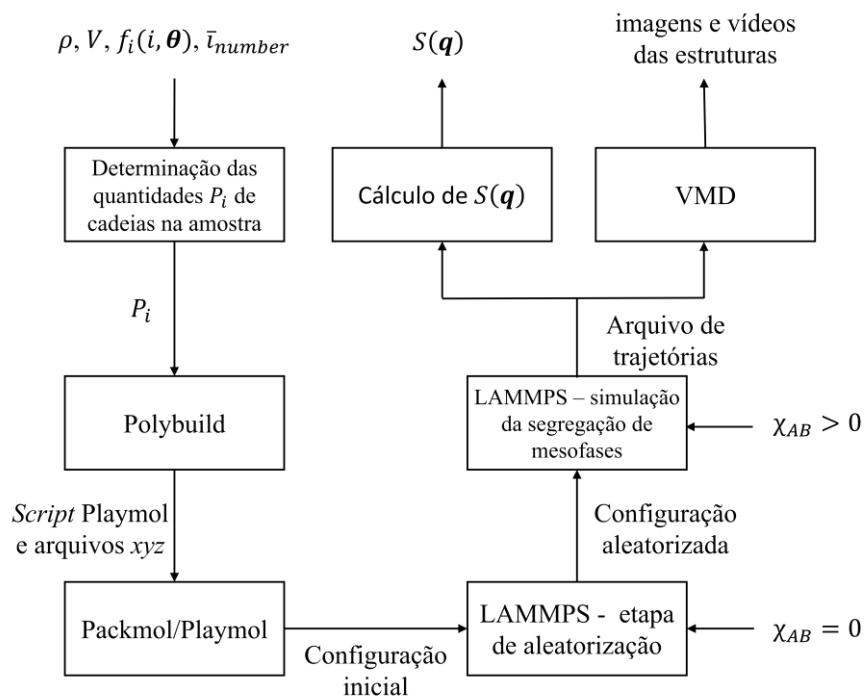
As configurações iniciais geradas pelos pacotes Playmol e Packmol, não apresentam significado físico, de modo que, antes da simulação principal, realiza-se uma etapa de aleatorização das cadeias que compõem o sistema. Tal etapa é realizada por meio



da simulação de mistura perfeita, que é promovida adotando-se  $\chi_{AB} = 0$ , de modo que o parâmetro de repulsão cruzada apresente o valor  $a_{AB} = a_{AA} = a_{BB}$ . Ao final do processo de aleatorização, o material se comporta como um líquido isotrópico e desordenado.

Posteriormente, para simular o sistema desejado, a repulsão entre os componentes do sistema é incorporada com a adoção do devido parâmetro de interação de Flory-Huggins,  $\chi_{AB}$ . De posse de  $\chi_{AB}$ , calcula-se o valor do parâmetro de interação cruzada para o sistema, através da Equação (3.31).

As visualizações das trajetórias das partículas no decorrer da simulação pode ser feita a partir do programa VMD e, utilizando as configurações finais, é calculado o diagrama de fator de estrutura estático. Os gráficos são produzidos por meio da utilização do *software* Gnuplot (WILLIAMS & KELLEY, 2011). Um fluxograma completo desse processo computacional pode ser visto na **Figura 3.7**.



**Figura 3.7:** Fluxograma do processo computacional utilizado nesta tese para simular a segregação de mesofases de materiais poliméricos microestruturalmente dispersos.

## 3.7 Infraestrutura

Esta tese foi realizada no Laboratório de Modelagem e Simulação de Processos (LMSCP), no Laboratório de Engenharia de Polimerização (Engepol) e no Laboratório de Termodinâmica Aplicada e Simulação Molecular (ATOMS – do inglês, Applied Thermodynamics and Molecular Simulation Laboratory), do Programa de Engenharia Química da COPPE e da Escola de Química da UFRJ. Além dos recursos desses laboratórios, o trabalho foi apoiado diretamente pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), por meio de uma bolsa de estudos.

Simulações de dinâmica molecular são onerosas do ponto de vista computacional, mesmo após o grande crescimento da capacidade de processamento experimentado nas últimas décadas. Por isso, técnicas de processamento paralelo e a utilização de *clusters* de computadores são bastante oportunas. As simulações desta tese foram feitas em dois *clusters*, provenientes de laboratórios do PEQ/COPPE/UFRJ. Um *cluster*, denominado GIBBS, pertence ao laboratório ATOMS e possui 296 processadores e 16 placas gráficas. O outro *cluster*, situado no laboratório ENGEPOL, é munido de um nó principal e 8 nós secundários, cada um contendo 16 processadores de 2,6 GHz de capacidade, possuindo, portanto, um total de 144 processadores.

Os códigos e testes preliminares desenvolvidos para a realização desta tese foram realizados em outros dois computadores de uso pessoal: um *desktop* de propriedade do laboratório LMSCP/PEQ/COPPE/UFRJ, munido de 12 processadores Intel Core i7, de 3,40 GHz cada, e memória de 8 GB; e um *notebook*, adquirido com recursos oriundos do CNPq, de taxa de bancada, munido de 4 processadores Intel Core i7, de 2,5 GHz cada, memória de 8 GB e disco rígido de 1 TB.

# Capítulo 4.

## Plano de Simulações

### 4.1 Considerações preliminares

Neste capítulo é descrito o projeto das simulações realizadas para o cumprimento dos objetivos propostos. São apresentados três conjuntos de simulações DPD. Todos os detalhes a respeito dos parâmetros utilizados, necessários para a reprodução das simulações apresentadas, são também apresentados.

Um primeiro conjunto de simulações foi destinado à legitimação da metodologia desenvolvida. Basicamente, são apresentados e validados os códigos implementados, como as rotinas para cálculo do fator de estrutura e o Polybuild. Foi também realizada a ambientação e o teste dos códigos de propriedade intelectual de terceiros, como o LAMMPS e o VMD. Essas validações foram baseadas na reprodução de simulações já reportadas na literatura ou de simulações de sistemas com comportamentos conhecidos. Nessa etapa foram reproduzidas diversas simulações do importante trabalho de GROOT e MADDEN (1998), que utiliza DPD com parâmetros escalonados a partir da Teoria de Flory-Huggins para estudo das mesofases formadas por copolímeros do tipo dibloco de microestrutura não dispersa.

O segundo conjunto apresentado está relacionado às simulações planejadas para caracterizar como dispersões nas distribuições de propriedades microestruturais afetam o comportamento da automontagem de sistemas microestruturalmente dispersos. Mais especificamente, são apresentadas simulações para estudo de dispersões na DTC, na DCQ e nas DTBs, separadamente e coletivamente.

O capítulo se encerra com a apresentação e discussão de um último plano de simulações, conduzido para caracterizar o comportamento de blendas de homopolímeros não compatíveis, em que se adicionam copolímeros compatibilizantes. São apresentados cenários que utilizam diferentes espécies copoliméricas em diferentes composições, que tornam possível a avaliação de diversos aspectos do processo da mistura, como, por exemplo, o efeito da arquitetura das cadeias e os efeitos de DTC e de DCQ da espécie copolimérica.

## 4.2 “Case Study 25” de FRENKEL & SMIT (2001)

Com o intuito de promover o aprendizado e a validação da utilização dos *softwares* de propriedade intelectual de terceiros, decidiu-se por fazer a reprodução de simulações encontradas na literatura da área. A primeira, como um exemplo preliminar simples, foi de uma simulação descrita no livro “*Understanding Molecular Simulation*” (FRENKEL & SMIT, 2001), que contém alguns capítulos que abordam novas técnicas de simulação molecular. Dentre eles, o Capítulo 17, que trata de DPD, apresenta um exemplo denominado pelos autores de “*Case Study 25*”.

Trata-se da simulação de um sistema composto por dois tipos de partículas, A e B, que experimentam um campo de força DPD. O sistema é constituído por partículas simples, entre as quais não há nenhum potencial de ligação; trata-se, portanto, de um processo de dinâmica de esferas macias. O parâmetro de interação entre as partículas de tipos diferentes apresenta valor ligeiramente maior que o apresentado para as que são do mesmo tipo, o que faz com que o sistema forme duas fases. Para a reprodução de tais simulações, foram utilizados o Playmol, para construção das configurações iniciais, o LAMMPS, para realização das simulações, e o VMD, para a visualização da dinâmica. Os parâmetros utilizados por FRENKEL e SMIT são mostrados na **Tabela 4.1**.

**Tabela 4.1:** Valores de parâmetros do sistema e do método DPD utilizados por FRENKEL e SMIT (2001) no *Case Study 25*.

PARÂMETRO	VALOR [unidades reduzidas]
massa da partícula A	$m_A = 1$
massa da partícula B	$m_B = 1$
temperatura	$\kappa_B T = 0,45$
raio de interação	$R_C = 1$
coeficiente de arrasto	$\gamma = 1,125$
passo de tempo	$\delta t = 0,03$

Seguindo recomendação de GROOT e WARREN (1997), os autores escolheram uma densidade numérica  $\rho = 3$  e os seguintes parâmetros de repulsão:

$$\begin{aligned}
a_{ii} &= a_{jj} = 25 \\
a_{ij, i \neq j} &= 30
\end{aligned}
\tag{4.1}$$

Como um artifício para orientar a separação de fases, os autores utilizaram uma caixa em forma paralelepípedica, com uma das dimensões alongada em relação às demais:

$$(l_x, l_y, l_z) = (10, 10, 20), \tag{4.2}$$

de modo que a interface se dá de forma perpendicular ao eixo z.

### 4.3 Simulações de GROOT & MADDEN (1998)

Na continuação da exploração dos programas, definiu-se a simulação de sistemas da área de interesse do trabalho; isto é, da segregação de mesofases de copolímeros de microestrutura não homogênea. Naturalmente, o sistema escolhido foi a clássica separação de mesofases que ocorre nos copolímeros do tipo dibloco pela reprodução das simulações DPD descritas no já abordado trabalho de GROOT e MADDEN (1998), pioneiro no estudo das separações de mesofases a partir de técnicas DPD. As justificativas para a utilização do referido artigo foram a simplicidade dos sistemas simulados, que consistem em copolímeros do tipo dibloco não dispersos, e o fato de os autores terem reportado a obtenção de todas as mesofases ditas clássicas para esse sistema, a saber: micelares, cilíndricas e lamelares.

Os autores adotaram uma representação bastante simples para as cadeias poliméricas, sendo estas formadas por uma sequência de 10 partículas unidas por ligações descritas por potenciais harmônicos. Cada sistema simulado é formado por cadeias que consistem em um bloco de partículas de um dado tipo A unido a outro bloco de partículas de um outro tipo B, formando assim um modelo *bead-and-spring* para copolímeros do tipo dibloco. Alguns dos parâmetros adotados, referentes ao sistema simulado e à técnica DPD, são listados na **Tabela 4.2**.

**Tabela 4.2:** Valores de parâmetros do sistema e do método DPD utilizados por GROOT e MADDEN (1998).

PARÂMETRO	VALOR [unidades reduzidas]
massa da partícula A	$m_A = 1$
massa da partícula B	$m_B = 1$
produto da constante de Boltzmann com a temperatura	$\kappa_B T = 1$
raio de interação	$R_C = 1$
coeficiente de arrasto	$\gamma = 6,73$
constante dos potenciais de ligação harmônicos de ligação	$C = 4$

As simulações partiram de um estado inicial em que as cadeias estão completamente misturadas, formando um líquido isotrópico e desordenado, e consistem em uma simulação semelhante à do resfriamento súbito desse fluido. Os autores realizaram simulações para dois cenários de densidades numéricas  $\rho = 3$  e  $\rho = 5$ . A escolha dos parâmetros de interação seguiram o procedimento de GROOT e WARREN (1997). Para os parâmetros de interação entre partículas do mesmo tipo foram calculados por intermédio da Equação (3.23), válida para a reprodução de compressibilidades similares à da água a 300K. Para partículas de tipos diferentes, os autores adotaram a seguinte relação:

$$a_{ij} = a_{AB} = \begin{cases} a_{ii} + 1,45\chi_{AB}, & \text{caso } \rho = 5 \\ a_{ii} + 3,27\chi_{AB}, & \text{caso } \rho = 3 \end{cases} \quad (4.3)$$

Os valores numéricos dos parâmetros de interação adotados pelos autores são mostrados na **Tabela 4.3**, resultam em parâmetro  $\chi_{AB}N$  reduzido representativo de um sistema que se encontra distante do regime de fraca segregação.

**Tabela 4.3:** Valores dos parâmetros de interação utilizados nas simulações de GROOT e MADDEN (1998).

$\rho$	$a_{ii}$	$a_{ij}$	$\chi_{ij}N$
5	15	21	41
3	25	40	46

Ao todo foram simulados 9 sistemas descritos no trabalho de GROOT e MADDEN (1998), sendo quatro para densidade  $\rho = 5$  e cinco para densidade  $\rho = 3$ . Esses sistemas diferem, além da densidade, pela fração molar  $f_A$  do componente minoritário. Cada um dos sistemas simulados, bem como os parâmetros restantes, como o tamanho do passo de tempo  $\delta t$ , o tempo total simulado e as morfologias resultantes do processo de segregação de microfases obtidas pelos autores, encontra-se sumarizado na **Tabela 4.4**.

**Tabela 4.4:** Sistemas simulados e morfologias resultantes do processo de segregação de microfases obtidas por GROOT e MADDEN (1998).

ID	$\rho$	$f_A$	$\delta t$	TEMPO	MORFOLOGIA
A <sub>2</sub> B <sub>8</sub>	5	0,2	0,04	4.000	micelar
A <sub>3</sub> B <sub>7</sub>	5	0,3	0,04	8.000	tubos conectados
A <sub>4</sub> B <sub>6</sub>	5	0,4	0,04	8.000	tubos conectados
A <sub>5</sub> B <sub>5</sub>	5	0,5	0,04	4.000	lamelar
A <sub>1</sub> B <sub>9</sub>	3	0,1	0,06	32.000	desordenada
A <sub>2</sub> B <sub>8</sub>	3	0,2	0,06	32.000	micelar
A <sub>3</sub> B <sub>7</sub>	3	0,3	0,06	32.000	cilíndrica
A <sub>4</sub> B <sub>6</sub>	3	0,4	0,06	30.000	lamelar
A <sub>5</sub> B <sub>5</sub>	3	0,5	0,06	32.000	lamelar

## 4.4 Validação dos códigos para cálculo do fator de estrutura estático $S(\mathbf{q})$

Com o intuito de validar o programa desenvolvido para o cálculo do fator de estrutura dos sistemas simulados, foram reproduzidas simulações e confeccionados diagramas de  $S(\mathbf{q})$  para 5 sistemas, que possuem tais diagramas conhecidos. Tais sistemas encontram-se sumarizados na **Tabela 4.5**. Todos os sistemas apresentados possuem fator de estrutura conhecidos, ou por se tratarem de fluidos ideais ou pelo diagrama de fator de estrutura já ter sido reportado na literatura.

**Tabela 4.5:** Sistemas simulados para cálculo de  $S(\mathbf{q})$ .

ID	SISTEMA	DESCRIÇÃO
1	Fluido Lennard-Jones	Fluido monocomponente constituído de partículas que interagem por meio de um potencial de Lennard-Jones.
2	Fluido DPD Ideal	Fluido monocomponente constituído de partículas que interagem por meio de potenciais DPD sem o termo repulsivo ( $a_{ij} = 0$ ) em situação análoga à de gás ideal.
3	Fluido DPD isotrópico	Fluido monocomponente sujeito a um campo de força DPD completo.
4	Fluido DPD bifásico	Fluido bicomponente sujeito a um campo de força DPD, em que a interação repulsiva é maior entre as partículas de espécies diferentes do que entre as partículas da mesma espécie: $a_{ij} > a_{ii}$ .
5	Estrutura micelar, reproduzida de GROOT & MADDEN (1998).	Líquido copolimérico automontado, com mesofases micelares, que pode ter fator de estrutura comparado ao apresentado por GAVRILOV <i>et al.</i> (2013).

### 4.4.1 Fluido Lennard Jones – Sistema 1

O primeiro sistema, sujeito a um potencial de Lennard-Jones, pode ser descrito pelos mesmos parâmetros apresentados por ZHANG (2016). Assim, a densidade numérica do sistema é  $\rho_1 = 0,8$  e a caixa de simulação possui dimensões  $10 \times 10 \times 10$ , de modo que o número de partículas é  $N_1 = 800$ . A energia envolvida entre duas partículas apresenta a seguinte representação matemática:



$$E_{ij} = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{|r_{ij}|} \right)^6 \right], & \text{caso } |r_{ij}| < R_c \\ 0, & \text{caso } |r_{ij}| \geq R_c \end{cases} . \quad (4.4)$$

e os parâmetros utilizados por ZHANG foram  $\varepsilon = 1$ ,  $\sigma = 1$  e  $R_c = 2,5$ .

#### 4.4.2 Fluidos DPD – Sistemas 2, 3 e 4

Os sistemas 2, 3 e 4 apresentam muitas semelhanças entre si. Todos utilizam, completa ou parcialmente, o campo de força DPD, possuem caixas de dimensões  $20 \times 20 \times 20$ , com densidade numérica de  $\rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = 5$ ; e são simulados por 100.000 passos de tempo, com  $\delta t_2 = \delta t_3 = \delta t_4 = 0,03$ .

O sistema 2, por não apresentar interações repulsivas ou atrativas, de modo que  $a_2 = 0$ , não apresenta correlações de posição, podendo as partículas se encontrar sobrepostas, sem haver penalização energética, em situação análoga à de gás ideal. Para esta simulação, é esperado um fator de estrutura constante.

Já o sistema 3 difere do anterior pela inclusão do campo repulsivo macio, característico de DPD, de modo a ter, integralmente, os três termos que compõem o campo de força DPD. Conforme procedimento já esmiuçado, foi escolhido de acordo com a Equação (3.23), para reprodução de líquido com compressibilidade próxima da água, o parâmetro de repulsão  $a_3 = 15$ , dada a densidade do sistema.

O sistema 4 difere do anterior por ser bicomponente e tender a formar duas fases, dado que o parâmetro de repulsão entre espécies diferentes é  $a_{ij,4} = 21$ , valor maior do que o parâmetro de repulsão entre espécies iguais ( $a_{ii,4} = 15$ ), de modo que se trata de uma simulação muito semelhante à apresentada na Seção 4.2, do *Case Study 25* (FRENKEL & SMIT, 2001).

As configurações do sistema foram escritas a cada 130 passos de tempo e as 200 primeiras configurações foram desprezadas, para evitar, no cálculo de  $S(\mathbf{q})$ , a utilização de configurações pertencentes à etapa de equilíbrio. Para tal, foram utilizadas as 500

últimas configurações. A temperatura, a ser controlada pelo termostato estocástico DPD foi especificada como  $T_2 = T_3 = T_4 = 1$ .

#### 4.4.3 Mesoestrutura micelar – Sistema 5

O sistema 5 reproduz o cálculo de um fator de estrutura para um sistema que apresenta formação de mesofases. Foi utilizado um dos sistemas reproduzidos de GROOT e MADDEN (1998), com conjunto de parâmetros descrito na Seção 4.3, que forma micelas ( $\rho = 3$  e  $f_A = 0,2$ ). GAVRILOV *et al.* (2013) apresentaram em seus resultados o fator de estrutura esperado para esta mesofase.

## 4.5 Influência das distribuições nas propriedades microestruturais no processo de segregação de mesofases

### 4.5.1 Considerações gerais

Nesta seção é apresentado o plano de simulações para avaliações das influências da DTC, DCQ e DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros do tipo dibloco. Ao todo, foram realizadas 56 simulações, utilizando conjuntos de parâmetros típicos da literatura para avaliação das distribuições de forma individual. Dois graus de dispersão nas DTC e DTBs foram investigados: um grau mais alto, representado por distribuições de Flory, e um grau menor, representado por distribuições de Poisson. Essas distribuições são comumente encontradas como resultado de processos reais de polimerizações radiculares livres e controladas (ASUA, 2007). Distribuições bidispersas com diversos níveis de variâncias foram utilizadas para estudar os efeitos da DCQ e simulações de materiais poliméricos de microestrutura não dispersa foram realizadas para servir como parâmetro de comparação.

#### 4.5.2 Simulações para avaliação do efeito das dispersões na DTC sobre o processo de automontagem

Foram utilizadas para estudo da DTC e das DTBs as distribuições de tamanho do tipo Flory e do tipo Poisson. Como já apresentado, o problema de amostragem para simulações baseadas em partículas consiste na solução do problema formulado pelas equações da distribuição de tamanhos da amostra e da densidade numérica do sistema, para determinação de  $P_i$ , rerepresentadas a seguir:

$$P_i = P_{tot}f_i. \quad (3.32)$$

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{\sum_{i=1}^{\infty} iP_i}{V}. \quad (3.33)$$

Dado um sistema que tenha a DTC descrita pela equação de Flory:

$$f_i^{flory}(i; q) = (1 - q)q^{i-1}, \quad (4.5)$$

em que  $q$  é o parâmetro denominado probabilidade de propagação e posto que os sistemas simulados são finitos, é conveniente truncar a distribuição em um tamanho finito  $n$ , de modo que o balanço de *beads* pode ser escrito na forma:

$$\rho V = P_{tot}(1 - q) \sum_{i=0}^{n-1} (i + 1)q^i = P_{tot}(1 - q) \left( \sum_{i=0}^{n-1} iq^i + \sum_{i=0}^{n-1} q^i \right). \quad (4.6)$$

Os somatórios podem ser simplificados utilizando a seguinte identidade matemática (SPIEGEL *et al.*, 2011):

$$\sum_{i=0}^{n-1} (a + id)r^i = a \frac{(1 - r^n)}{1 - r} + rd \frac{[1 - nr^{n-1} + (n - 1)r^n]}{(1 - r)^2}, \quad (4.7)$$

e resulta, após algumas manipulações algébricas, na equação que deve ser satisfeita para simular um sistema polimérico com uma DTC do tipo Flory truncada em um tamanho  $n$ , de densidade  $\rho$  e volume  $V$ , que é:

$$\frac{P_{tot}}{1 - q} [1 - (n + 1)q^n + nq^{n+1}] - \rho V = 0. \quad (4.8)$$

Se  $\rho$ ,  $V$  e  $n$  são especificados, o problema se resume a encontrar pares de valores  $P_{tot}$  e  $q$  que satisfazem a Equação (4.8), que é não linear nessas incógnitas. Enfatiza-se que  $P_{tot}$  não é o número total de cadeias simuladas, dado que a distribuição foi truncada em  $n$ . A quantidade de cadeias  $P_{simul}$  inseridas na caixa de simulação é determinada, para a DTC do tipo Flory, por:

$$P_{simul} = \sum_{i=1}^n P_i = P_{tot}(1 - q^n) \quad (4.9)$$

Caso uma restrição adicional seja adotada, como imposição de um tamanho médio simulado, o problema da determinação de  $P_{tot}$  e  $q$  apresenta solução única, que pode ser encontrada numericamente. O tamanho médio de cadeia em base numérica é fornecido pela Equação (2.5):

$$\bar{J}_n = \frac{\sum_{i=1}^n iP_i}{\sum_{i=1}^n P_i} \quad (2.5)$$

que, após alguns rearranjos, pode ser rescrita para o caso da DTC do tipo Flory como:

$$\frac{1 - (n + 1)q^n + nq^{n+1}}{(1 - q)(1 - q^n)} - \bar{J}_n = 0 \quad (4.10)$$

que não depende de  $P_{tot}$  e deve ser numericamente resolvida para determinação de  $q$ . Posteriormente,  $P_{tot}$  é analiticamente determinado, a partir da Equação (4.8). Outras restrições poderiam ser adotadas. Se a media mássica fosse utilizada, tendo as partículas dos tipos A e B a mesma massa:

$$\bar{J}_w = \frac{\sum_{i=1}^n i^2 P_i}{\sum_{i=1}^n i P_i}, \quad (2.6)$$

a equação para determinação de  $q$  seria:

$$\frac{1 + q - (n^2 + 2n + 1)q^n + (2n^2 + 2n - 1)q^{n+1} - n^2 q^{n+2}}{1 - q - (n + 1)q^n + (2n + 1)q^{n+1} - nq^{n+2}} - \bar{J}_w = 0 \quad (4.11)$$

A dispersão  $\mathbb{D}$  para essa DTC do tipo Flory truncada em  $n$  pode ser determinado por:

$$\mathbb{D} = \frac{\bar{J}_w}{J_n} = \frac{\sum_{i=1}^n i^2 P_i \sum_{i=1}^n P_i}{\left(\sum_{i=1}^n i P_i\right)^2} \quad (4.12)$$

$$\mathbb{D} = \frac{1+q-(n^2+2n+2)q^n+(2n^2+2n-2)q^{n+1}-n^2q^{n+2}+(n^2+2n+1)q^{2n}-(2n^2+2n-1)q^{2n+1}+n^2q^{2n+2}}{1-(2n+2)q^n+2nq^{n+1}+(n^2+2n+1)q^{2n}-(2n^2+2n)q^{2n+1}+n^2q^{2n+2}}$$

Em adição à distribuição de Flory, que exibe alta dispersão e tipicamente representa DTCs resultantes de processos de polimerização radicalar livre, a distribuição de Poisson também foi utilizada. Tal distribuição representa um grau intermediário de dispersão entre os casos não disperso e do tipo Flory e comumente é utilizada na descrição

de DTCs de materiais resultantes de processos de polimerização iônica ou radicalar controlada (ASUA, 2007). A distribuição de Poisson é dada por:

$$f_i^{poisson}(i; \lambda) = \frac{e^{-\lambda} \lambda^i}{i!}. \quad (4.13)$$

O processo de determinação das quantidades  $P_i$  é análogo àquele apresentado para a distribuição do tipo Flory, em que os parâmetros  $P_{tot}$  e  $\lambda$  devem ser obtidos. A imposição de um tamanho médio  $\bar{j}_n$  resulta na equação que deve ser satisfeita para determinação de  $\lambda$ :

$$\frac{\sum_{i=1}^n \frac{i \lambda^i}{i!}}{\sum_{i=1}^n \frac{\lambda^i}{i!}} - \bar{j}_n = 0. \quad (4.14)$$

Em contraste com o procedimento desenvolvido para a distribuição do tipo Flory, os somatórios da Equação (4.14) não podem ser simplificados e devem ser operados explicitamente. A Equação (4.14) deve ser utilizada para cálculo rigoroso de  $\lambda$  unicamente por conta do truncamento da distribuição no tamanho finito  $n$ , pois a média para uma distribuição de Poisson não truncada é:

$$\bar{f}^{poisson}(i; \lambda) = \bar{j}_n = \lambda. \quad (4.15)$$

Para as finalidades desta tese, diferenças entre a utilização das Equações (4.14) e (4.15) para a determinação de  $\lambda$  são, em geral, negligenciáveis. Após a determinação de  $\lambda$ , o balanço de *beads* permite a determinação analítica de  $P_{tot}$ :

$$P_{tot} = \frac{\rho V e^\lambda}{\sum_{i=1}^n \frac{i \lambda^i}{i!}} \quad (4.16)$$

Para as simulações descritas nesta seção, as distribuições utilizadas (Flory e Poisson) foram truncadas em  $n = 24$  e todos os sistemas simulados apresentaram tamanho médio de cadeia  $\bar{j}_n = 10$ . Cada um dos três graus de dispersão utilizados foi simulado com cinco diferentes composições químicas  $\bar{f}_A = 0,10; 0,20; 0,30; 0,40$  e  $0,50$ .

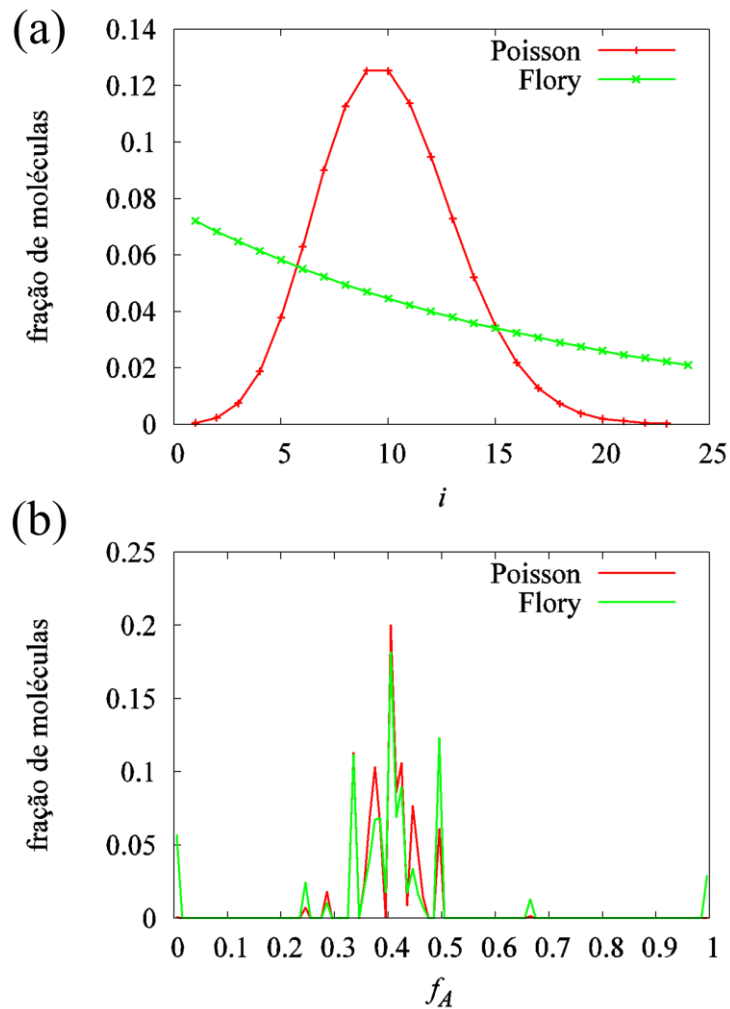
Dado que o propósito deste conjunto de simulações foi a avaliação dos efeitos de dispersão da DTC, as cadeias foram construídas com a intenção de deixar a DCQ tão próxima quanto possível do caso não disperso. Portanto, cada cadeia simulada apresentou a composição mais próxima quanto possível da composição média do sistema simulado  $\bar{f}_A$ . No entanto, a natureza discreta da representação métrica (ou em *beads*) torna possível a uma cadeia de tamanho  $i$  assumir somente alguns valores de composição  $f_{A,i}$ .

$$f_{A,i} = \frac{i_A}{i}, \quad \text{for } i_A = 0, 1, \dots, i. \quad (4.17)$$

Para aqueles casos em que não se pode atribuir especificamente o valor desejado  $f_{A,i} = \bar{f}_A$ , a representação é realizada por meio da soma de duas diferentes cadeias, denominadas  $i^-$  e  $i^+$ . As cadeias  $i^-$  possuem  $n_{A,i^-}$  partículas do componente A, e as cadeias  $i^+$  são constituídas por  $(n_{A,i^-} + 1)$  partículas do componente A, em que  $n_{A,i^-} = \text{floor}(i\bar{f}_A)$ . Assim, a determinação de  $P_{i^-}$  e  $P_{i^+}$  é realizada por meio da resolução do balanço total de moléculas e do balanço de beads do componente A, que resulta no seguinte sistema:

$$\begin{aligned} P_i &= P_{i^-} + P_{i^+} \\ \bar{f}_A i P_i &= n_{A,i^-} P_{i^-} + (n_{A,i^-} + 1) P_{i^+} \end{aligned} \quad (4.18)$$

A **Figura 4.1** mostra as DTCs de amostras simuladas, em que é possível distinguir claramente os diferentes graus de dispersão. Para fins de ilustração, a figura também apresenta as DCQ amostradas para o sistema que possui a composição  $\bar{f}_A = 0,40$ , em que é possível observar que cada sistema dispersos corresponde, de fato, a uma mistura de cadeias de diferentes composições concentradas de forma vicinal na composição  $\bar{f}_A = 0,40$ .



**Figura 4.1:** (a) DTCs para as amostras simuladas e (b) DCQs para amostras de composição  $\bar{f}_A = 0,40$ .

Outra questão relevante aparece em torno das cadeias que possuem  $i = 1$ , que podem ser significadas como monômero residual, e pelas cadeias homopoliméricas presentes no sistema, que podem ser apreciadas pelos extremos da curva de DCQ,



mostrada na Figura 4.1. Essas cadeias modificam a razão entre os pontos de junção dos blocos AB e a massa do sistema,  $j_{AB}/N$ , de modo a interferir no comportamento de automontagem (MATSEN & BATES, 1996). Entretanto, dado que essas características possuem correspondência nos processos de polimerização reais, decidiu-se manter essas simulações com cargas homopoliméricas e, adicionalmente, realizar outro conjunto de simulações, em que as DTCs também sofreram truncamento à esquerda, com o intuito de remover os tamanhos de cadeia que resultam em sistemas em que homopolímeros estão presentes, de modo que o sistema apresente a razão  $j_{AB}/N$  idêntica à do caso não disperso.

Para determinação da quantidade de cadeias amostradas nas simulações, o truncamento à esquerda deve ser incluído nas equações de balanço de *beads*, bem como nas equações de restrição de tamanhos. De uma maneira genérica, se os tamanhos  $l_1, l_2, \dots, l_m$  são simulados, as equações tornam-se:

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{\sum_{i=1}^m l_i P_{l_i}}{V} \quad (4.19)$$

$$\bar{j}_n = \frac{\sum_{i=1}^m l_i P_{l_i}}{\sum_{i=1}^m P_{l_i}}$$

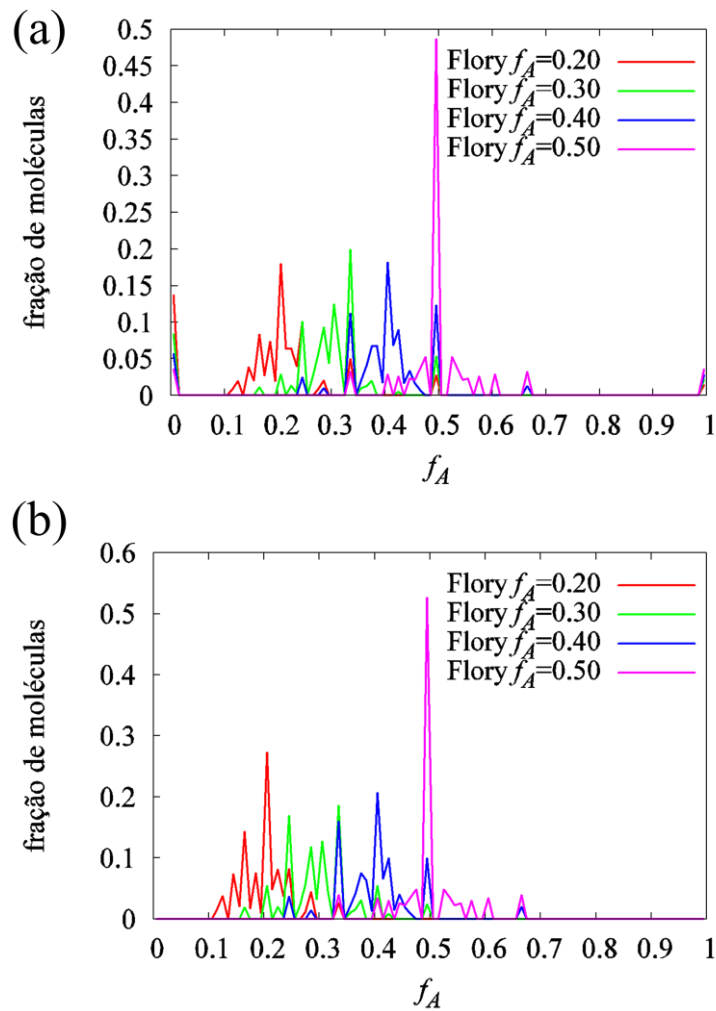
Para ilustração, na **Figura 4.2** são mostradas as DCQ para alguns dos sistemas simulados que possuem DTC do tipo Flory. É possível notar o efeito do truncamento à esquerda da DTC, de modo a eliminar cargas homopoliméricas, resultando em sistemas com  $j_{AB}/N$  idênticas ao caso da DTC não dispersa.

Para avaliar o efeito da DTC, 23 diferentes simulações foram planejadas. Tais simulações e condições de DTC e composição são sumarizadas na **Tabela 4.6**.

#### 4.5.3 Simulações para avaliação do efeito das dispersões na DCQ sobre o processo de automontagem

Um diferente conjunto de simulações foi realizado para investigar o efeito da DCQ no processo de automontagem. Múltiplas simulações com diferentes dispersões na DCQ foram realizadas, por meio da utilização de DCQs bidispersas com distintos níveis de variância. Por exemplo, para o caso dos sistemas que apresentam a composição  $\bar{f}_A =$

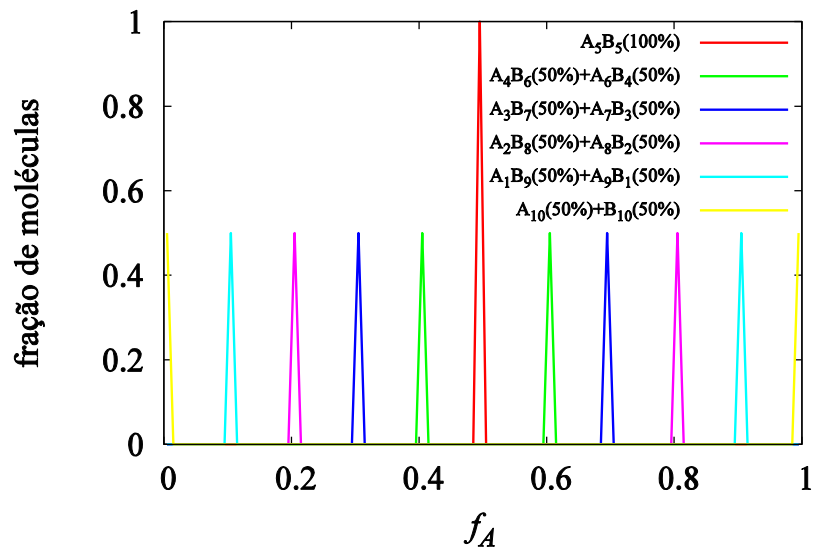
0,50, seis diferentes simulações foram realizadas: uma, como o caso  $A_5B_5(100\%)$ , de DCQ não dispersa, para propósitos de *benchmarking*; e outras cinco, com DCQ bidispersas,  $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$ ,  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ ,  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$ ,  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$  e  $B_{10}(50\%)+A_{10}(50\%)$ , como mostrado na **Figura 4.3**. Deve ser destacado que o último caso é uma situação limite, em que é esperada uma separação de fases (macrofases), dado que os homopolímeros não são compatíveis.



**Figura 4.2:** (a) DCQs para os sistemas com DTC do tipo Flory não truncada à esquerda e (b) DCQs para os sistemas com DTC do tipo Flory com truncamento à esquerda, eliminando a presença de cadeias homopoliméricas.

**Tabela 4.6:** Sistemas para avaliação do efeito nas dispersões nas DTC sobre o processo de segregação de mesofases.

$\bar{f}_A$	DTC	$i$	$j_{AB}/N$	$\bar{f}_A$	DTC	$i$	$j_{AB}/N$
0,10	Não dispersa	10	$\bar{j}_n^{-1}$	0,30	Flory sem homopolímeros	4-24	$\bar{j}_n^{-1}$
	Poisson	1-24	$< \bar{j}_n^{-1}$		Não dispersa	10	$\bar{j}_n^{-1}$
	Flory	1-24	$< \bar{j}_n^{-1}$		Poisson	1-24	$< \bar{j}_n^{-1}$
0,20	Não dispersa	10	$\bar{j}_n^{-1}$	0,40	Poisson sem homopolímeros	3-24	$\bar{j}_n^{-1}$
	Poisson	1-24	$< \bar{j}_n^{-1}$		Flory	1-24	$< \bar{j}_n^{-1}$
	Poisson sem homopolímeros	5-24	$\bar{j}_n^{-1}$		Flory sem homopolímeros	3-24	$\bar{j}_n^{-1}$
	Flory	1-24	$< \bar{j}_n^{-1}$	0,50	Não dispersa	10	$\bar{j}_n^{-1}$
	Flory sem homopolímeros	5-24	$\bar{j}_n^{-1}$		Poisson	1-24	$< \bar{j}_n^{-1}$
0,30	Não dispersa	10	$\bar{j}_n^{-1}$	Poisson sem homopolímeros	2-24	$\bar{j}_n^{-1}$	
	Poisson	1-24	$< \bar{j}_n^{-1}$	Flory	1-24	$< \bar{j}_n^{-1}$	
	Poisson sem homopolímeros	4-24	$\bar{j}_n^{-1}$	Flory sem homopolímeros	2-24	$\bar{j}_n^{-1}$	
	Flory	1-24	$< \bar{j}_n^{-1}$				



**Figura 4.3:** DCQs das amostras simuladas com composição  $\bar{f}_A = 0,50$ .

Analogamente aos sistemas apresentados na seção anterior, dado que o objetivo deste conjunto de simulações foi avaliar estritamente os efeitos das dispersões na DCQ,

pode-se perceber que as DTC utilizadas são não dispersas, de modo que todas as cadeias possuem um tamanho  $i = 10$ .

Esta análise foi baseada em 20 diferentes simulações, sumarizadas na **Tabela 4.7**. Um total de 5, dentre as simulações mostradas na tabela, referentes às simulações dos sistemas de microestrutura não dispersa, não são inéditas, mostradas na seção anterior, para análise dos efeitos de DTC.

**Tabela 4.7:** Sistemas para avaliação do efeito nas dispersões na DCQ sobre o processo de segregação de mesofases. Os asteriscos (\*) marcam os casos não inéditos, que figuram também no estudo apresentado na seção anterior.

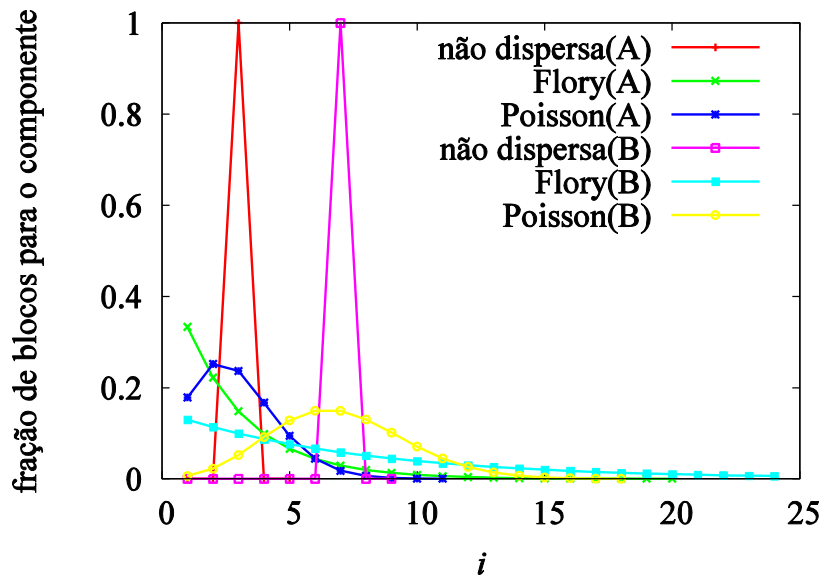
$\bar{f}_A$	DCQ	$\bar{j}_{AB}/N$	$\bar{f}_A$	DCQ	$\bar{j}_{AB}/N$	
0,10	A <sub>1</sub> B <sub>9</sub> (100%)*	$\bar{j}_n^{-1}$	0,40	A <sub>3</sub> B <sub>7</sub> (50%) + A <sub>5</sub> B <sub>5</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}$	
	B <sub>10</sub> (50%) + A <sub>2</sub> B <sub>8</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}/2$		A <sub>2</sub> B <sub>8</sub> (50%) + A <sub>6</sub> B <sub>4</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}$	
0,20	A <sub>2</sub> B <sub>8</sub> (100%)*	$\bar{j}_n^{-1}$		A <sub>1</sub> B <sub>9</sub> (50%) + A <sub>7</sub> B <sub>3</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}$	
	A <sub>1</sub> B <sub>9</sub> (50%) + A <sub>3</sub> B <sub>7</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}$		B <sub>10</sub> (50%) + A <sub>8</sub> B <sub>2</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}/2$	
	B <sub>10</sub> (50%) + A <sub>4</sub> B <sub>6</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}/2$		A <sub>5</sub> B <sub>5</sub> (100%)*	$\bar{j}_n^{-1}$	
0,30	A <sub>3</sub> B <sub>7</sub> (100%)*	$\bar{j}_n^{-1}$		0,50	A <sub>4</sub> B <sub>6</sub> (50%) + A <sub>6</sub> B <sub>4</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}$
	A <sub>2</sub> B <sub>8</sub> (50%) + A <sub>4</sub> B <sub>6</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}$			A <sub>3</sub> B <sub>7</sub> (50%) + A <sub>7</sub> B <sub>3</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}$
	A <sub>1</sub> B <sub>9</sub> (50%) + A <sub>5</sub> B <sub>5</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}$			A <sub>2</sub> B <sub>8</sub> (50%) + A <sub>8</sub> B <sub>2</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}$
	B <sub>10</sub> (50%) + A <sub>6</sub> B <sub>4</sub> (50%)	$\bar{j}_n^{-1}/2$	A <sub>1</sub> B <sub>9</sub> (50%) + A <sub>9</sub> B <sub>1</sub> (50%)		$\bar{j}_n^{-1}$	
0,40	A <sub>4</sub> B <sub>6</sub> (100%)*	$\bar{j}_n^{-1}$	B <sub>10</sub> (50%) + A <sub>10</sub> (50%)		0	

#### 4.5.4 Simulações para avaliação do efeito das dispersões nas DTBs sobre o processo de automontagem

Um terceiro conjunto de simulações consistiu na avaliação dos casos com diferentes graus de dispersão nos comprimentos dos diferentes blocos que compõem as cadeias copoliméricas. O virtual processo de polimerização que origina as microestruturas difere dos casos anteriores. Aqui, os blocos foram primeiramente gerados por meio de amostragens nas distribuições não dispersa, do tipo Flory e do tipo Poisson. Subsequentemente, esses blocos, que possuem diferentes graus de dispersões, foram aleatoriamente unidos, sendo que cada bloco constituído por partículas do tipo A foi unido, sem reposição, a um bloco constituído por partículas do tipo B. Neste conjunto de simulações, o problema de monômeros residuais e cadeias homopoliméricas não se fez

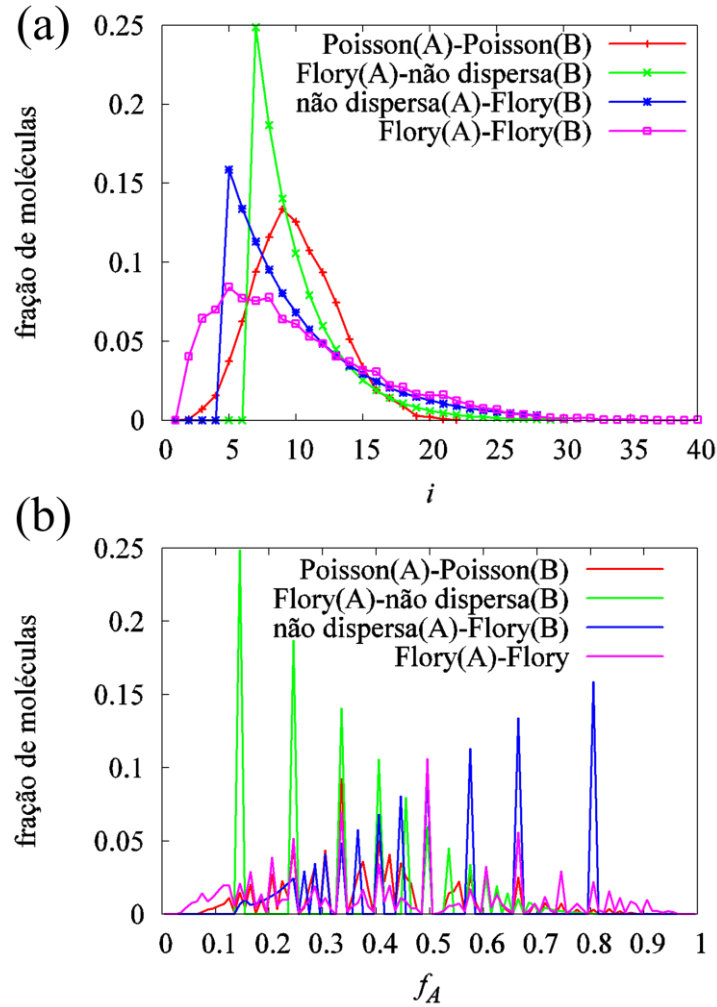
presente, dado que uma mesma quantidade de blocos de cada tipo, A e B, são geradas, de modo que a razão  $j_{AB}/N$  é idêntica àquela descrita pelo caso de microestrutura não dispersa.

Para continuar resultando em simulações com as mesmas médias  $\bar{j}_n$  e  $\bar{f}_A$ , para, respectivamente, a DTC e a DCQ, especificadas para os conjuntos anteriores, os blocos do componente A foram gerados com tamanho médio  $\bar{j}_{A,n} = \bar{f}_A \bar{j}_n$  e os blocos do componente B com tamanhos médios  $\bar{j}_{B,n} = (1 - \bar{f}_A) \bar{j}_n$ . A **Figura 4.4** ilustra as DTBs para ambos os blocos em casos em que  $\bar{f}_A = 0,30$ .



**Figura 4.4:** DTBs para os componentes A e B utilizadas na composição dos copolímeros do tipo dibloco das simulações em que  $\bar{f}_A = 0,30$ .

Os sistemas avaliados apresentam dispersões em ambas as distribuições, DTC e DCQ, como pode ser visto na **Figura 4.5**, que ilustra tais distribuições para as simulações em que  $\bar{f}_A = 0,40$ .



**Figura 4.5:** (a) DTCs e (b) DCQs resultantes após a união dos blocos, A e B, para os casos em que  $\bar{f}_A = 0,40$ .

Um total de 18 novos sistemas foram simulados neste conjunto, que juntamente aos 5 casos de microestrutura não dispersa, são mostrados na **Tabela 4.8**.

#### 4.5.5 Parametrização

As simulações foram realizadas em caixas cúbicas de volume  $V = L_{box}^3 = 25^3$ , de densidade numérica  $\rho = 3$ , de modo que cada simulação descreve a dinâmica de aproximadamente 46875 partículas DPD. Ressalta-se que este tamanho de caixa é comparável aos tamanhos comumente utilizados em simulações DPD de sistemas

poliméricos automontados, sendo somente menor do que as caixas utilizadas nos trabalhos de WANG *et al.* (2012), GAVRILOV *et al.* (2013), MARKYNA & CHERTOVICH (2015) e JIAO *et al.* (2016). A integração das equações do movimento foi realizada por meio do algoritmo velocity-Verlet modificado, utilizando condições de contorno periódicas. Alguns parâmetros, comuns a todas as simulações desse estudo específico, são mostrados na **Tabela 4.9**.

**Tabela 4.8** Sistemas para avaliação do efeito nas dispersões nas DTBs sobre o processo de segregação de mesofases. Os asteriscos (\*) marcam os casos não inéditos, que figuram também nos estudos apresentados nas seções anteriores.

$\bar{f}_A$	DTB componente A	DTB componente B	$\bar{f}_A$	DTB componente A	DTB componente B
0,10	Não dispersa	Não dispersa*	0,30	Flory	Flory
	Não dispersa	Poisson		Não dispersa	Não dispersa*
	Não dispersa	Flory		Poisson	Poisson
0,20	Não dispersa	Não dispersa*	0,40	Flory	Não dispersa
	Poisson	Poisson		Não dispersa	Flory
	Flory	Não dispersa		Flory	Flory
	Não dispersa	Flory		Não dispersa	Não dispersa*
0,30	Flory	Flory	0,50	Poisson	Poisson
	Não dispersa	Não dispersa*		Flory	Não dispersa
	Poisson	Poisson		Não dispersa	Flory
	Flory	Não dispersa		Flory	Flory
	Não dispersa	Flory			

**Tabela 4.9:** Parâmetros comuns a todas as simulações de estudo do efeito das dispersões nas propriedades microestruturais sobre o processo de automontagem.

PARÂMETRO	VALOR [unidades reduzidas]
massa da partícula do tipo A	$m_A = 1$
massa da partícula do tipo B	$m_B = 1$
produto da constante de Boltzmann com a temperatura	$\kappa_B T = 1$
raio de corte	$R_C = 1$
coeficiente de arrasto	$\gamma = 6,73$
constante dos potenciais harmônicos de ligação	$C = 4$
passo de tempo praticado na integração	$\delta t = 0,03$

Seguindo a Equação (3.23), para reprodução de compressibilidades similares à da água a 300 K, os coeficientes DPD de repulsão entre partículas de mesmo tipo adotados foram  $a_{AA} = a_{BB} = 25$ . As cadeias, após o empacotamento da caixa de simulação, sofreram processo de aleatorização, de modo a afastar o sistema da configuração inicial gerada e se comportar como um fluido isotrópico e desordenado. Para isso, foi simulada uma mistura perfeita, por meio da adoção de  $\chi_{AB} = 0$ , de forma que o coeficiente de repulsão cruzada apresenta o valor  $a_{AB} = a_{AA} = 25$ . A aleatorização foi realizada por um tempo  $t_{aleatorização} = 50.000 \times \delta t$ .

Após a aleatorização das cadeias, para simulação da formação de mesofases, o parâmetro de interação de Flory-Huggins foi ajustado como  $\chi_{AB} = 4,58$ , que leva o sistema ao regime de forte segregação (HAMLEY, 1998). Assim, com base na Equação (3.31),  $a_{AB} = a_{AA} + 3.27\chi_{AB} = 40$ . O tempo de simulação foi, para todos os casos do presente estudo,  $t = 10.000.000 \times \delta t$ .

Para cálculo do fator de estrutura, foram utilizadas as posições do componente minoritário A encontradas nas 50 últimas configurações, separadas por 10.000 passos de tempo.

## 4.6 Estudo da mistura formada por homopolímeros não compatíveis sob adição de copolímeros compatibilizantes

### 4.6.1 Considerações gerais

Nesta seção é apresentado o plano de simulações realizadas para estudar o sistema de mistura constituído por homopolímeros não compatíveis e copolímero, sendo que cada unidade de repetição que constitui os copolímeros apresenta compatibilidade físico-química com as cadeias homopoliméricas na mistura. Foram previstas, ao todo, 280 simulações DPD que tornam possível a avaliação de diversos aspectos concernentes ao sistema estudado, como o efeito da fração de copolímeros, efeitos do tipo de arquitetura de cadeia do copolímero utilizado e efeitos da DTC e da DCQ do copolímero.



#### 4.6.2 Sistemas simulados

As cadeias homopoliméricas simuladas foram todas de microestrutura não dispersas e consistem em 10 *beads*, de modo que  $i_A = i_B = 10$ . Por outro lado, 14 sistemas copoliméricos foram utilizados. Tais sistemas são mostrados na **Tabela 4.10** e diferem quanto a uma série de aspectos, tais como o tipo de copolímero utilizado, o tamanho médio de cadeia e os níveis de dispersão nas propriedades microestruturais DTC e DCQ.

**Tabela 4.10:** Diferentes sistemas copoliméricos utilizados nas simulações.

ID DO SISTEMA COPOLIMÉRICO	TIPO	DTC	$(\bar{l})_{AB}$	DCQ	$\bar{f}_A$
A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> A <sub>1</sub> B <sub>1</sub> A <sub>1</sub> B <sub>1</sub>	alternado	não dispersa	10	não dispersa	0,50
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> A <sub>3</sub>	alternado	não dispersa	11	não dispersa	0,55
A <sub>1</sub> B <sub>3</sub> A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> A <sub>3</sub> B <sub>1</sub>	alternado	não dispersa	12	não dispersa	0,50
A <sub>1</sub> B <sub>9</sub> (50%)+A <sub>9</sub> B <sub>1</sub> (50%)	dibloco	não dispersa	10	bidispersa	0,50
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> A <sub>2</sub>	alternado	não dispersa	10	não dispersa	0,60
A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> A <sub>2</sub> B <sub>2</sub> A <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	alternado	não dispersa	12	não dispersa	0,50
A <sub>2</sub> B <sub>3</sub> A <sub>3</sub> B <sub>2</sub>	alternado	não dispersa	10	não dispersa	0,50
A <sub>2</sub> B <sub>8</sub> (50%)+A <sub>8</sub> B <sub>2</sub> (50%)	dibloco	não dispersa	10	bidispersa	0,50
A <sub>3</sub> B <sub>2</sub> A <sub>2</sub> B <sub>3</sub>	alternado	não dispersa	10	não dispersa	0,50
A <sub>3</sub> B <sub>7</sub>	dibloco	não dispersa	10	não dispersa	0,30
A <sub>3</sub> B <sub>7</sub> (50%)+A <sub>7</sub> B <sub>3</sub> (50%)	dibloco	não dispersa	10	bidispersa	0,50
A <sub>4</sub> B <sub>6</sub> (50%)+A <sub>6</sub> B <sub>4</sub> (50%)	dibloco	não dispersa	10	bidispersa	0,50
A <sub>5</sub> B <sub>5</sub>	dibloco	não dispersa	10	não dispersa	0,50
DTC do tipo Flory	dibloco	Flory	10	não dispersa	0,50

A fração mássica do copolímero na amostra simulada foi variada em passos de 5%, de modo que, partindo-se de uma simulação da separação de fases dos homopolímeros puros,  $w_{AB} = 0,00$ , passando pelos casos em que  $w_{AB} = 0,05; 0,10; \dots; 0,95$ , o caso da simulação do copolímero puro,  $w_{AB} = 1,00$ , foi também considerado. Como foram utilizados 14 diferentes sistemas copoliméricos em 20 cenários de composição, um total de  $20 \times 14 = 280$  simulações foi realizado.

As espécies homopoliméricas foram inseridas na caixa de simulação em quantidades equimolares, de modo que, para obtenção das quantidades de cada cadeia simulada, resolveram-se as equações da densidade numérica e da restrição da fração mássica.

$$\rho = \frac{N}{V} = \frac{n_A i_A + n_B i_B + n_{AB} (\bar{l})_{AB}}{V}, \quad (4.20)$$

$$w_{AB} = \frac{n_{AB} (\bar{l})_{AB}}{n_A i_A + n_B i_B + n_{AB} (\bar{l})_{AB}}$$

em que  $n_A$ ,  $n_B$  e  $n_{AB}$  são as quantidades de cadeias simuladas, respectivamente, de homopolímero do tipo A, homopolímero do tipo B e copolímero. Dado que os homopolímeros estão presentes em quantidades equimolares, as Equações (4.20), resolvidas para as quantidades de cadeias simuladas, fornecem:

$$n_{AB} = \frac{\rho V w_{AB}}{(\overline{DP})_{AB}} \quad (4.21)$$

$$n_A = n_B = \frac{\rho V (1 - w_{AB})}{2(\overline{DP})_A}$$

Pode ser notado, a partir da Tabela 4.10, que dois tipos de arquiteturas copoliméricas foram empregados, os tipos alternado e dibloco, e que as cadeias copoliméricas apresentaram, geralmente, o comprimento oligomérico  $(\overline{DP})_{AB} = 10$  e composição  $\bar{f}_A = 0,50$ . Dois casos classificados como do tipo alternado,  $A_1B_3A_2B_2A_3$  e  $A_1B_3A_2B_2A_3B_1$ , mostraram uma pequena “gradiência” na composição ao longo das cadeias. Entretanto, devido ao pequeno comprimento, tal gradiente não ocorre de forma apreciável, preferindo-se não classificar tais copolímeros como sendo do tipo gradiente (PAKULA & MATYJASZEWSKI, 1996, MATYJASZEWSKI *et al.*, 2000).

Assim como realizado na análise dos efeitos das dispersões na DCQ sobre o processo de automontagem, foi também realizado o estudo do efeito das dispersões da DCQ do copolímero sobre o sistema de mistura homopolímeros não compatíveis. Para isso, cinco diferentes DQC foram utilizadas: o caso  $A_5B_5(100\%)$  não disperso e os casos

com DCQ bidispersas,  $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$ ,  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ ,  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$  e  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$ .

Também pode ser notado que todos os sistemas copoliméricos apresentaram DTC não dispersa; isto é, todas as cadeias copoliméricas apresentam o mesmo comprimento, exceto para o último caso mostrado na Tabela 4.10, que apresenta DTC do tipo Flory e foi considerado neste conjunto de simulações para avaliação da dispersão da DTC sobre o comportamento da blenda

Tal como no estudo do processo de segregação de mesofases, a distribuição de Flory foi truncada a esquerda em  $n_e = 2$ , para que o sistema não apresentasse “monômeros residuais”, e à direita em  $n_d = 24$ , dado que se trata de uma simulação de um sistema finito.

Para satisfazer as relações da distribuição, a determinação das quantidades de cadeias copoliméricas deve respeitar o balanço de *beads*, representado pela equação da densidade numérica, e a restrição do comprimento médio de cadeia simulado:

$$\rho w_{AB} = \frac{n_{AB}(\bar{l})_{AB}}{V} = \frac{\sum_{i=2}^{24} iP_i}{V} \quad (4.22)$$

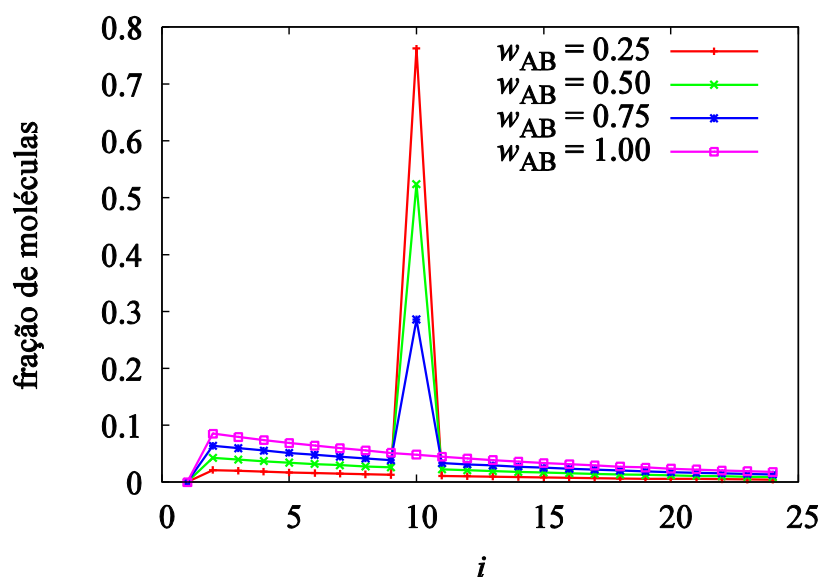
$$(\bar{l})_{AB} = \frac{\sum_{i=2}^{24} iP_i}{\sum_{i=2}^{24} P_i}$$

Os parâmetros  $q$  e  $P_{tot}$ , necessários para a determinação da distribuição de Flory, foram obtidos resolvendo-se as Equações (4.22). Conforme já esmiuçado em descrição anterior, o parâmetro  $q$  não depende da quantidade de cadeias simuladas e apresenta, para essas simulações, o valor  $q = 0,9313$ . Os fatores de escala,  $P_{tot}$ , são mostrados na **Tabela 4.11**.

**Tabela 4.11:** Valores do parâmetro  $P_{tot}$  para as diferentes simulações que utilizaram o copolímero com DTC do tipo Flory.

$w_{AB}$	$P_{tot}$	$w_{AB}$	$P_{tot}$	$w_{AB}$	$P_{tot}$	$w_{AB}$	$P_{tot}$
0,05	312,4532	0,30	1874,7190	0,55	3436,9848	0,80	4999,2506
0,10	624,9063	0,35	2187,1721	0,60	3749,4379	0,85	5311,7037
0,15	937,3595	0,40	2499,6252	0,65	4061,8911	0,90	5624,1569
0,20	1249,8126	0,45	2812,0784	0,70	4374,3442	0,95	5936,6100
0,25	1562,2658	0,50	3124,5316	0,75	4686,7974	1,00	6249,0632

Para fins de ilustração, a **Figura 4.6** mostra as DTCs resultantes desse processo de amostragem para alguns dos sistemas simulados.



**Figura 4.6:** DTCs para alguns sistemas simulados com diferentes frações de copolímeros que apresentam DTC do tipo Flory.

Também foram realizadas simulações utilizando um copolímero do tipo dibloco de microestrutura não dispersa e composição  $f_A = 0,30$ , representado na Tabela 4.10 por  $A_3B_7$ . Quando puro, esse copolímero forma mesofases constituídas por cilindros hexagonalmente empacotados. Esse estudo teve caráter exploratório, dado que as composições de todos os outros sistemas copoliméricos foi aproximadamente  $f_A = 0,50$ .

#### 4.6.3 Parametrização

As simulações foram realizadas em caixas cúbicas de volume  $V = L_{box}^3 = 25^3$  e densidade  $\rho = 3$ . Os parâmetros de repulsão entre espécies similares foi  $a_{AA} = a_{BB} = 25$ . Após o empacotamento, as cadeias foram aleatorizadas, por meio da simulação de uma mistura perfeita, adotando-se  $\chi_{AB} = 0$ , de modo que  $a_{AB} = a_{AA} = 25$ . As integrações foram feitas por meio do algoritmo velocity-Verlet modificado e utilizaram condições de contorno periódicas. Foram realizados 50.000 passos de integração durante a aleatorização.

Alguns parâmetros comuns à realização de todas as simulações descritas nesta seção são mostrados na **Tabela 4.12**. Pode-se notar que os parâmetros são idênticos aos valores adotados na realização do estudo da influência das dispersões nas propriedades microestruturais sobre o processo de automontagem.

**Tabela 4.12:** Parâmetros comuns a todas as simulações deste estudo.

<b>PARÂMETRO</b>	<b>VALOR [unidades reduzidas]</b>
massa da partícula do tipo A	$m_A = 1$
massa da partícula do tipo B	$m_B = 1$
produto da constante de Boltzmann com a temperatura	$\kappa_B T = 1$
raio de corte	$R_C = 1$
coeficiente de arrasto	$\gamma = 6,73$
constante dos potenciais harmônicos de ligação	$C = 4$
passo de tempo praticado na integração	$\delta t = 0,03$

Após a aleatorização, a incompatibilidade entre as partículas do tipo A e B foi incorporada à simulação, adotando-se  $\chi_{AB} = 4,58$ , de modo que  $a_{AB} = a_{AA} + 3,27\chi_{AB} = 40$ . Os tempos simulados em todos os casos foi de  $t = 1.000.000 \times \delta t$ . Para o cálculo de  $S(\mathbf{q})$ , utilizaram-se as posições das partículas do componente A encontradas nas últimas 50 configurações, separadas por 1.000 passos de tempo.

## Capítulo 5.

# Resultados e Discussão – Validação do Método Numérico Computacional Proposto

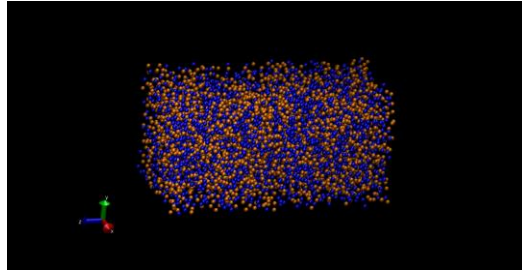
### 5.1 Considerações preliminares

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das simulações realizadas para validação do procedimento metodológico descrito, dos códigos desenvolvidos e para o atestado da correta utilização dos *softwares* de propriedade intelectual de terceiros.

O capítulo se inicia com a apresentação de reproduções de resultados da literatura, obtidos por meio da utilização dos programas Playmol, do LAMMPS e do VMD. Em seguida, é mostrado o desenvolvimento dos códigos para cálculo de fator de estrutura, bem como a validação de tais códigos, por meio da reprodução de simulações da literatura. Por último, os desenvolvimentos do Polybuild são mostrados e sua utilidade é ilustrada por meio do empacotamento de configurações iniciais para diversos sistemas, incluindo amostras de materiais poliméricos de microestrutura dispersa, que são sistemas de interesse desta tese.

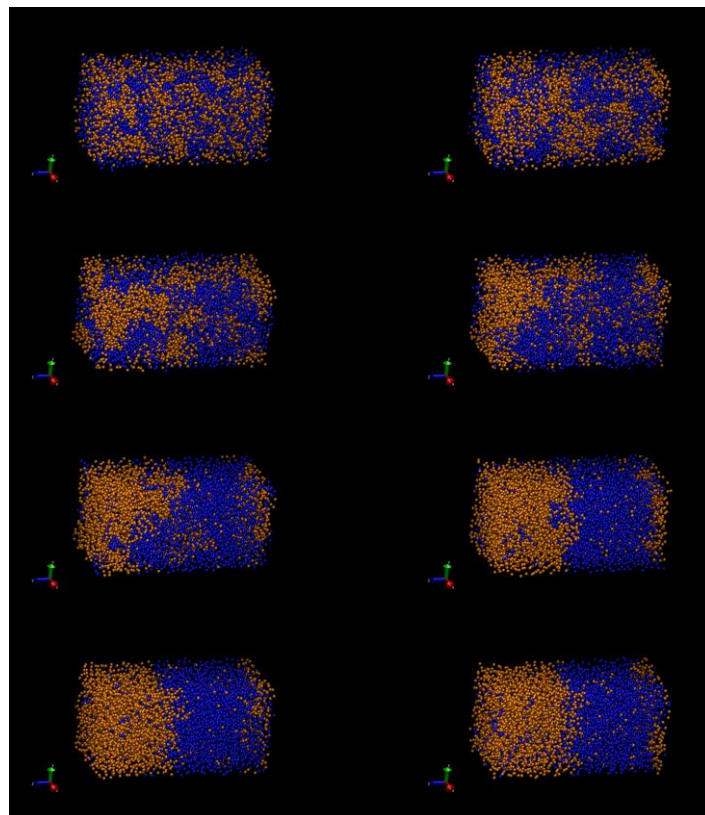
### 5.1 Reprodução do “*Case Study 25*” de FRENKEL & SMIT (2001)

A seguir, são mostrados os resultados da simulação apresentada na Seção 4.2. A configuração inicial consiste, para o volume e densidades escolhidas, de 6000 partículas (3000 de cada tipo) dispostas de forma aleatória no espaço descrito. A geometria inicial empregada é mostrada na **Figura 5.1**.



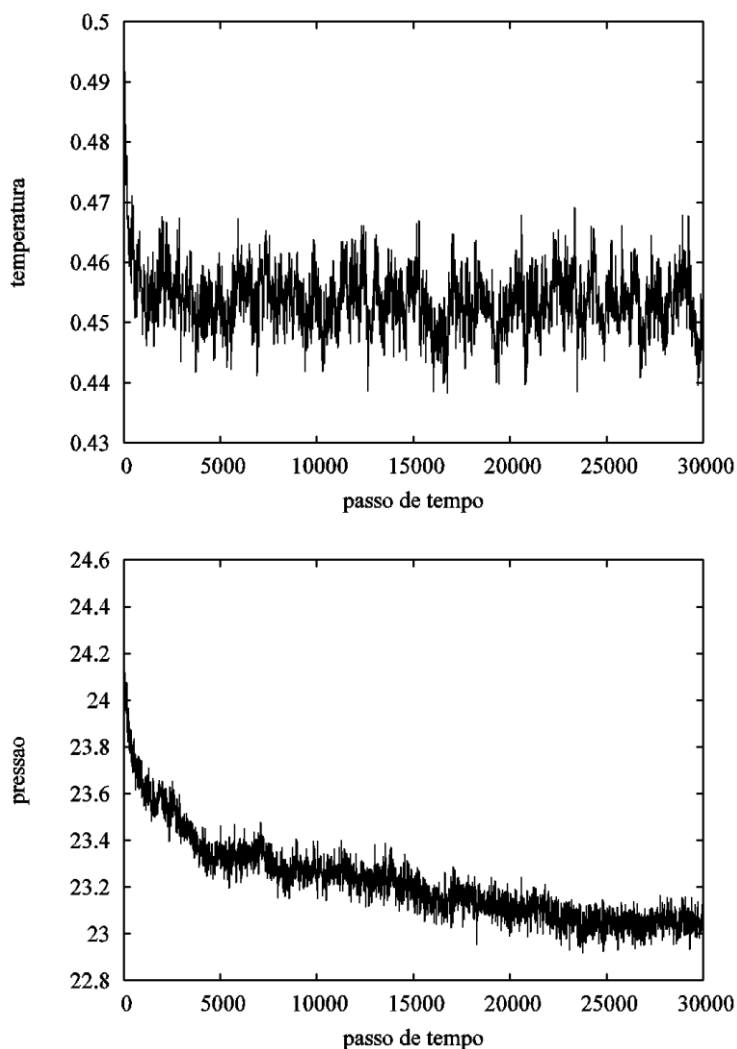
**Figura 5.1:** Configuração gerada pelo Playmol e visualizada com auxílio do VMD para a reprodução do *Case Study 25* de FRENKEL e SMIT (2001). As partículas do tipo A e B estão representadas como esferas azuis e marrons, respectivamente.

Foram simulados 100.000 passos de tempo. Na **Figura 5.2** são mostradas imagens da evolução da geometria do sistema, que parte de um estado aleatorizado e sofre separação de fases.



**Figura 5.2:** Evolução da topologia do sistema durante a simulação de reprodução do *Case Study 25* de FRENKEL e SMIT (2001). A evolução temporal se dá do lado esquerdo para o lado direito e de cima para baixo. São mostradas as configurações após, respectivamente, 400, 1.000, 2.000, 5.000, 10.000, 20.000, 24.000 e 100.000 passos de tempo.

É possível perceber que aproximadamente após 24.000 passos de tempo, o sistema se encontra em equilíbrio, já que a interface não muda de forma no restante da simulação, como pode ser percebido quando comparada à configuração final. Na **Figura 5.3**, mostra-se a evolução temporal de algumas propriedades termodinâmicas durante o período de estabilização.



**Figura 5.3:** Evolução da temperatura e pressão do sistema durante a simulação de reprodução do *Case Study 25* de FRENKEL e SMIT.

Os resultados da reprodução são idênticos aos resultados originais de Frenkel e Smit, como pode ser percebido quando as últimas configurações mostradas na Figura 5.2 são comparadas ao perfil composicional apresentado pelos autores na página 471 do livro

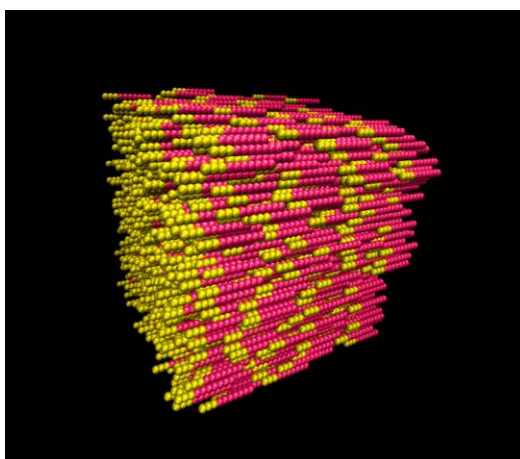


por eles publicado. O resultado, em conformidade com o que era esperado, validou parte do procedimento proposto e estimulou a reprodução de simulações mais sofisticadas.

## 5.2 Reprodução das simulações de GROOT & MADDEN (1998)

A clássica separação de mesofases que ocorre nos copolímeros do tipo dibloco não dispersos foi simulada a partir do já abordado trabalho de GROOT e MADDEN (1998), com parâmetros descritos na Seção 4.3.

GROOT e MADDEN (1998) utilizaram caixas cúbicas de dimensões  $20 \times 20 \times 20$ , com 40.000 partículas para os sistemas com densidade numérica  $\rho = 5$  e 24.000 partículas para os sistemas que possuem densidade numérica  $\rho = 3$ . Portanto, para a construção de tais caixas de simulação, o Playmol foi aqui utilizado para o empacotamento de 4.000 e 2.400 cadeias contendo 10 partículas, cada uma, em caixas cúbicas com a densidade numérica igual a, respectivamente, 5 e 3. A **Figura 5.4** mostra a configuração gerada para o sistema com densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,3$ .

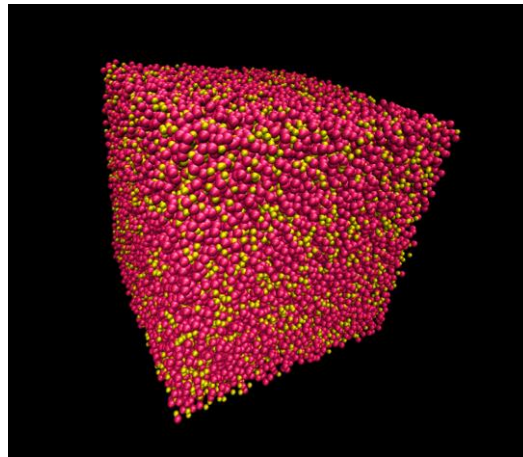


**Figura 5.4:** Configuração gerada pelo Playmol e visualizada com auxílio do VMD para o sistema de densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,3$ . As partículas do tipo A e B estão representados como esferas amarelas e rosas, respectivamente.

É possível perceber que a topologia das cadeias gerada pelo Playmol não corresponde às condições iniciais utilizadas por GROOT e MADDEN (1998), em que as cadeias formam fluido isotrópico e desordenado. Para atingir tal estado, a partir da configuração inicial gerada, foi realizada uma etapa de aleatorização, em que as equações do movimento foram integradas, fazendo-se:

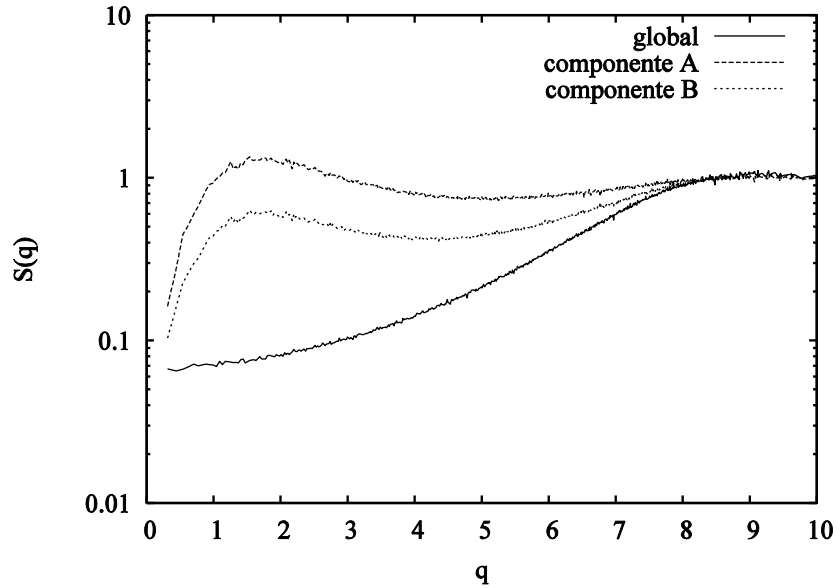
$$a_{ij} = a_{ii} = \begin{cases} 15, & \text{caso } \rho = 5 \\ 25, & \text{caso } \rho = 3 \end{cases} . \quad (5.1)$$

Com a adoção de potenciais de repulsão idênticos para espécies iguais e diferentes, um cenário de mistura perfeita ( $\chi_{AB} = 0$ ) foi simulado. Foram realizados 100.000 passos de integração nestas etapas de aleatorização. Na **Figura 5.5** é mostrada a configuração aleatorizada para o mesmo sistema que ilustrou a figura anterior.



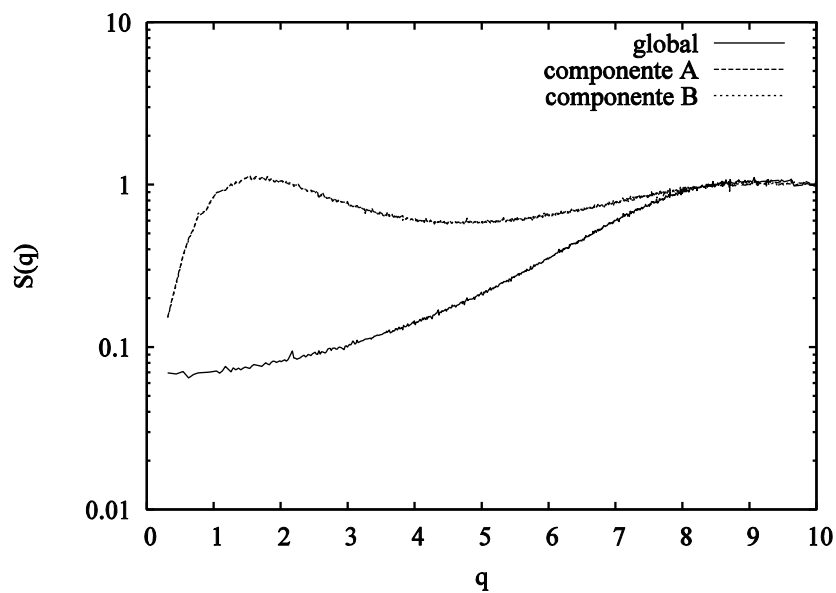
**Figura 5.5:** Configuração da caixa de simulação após a etapa de aleatorização para o sistema de densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,3$ .

Para a certificação de que a mistura ocorreu, são mostrados na **Figura 5.6** os fatores de estrutura estático para ambos os componentes, A e B, e também o fator de estrutura global.



**Figura 5.6:** Fatores de estrutura estáticos, global e parciais, após a aleatorização, para o sistema de densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,3$ .

É possível perceber que os fatores de estrutura parciais possuem a mesma forma e diferem entre si em amplitude, devido às distintas concentrações das espécies A e B. Essa verificação pode ser atestada após a comparação com o sistema de cadeias simétricas, em que  $f_A = 0,5$ , mostrado na **Figura 5.7**.



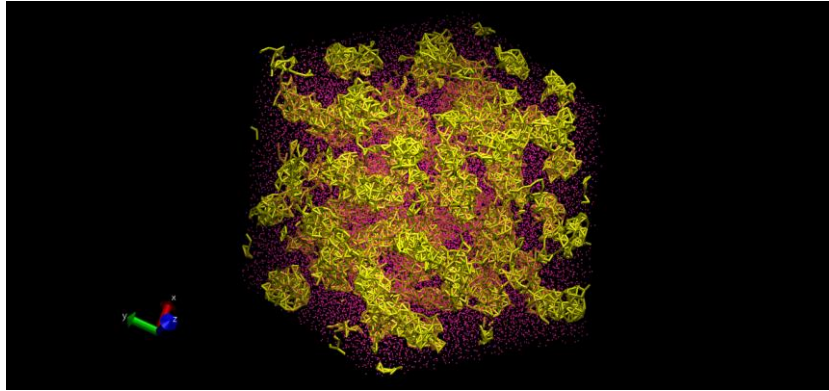
**Figura 5.7:** Fatores de estrutura estáticos, global e parciais, após a aleatorização, para o sistema de densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,5$ .

Ao todo, foram simulados 9 sistemas contidos no trabalho de GROOT e MADDEN (1998), sendo quatro para densidade  $\rho = 5$  e cinco para densidade  $\rho = 3$ . Esses sistemas diferem, além da densidade, pela fração  $f_A$  do componente minoritário. Cada um dos sistemas simulados, bem como os parâmetros restantes, como o tamanho do passo de tempo  $\delta t$ , o tempo total simulado e as morfologias resultantes do processo de segregação de microfases obtidas por GROOT e MADDEN (1998) e no presente trabalho, encontram-se sumarizados na **Tabela 5.1**.

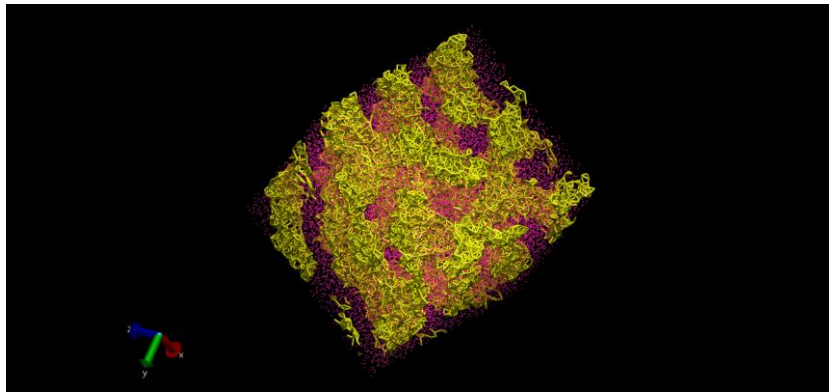
**Tabela 5.1:** Morfologias resultantes do processo de segregação de microfases obtidas por GROOT e MADDEN (1998) e no presente trabalho.

ID	$\rho$	$f_A$	MORFOLOGIA	
			GROOT & MADDEN (1998)	PRESENTE TRABALHO
A <sub>2</sub> B <sub>8</sub>	5	0,2	micelar	micelar
A <sub>3</sub> B <sub>7</sub>	5	0,3	tubos conectados	tubos conectados
A <sub>4</sub> B <sub>6</sub>	5	0,4	tubos conectados	tubos conectados/ lamelar perfurada
A <sub>5</sub> B <sub>5</sub>	5	0,5	lamelar	lamelar
A <sub>1</sub> B <sub>9</sub>	3	0,1	desordenada	desordenada
A <sub>2</sub> B <sub>8</sub>	3	0,2	micelar	micelar
A <sub>3</sub> B <sub>7</sub>	3	0,3	cilíndrica	cilíndrica
A <sub>4</sub> B <sub>6</sub>	3	0,4	lamelar	lamelar
A <sub>5</sub> B <sub>5</sub>	3	0,5	lamelar	lamelar

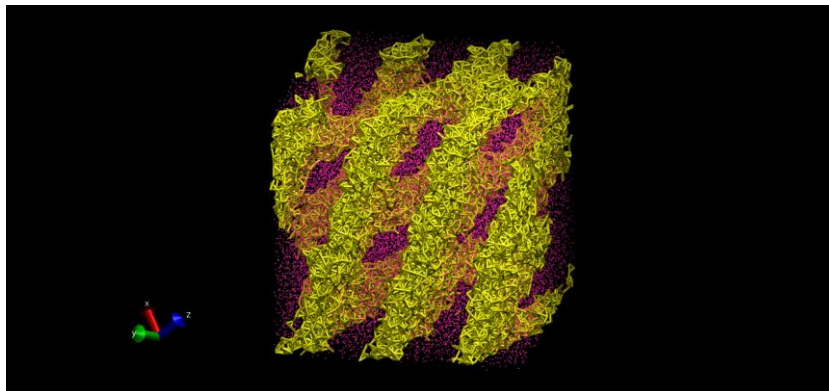
Nas **Figura 5.8** a **Figura 5.16** são mostradas imagens das configurações de equilíbrio para cada uma das simulações mostradas. Para maior clareza na visualização das fases formadas, em lugar de esferas de mesmo tamanho, como nas **Figura 5.4** e **Figura 5.5**, foram utilizados pontos para o componente majoritário, que no caso é o B, e traços que ligam partículas próximas para o componente minoritário. Foram mantidas as cores amarela e rosa, para as partículas de componentes A e B, respectivamente, foram mantidas.



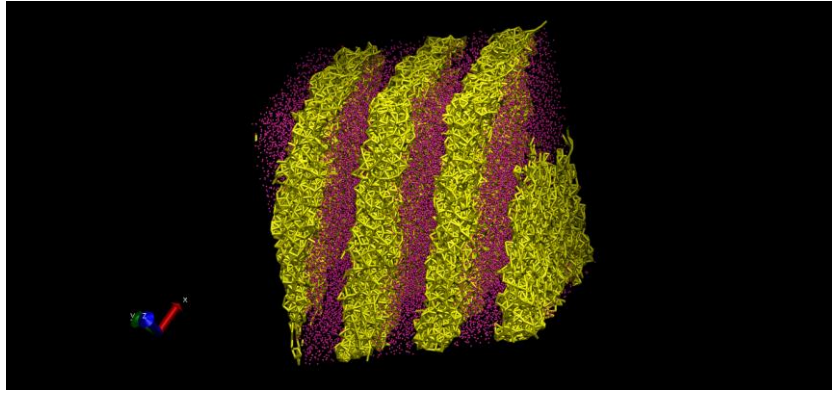
**Figura 5.8:** Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,2$ .



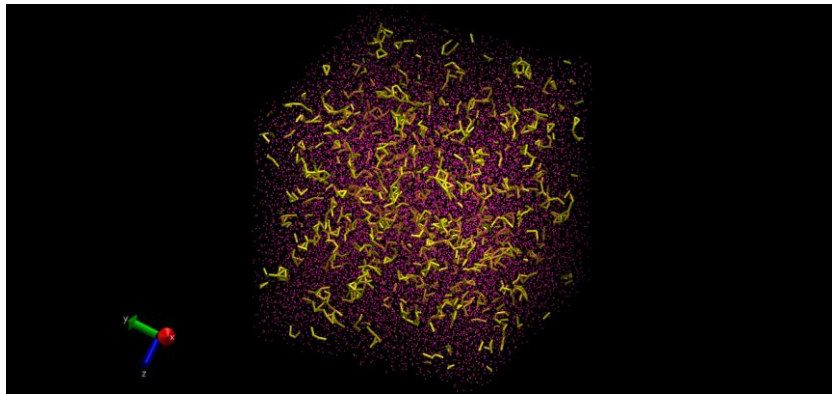
**Figura 5.9:** Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,3$ .



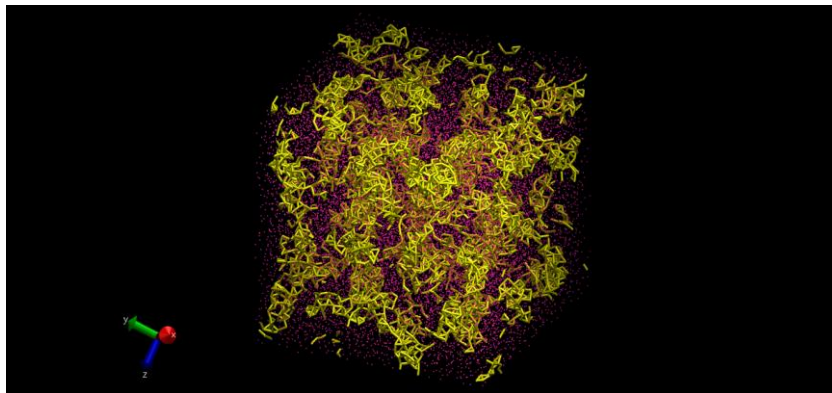
**Figura 5.10:** Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,4$ .



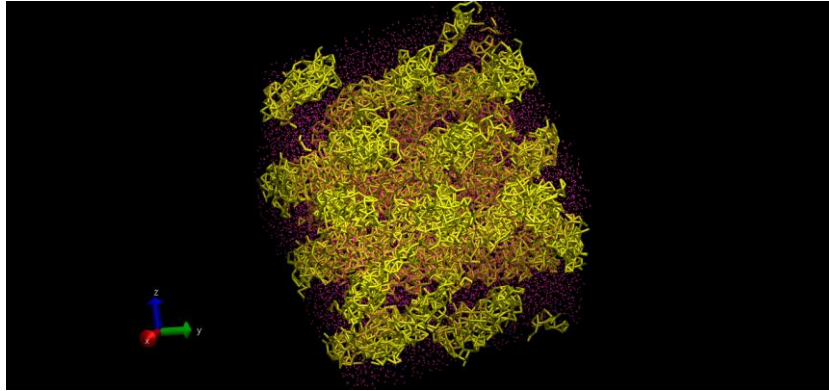
**Figura 5.11:** Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,5$ .



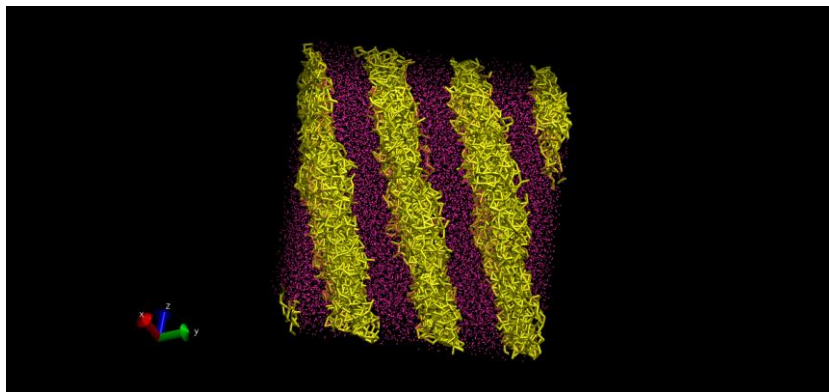
**Figura 5.12:** Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica  $\rho = 3$  e composição  $f_A = 0,1$ .



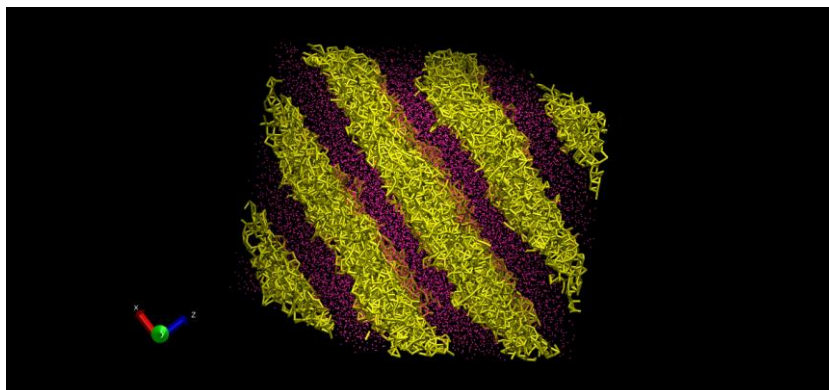
**Figura 5.13:** Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica  $\rho = 3$  e composição  $f_A = 0,2$ .



**Figura 5.14:** Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica  $\rho = 3$  e composição  $f_A = 0,3$ .



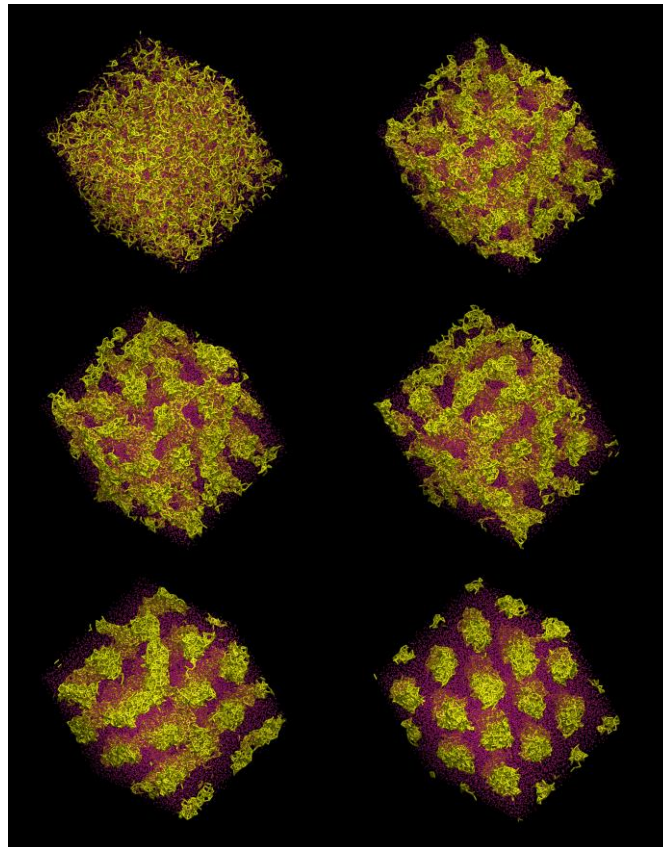
**Figura 5.15:** Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica  $\rho = 3$  e composição  $f_A = 0,4$ .



**Figura 5.16:** Estrutura de equilíbrio obtida após a simulação para o sistema com densidade numérica  $\rho = 3$  e composição  $f_A = 0,5$ .

Analisando as figuras das estruturas aqui obtidas e comparando-as com as estruturas obtidas por GROOT e MADDEN, é possível afirmar que as simulações realizadas no presente trabalho se comparam bastante bem com as simulações relatadas pelos autores e que foram também capazes de descrever todas as fases clássicas que os copolímeros do tipo dibloco apresentam: micelares, cilíndricas e lamelares.

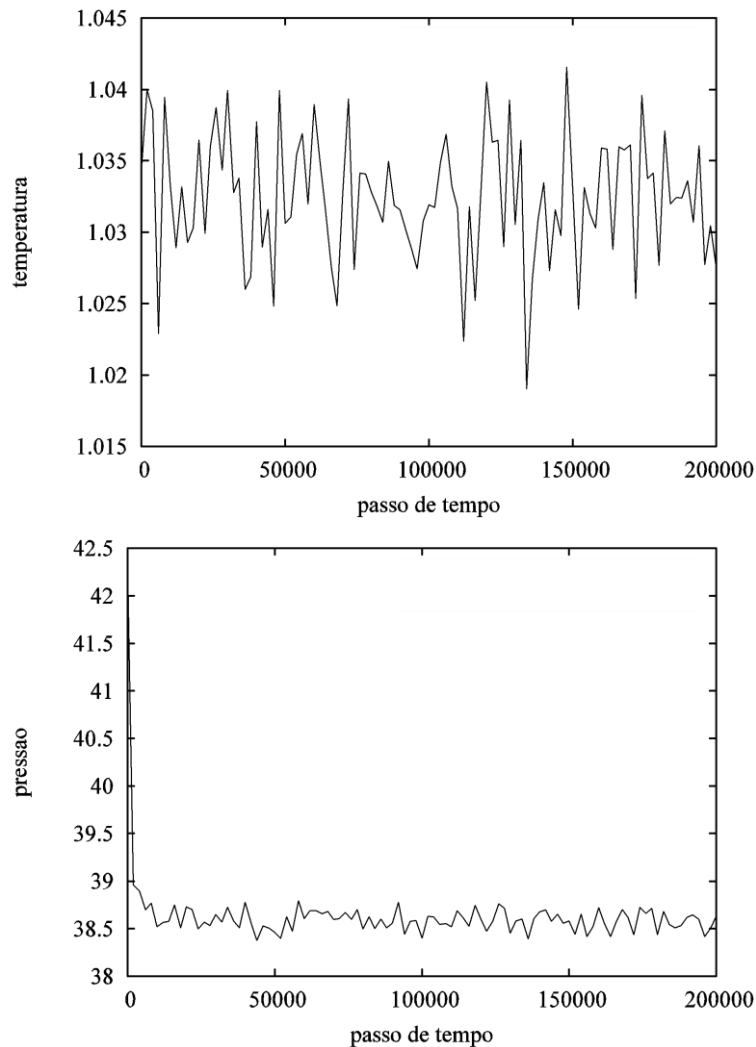
Na **Figura 5.17**, com o intuito de ilustrar a possibilidade do acompanhamento da dinâmica por meio das simulações DPD, são mostradas figuras retiradas da etapa de equilíbrio para o sistema que possui densidade numérica  $\rho = 5$  e  $f_A = 0,3$ . GROOT e MADDEN (1998) relataram a formação de estrutura de tubos conectados como estrutura metaestável, formada no caminho dinâmico para o sistema. No entanto, após a quantidade de passos dadas pelos autores, a simulação realizada no presente trabalho foi continuada por mais um longo período de tempo, em que a estrutura evoluiu para mesofases cilíndricas hexagonalmente empacotadas.



**Figura 5.17:** Evolução temporal da estrutura para o sistema de densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,3$ . A evolução temporal se dá do lado esquerdo para o direito e de cima para baixo. São mostrados as configurações após, respectivamente, 0, 500, 1.000, 3.000, 200.000 e 700.000 passos de tempo.

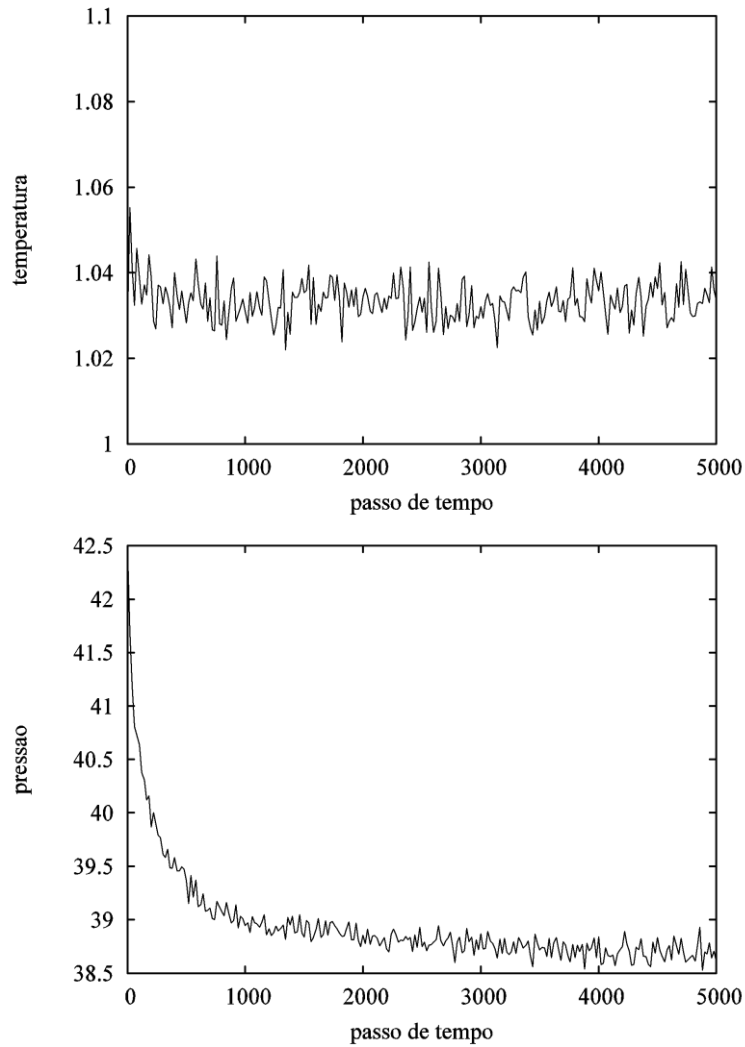


É também possível acompanhar a evolução temporal de propriedades termodinâmicas, como a temperatura, pressão e energia interna do sistema. Na **Figura 5.18** são mostradas as evoluções temporais para a temperatura e a pressão do sistema. É possível perceber que o tempo necessário para estabilização do sistema é curto, quando comparado ao tempo total de simulação, já que os valores das variáveis observáveis já se encontram próximos aos valores de equilíbrio após os primeiros 10.000 passos de tempo. No entanto, há que se fazer uma ressalva, dado que é possível haver mudanças no sistema, sem que haja variações perceptíveis nessas variáveis.



**Figura 5.18:** Evolução temporal das variáveis observáveis macroscópicas temperatura e pressão para o sistema de densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,3$ .

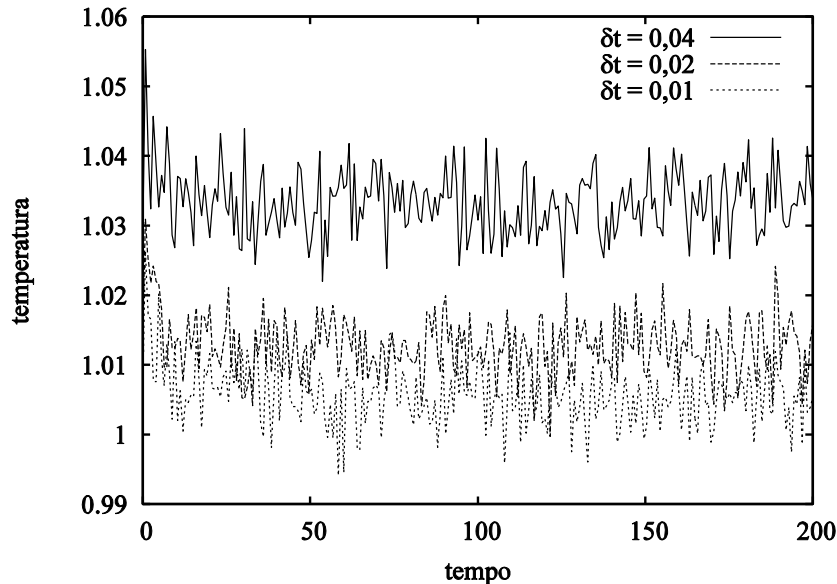
A **Figura 5.19** mostra os valores das mesmas variáveis observáveis para este período de estabilização.



**Figura 5.19:** Temperatura e pressão na região de equilíbrio para o sistema de densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,3$ .

Também é possível perceber que a temperatura especificada para a simulação de  $T = 1$  não foi a atingida quando o sistema entrou em equilíbrio. Esse fato era esperado e é extensamente debatido na literatura (GROOT & WARREN, 1997, BESOLD *et al.*, 2000, VATTULAINEN *et al.*, 2002). O *bias* ocorrido nas simulações do presente trabalho foi maior do que aquele relatado por GROOT e MADDEN (1998) devido à única diferença nas simulações realizadas, associada ao algoritmo de integração. Em ambos os casos foi utilizado um método do tipo velocity-Verlet modificado. Entretanto, GROOT & MADDEN (1998) utilizaram o parâmetro  $\lambda = 0,65$ , dada recomendação heurística que conduz a melhor controle da temperatura (GROOT & WARREN, 1997). As simulações do presente trabalho utilizaram  $\lambda = 0,5$ , o que aproxima o algoritmo do conhecido

Velocity-Verlet, que seria completamente recuperado caso as forças não dependessem das velocidades das partículas, conforme já discutido na Seção 3.6. Importante ressaltar que esse *bias* na temperatura é tanto menor quanto menores são os passos de tempo utilizados, como pode ser verificado na **Figura 5.20**, em que são mostradas as evoluções temporais da temperatura do sistema ilustrado, em que  $\rho = 5$  e  $f_A = 0,3$ , para simulações com diferentes tamanhos de passo de tempo.



**Figura 5.20:** Controle de temperatura para o sistema de densidade numérica  $\rho = 5$  e composição  $f_A = 0,3$  simulado com diferentes valores de passo temporal.

Após essas considerações, ressalta-se que, esse *bias* na temperatura não apresenta maior relevância aos estudos desta tese, nos quais se utilizaram passos de tempo de  $\delta t = 0,03$ . Ressalta-se que tal valor é menor do que o valor de passo de tempo de todos os trabalhos que utilizam a técnica DPD revistos da literatura (GROOT & MADDEN, 1998, SOTO-FIGUEROA *et al.*, 2007a, 2012, YILDIRIM *et al.*, 2011, WANG *et al.*, 2012, GAVRILOV *et al.*, 2013, HART *et al.*, 2014, MARKYNA & CHERTOVICH, 2015, ZHOU *et al.*, 2015), excetuando-se as simulações de JIAO *et al.* (2016), que utilizaram  $\delta t = 0,02$ .

## 5.3 Cálculo do fator de estrutura $S(\mathbf{q})$

O programa para o cálculo do fator de estrutura dos sistemas simulados foi desenvolvido em linguagem FORTRAN, conforme procedimento descrito na Seção 3.5 (método direto). Os códigos podem ser encontrados no Apêndice A desta tese. A seguir, são mostrados os resultados de validação dos códigos desenvolvidos, a partir da reprodução de simulações para os sistemas descritos na Seção 4.4, que apresentam fator de estrutura estático conhecidos.

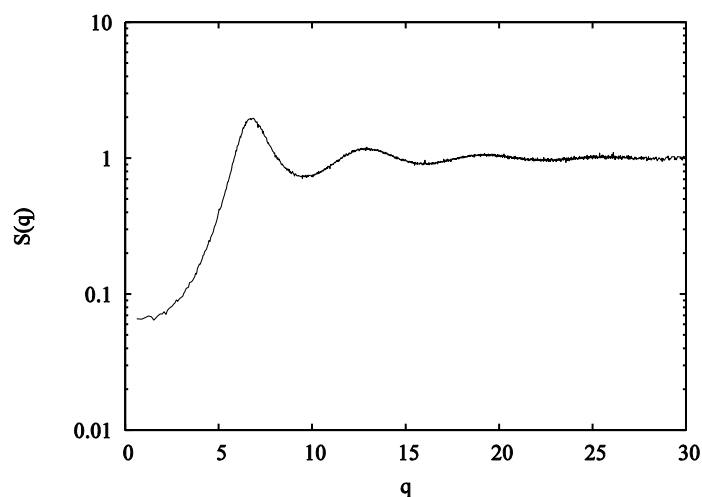
### 5.3.1 Sistema 1 – Fluido Lennard Jones

O primeiro sistema, sujeito a um potencial de Lennard-Jones, foi estudado com os mesmos parâmetros descritos por ZHANG (2016). A simulação ocorreu no *ensemble* NVT, sendo um termostato do tipo Nosé-Hoover Chain (MARTYNA *et al.*, 1992) utilizado para o controle da temperatura, que foi especificada com o valor  $T_1 = 2$ . Foram simulados 60.000 passos de tempo com  $\delta t_1 = 0,001$ . As configurações do sistema, utilizadas no cálculo de  $S(\mathbf{q})$ , foram escritas a cada 100 passos de tempo, sendo as 100 primeiras descartadas, pois dizem respeito à etapa de equilíbrio. O resultado pode ser visualizado na **Figura 5.21**, idêntico ao reportado no trabalho de ZHANG (2016).

Ressalta-se, também, que os casos extremos, em que são previstas as seguintes relações:

$$\begin{aligned} \lim_{q \rightarrow 0} S(q) &= N \\ \lim_{q \rightarrow \infty} S(q) &= 1 \end{aligned} \quad (5.2)$$

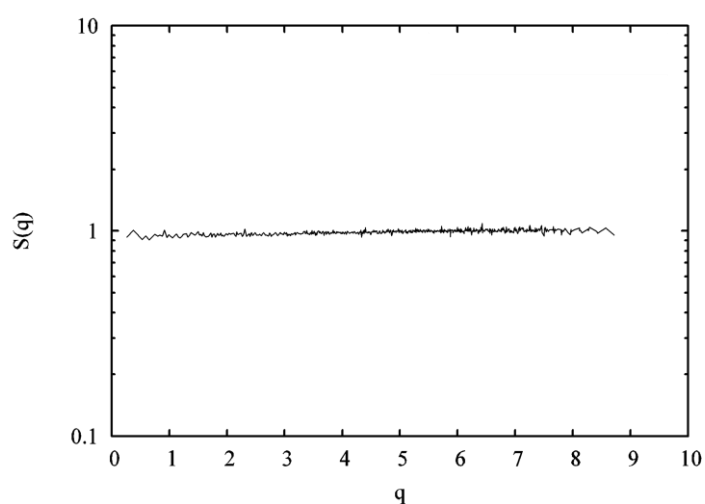
também foram devidamente reproduzidos no cálculo realizado. Porém, o ponto  $(q, S(\mathbf{q})) = (0, N_1) = (0, 800)$  não se encontra representado na figura, assim como também não se encontra representado nos demais diagramas de fator de estrutura presentes neste texto, pois a inclusão desse ponto provocaria deformação dos eixos, dificultando a visualização da propriedade.



**Figura 5.21:** Fator de estrutura para o sistema 1, que consiste em um fluido Lennard-Jones.

### 5.3.2 Sistema 2 – Fluido DPD sem o termo repulsivo

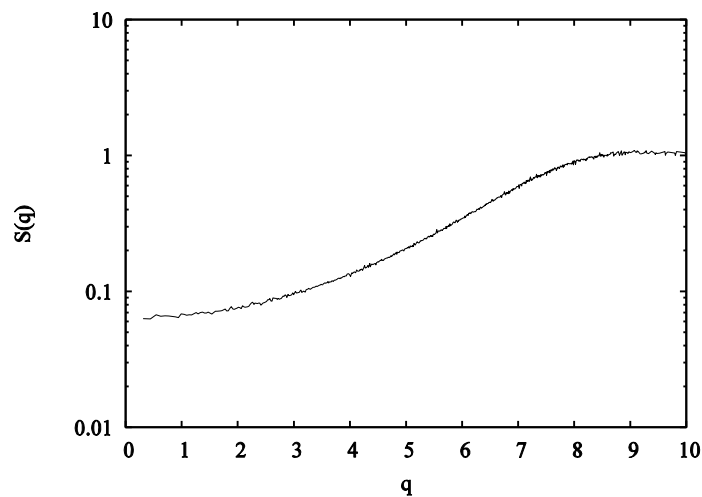
O sistema 2, por não apresentar interações repulsivas ou atrativas, não apresenta correlações de posição, sendo possível que as partículas se encontrem sobrepostas, em situação análoga à de um gás ideal. Para essa simulação, era esperado um fator de estrutura constante, conforme o calculado e mostrado na **Figura 5.22**.



**Figura 5.22:** Fator de estrutura para o sistema 2, que consiste em fluido monocomponente constituído de partículas que interagem por meio de um potencial DPD sem o termo repulsivo de interação.

### 5.3.3 Sistema 3 – Fluido DPD monocomponente

O sistema 3 difere do anterior pela inclusão no campo de força do termo repulsivo macio, característico de DPD, de modo a conter os três termos que compõem o campo DPD. Conforme procedimento já esmiuçado na Seção 3.2.2, o campo de força foi escolhido, de acordo com a Equação (3.23), para reprodução de líquido com compressibilidade próxima da água, com o parâmetro de repulsão  $a_3 = 15$ , dada a densidade do sistema. Com a presença do termo repulsivo, as partículas se encontram, no equilíbrio, a certa distância mínima umas das outras, situação que é refletida no fator de estrutura do sistema, mostrado na **Figura 5.23**.

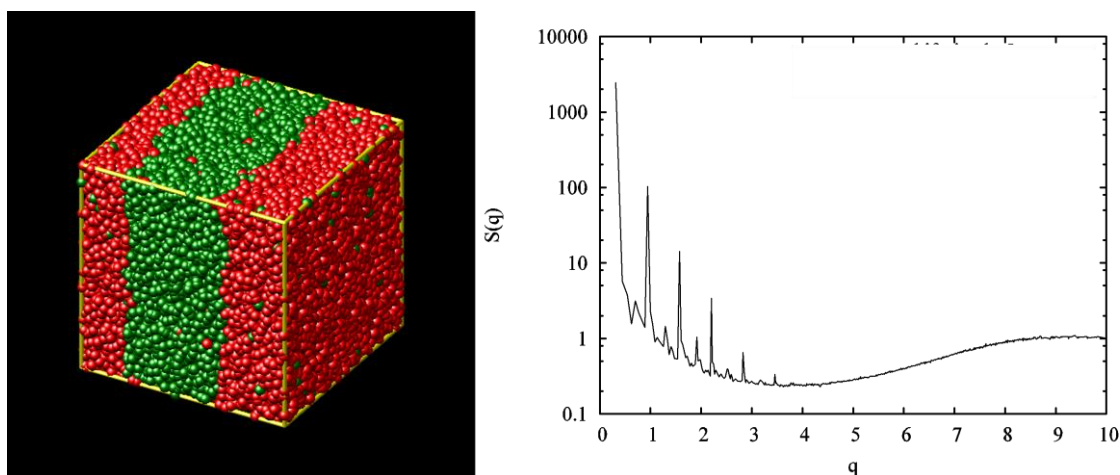


**Figura 5.23:** Fator de estrutura para o sistema 3, que consiste em fluido monocomponente constituído de partículas que interagem por meio de um potencial DPD completo.

### 5.3.4 Sistema 4 – Fluido DPD bicomponente

O sistema 4 difere do anterior por ser bicomponente e por tender a formar duas fases, dado que o parâmetro de repulsão entre espécies diferentes é  $a_{ij,4} = 21$ , valor maior que o parâmetro de repulsão entre espécies iguais:  $a_{ii,4} = 15$ . A configuração final e o diagrama de fator de estrutura encontrados na simulação podem ser vistos na **Figura 5.24**. Os picos representam tamanhos característicos para as partículas de um dos componentes do sistemas. Dessa forma, é possível perceber, entre outros tamanhos

característicos, a distância entre as duas porções de determinada fase, que é correlacionada com o tamanho do domínio, a distância entre os *beads* que compõem a fase a que são compatíveis e os *beads* de mesmo tipo que estão inseridos na fase em que não são compatíveis, e a distância entre tais *beads* inseridos na fase a que não são compatíveis entre si.

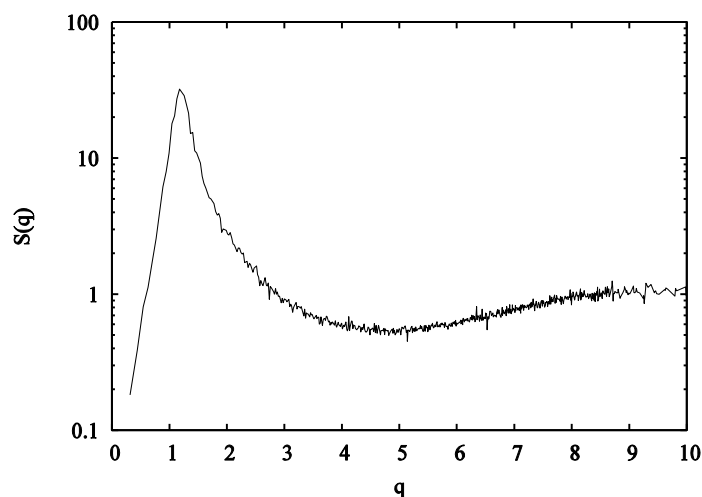


**Figura 5.24:** Configuração final da simulação e diagrama de fator de estrutura de um dos componentes do sistema 4.

### 5.3.5 Sistema 5 – Mesoestrutura micelar

O sistema 5 é aqui mostrado para ilustrar o cálculo de fator de estrutura para um sistema que apresenta formação de mesofases. Foi utilizado um dos sistemas reproduzidos por GROOT e MADDEN (1998), que forma micelas ( $\rho = 3$  e  $f_A = 0,2$ ). GAVRILOV *et al.* (2013) apresentaram o diagrama de fator de estrutura dessas mesofases.

O conjunto de parâmetros utilizados por GROOT e MADDEN (1998) foi aquele já apresentado na Seção 4.3 e os resultados não devem ser diretamente comparados com os de GAVRILOV *et al.* (2013), já que, além de volumes diferentes, as simulações apresentam diferenças paramétricas. No entanto, a forma das curvas podem ser comparadas. A **Figura 5.25** apresenta o fator de estrutura calculado, que exibe boa comparação com os apresentados na *Figure 5* do artigo de Gavrilov e seus colaboradores.



**Figura 5.25:** Fator de estrutura das fase micelar, obtido da reprodução de GROOT & MADDEN (1998).

Os resultados desta seção acenam para a utilidade da propriedade escolhida para fins de discriminação das estruturas mesofásicas e atestam a correta implementação dos códigos desenvolvidos, apresentados no Apêndice A, para o cálculo da propriedade.

## 5.4 Polybuild

O Polybuild foi desenvolvido em linguagem *Shell Script*, interpretado pelo GNU bash (versão 4.3.30), e automatiza a integração entre as informações topológicas do sistema simulado e o Playmol, interface utilizada para construção das configurações iniciais. A versão preliminar, utilizada para o empacotamento de polímeros com arquitetura linear de cadeia, foi apresentada em artigo científico (LEMOS *et al.*, 2019) e disponibilizada de forma livre em um repositório na plataforma GitHub chamado *Polybuild* (<https://github.com/atoms-ufrij/polybuild>). Os códigos desse repositório são apresentados no Apêndice B desta tese.

Resumidamente, o programa recebe as informações sobre a microestrutura da amostra polimérica a ser simulada, escritas em representação concisa, cria arquivos *xyz* para essas cadeias, bem como um arquivo de *script* Playmol, com as informações sobre o empacotamento do sistema.

Na sequência, é mostrada a utilidade do programa para a construção de algumas caixas de simulação. Em todos os exemplos mostrados, os sistemas possuem uma

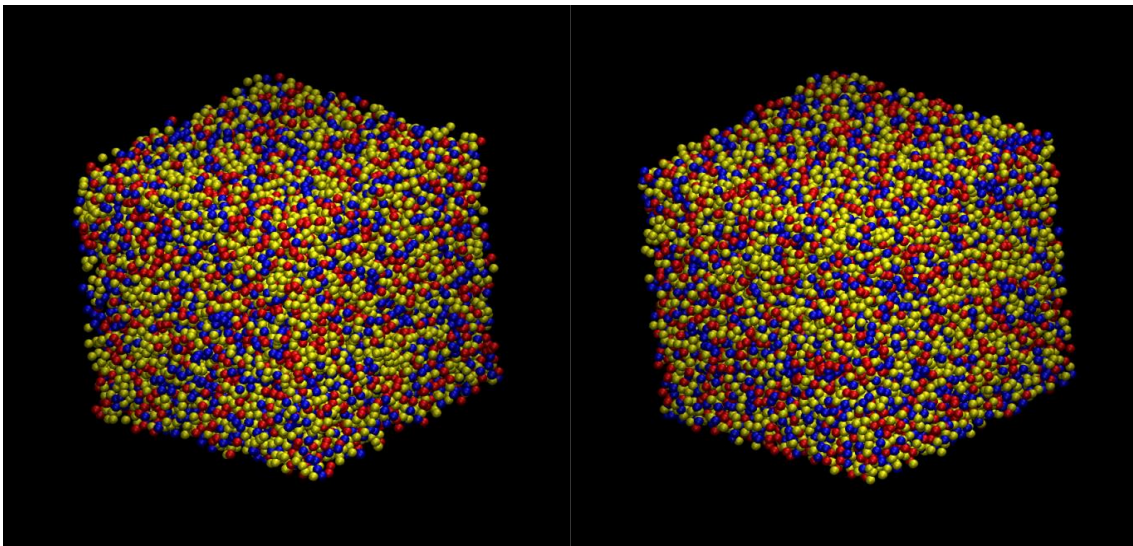


densidade numérica  $\rho = 3$  e caixas de simulação com volume  $V = 20 \times 20 \times 20$ .

A princípio, mostra-se uma caixa com 3 tipos de partículas simples: A, B e C. A microestrutura, de acordo com a notação concisa adotada, é representada por:

A 1  
B 1  
C 1

A composição escolhida foi  $f_A = 0,25$ ,  $f_B = 0,25$  e  $f_C = 0,50$ , de modo que o número de partículas a ser empacotado é  $N_A = 6.000$ ,  $N_B = 6.000$  e  $N_C = 12.000$ . Na **Figura 5.26** são mostradas as configurações geradas pelo Playmol, utilizando o Polybuild, e após uma etapa de aleatorização pela simulação de 10.000 passos de tempo, utilizando parâmetros de repulsão idênticos:  $a_{ii} = a_{ij} = 25$ .



**Figura 5.26:** Visualização das configurações para o sistema constituído de partículas simples geradas pelo Playmol, à esquerda, e após uma etapa de aleatorização, à direita. As partículas são representadas por esferas azuis (A), vermelhas (B) e amarelas (C).

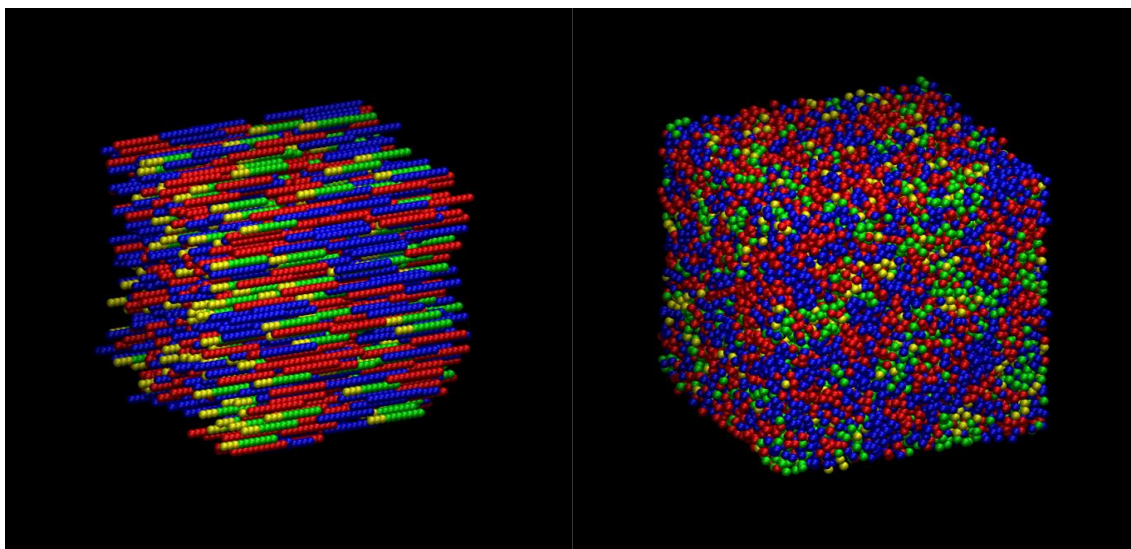
A seguir são mostrados os resultados obtidos para uma mistura de cadeias oligoméricas, que se encontra entre os possíveis sistemas de interesse do trabalho e representando um processo de compatibilização. O sistema é constituído por uma mistura de homopolímeros (A e B), com o copolímero do tipo dibloco formado pelas mesmas espécies (A-b-B). Todas as cadeias são representadas por um modelo *bead-and-spring*, formadas por 10 partículas, sendo a composição química do copolímero igual a 30% para

o componente A. Foi escolhida, com base em testes empíricos, uma distância entre as partículas  $l_b = 0,4$ , valor paramétrico que também foi utilizado em todos os outros empacotamentos do trabalho. Percebeu-se, de forma já esperada, que o tempo gasto pelo Playmol/Packmol para resolver o problema de otimização e empacotar o sistema é muito sensível a esse parâmetro e que, caso sejam utilizados valores  $l_b > 1,0$ , o problema se torna inexequível.

A microestrutura é representada, portanto, como:

A 10  
B 10  
A 3 B 7

A composição, em base numérica, escolhida foi  $f_A = 0,40$ ,  $f_B = 0,40$  e  $f_{AB} = 0,20$ , de modo que os números de cadeias de cada tipo a serem empacotadas são  $N_A = 960$ ,  $N_B = 960$  e  $N_{AB} = 480$ . Na **Figura 5.27**, assim como para o sistema anterior, são mostradas as configurações geradas pelo Playmol e após passar por uma etapa de aleatorização.

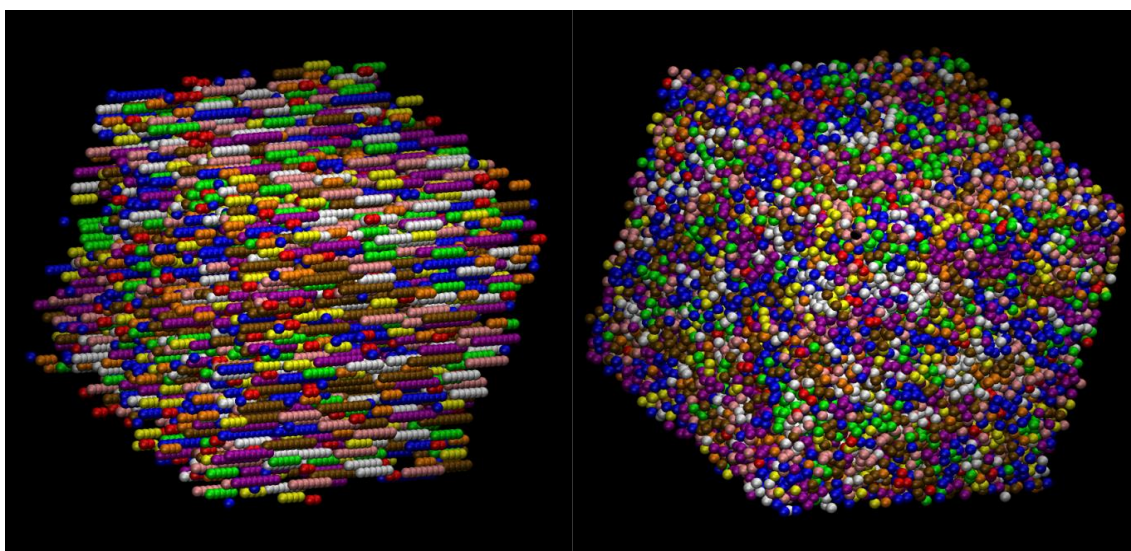


**Figura 5.27:** Visualização das configurações para o sistema constituído de uma mistura de cadeias homopoliméricas com o copolímero do tipo dibloco gerada pelo Playmol, à esquerda, e após uma etapa de aleatorização, à direita. As partículas do tipo A estão representados em azul, nas cadeias homopoliméricas, e em amarelo, nas cadeias do tipo dibloco; já as partículas do tipo B estão representados em vermelho, se nas cadeias homopoliméricas, e em verde, se nas cadeias do tipo dibloco.

O sistema em seguida consiste em um sistema homopolimérico de microestrutura dispersa, formado por cadeias que variam de tamanho de 1 até 10 partículas, com uma distribuição de tamanhos de cadeia uniforme, de modo que a microestrutura pode ser escrita como:

- A 1
- A 2
- A 3
- A 4
- A 5
- A 6
- A 7
- A 8
- A 9
- A 10

com composição, em base numérica, dada por  $f_{A1} = f_{A2} = \dots = f_{A10} = 0,10$ . Assim, para obedecer às restrições volumétricas, devem ser empacotadas  $N_{Ai} = 436$  cadeias de cada tamanho. A **Figura 5.28** mostra esse empacotamento antes e após a etapa de aleatorização.



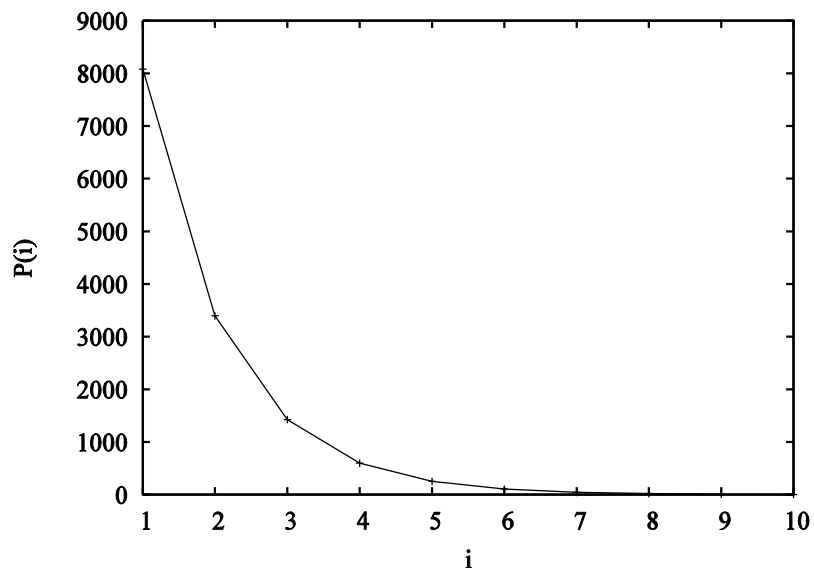
**Figura 5.28:** Visualização das configurações para o sistema constituído de um homopolímero com distribuição uniforme de tamanhos de cadeias gerada pelo Playmol, à esquerda, e após uma etapa de aleatorização, à direita. As cadeias de diferentes tamanhos estão representada nas seguintes cores (tamanho/cor): 1/azul, 2/vermelho, 3/laranja, 4/amarelo, 5/verde, 6/branco, 7/rosa, 8/roxo, 9/marrom e 10/azul.

Por último, é mostrado um sistema também homopolimérico, formado por cadeias de tamanhos compreendidos entre 1 e 10, logo, de notação de microestrutura idêntico ao sistema anteriormente mostrado, porém de composição distinta. Este último sistema apresenta DTC que segue a distribuição de Schulz-Flory, apresentada na Equação (2.4).

Para adequar a distribuição ao volume e à densidade, os parâmetros  $q$  e  $P_{tot}$  foram ajustados para haver um total de 24.000 partículas, com tamanhos compreendidos entre 1 e 10, como uma espécie de truncamento suavizado da distribuição. Os valores, portanto, foram de  $q = 0,42$  e  $P_{tot} = 13936$ , de modo que os números de cadeias de cada tamanho foram:

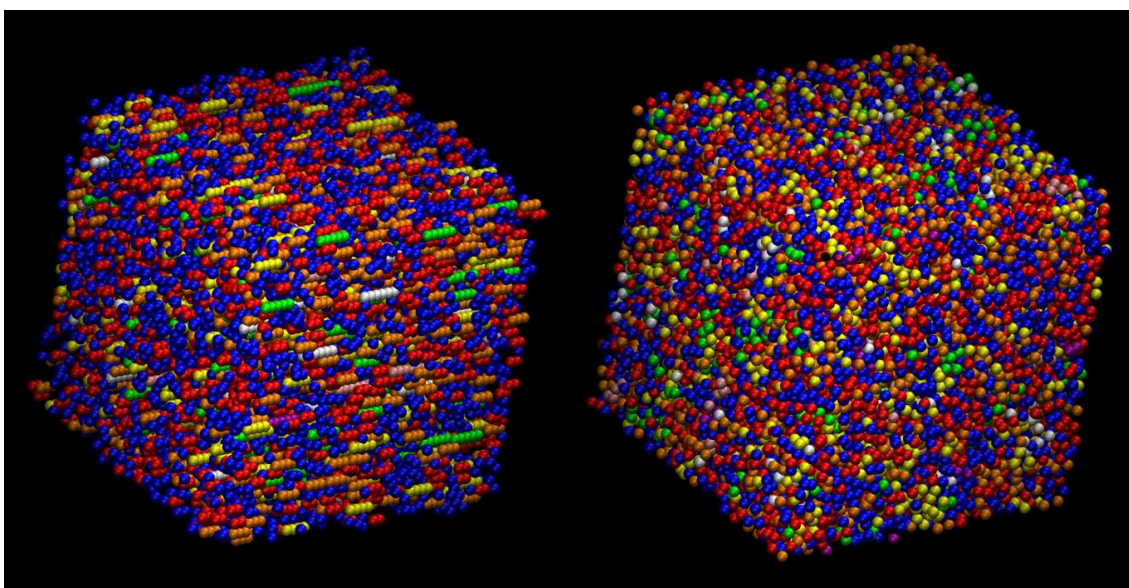
$$\begin{array}{ll}
 P_1 = 8083 & P_6 = 106 \\
 P_2 = 3395 & P_7 = 44 \\
 P_3 = 1426 & P_8 = 19 \\
 P_4 = 599 & P_9 = 8 \\
 P_5 = 252 & P_{10} = 3
 \end{array} \tag{5.3}$$

A **Figura 5.29** mostra graficamente a DTC para o sistema.



**Figura 5.29:** Distribuição de tamanhos de cadeia de Flory para o sistema empacotado.

Por fim, na **Figura 5.30** é mostrada a configuração gerada pelo Playmol e após a etapa de aleatorização.



**Figura 5.30:** Visualização das configurações para o sistema constituído de um homopolímero com distribuição de Flory de tamanhos de cadeias gerada pelo Playmol, à esquerda, e após uma etapa de aleatorização, à direita. As cadeias de diferentes tamanhos estão representadas nas seguintes cores (tamanho/cor): 1/azul, 2/vermelho, 3/laranja, 4/amarelo, 5/verde, 6/branco, 7/rosa, 8/roxo, 9/marrom e 10/azul.

O Apêndice B apresenta um exemplo de um arquivo de configurações a ser lido pelo Polybuild, denominado ‘input\_file\_template’, que contém dados de uma amostra de microestrutura copolimérica simulada na tese. Tal microestrutura é um copolímero do tipo dibloco, em que os comprimentos dos blocos de ambos os tipos de partículas seguem uma distribuição de Flory truncada a direita.

É possível perceber, pelos exemplos anteriormente citados, que a notação adotada e o programa desenvolvido facilitou bastante a criação de configurações de sistemas com microestrutura dispersa e de misturas de diferentes tipos de cadeias, como homopolímeros e copolímeros, necessárias para a investigação dos tipos de sistemas propostos nesta tese.

## Capítulo 6.

# Resultados e Discussão – Efeitos da Dispersão Microestrutural sobre o Processo de Automontagem

### 6.1 Considerações preliminares

Neste capítulo são mostrados e discutidos os resultados das simulações conduzidas para avaliação das influências das distribuições de propriedades microestruturais sobre as estruturas mesofásicas formadas, apresentadas na Seção 4.5. São mostradas imagens tridimensionais e diagramas de fator de estrutura estático  $S(\mathbf{q})$  para as configurações finais obtidas ao final de cada uma das 56 simulações realizadas. A análise é, portanto, focada na configuração final dos sistemas simulados e não nos caminhos dinâmicos que o sistema percorre, do estado aleatorizado da configuração inicial até a estrutura final.

Cada simulação durou cerca de 25 horas, ocupando completamente um nó (16 processadores), no *cluster* ENGEPOL. Devido ao grande volume de simulações, os resultados são primeiramente agrupados pela composição média  $\bar{f}_A$  do sistema, porque as mesoestruturas formadas são bastante sensíveis a essa composição, e analisados em função de qual distribuição é estudada: DTC, DCQ ou DTBs. Ao final do capítulo, é realizada uma discussão que culmina com o diagnóstico da importância das dispersões das propriedades microestruturais sobre as estruturas automontadas, que constitui o objetivo principal desta tese.

Alguns dos resultados encontrados nas simulações apresentaram suspeita de metaestabilidade, dada a diferença entre as estruturas apresentadas e as demais estruturas encontradas em outras simulações de mesma composição ou dada a diferença entre o fator de estrutura calculado e o fator de estrutura esperado para tal configuração mesofásica. Nesses cenários, os sistemas suspeitos foram ressimulados em triplicata, por tempo de simulação três vezes maior do que o praticado na simulação original, isto é por 30.000.000

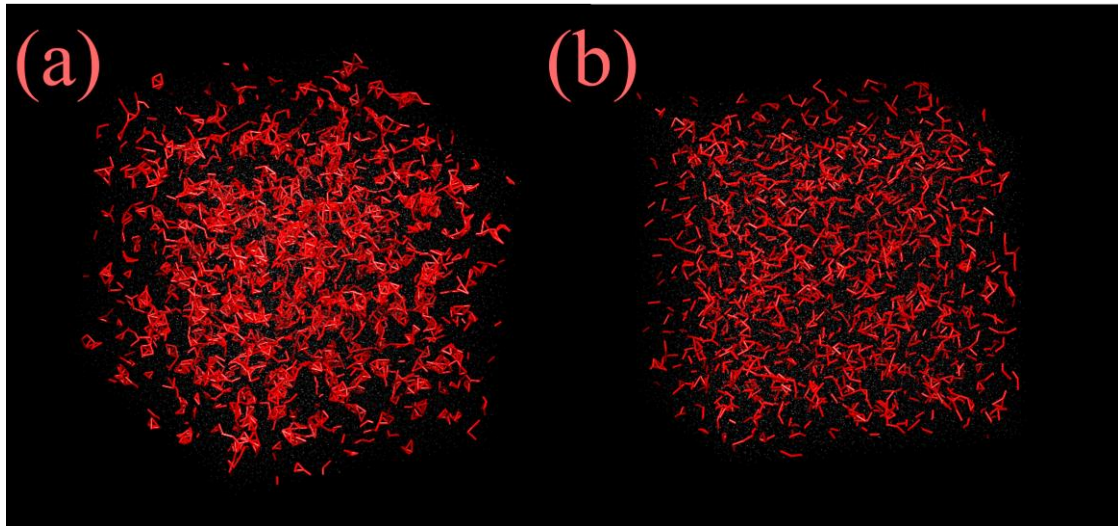
de passos de tempo. Cada replicata utiliza sementes diferentes para os geradores de números aleatórios usados. Ao todo, cada simulação utiliza 3 diferentes geradores de números aleatórios, tendo cada um sua própria semente. Os geradores são: um utilizado pelo Packmol, na resolução do problema de otimização de empacotamento da configuração inicial; outro, utilizado na geração das velocidades iniciais das partículas, amostradas da distribuição de Maxwell-Boltzmann; e um terceiro, relacionado ao termostato estocástico DPD. Ao final dessas simulações adicionais, a simulação original foi mantida ou não, caso confirmada, ou não, a suspeita de metaestabilidade.

## 6.2 Sistemas de composição $\bar{f}_A = 0,10$

### 6.2.1 Formação de pequenas micelas *versus* líquido isotrópico

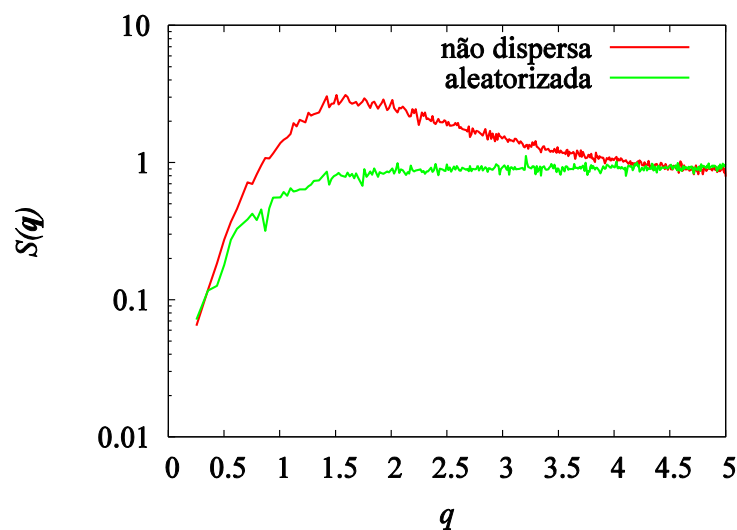
O caso em que  $\bar{f}_A = 0,10$  não exibe um expressivo comportamento de automontagem, ao ponto de alguns autores (GROOT & MADDEN, 1998) classificarem este sistema, sujeito a repulsões entre os componentes similares àquelas empregadas nas simulações da presente tese, como um líquido desordenado. Entretanto, as simulação do presente trabalho mostram um ordenamento local do componente minoritário, A, formando diminutas micelas, ainda que a maior parte dos *beads* do tipo A se encontre inserida na matriz formada pelo componente majoritário, B. O solitário *bead* do tipo A na cadeia não consegue se segregar e formar uma interface para as cadeias, sendo carregado pelos blocos a que estão conectados, formado por nove *beads* do tipo B.

A **Figura 6.1** mostra a visualização tridimensional para a microestrutura não dispersa de composição  $\bar{f}_A = 0,10$  diferindo do caso da configuração desordenada e isotrópica, que resulta de uma simulação de mistura perfeita (sistema aleatorizado). As imagens na Figura 6.1, bem como as subseqüentes imagens, que permitem a visualização tridimensional das configurações simuladas, foram constituídas por meio do desenho de cilindros unindo partículas do tipo A, que encontram-se a uma distância menor do que o raio  $R_{cut} = 1$ . Isso é feito de modo a excluir as partículas isoladas, que se encontram inseridas na fase rica no componente majoritário, dando maior clareza às estruturas apresentadas.



**Figura 6.1:** (a) pequenos domínios segregados formados no caso de microestrutura não dispersa; (b) configuração aleatorizada, representando um estado de ausência de ordem.

Na **Figura 6.2** são mostrados os diagramas de  $S(q)$ , em que pode ser percebida a diferença entre os dois casos, em que a configuração encontrada ao fim da simulação apresenta um ponto de máximo próximo à posição  $q = 1,6$ ; que é representativo de formação de domínios ricos no componente A. Vê-se, portanto, que a tendência à automontagem se manifesta mesmo quando as frações do componente minoritário são baixas, de forma que esse efeito não deve ser ignorado.

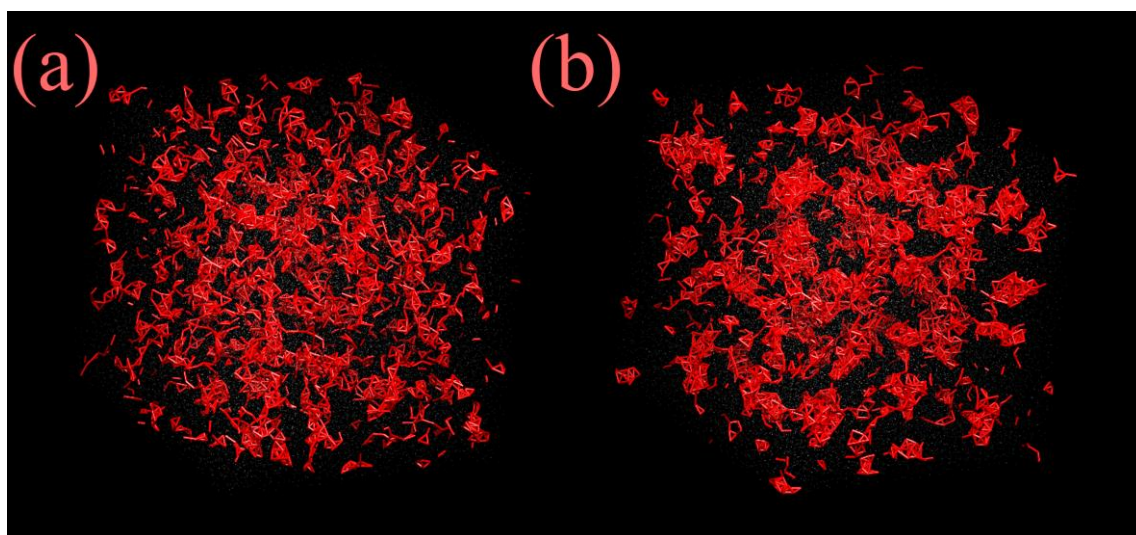


**Figura 6.2:** Diagrama de fator de estrutura mostrando a diferença na configuração das partículas do tipo A resultantes da simulação do sistema não disperso e da simulação da mistura perfeita.



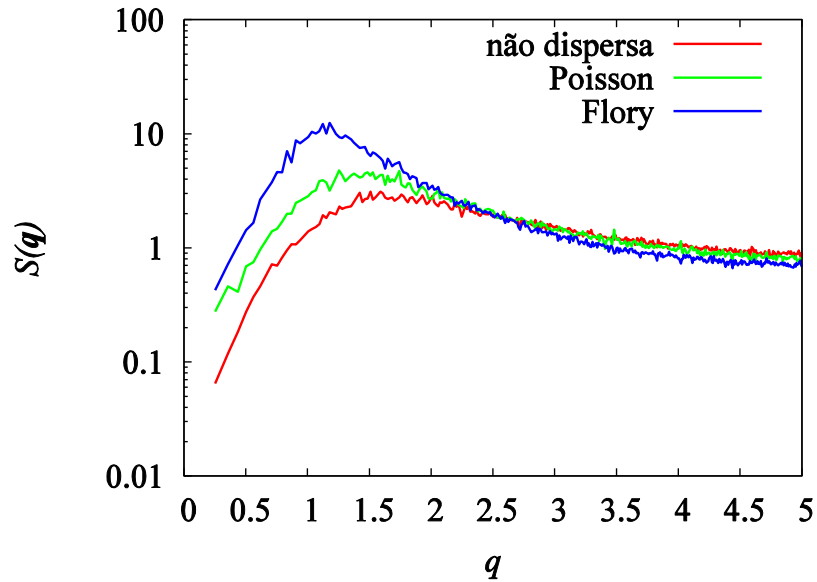
### 6.2.2 Efeitos da DTC

Para os sistemas com composição  $\bar{f}_A = 0,10$ , a análise da influência da DTC sobre o processo de automontagem é determinantemente afetada pela presença dos homopolímeros, que modificam a razão  $j_{AB}/N$ , que passa a diferir daquela encontrada no caso não disperso. Os resultados mostram que os domínios micelares crescem, dado que as cadeias homopoliméricas são acomodadas no interior de tais domínios, inflando-os. Isso pode ser observado na **Figura 6.3**, que mostra as configurações finais obtidas nas simulações com DTC do tipo Poisson e do tipo Flory, sendo o último caso o mais rico em homopolímeros.



**Figura 6.3:** Estruturas formadas nas simulações com DTC do (a) tipo Poisson e (b) do tipo Flory.

A **Figura 6.4** mostra o diagrama de fator de estrutura para as configurações obtidas nas simulações e é possível notar a inserção das cadeias homopoliméricas nos *clusters* micelares, resultando no deslocamento para a esquerda (menores valores de  $q$ ) no ponto de máximo da curva de  $S(q)$ , o que é representativo de aumento dos domínios segregados. Isso mostra o efeito marcante da dispersão de tamanhos sobre os domínios automontados formados.

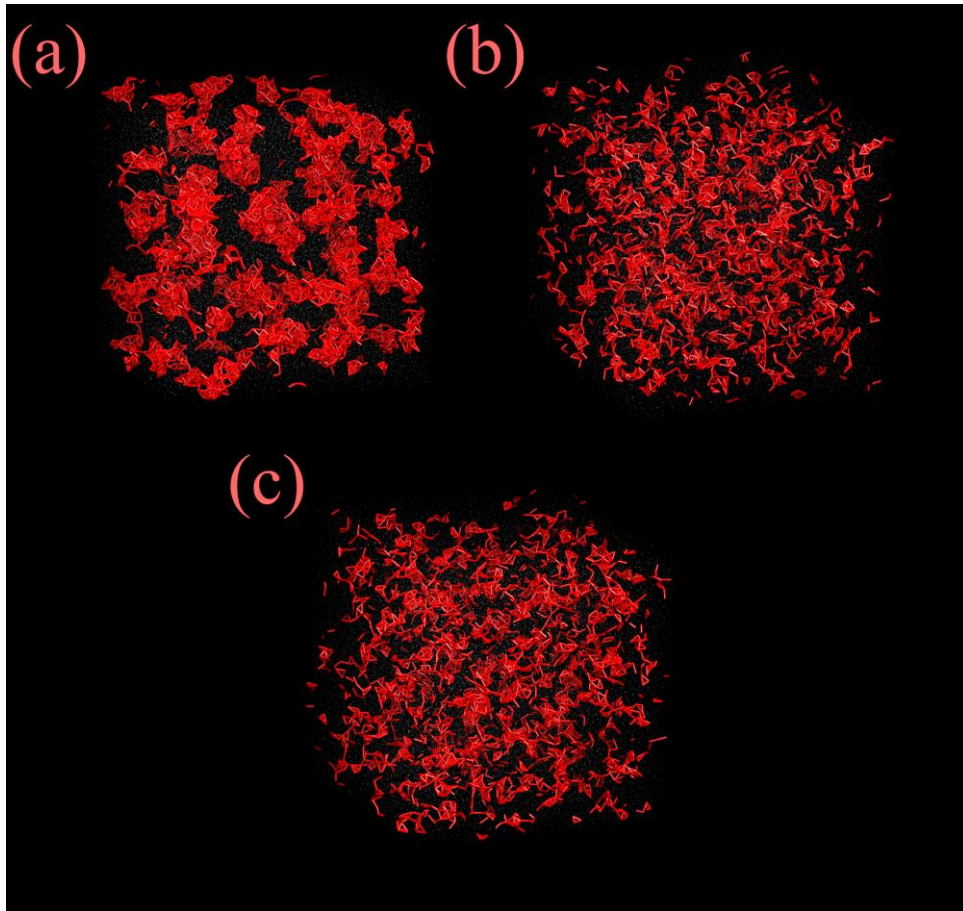


**Figura 6.4:** Diagrama de fator de estrutura para avaliar a influência da DTC no processo de automontagem de copolímeros com composição média  $\bar{f}_A = 0,10$ .

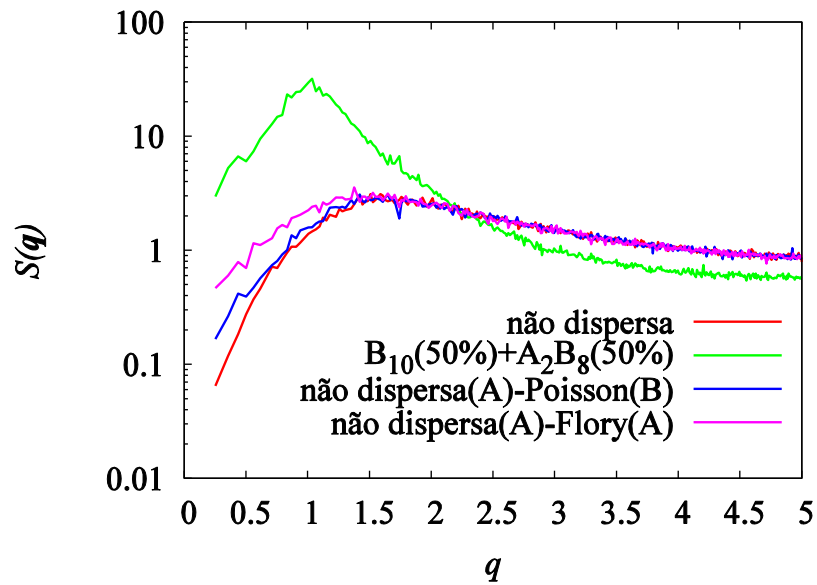
### 6.2.3 Efeitos da DCQ e das DTBs

A **Figura 6.5** mostra as micelas alongadas (*worm-like*) formadas na simulação da microestrutura com DCQ bidispersa, assim como as estruturas resultantes das simulações não dispersa(A)-Poisson(B) e não dispersa(A)-Flory(B), para avaliação dos efeitos da DTB. Subsequentemente, na **Figura 6.4**, o diagrama de fator de estrutura para as configurações resultantes dessas simulações é mostrado.

A simulação da microestrutura de DCQ bidispersa  $B_{10}(50\%)+A_2B_8(50\%)$  (Figura 6.5a) possui a razão  $j_{AB}/N$  sensivelmente menor, quando comparada ao caso de microestrutura não dispersa. As cadeias homopoliméricas  $B_{10}$  ocupam o centro da matriz rica no componente B e os blocos do tipo B, que compõem as cadeias copoliméricas, ocupam preferencialmente a região da interface. Os *beads* do componente minoritário são encontrados em cadeias que possuem uma maior fração  $f_A$ , quando comparadas ao caso não disperso. Assim, a mistura, que ocorre em maior extensão no caso não disperso, é menos favorável no caso da DCQ bidispersa, resultando em uma maior *pureza* de cada mesofase.



**Figura 6.5:** Estruturas geradas nas simulações: (a)  $B_{10}(50\%)+A_2B_8(50\%)$ , (b) não dispersa(A)-Poisson(B) e (c) não dispersa(A)-Flory(B).



**Figura 6.6:** Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos da DCQ e das DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros com composição média  $\bar{f}_A = 0,10$ .

A presença das cadeias copolímeras  $A_2B_8$  foi responsável pela formação de micelas alongadas, de dimensões comparáveis às encontradas na simulação da microestrutura não dispersa de composição  $\bar{f}_A = 0,20$  ( $A_2B_8(100\%)$ , ver Seção 6.3.1), porém em concentração micelar menor. Portanto, há uma indicação que cargas homopoliméricas do componente majoritário são capazes de controlar as concentrações micelares sem causar alterações estruturais nas mesofases micelares. Esse resultado pode ser muito importante do ponto de vista prático e jamais foi discutido na literatura.

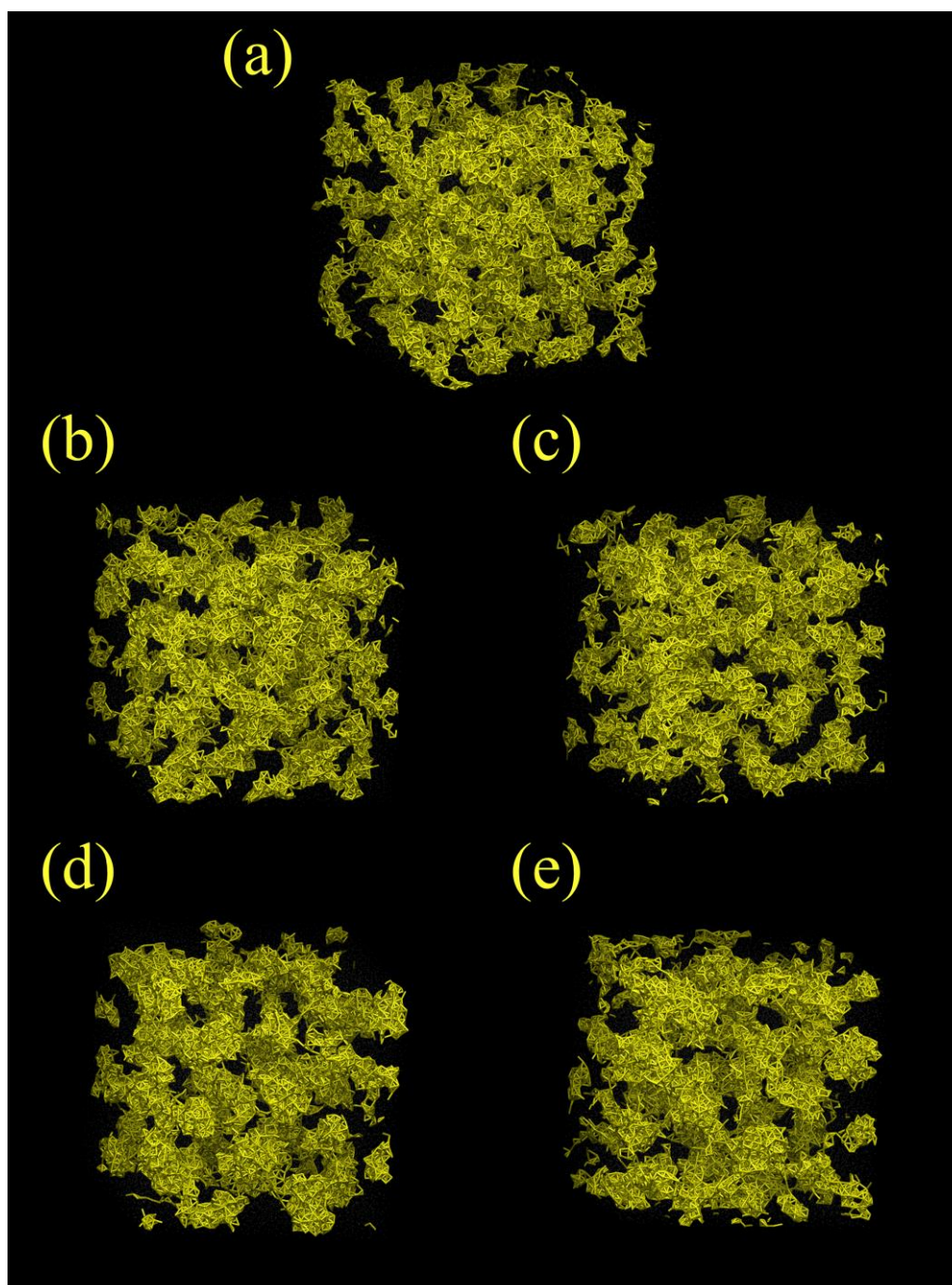
A análise das configurações para estudo dos efeitos das DTBs (Figura 6.5b,c) mostram que dispersões nos tamanhos dos blocos do tipo B não alteram o tamanho dos domínios segregados, ao menos para esta composição de  $\bar{f}_A = 0,10$ . Menores blocos do tipo B ( $i_B < 10$ ), favorecidos pela distribuição do tipo Flory, geram uma quantidade razoável de cadeias em que  $f_A \gg 0,10$ . Essas cadeias possuem maior facilidade para segregar, formando domínios ricos no componente A maiores do que as cadeias do caso não disperso. Essa dispersão nas composições também explica as maiores larguras observadas na curva  $S(q)$ , que refletem maiores dispersões nos tamanhos dos domínios segregados. Esse comportamento é menos apreciável no caso em que os blocos do tipo B apresentam DTB do tipo Poisson, que não favorece menores tamanhos. Em outras palavras, DCQ mais largas geram tamanhos micelares de maior variância, representados pela maior protuberância em torno do ponto de máximo visualizada no diagrama de fator de estrutura. Esses resultados mostram de forma categórica, mesmo no caso de pequenas composições, que a morfologia das mesofases pode ser muito sensível às inevitáveis distribuições de tamanho e composição advindas dos processos reais de polimerização. Essas flutuações, apresentadas por esse sistema específico, de baixa concentração do componente minoritário, jamais foram caracterizadas em estudos prévios.

## 6.3 Sistemas de composição $\bar{f}_A = 0,20$

### 6.3.1 Efeitos da DTC

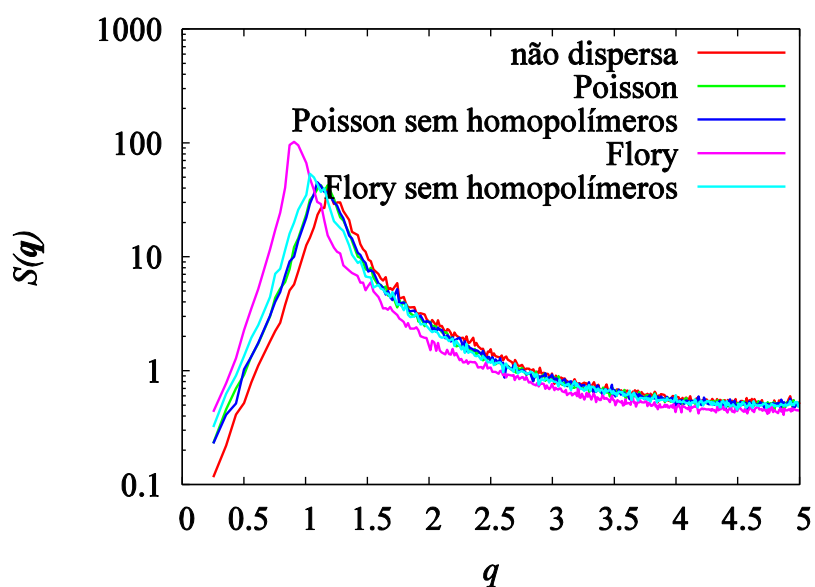
As estruturas encontradas nas configurações finais das 5 simulações conduzidas para a análise da influência da DTC (casos não disperso, DTC do tipo Poisson, DTC do tipo Poisson sem homopolímeros, DTC do tipo Flory e DTC do tipo Flory sem

homopolímeros) são formadas por mesoestruturas micelares alongadas, como pode ser visto na **Figura 6.7**.



**Figura 6.7:** Estruturas geradas nas simulações dos sistemas com DTC **(a)** não dispersa, **(b)** do tipo Poisson, **(c)** do tipo Poisson sem homopolímeros, **(d)** do tipo Flory e **(e)** do tipo Flory sem homopolímeros. As partículas do tipo A são representadas como traços na cor amarela.

O aumento da dispersão nos tamanhos de cadeia promoveu um aumento dos domínios segregados. No entanto, o aumento foi mais pronunciado naqueles casos em que o sistema apresentava em sua constituição cadeias homopoliméricas (Figura 6.7b,d), que são incorporadas às mesofases formadas. A **Figura 6.8** mostra o diagrama de fator de estrutura para tais sistemas, em que se pode perceber o aumento dos domínios segregados pelo deslocamento para a esquerda das curvas do diagrama. Portanto, de forma qualitativa, os resultados foram similares aos obtidos no caso anterior, embora com formação de domínios micelares maiores, por conta dos maiores teores do componente minoritário.

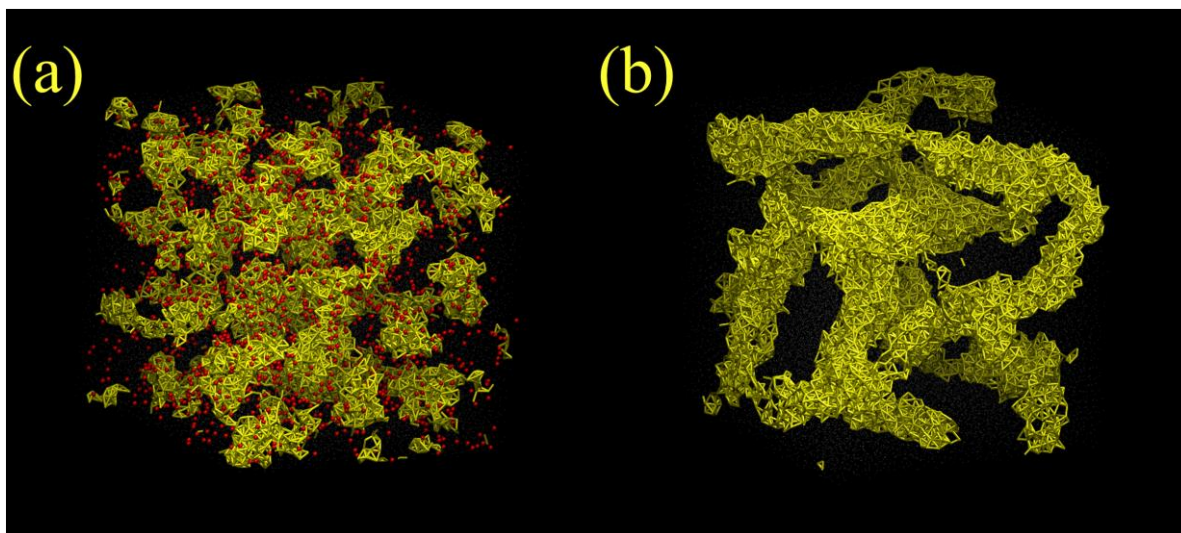


**Figura 6.8:** Diagrama do fator de estrutura para avaliação da influência da DTC sobre o processo de automontagem de copolímeros com composição média de  $\bar{f}_A = 0,20$ .

### 6.3.2 Efeitos da DCQ

A análise dos efeitos de dispersão na DCQ foi baseada em duas simulações:  $A_1B_9(50\%)+A_3B_7(50\%)$  e  $B_{10}(50\%)+A_4B_6(50\%)$ . A **Figura 6.9** mostra as estruturas finais dessas simulações. Nesta figura, bem como nas figuras subsequentes destinadas à avaliação dos efeitos de DCQ, os *beads* do tipo A presentes na cadeia de menor composição  $f_A$  são representados por pequenas esferas, com o intuito de discriminar

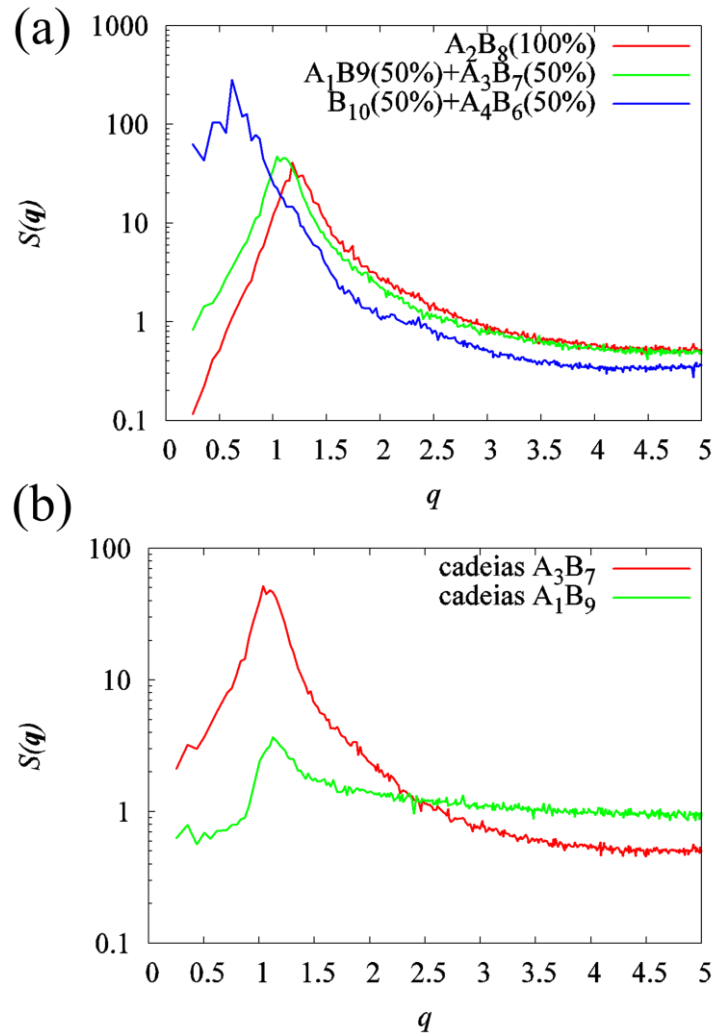
melhor os diferentes comportamentos de automontagem das cadeias que compõem o sistema.



**Figura 6.9:** Estruturas geradas nas simulações: (a)  $A_1B_9(50\%)+A_3B_7(50\%)$  and (b)  $B_{10}(50\%)+A_4B_6(50\%)$ . As partículas do tipo A são representadas como traços na cor amarela, caso estejam presentes na cadeia de maior composição  $f_A$ , e por esferas vermelhas, caso componham as cadeias de menor composição  $f_A$  (no caso,  $A_1B_9$ ).

A simulação  $A_1B_9(50\%)+A_3B_7(50\%)$  resultou em domínios micelares alongados; porém, o comportamento de automontagem de ambas as cadeias foi distinto. Enquanto as cadeias  $A_3B_7$  formaram a maior parte dos domínios micelares, que apresentaram tamanhos maiores do que as micelas formadas no caso não disperso ( $A_2B_8(100\%)$ , Figura 6.7a), as cadeias  $A_1B_9$  se encontraram inseridas em meio da matriz do componente majoritário, como pode ser percebido nos diagramas de fator de estrutura, mostrados na **Figura 6.10**.

A simulação da mistura  $B_{10}(50\%)+A_4B_6(50\%)$  não gerou micelas alongadas, mas sim uma estrutura bicontínua constituída por tubos esparsamente conectados, o que reforça o caráter modificador que a adição de homopolímeros pode acarretar sobre as estruturas mesofásicas formadas, corroborando resultados prévios (SOTO-FIGUEROA *et al.*, 2007a). Esse efeito é notável, porque mostra uma mudança morfológica expressiva como resultado da dispersão de composições.



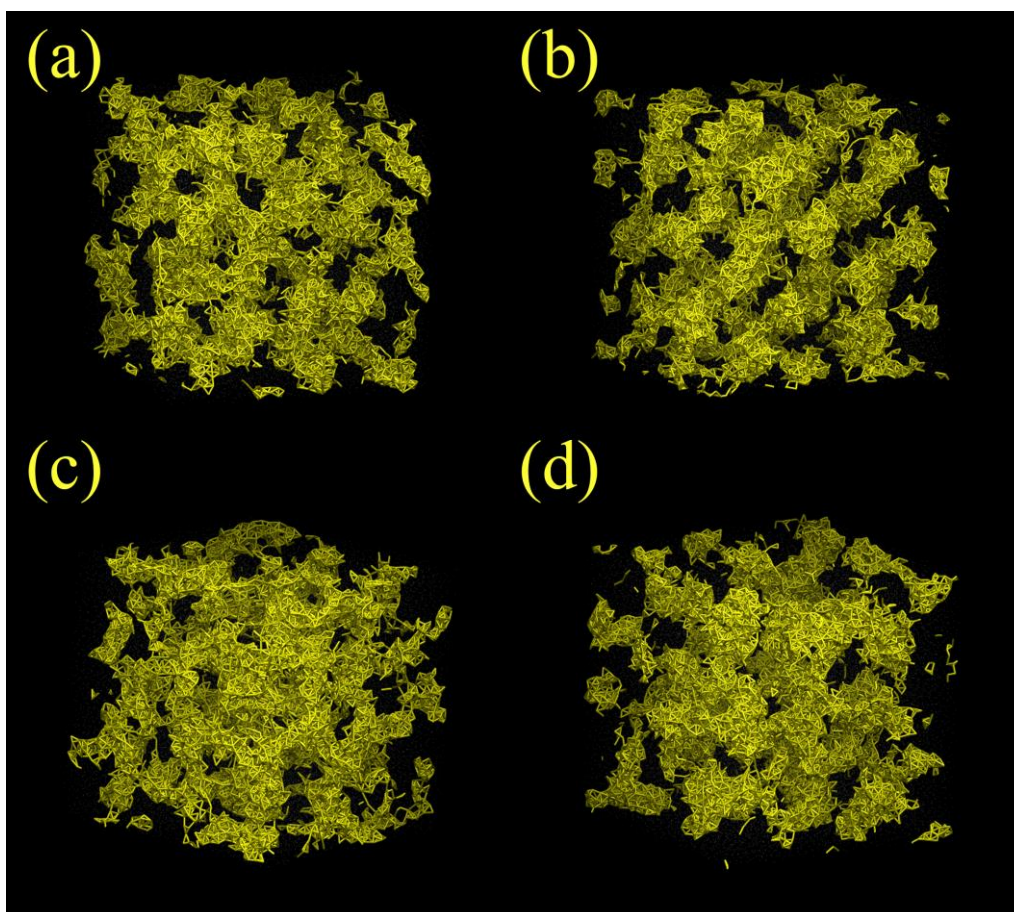
**Figura 6.10:** (a) Diagrama de fator de estrutura para avaliar a influência da DCQ sobre o processo de automontagem de copolímeros com composição  $\bar{f}_A = 0,20$  e (b) diagrama de fator de estrutura calculado para o componente A para cada uma das cadeias que compõe o sistema  $A_1B_9(50\%)+A_3B_7(50\%)$ , evidenciando diferenças no comportamento de automontagem das cadeias, principalmente na cauda direita das curvas.

### 6.3.3 Efeitos das DTBs

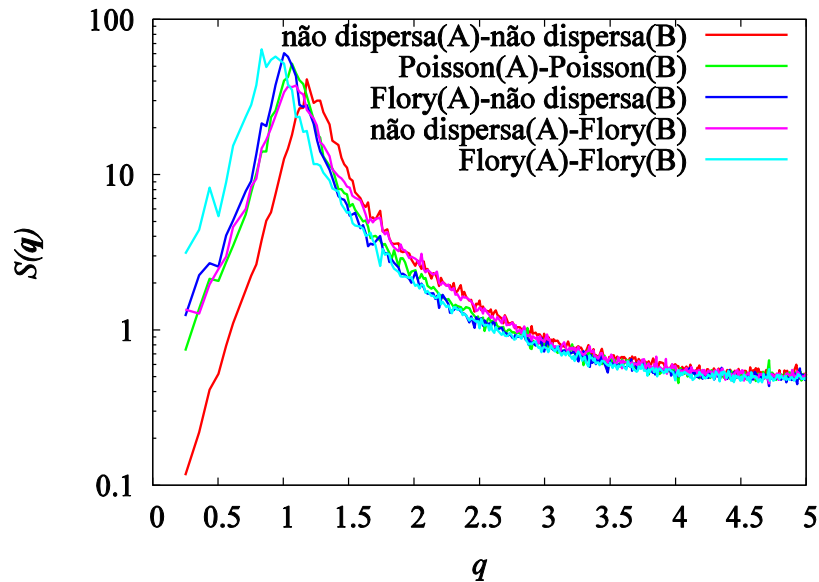
As estruturas resultantes das simulações conduzidas para a avaliação dos efeitos das DTBs mostraram pequenas mudanças nos tamanhos dos domínios segregados com o aumento na dispersão nas DTBs. As estruturas são mostradas na **Figura 6.11** e os respectivos fatores de estrutura são mostrados na **Figura 6.12**. É possível perceber que o



caso com as maiores dispersões nas DTBs, Flory(A)-Flory(B) geraram as estruturas micelares maiores em tamanho. O caso da simulação das DTBs Flory(A)-não dispersa(B) foi o único que não formou micelas alongadas. A estrutura formada nesse caso foi de micelas menos alongadas, mais esféricas e regulares, classificadas como esféricas. Uma explicação é que as dispersões nos tamanhos dos blocos do tipo A geram uma possível hierarquização dos blocos de diferentes tamanhos, em que os blocos mais compridos são mais aptos ao preenchimento do interior das micelas, enquanto os blocos mais curtos ocupam preferencialmente a interface. Esse arranjo dos *beads* do tipo A faz com que a mesoestrutura seja formada de modo mais coeso, ocupando menores volumes, o que leva à mudança de morfologia observada.



**Figura 6.11:** Estruturas geradas nas simulações com DTBs (a) Poisson(A)-Poisson (B), (b) Flory(A)-não dispersa(B), (c) não dispersa(A)-Flory(B) e (d) Flory(A)-Flory(B). As partículas do tipo A são representadas como traços na cor amarela.

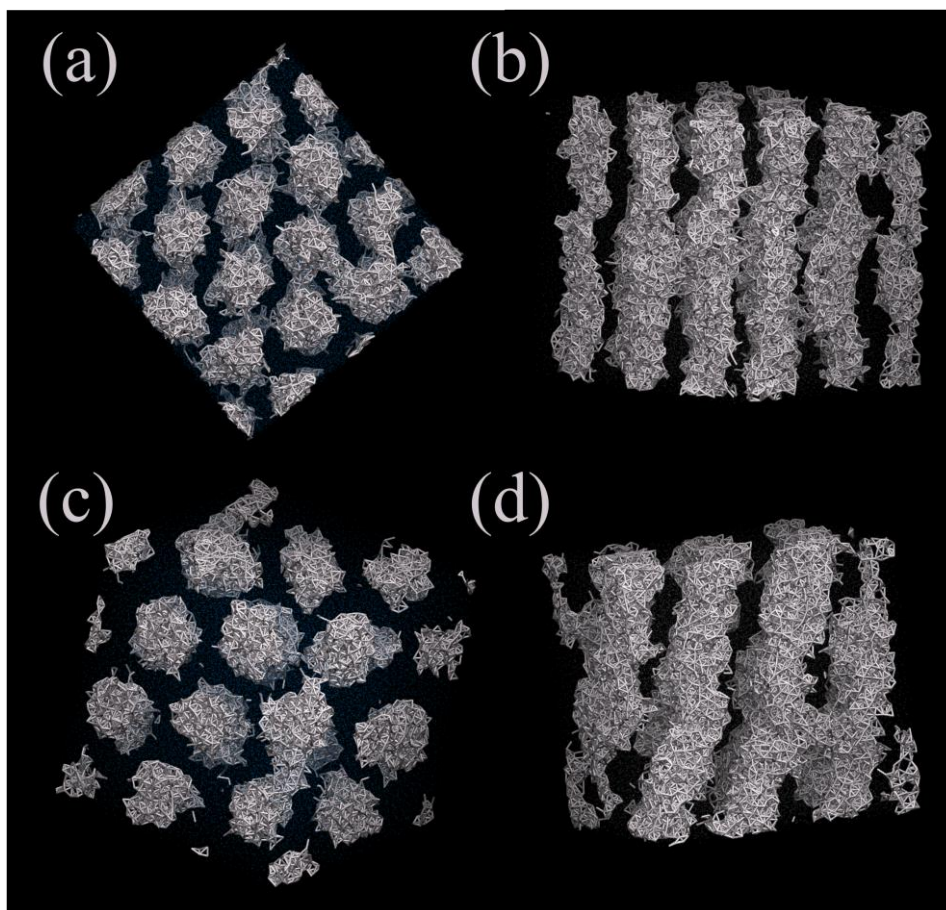


**Figura 6.12:** Diagrama de fator de estrutura calculado para avaliação dos efeitos das DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição  $\bar{f}_A = 0,20$ .

## 6.4 Sistemas de composição $\bar{f}_A = 0,30$

### 6.4.1 Efeitos da DTC

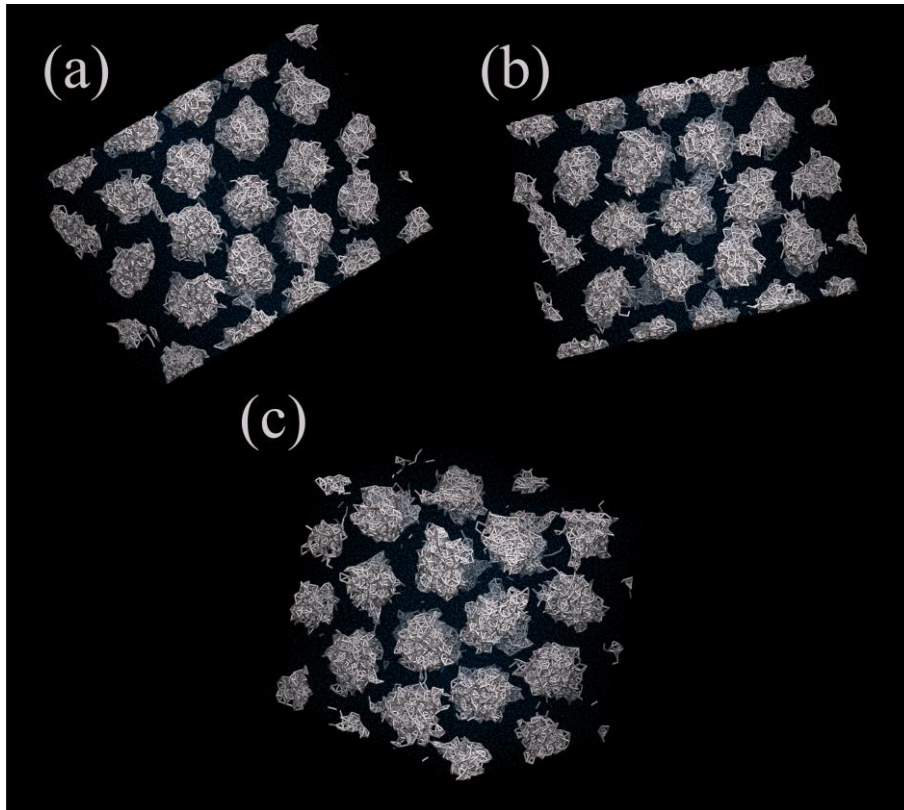
As cinco simulações realizadas na composição  $\bar{f}_A = 0,30$  para o estudo dos efeitos de DTC sobre o processo de automontagem apresentaram a formação de mesofases cilíndricas. A **Figura 6.13** mostra os cilindros formados nas simulações de microestrutura não dispersa e na simulação da DTC do tipo Flory. Nessa figura são mostradas as visões superiores e laterais dos cilindros, em que é possível avaliar os aspectos axiais e radiais das estruturas cilíndricas, assim como a desambiguação para as estruturas micelares e lamelares. Esta é a única figura do presente texto em que as estruturas cilíndricas são mostradas por ambas as visões, superior e lateral. Nas figuras posteriores, em que são mostradas mesofases cilíndricas, são apresentadas unicamente as imagens renderizadas a partir da visão superior.



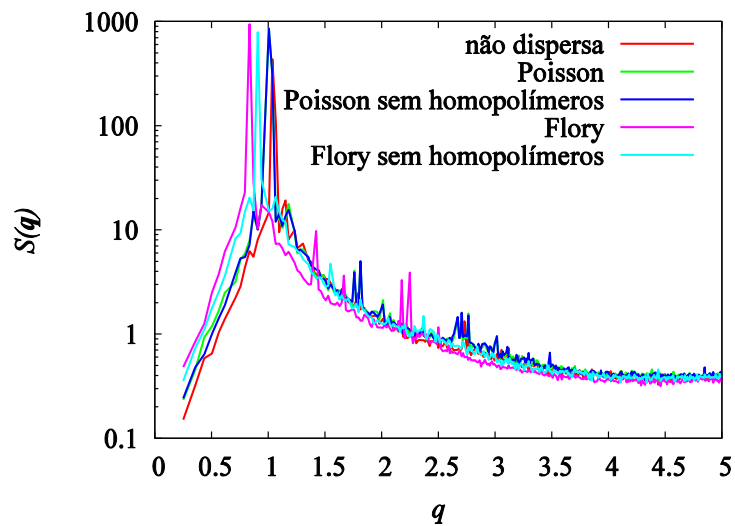
**Figura 6.13:** (a) Visão superior e (b) visão lateral dos cilindros gerados nas simulações com DTC não dispersa. (c) Visão superior e (d) visão lateral dos cilindros gerados na simulação com DTC do tipo Flory. As partículas do tipo A são representadas como traços na cor cinza.

As **Figura 6.14** e **Figura 6.15** mostram, respectivamente, as estruturas cilíndricas obtidas nas simulações dos sistemas com diferentes DTCs e o respectivo diagrama de fator de estrutura.

É possível perceber, tanto visualmente quanto por meio da propriedade  $S(\mathbf{q})$ , que o aumento do nível de dispersão na DTC causa um aumento nos raios dos cilindros formados, resultado em conformidade com os resultados das seções anteriores, que apontam o aumento dos domínios mesofásicos com o aumento da dispersão de tamanhos. Os casos com DTC do tipo Poisson, com e sem homopolímeros, resultaram em  $S(\mathbf{q})$  coincidentes.



**Figura 6.14:** Estruturas geradas nas simulações com DTC (a) do tipo Poisson, (b) do tipo Poisson sem homopolímeros e (c) do tipo Flory sem homopolímeros, para os sistemas com composição  $\bar{f}_A = 0,30$ . As partículas do tipo A são representadas como traços na cor cinza.



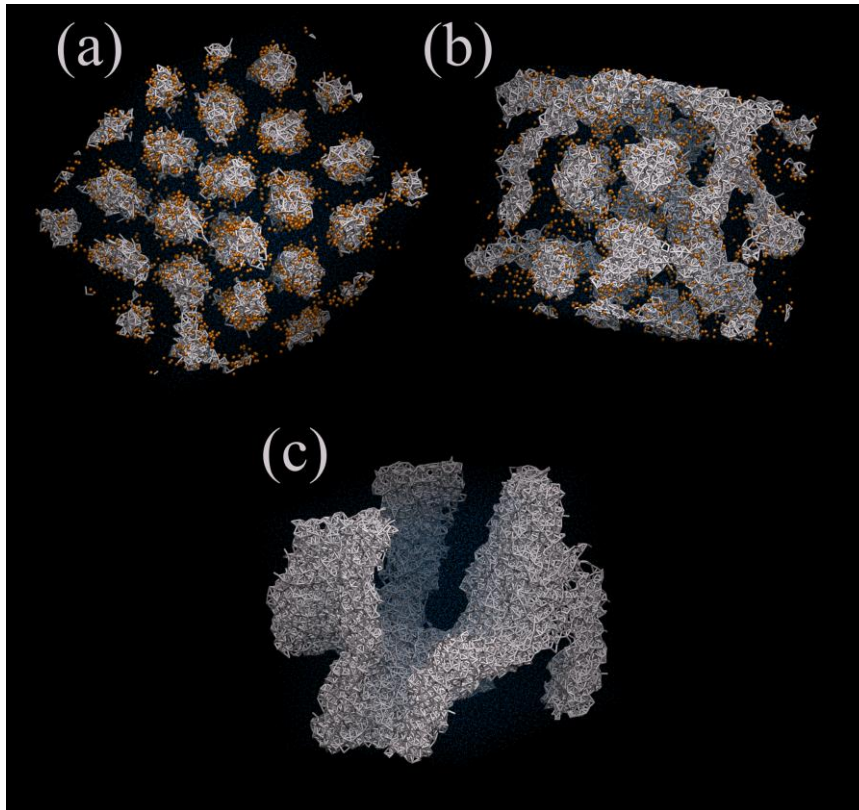
**Figura 6.15:** Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos da DTC sobre o processo de automontagem de copolímeros com composição  $\bar{f}_A = 0,30$ .

É possível também perceber que o caso que possui DTC do tipo Flory apresentou cilindros de melhor definição e mais bem alinhados. O fator de estrutura para o sistema corrobora essa constatação visual, dado que o pico secundário, típico das mesofases cilíndricas, é mais proeminente do que os apresentados nos outros casos. Tal sistema apresenta carga homopolimérica e essas cadeias são aptas para preencher livremente o interior dos cilindros, o que não ocorre com as cadeias copoliméricas, em que a ligação entre os blocos se posiciona na interface cilíndrica e sofrem torções entropicamente desfavoráveis para o preenchimento do interior do cilindro. A estabilização dos cilindros por cadeias homopoliméricas é análoga à descrita na literatura para a fase giróide (MARTINEZ-VERACOECHEA & ESCOBEDO, 2009).

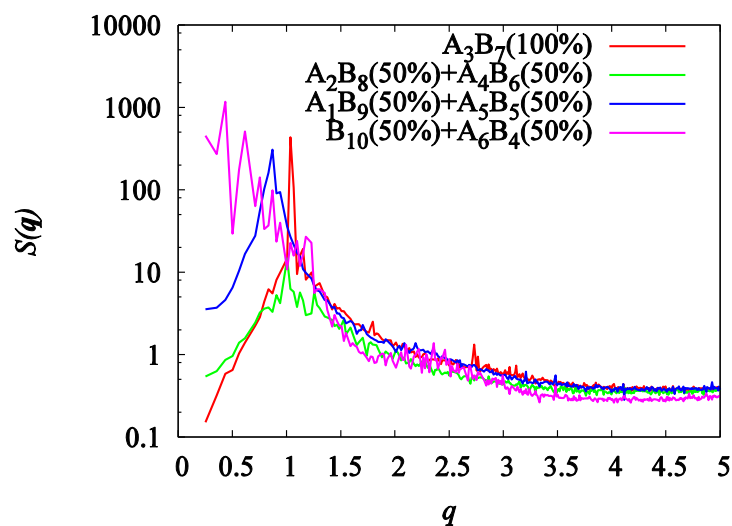
#### 6.4.2 Efeitos da DCQ

As estruturas finais das simulações realizadas para análise da influência das dispersões na DCQ são mostradas na **Figura 6.16** e os respectivos fatores de estrutura estáticos são mostrados na **Figura 6.17**

A mistura de DCQ bidispersa  $A_2B_8(50\%)+A_4B_6(50\%)$  (Figura 6.16a) gerou cilindros ligeiramente mais largos, ainda que menos regulares, do que aqueles observados na simulação do caso de microestrutura não dispersa (Figura 6.13a,b). Ocorre uma pequena inserção dos *beads* do tipo A presentes nas cadeias  $A_2B_8$  na matriz rica no componente majoritário. A simulação do sistema  $A_1B_9(50\%)+A_5B_5(50\%)$  (Figura 6.16b) resultou em uma mistura de cilindros e tubos conectados, sendo que os tubos parecem se formar a partir do encontro entre cilindros mal formados (torcidos). As cadeias  $A_1B_9$  estão quase que totalmente inseridas na matriz rica no componente B. Por fim, o sistema  $B_{10}(50\%)+A_6B_4(50\%)$  (Figura 6.16c) formou uma estrutura bicontínua que pode indicar que ocorreu a separação macrofásica. Entretanto, a presença de um pico satélite no diagrama de fator de estrutura faz com que tal afirmação não seja assertiva, de modo que tal estrutura observada possa talvez representar uma estrutura bicontínua de dimensões compatíveis com as dimensões da caixa de simulação utilizada. Observa-se, uma vez mais, a enorme sensibilidade da morfologia mesofásica às distribuições de composição, como também observado nos sistemas com menores frações do componente minoritário.



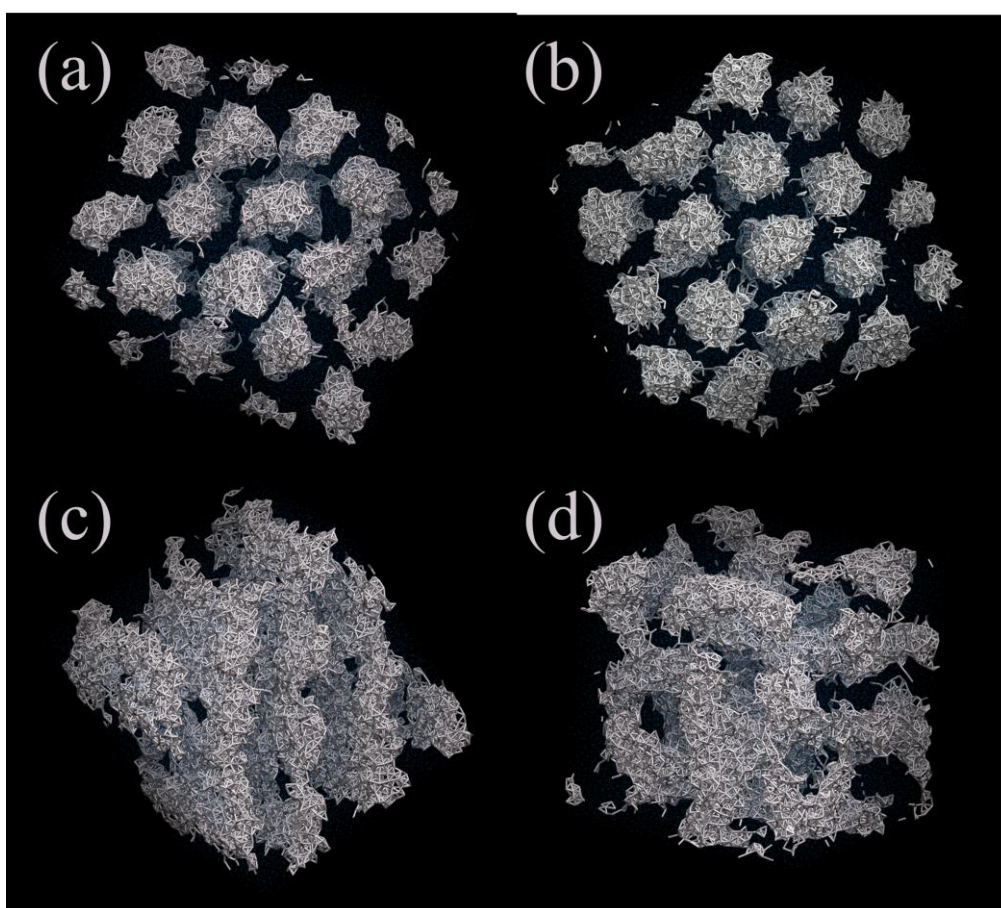
**Figura 6.16:** Estruturas geradas nas simulações (a)  $A_2B_8(50\%)+A_4B_6(50\%)$ , (b)  $A_1B_9(50\%)+A_5B_5(50\%)$  e (c)  $B_{10}(50\%)+A_6B_4(50\%)$ . As partículas do tipo A são representadas como traços na cor cinza, caso estejam presentes na cadeia de maior composição  $f_A$ , e por esferas laranjas, caso componham as cadeias de menor composição  $f_A$ .



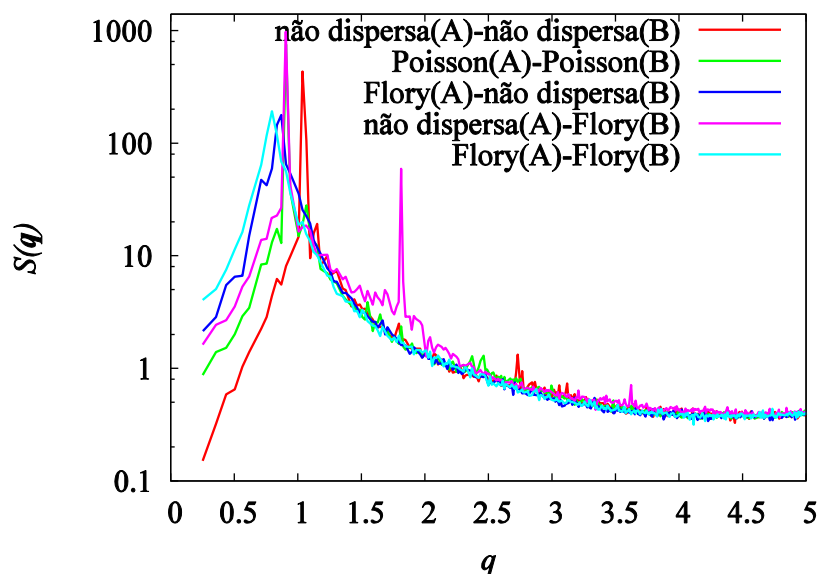
**Figura 6.17:** Diagrama de fator de estrutura calculado para avaliação da influência da DCQ sobre o processo de automontagem de copolímeros com composição de  $\bar{f}_A = 0,30$ .

### 6.4.3 Efeitos da DTBs

As estruturas finais das simulações conduzidas com diferentes níveis de dispersão nas DTBs são mostradas na **Figura 6.18** e os respectivos fatores de estrutura são mostrados na **Figura 6.19**. Observa-se, dadas as muitas distinções entre as estruturas geradas, que diferenças nos graus de dispersão das DTBs das cadeias poliméricas alteram o processo de automontagem de forma determinante. Ressalta-se, novamente, que os sistemas mostrados na **Figura 6.18** possuem o mesmo tamanho médio de cadeia,  $\bar{j}_n$ , a mesma composição média,  $\bar{f}_A$ , e a mesma razão  $j_{AB}/N$ . Esse efeito notável não foi descrito na literatura disponível.



**Figura 6.18:** Estruturas geradas nas simulações com DTBs (a) Poisson(A)-Poisson(B), (b) Flory(A)-não dispersa(B), (c) não dispersa(A)-Flory(B) e (d) Flory(A)-Flory(B). As partículas do tipo A são representadas como traços na cor cinza.



**Figura 6.19:** Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição  $\bar{f}_A = 0,30$ .

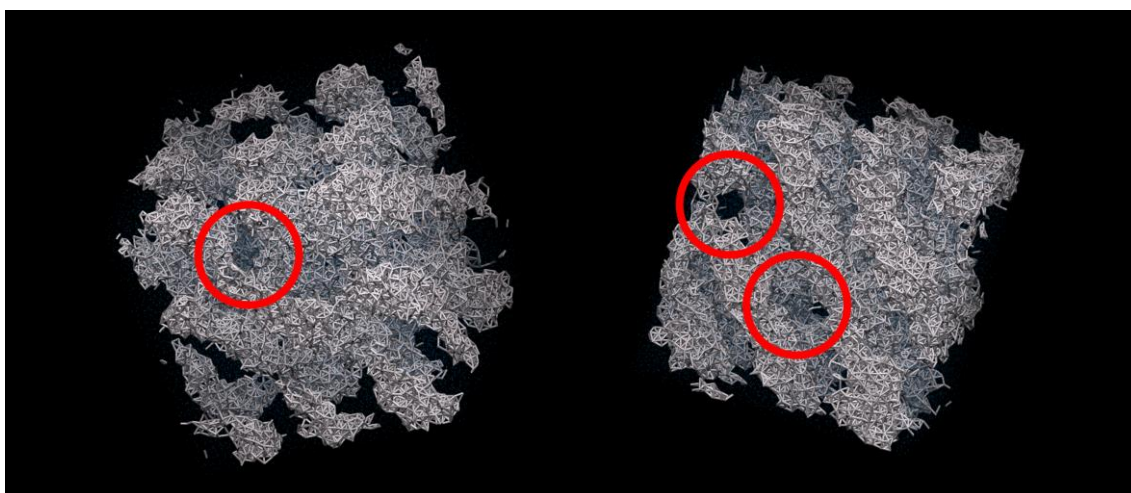
Os resultados das simulações para o caso com DTBs Poisson(A)-Poisson(B) (Figura 6.18a) são bastante similares àquelas encontradas para o caso de microestrutura não dispersa (Figura 6.13a,b), mostrando cilindros irregulares. As estruturas mesofásicas cilíndricas formadas no caso com DTBs Flory(A)-não dispersa(B) (Figura 6.18b) são também similares ao caso da microestrutura não dispersa; no entanto, os cilindros apresentam *lacunas* ao longo das direções axiais, se assemelhando a micelas alongadas em uma direção preferencial, como pode ser visto na **Figura 6.20**. Também é possível notar grande quantidade de blocos do componente A inseridos na matriz rica no componente majoritário.

A simulação com DTBs não dispersa(A)-Flory(B) (Figura 6.18c) não resultou em mesofases cilíndricas, mas sim em lamelas perfuradas. Essas lamelas são encontradas para o caso de microestrutura não dispersa de composição média  $\bar{f}_A = 0,40$  (ver Seção 6.5.1).

Portanto, o sistema de microestrutura dispersa formou mesofases esperadas para o sistema de microestrutura não dispersa em maiores concentrações de *beads* do tipo A, como se as mesofases desse componente minoritário ocupassem uma maior fração volumétrica. Entretanto, as frequências das perfurações nas lamelas do presente caso foram maiores do que no caso em que  $\bar{f}_A = 0,40$ . É possível que exista uma considerável



quantidade de cadeias com fração  $f_A$  elevada ocupando o interior das mesofases formadas, dado que a distribuição de Flory privilegia tamanhos menores de blocos, e tais cadeias são capazes de carrear os blocos curtos do tipo B, em um efeito contrário às inserções observadas no caso de DTBs Flory(A)-não dispersa(B). Outra contribuição é a mudança que as dispersões causam nos tamanhos dos domínios segregados formados: se os blocos do componente majoritário são dispersos, eles podem ocupar o espaço de uma forma mais coesa, reduzindo as torções e estiramentos, causando aumento do volume ocupado pela mesofase rica no componente minoritário.



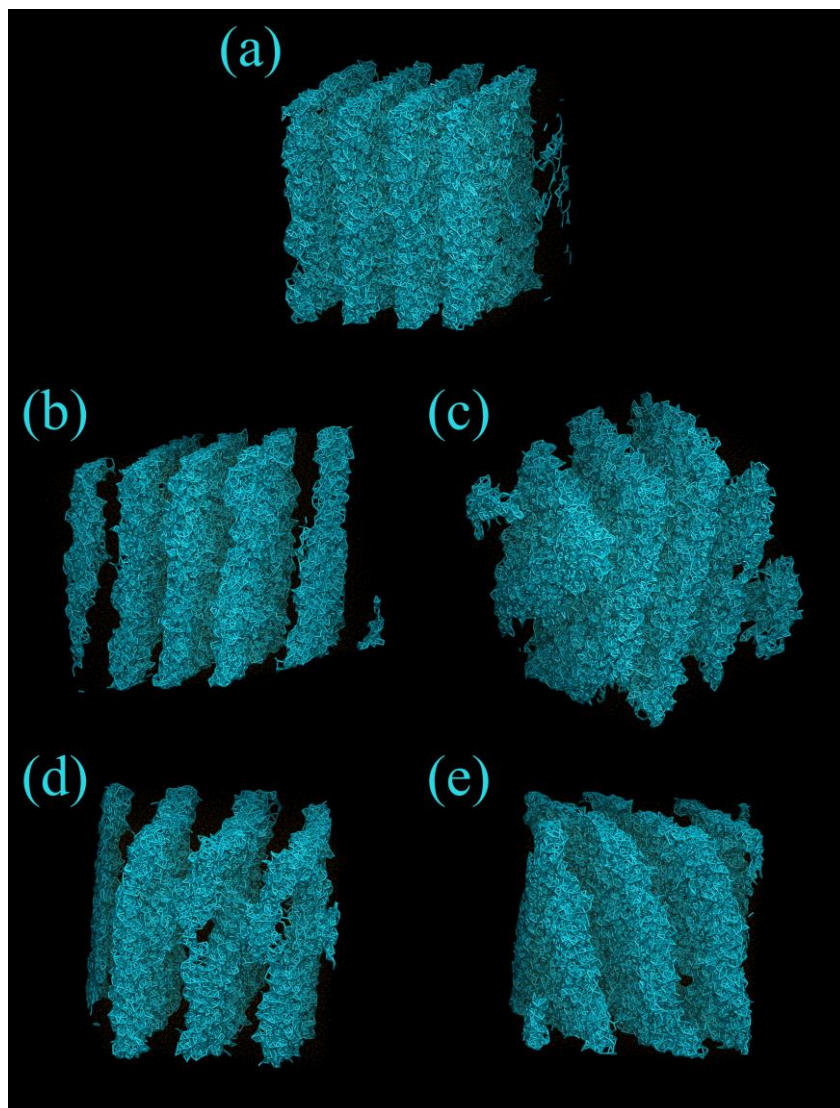
**Figura 6.20:** Mesofases cilíndricas geradas na simulação com DTBs Flory(A)-não dispersa(B), que possuem lacunas nas direções axiais.

A simulação do sistema com DTBs Flory(A)-Flory(B) (Figura 6.18d) formou mesofases que se assemelham a uma mistura entre cilindros e tubos conectados, similar àquela mostrado para a simulação  $A_1B_9(50\%)+A_5B_5(50\%)$  (Figura 6.16b), utilizada para estudo dos efeitos do DCQ. Nesta simulação, ambos os efeitos de contaminação das mesofases, observados para os casos de DTBs não dispersa(A)-Flory(B) e Flory(A)-não dispersa(B), ocorrem. Isso é possível ser notado, também, pelo diagrama de fator de estrutura, em que a curva de  $S(q)$  para o sistema apresenta falta de definição, confirmando que há uma quantidade considerável de impurezas dentro das mesofases; isto é, blocos diminutos do componente A ocupando a matriz rica no componente B e vice versa.

## 6.5 Sistemas de composição $\bar{f}_A = 0,40$

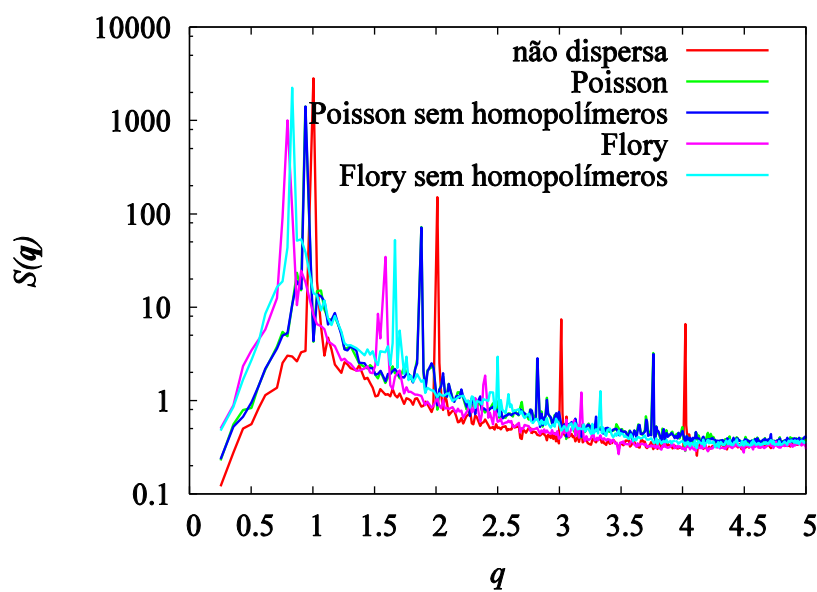
### 6.5.1 Efeitos da DTC

Todas as simulações realizadas para o estudo dos efeitos de dispersão na DTC sobre os processo de automontagem de sistemas com composição  $\bar{f}_A = 0,40$  mostraram a formação de mesofases lamelares perfuradas. A **Figura 6.21** mostra as estruturas obtidas. Com o intuito de evidenciar as perfurações, as renderizações foram feitas a partir de diferentes orientações.



**Figura 6.21:** Estruturas geradas nas simulações de DTC (a) não dispersa, (b) do tipo Poisson, (c) do tipo Poisson sem homopolímeros, (d) do tipo Flory e (e) do tipo Flory sem homopolímeros. As partículas do tipo A são representadas como traços na cor azul.

A regra de aumento dos domínios mesofásicos com o aumento na dispersão na DTC se manteve válida, como podem ser apreciados nos diagramas de fator de estrutura da **Figura 6.22**. Também é possível notar que a simulação do sistema que possui DTC do tipo Flory (Figura 6.21d) apresentou, em relação aos casos de menor dispersão, piora na regularidade das mesofases formadas.



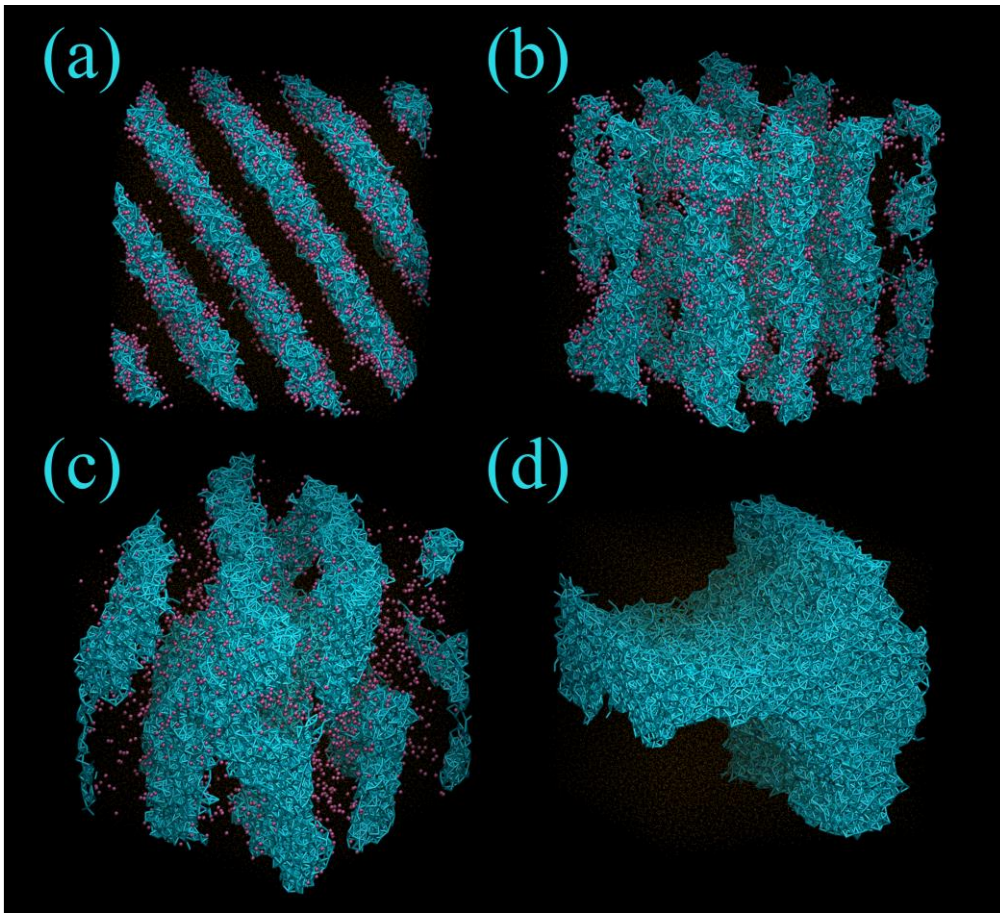
**Figura 6.22:** Diagrama de fator de estrutura para avaliação do efeito da DTC sobre a automontagem de copolímeros com composição de  $\bar{f}_A = 0,40$ .

### 6.5.2 Efeitos da DCQ

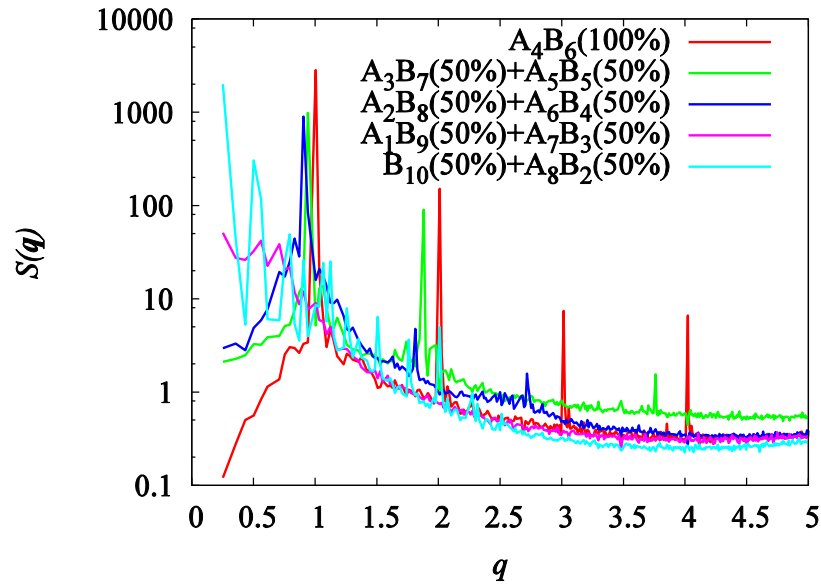
As estruturas e diagrama de fator de estrutura resultantes das simulações para análise dos efeitos de DCQ são mostrados, respectivamente, na **Figura 6.23** e **Figura 6.24**.

A simulação do sistema  $A_3B_7(50\%)+A_5B_5(50\%)$  (Figura 6.23a) apresentou mesofases lamelares completas (não perfuradas). É possível notar a hierarquização do processo de preenchimento da lamela, em que as cadeias  $A_3B_7$ , de concentração menor no componente A, se concentram preferencialmente na região da interface, enquanto os blocos das cadeias  $A_5B_5$  preenchem o interior das lamelas. O caso  $A_2B_8(50\%)+A_6B_4(50\%)$  (Figura 6.23b) mostra uma maior contaminação dos *beads* do tipo A na matriz rica no componente majoritário. Apesar dessa contaminação, domínios

lamelares ainda são formados, com o devido prejuízo na regularidade das lamelas formadas. O mesmo não ocorre com o caso  $A_1B_9(50\%)+A_7B_3(50\%)$  (Figura 6.23c), em que a inserção das partículas do tipo A, presentes nas cadeias  $A_1B_9$ , na matriz rica no componente do tipo B é quase completa, a ponto de impedir a formação dos domínios lamelares. O caso limite  $B_{10}(50\%)+A_8B_2(50\%)$  (Figura 6.23d) resultou na separação de macrofases. Uma vez mais, mostra-se a influência marcante da distribuição de composições sobre as mesofases.



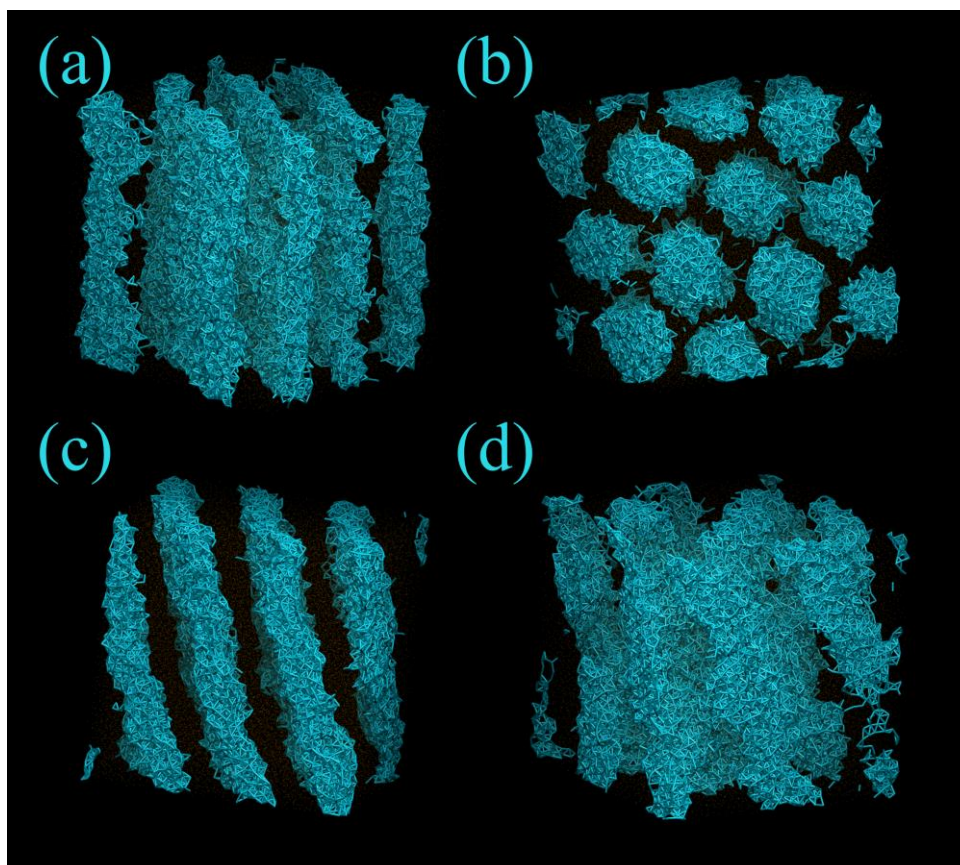
**Figura 6.23:** Estrutura gerada nas simulações dos sistemas (a)  $A_3B_7(50\%)+A_5B_5(50\%)$ , (b)  $A_2B_8(50\%)+A_6B_4(50\%)$ , (c)  $A_1B_9(50\%)+A_7B_3(50\%)$  e (d)  $B_{10}(50\%)+A_8B_2(50\%)$ . As partículas do tipo A são representadas como traços na cor azul, caso estejam presentes na cadeia de maior composição  $f_A$ , e por esferas rosas, caso componham as cadeias de menor composição  $f_A$ .



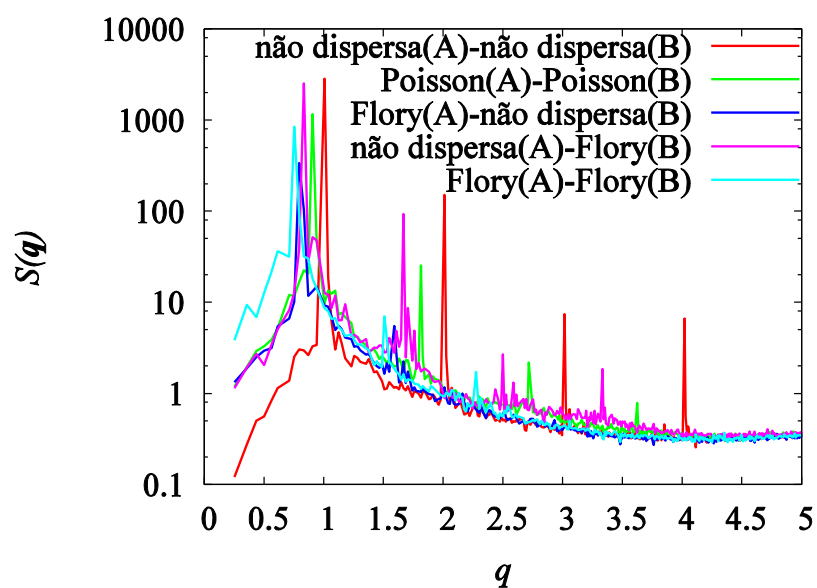
**Figura 6.24:** Diagrama de fator de estrutura para avaliar a influência da DCQ sobre o processo de automontagem dos copolímeros de composição  $\bar{f}_A = 0,40$ .

### 6.5.3 Efeitos das DTBs

A análise dos efeitos das dispersões nas DTBs para os sistemas com composição média  $\bar{f}_A = 0,40$  seguiram a mesma tendência dos sistemas anteriores, tanto com maiores domínios segregados sendo obtidos nos casos de DTBs de maior variância, assim como mudanças morfológicas nas mesofases devido ao carregamento de blocos pequenos, gerando contaminação das mesofases. Em conformidade com os resultados anteriores, as mesofases ricas no componente com DTB de maior dispersão ocuparam menores volumes relativos. As estruturas obtidas em tais simulações são mostradas na **Figura 6.25** e os respectivos diagramas de fator de estrutura são apresentados na **Figura 6.26**.



**Figura 6.25:** Estruturas geradas nas simulações com DTBs (a) Poisson(A)-Poisson(B), (b) Flory(A)-não dispersa (B), (c) não dispersa(A)-Flory(B) e (d) Flory(A)-Flory(B). As partículas do tipo A são representadas como traços na cor azul.



**Figura 6.26:** Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos de DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição média  $\bar{f}_A = 0,40$ .

A simulação da microestrutura que possui DTBs Poisson(A)-Poisson(B) (Figura 6.25a), de menor nível de dispersão, apresentou estrutura mesofásica muito similar àquelas obtidas no caso da microestrutura não dispersa (Figura 6.21a); no entanto, como já esperado, com maiores tamanhos de domínios segregados (no caso, maiores espessuras lamelares). Os casos das DTBs Flory(A)-não dispersa(B) (Figura 6.25b) e não dispersa(A)-Flory(B) (Figura 6.25c) não apresentaram mesofases lamelares perfuradas. A mesofase resultante da simulação do sistema Flory(A)-não dispersa(B) consistiu em cilindros hexagonalmente empacotados, encontrados, conforme já visto, no caso de microestrutura não dispersa de menor composição do componente A. Já a simulação de DTBs não dispersa(A)-Flory(B) resultou em mesofases constituídas por lamelas completas, encontradas em sistemas com microestrutura não dispersa com maiores valores de  $f_A$ . Em ambos os casos, os blocos não dispersos foram capazes de carrear os blocos dispersos, de menor comprimento, para o centro das mesofases a que são compatíveis. Como as dispersões são diferentes para os blocos dos diferentes componentes, há uma diferenciação nos volumes ocupados pelas mesofases, a ponto de provocar a mudança nas mesofases obtidas, de forma coerente aos demais resultados apresentados nas seções anteriores.

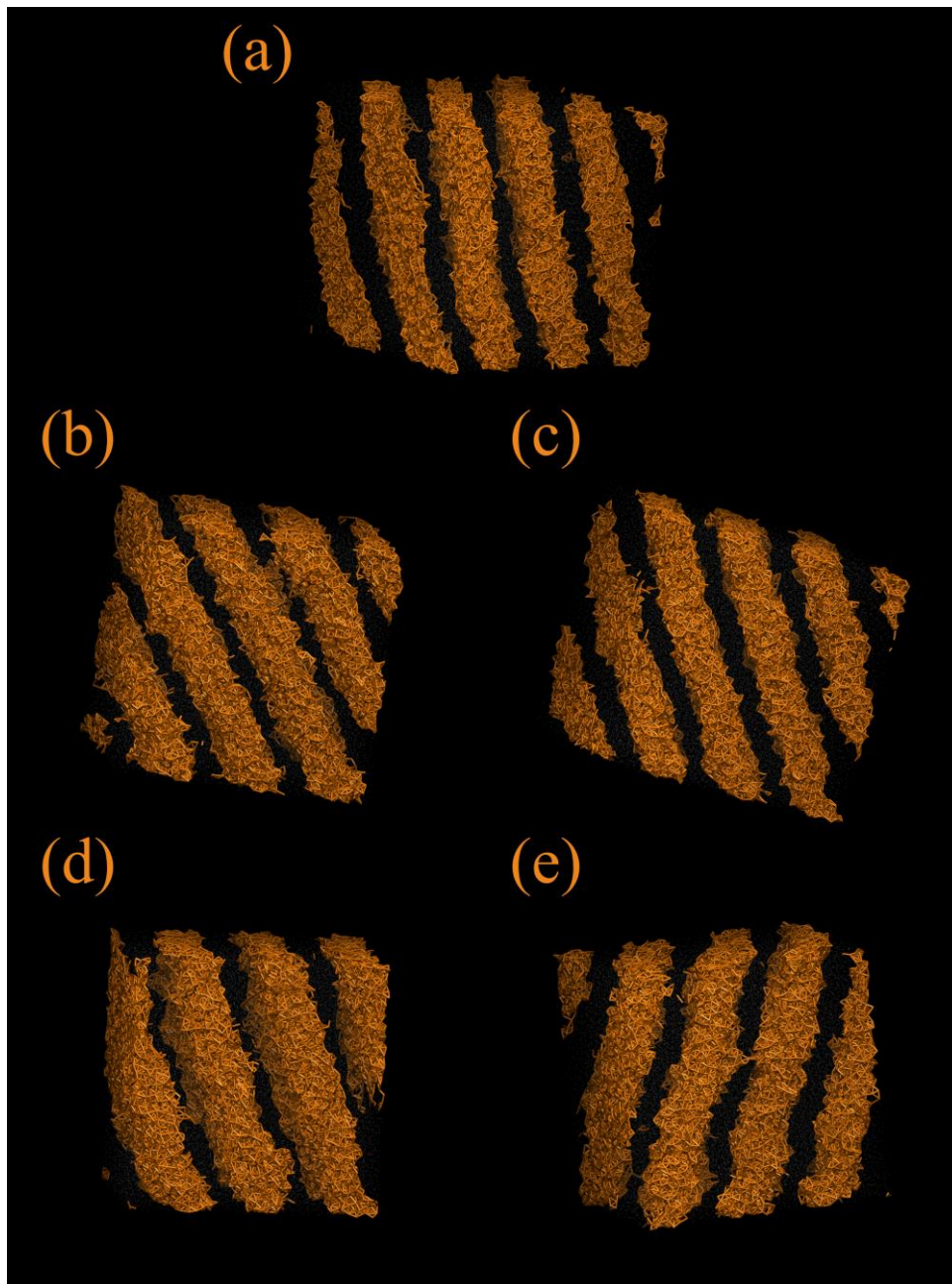
A simulação de DTBs Flory(A)-Flory(B) (Figura 6.25d) resultou na formação de lamelas perfuradas; no entanto, estas foram menos regulares do que aquelas apresentadas na simulação do caso de microestrutura não dispersa. O sistema Flory(A)-Flory(B) apresenta os extremos da DCQ consideravelmente populados, o que, consistentemente com as análises anteriores, resulta em cadeias capazes de carrear os blocos mais curtos para o interior da mesofase com que é incompatível.

## 6.6 Sistemas de composição $\bar{f}_A = 0,50$

### 6.6.1 Efeitos da DTC

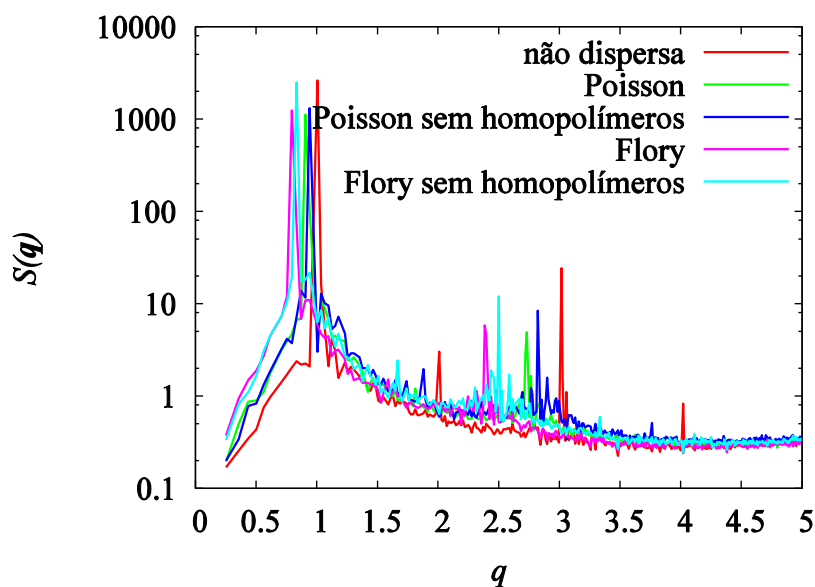
As simulações realizadas para avaliação do efeito da DTC sobre a automontagem de sistemas copoliméricos de composição  $\bar{f}_A = 0,50$  resultaram na formação de mesofases lamelares completas como estrutura final. O aumento na dispersão na DTC causou aumento nas espessuras das lamelas formadas. Tal dilatação nas espessuras

também pode ser percebida nos casos em que há cadeias homopoliméricas no sistema, dado que essas cadeias ocupam o interior das mesofases formadas, inflando-as. Tais resultados, que estão em conformidade com os resultados obtidos nas seções anteriores, podem ser vistos na **Figura 6.27** e na **Figura 6.28**, que mostram, respectivamente, as mesofases formadas e os fatores de estrutura estáticos para tais estruturas.



**Figura 6.27:** Estruturas geradas nas simulações dos sistemas com microestrutura com DTC **(a)** não dispersa, **(b)** do tipo Poisson, **(c)** do tipo Poisson sem homopolímeros, **(d)** do tipo Flory e **(e)** do tipo Flory sem homopolímeros. As partículas do tipo A são representadas como traços na cor laranja.



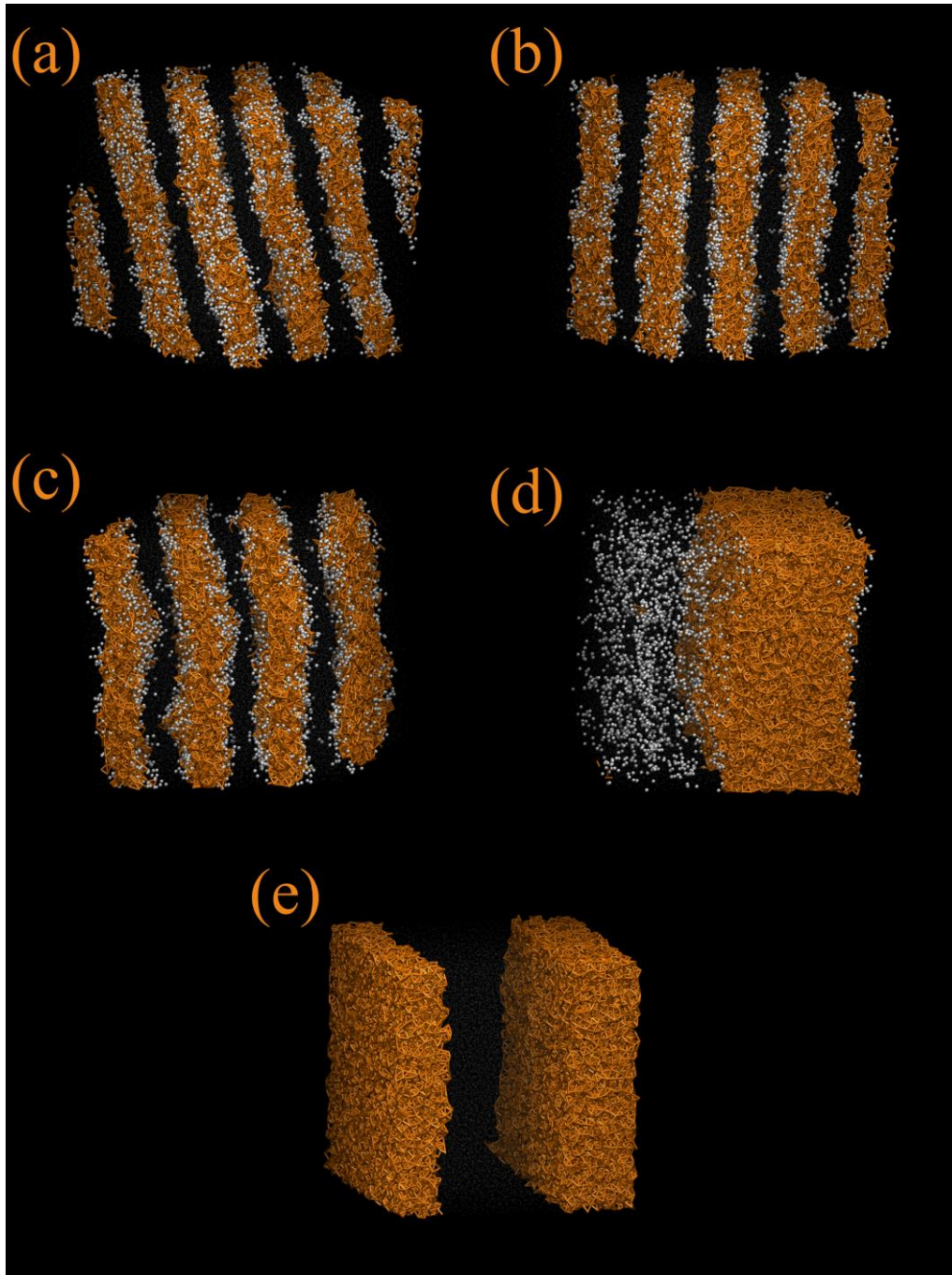


**Figura 6.28:** Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos da DTC sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição média  $\bar{f}_A = 0,50$ .

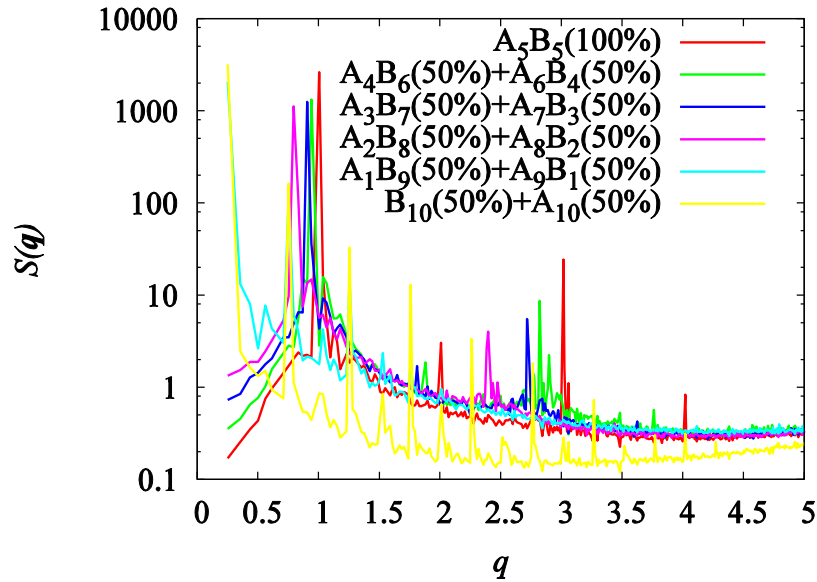
### 6.6.2 Efeitos da DCQ

Os estudos dos efeitos da DCQ sobre a automontagem evidenciam o processo de hierarquização dos blocos componentes das cadeias. Os blocos que compõem as cadeias de menor fração ocupam preferencialmente a região da interface, enquanto os blocos das cadeias de maior fração preenchem com mais eficiência o interior das lamelas, como pode ser visto na **Figura 6.29**.

O aumento no nível de dispersão na DCQ causa o aumento do carreamento das cadeias mais assimétricas, resultando em mesoestruturas impuras. Isso se reflete no diagrama de fator de estrutura, mostrado na **Figura 6.30**. As simulações das microestruturas  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$  (Figura 6.29d) e  $B_{10}(50\%)+A_{10}(50\%)$  (Figura 6.29e) não formaram mesofases, ocorrendo separação de macrofases.



**Figura 6.29:** Estruturas geradas nas simulações de microestrutura (a)  $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$ , (b)  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ , (c)  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$ , (d)  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$  e (e)  $B_{10}(50\%)+A_{10}(50\%)$ . As partículas do tipo A são representadas como traços na cor laranja, caso estejam presentes na cadeia de maior composição  $f_A$ , e por esferas cinzas, caso componham as cadeias de menor composição  $f_A$ .

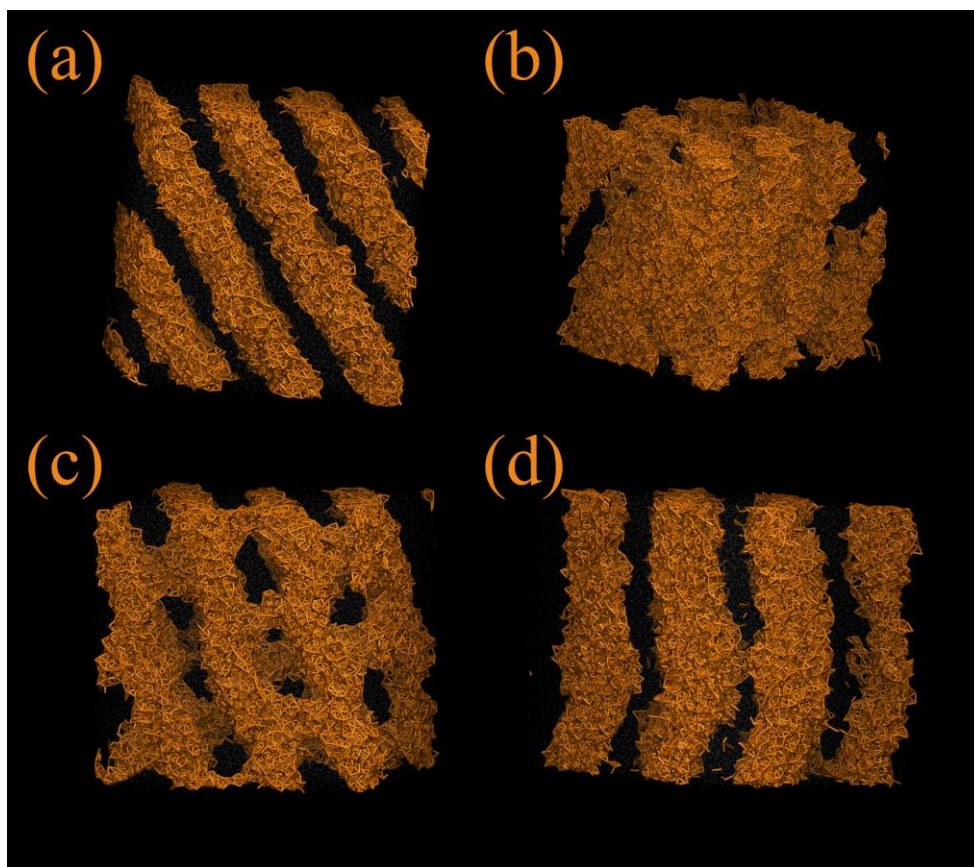


**Figura 6.30:** Diagrama de fator de estrutura para avaliação dos efeitos da DCQ sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição  $\bar{f}_A = 0,50$ .

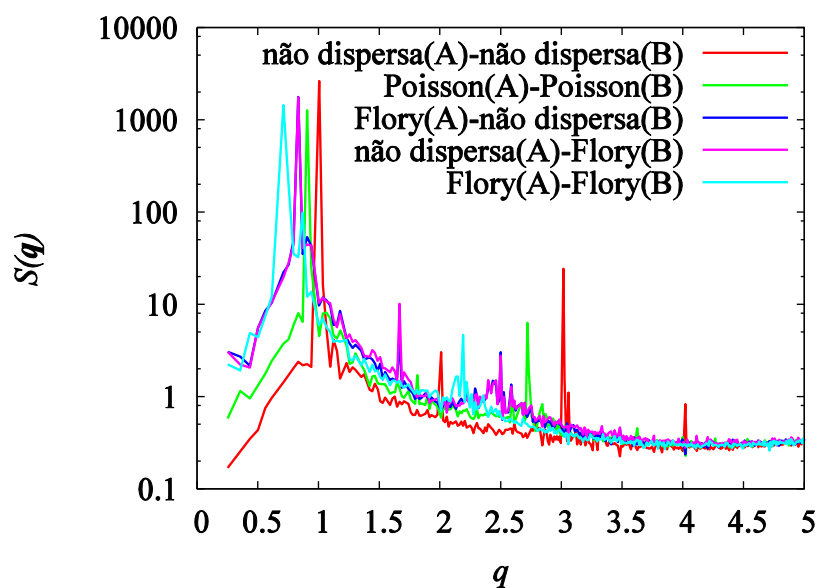
### 6.6.3 Efeitos das DTBs

As simulações para avaliação dos efeitos das DTBs realizadas forneceram resultados consistentes com aqueles apresentados para outras composições. As estruturas obtidas são mostradas na **Figura 6.31** e o diagrama de fator estrutura é mostrado na **Figura 6.32**.

As simulações com DTBs Poisson(A)-Poisson(B) (Figura 6.31a) e Flory(A)-Flory(B) (Figura 6.31d) formaram mesofases lamelares, esperadas devido à simetria desses sistemas. Mais uma vez, maiores dispersões nos comprimentos nos blocos levaram a lamelas mais espessas. As simulações dos sistemas com DTBs Flory(A)-não dispersa(B) (Figura 6.31b) e não dispersa(A)-Flory(B) (Figura 6.31c) produziram resultados complementares. Enquanto o caso Flory(A)-não dispersa(B) formou lamelas perfuradas, o caso não dispersa(A)-Flory(B) formou lamelas conectadas, que são mesofases complementares, dado que o componente B descreve para ambos os sistemas as fases inversas. Vale notar que a fase lamelar conectada não é encontrada em diagramas de fases de copolímeros de microestrutura não dispersa para componentes minoritários (isto é:  $f_A \leq 0,50$ ), sendo encontrado em casos não dispersos para sistemas em que a composição é de aproximadamente  $f_A = 0,60$ .



**Figura 6.31:** Estruturas geradas nas simulações com DTBs (a) Poisson(A)-Poisson(A), (b) Flory(A)-não dispersa(B), (c) não dispersa(A)-Flory(B) e (d) Flory(A)-Flory(A). As partículas do tipo A são representadas como traços na cor laranja.



**Figura 6.32:** Diagrama de fator de estrutura para avaliação da influência das DTBs sobre o processo de automontagem de copolímeros de composição  $\bar{f}_A = 0,50$ .

## 6.7 Síntese dos resultados e discussão adicional

Como observado para as simulações nas diferentes condições de composição média, quanto maior foi o nível de dispersão na DTC, maior foi o tamanho dos domínios mesofásicos, sem modificar, no entanto, os aspectos morfológicos das mesofases formadas. Particularmente, sistemas de composição média  $\bar{f}_A = 0,10$  formaram pequenos domínios micelares, não constituindo um sistema completamente desordenado, ainda que a maioria das partículas do tipo A seja encontrada no interior na matriz rica no componente majoritário.

A presença de cadeias de homopolímeros na microestrutura do material, que ocorre como resultado de processos de copolimerização não idealizados, pode modificar as estruturas mesofásicas formadas. No caso das mesofases cilíndricas, essas cadeias homopoliméricas podem aumentar a regularidade dos cilindros formados, dado que as cadeias homopoliméricas ocupam a região próxima ao eixo dos cilindros, preenchendo o interior de forma a prevenir que as cadeias copoliméricas necessitem realizar a dupla função de se posicionar na interface e ainda preencher os interiores das mesofases, o que ocasionaria torções e estiramentos entropicamente desfavoráveis das cadeias copoliméricas.

Como observado por meio das simulações, dispersões na DCQ também causaram, de forma mais pronunciada do que a DTC, aumento dos domínios segregados. Particularmente, níveis de dispersão pequenos e moderados na DCQ podem aperfeiçoar a regularidade de algumas estruturas mesofásicas, como observado para as lamelas perfuradas, o que ocorre devido à hierarquização das cadeias com diferentes comprimentos de blocos no processo de automontagem. Blocos maiores são mais aptos ao preenchimento do interior dos domínios mesofásicos do que blocos menores, que por sua vez se dispõem de modo a preencher a região mais próxima à interface.

Níveis mais severos de dispersão na DCQ, em que cadeias copoliméricas de concentração muito baixa ou muito alta são presentes simultaneamente, interferem no processo de automontagem e na pureza dos domínios mesofásicos formados. Essas cadeias copoliméricas de concentração extremas, assim como as cadeias homopoliméricas, tendem a ocupar o interior dos domínios. Se  $f_A$  é alta, os blocos do componente B são carregados para o interior das mesofases formadas; se  $f_A$  é baixa, a matriz do componente majoritário será contaminada pelos blocos do componente A. Se,

por um lado, essas impurezas podem modificar positivamente as propriedades das mesofases formadas, por exemplo, combinando propriedades dos componentes A e B, por outro lado elas podem impossibilitar a utilização de certas estruturas mesofásicas em aplicações que requerem pureza, como, por exemplo, no caso das células solares sensibilizadas por corantes (SUN, 2003, WATKINS *et al.*, 2005). Essas contaminações também causam perda de definição no fator de estrutura estático,  $S(\mathbf{q})$ , que se tornam mais dispersos e passam a não exibir picos secundários (obviamente, para os casos das estruturas mesofásicas que os apresentam, como, por exemplo, os cilindros hexagonalmente empacotados e as lamelas). Dessa maneira, o fator de estrutura estático não deve ser utilizado de forma única, desacompanhado de outras propriedades, para o diagnóstico de estruturas automontadas microestruturalmente dispersas.

Assim como observado para a DTC e a DCQ, o aumento nos níveis de dispersão nas DTBs provocou aumento no tamanho dos domínios segregados. De forma mais precisa, diferentes graus de dispersão nos comprimentos dos blocos A e B, que formam as cadeias copoliméricas, interferiram *decisivamente* no processo de automontagem. Além de modificar os tamanhos dos domínios e a quantidade de impurezas nas mesofases, dispersões nas DTBs causaram mudanças na morfologia das estruturas mesofásicas automontadas. Um componente disperso é apto a preencher os espaços de uma maneira mais coesa, dada a diminuição de torções e estiramentos entropicamente custosos. Por outro lado, isso causa o aumento dos domínios gerados pelo outro componente.

Portanto, diferentes níveis de dispersão nos blocos podem deslocar os contornos dos diagramas de fase  $f$  vs.  $\chi DP$  em ambas as direções, quando comparados aos diagramas que representam os casos de microestruturas não dispersas. Em outras palavras, devido à dispersão nas DTBs, foi possível encontrar estruturas mesofásicas, previstas para o caso não disperso em uma determinada concentração  $f_A$ , em sistemas de concentrações médias maiores e/ou menores do que  $f_A$ . Esse efeito inclusive gerou a obtenção de mesofases lamelares conectadas para sistemas em que  $\bar{f}_A = 0,50$ , que são formadas somente por componentes majoritários, quando  $f_A = 0,60$  em copolímeros de microestrutura não dispersa.

Efeitos de dispersão nas DTBs também foram capazes de gerar mesofases cilíndricas de estrutura peculiar. Alguns cilindros, encontrados na simulação em que o comprimento dos blocos do componente A era disperso e o dos blocos do componente B era não disperso, apresentaram lacunas nas direções axiais, podendo ser especulado sobre

o impacto desse resultado nas aplicações em que se requeira que os cilindros sejam contínuos ou descontínuos.

## Capítulo 7.

# Resultados e Discussão – Estudo da Mistura de Homopolímeros Não Compatíveis e Copolímeros Compatibilizantes

### 7.1 Considerações preliminares

Neste capítulo são apresentados os resultados das 280 simulações mostradas na Seção 4.6, para o estudo do sistema formado por homopolímeros não compatíveis e de copolímeros de blocos com afinidades com cada uma das espécies homopoliméricas. Assim como no capítulo anterior, o foco das análises é exercido sobre as configurações finais encontradas nas simulações, em que são apresentados e discutidos tanto imagens tridimensionais quanto os diagramas de fator de estrutura de tais configurações. Cada simulação foi realizada em um nó do *cluster* ENGEPOL e durou em média 2,5 horas.

Foram utilizados nas simulações 14 tipos de sistemas copoliméricos, sendo alguns do tipo alternado, com microestrutura homogênea, e outros do tipo bloco, com microestrutura não homogênea. Devido às diferenças de comportamento que provocam nas misturas, principalmente quanto à capacidade de segregação das cadeias, tais sistemas foram analisados separadamente. Diferentemente do capítulo anterior, em que foram explicitadas no texto as imagens e diagramas de fator de estrutura de todas as simulações, neste capítulo são selecionados alguns sistemas para serem mostrados de forma explícita. A apreciação integral das estruturas e de seus respectivos diagramas de fator de estrutura pode ser realizada consultando-se o Apêndice C desta tese.

Alguns dos resultados encontrados nas simulações apresentaram suspeita de metaestabilidade, dada a diferença entre as estruturas (ou diagramas de fator de estrutura) resultantes e as demais estruturas encontradas nas simulações que utilizam o mesmo sistema copolimérico em composições semelhantes. Nesses cenários, os sistemas



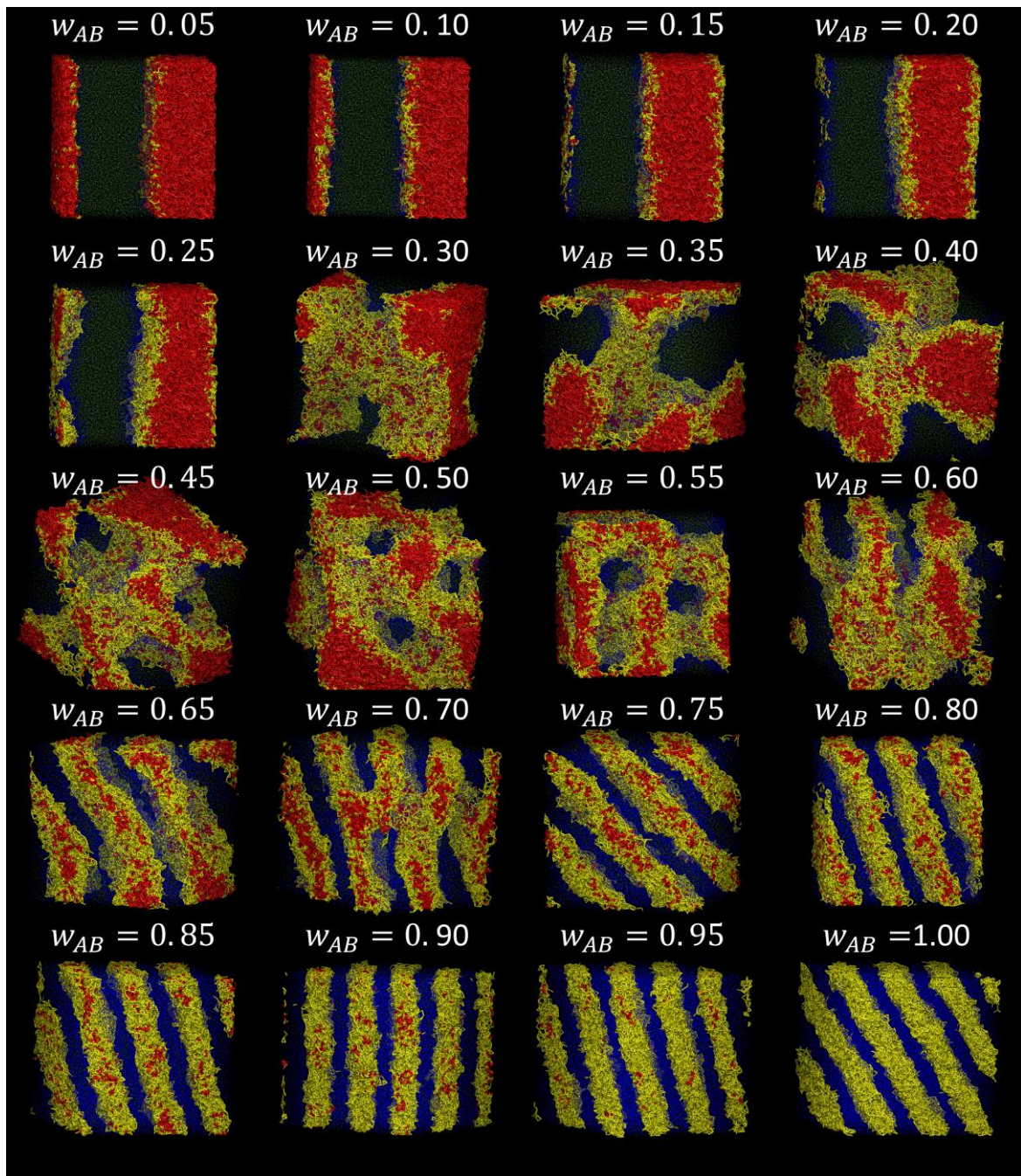
suspeitos foram ressimulados em triplicata, por tempo de simulação três vezes maior do que o praticado na simulação original, isto é por 3.000.000 de passos de tempo. Cada replicata utiliza também sementes diferentes para os geradores de números aleatórios.

## 7.2 Efeito da arquitetura copolimérica

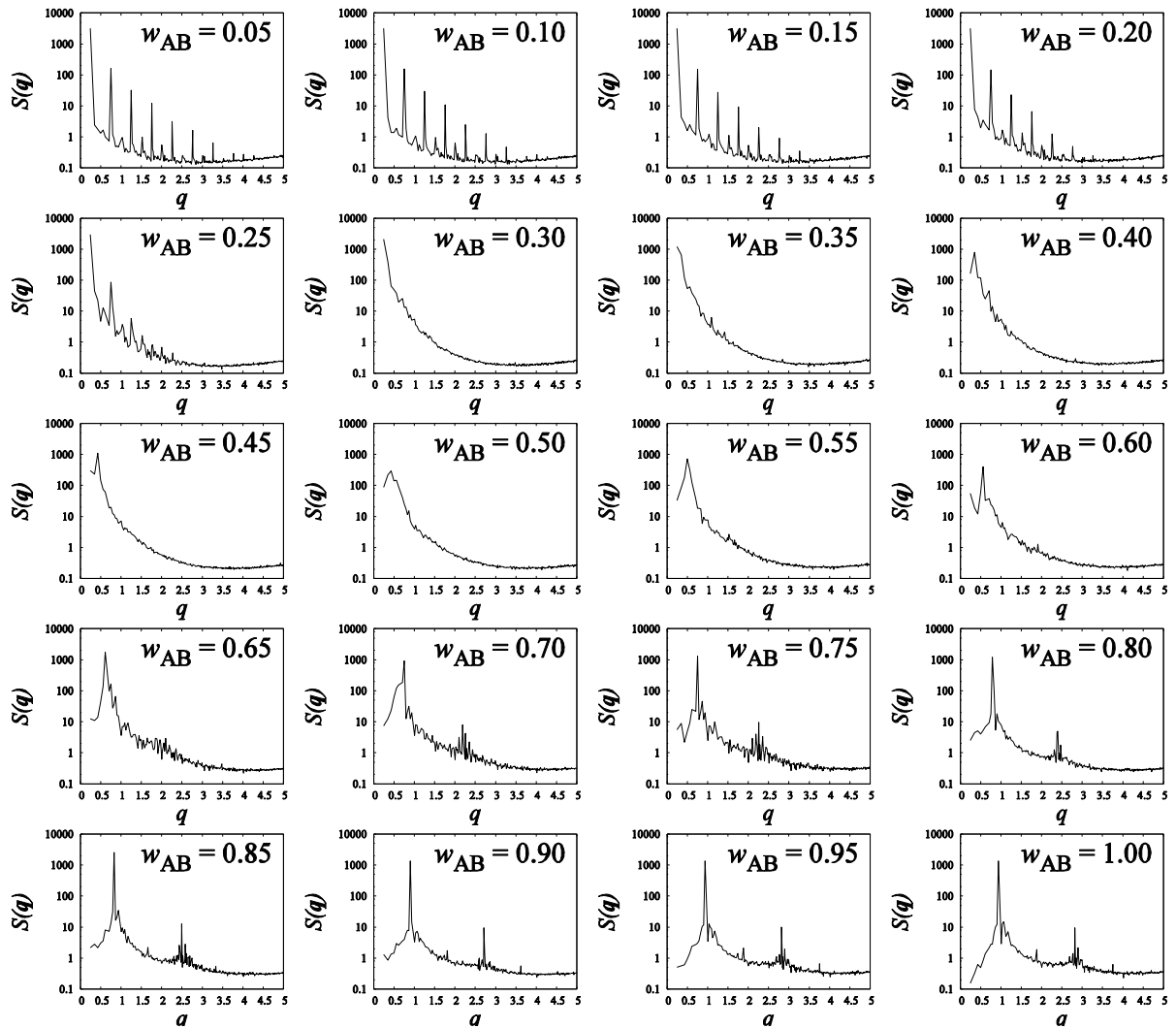
O comportamento da mistura no processo estudado pode ser dividido em dois grupos, a depender se a estrutura do copolímero é do tipo dibloco ou do tipo alternado. Os copolímeros do tipo dibloco, devido à microestrutura não homogênea, são aptos a sofrer processo de automontagem, e isso faz com que o comportamento seja significativamente diferente daqueles obtidos na presença dos copolímeros de microestrutura homogênea.

Para ilustrar essas diferenças, utilizam-se simulações envolvendo o sistema copolimérico  $A_5B_5$  (que, quando puro, forma estruturas lamelares) e o sistema copolimérico  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$  (que, quando puro, forma um líquido desordenado e isotrópico).

A **Figura 7.1** mostra as estruturas finais das simulações em que o sistema copolimérico  $A_5B_5$  foi estudado e a **Figura 7.2** mostra os respectivos diagramas de fator de estrutura. Na Figura 7.1, bem como em todas as outras renderizações tridimensionais das estruturas do estudo mostrado neste capítulo, as partículas do tipo A são representadas por meio do desenho de um cilindro que conecta partículas que se encontram a uma distância umas das outras menor que  $R_{cut} = 1$ . Isso é feito para excluir as partículas isoladas, que se encontram em meio da mesofase formada pelo componente do tipo B, dando maior clareza ao contorno das estruturas. Se o *bead* do tipo A compõe uma cadeia homopolimérica, o cilindro é representado na cor vermelha; se compõe uma cadeia copolimérica, o cilindro é representado na cor amarela. Partículas do tipo B são representadas por pequenos pontos, que podem ser verdes, caso componham uma cadeia homopolimérica, ou azuis, caso componham uma cadeia copolimérica.



**Figura 7.1:** Estruturas finais formadas nas simulações de blends, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_5B_5$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero).



**Figura 7.2:** Diagramas de fator de estrutura calculados para as estruturas finais formadas nas simulações de blendas, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_5B_5$ .

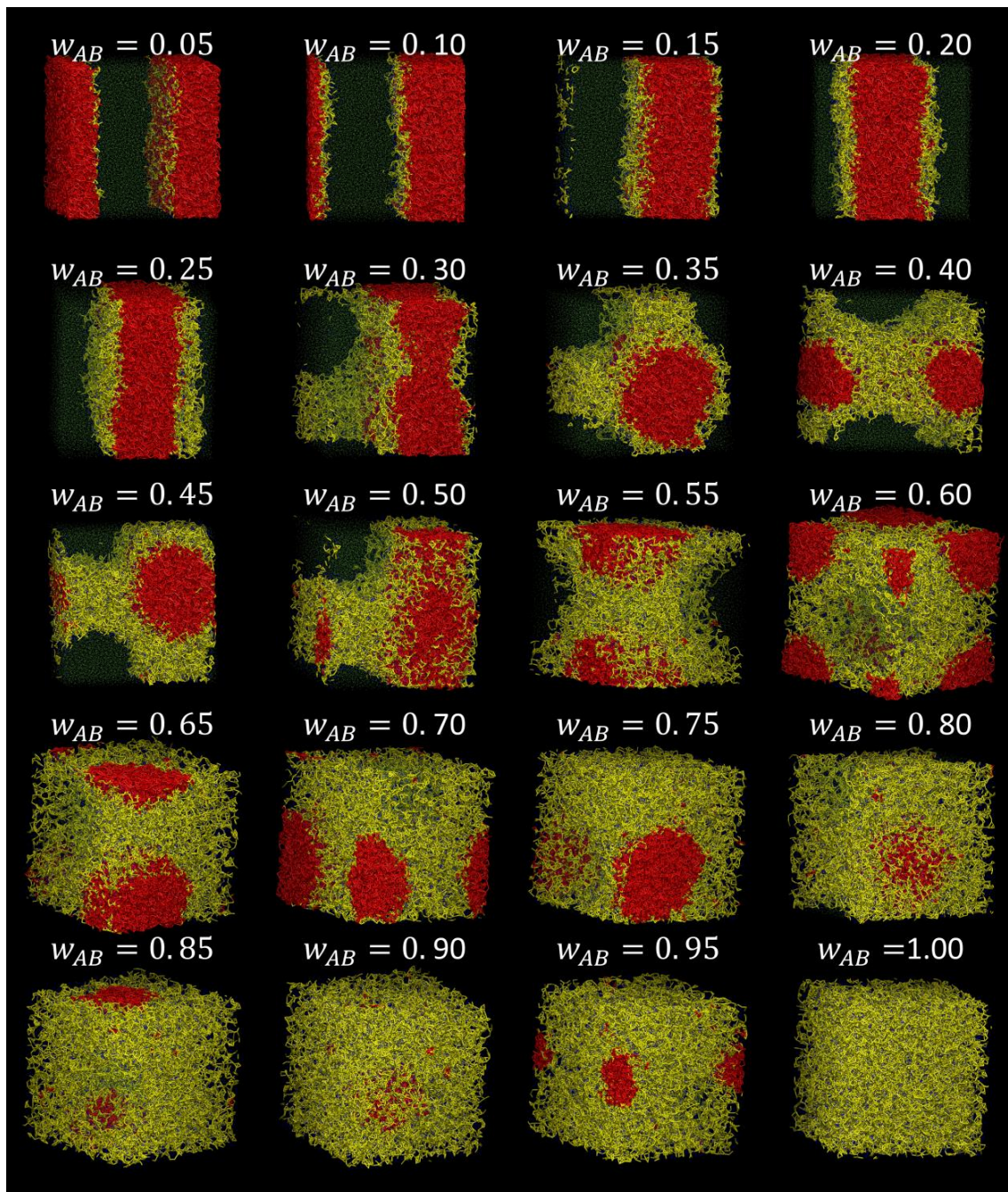
Analisando as figuras anteriores, pode ser visto que as cadeias copoliméricas, quando em pequenas quantidades, se adsorvem na interface das fases homopoliméricas. Conforme a concentração do copolímero cresce, a interface vai sofrendo saturação, até que, por volta de  $w_{AB} = 0,25$ , a interface começa a formar uma curvatura. Entretanto, o fator de estrutura ainda apresenta um valor supremo no menor valor amostrado de  $q$ , indicando que a separação de macrofases ainda ocorre. Na condição em que  $w_{AB} = 0,40$ , um pico principal, representativo da formação de mesoestruturas, aparece no diagrama de  $S(q)$ . Sob essas condições, tais estruturas, que se assemelham a tubos conectados, são pouco definidas e fortemente dependentes da composição do sistema. Na condição em que  $w_{AB} = 0,55$ , o estabelecimento de estruturas lamelares se inicia. Essas lamelas

precursoras são defeituosas, constatação que é corroborada pela má definição dos picos secundários em  $S(q)$ , os quais são representativos das estruturas lamelares. As lamelas são plenamente estabelecidas na condição em que  $w_{AB} = 0,75$  e, conforme a fração de copolímeros no sistema aumenta, o tamanho dos domínios lamelares diminui.

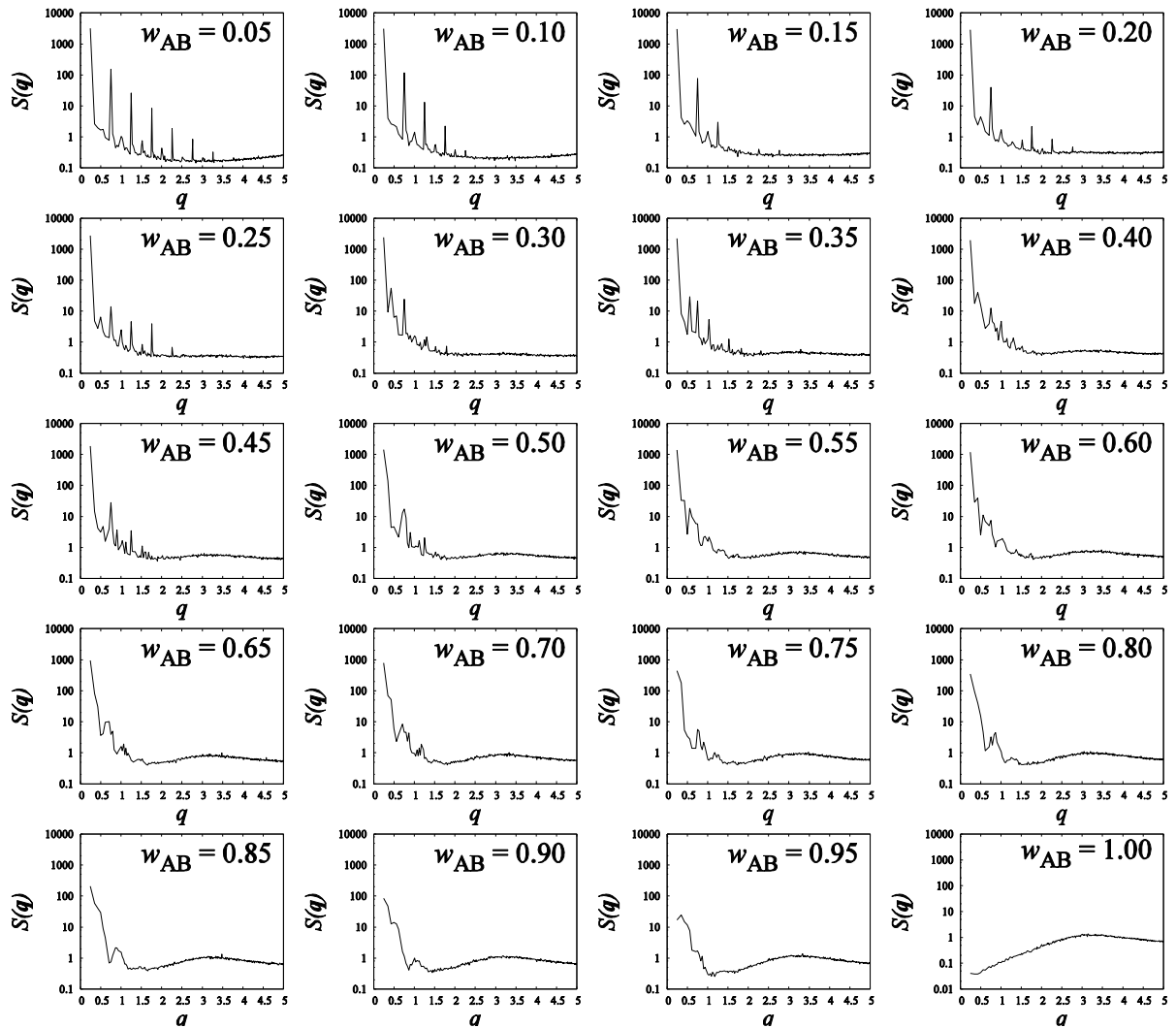
Assim, de modo geral, a adição de copolímeros do tipo dibloco a uma mistura de homopolímeros não compatíveis apresenta as seguintes etapas: *i*) adsorção do copolímero na interface plana entre as fases homopoliméricas; *ii*) saturação da interface com mudança de geometria interfacial; *iii*) formação de mesofases intermediárias e, por fim; *iv*) formação da mesofase que o copolímero forma quando puro.

Por outro lado, o comportamento da blenda frente ao aumento da fração de copolímero de microestrutura homogênea, como são os copolímeros do tipo alternado, é sensivelmente diferente, como pode ser apreciado na **Figura 7.3**, que mostra as estruturas obtidas nas simulações das blends que utilizam o sistema copolimérico  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$ , e na **Figura 7.4**, que mostra os respectivos diagramas de fator de estrutura.

Diferentemente do caso dos copolímeros do tipo dibloco, os copolímeros do tipo alternado não se dispõem penetrando as fases homopoliméricas, com a ligação química entre os blocos posicionando-se na interface, mas se segregam de ambas as fases, formando uma terceira fase, posicionada entre as fases homopoliméricas. Na condição em que  $w_{AB} = 0,30$ , o estabelecimento de uma curvatura na interface se inicia, sofrendo modificações conforme a fração de copolímeros aumenta para acomodar os diferentes volumes relativos das fases. As cadeias homopoliméricas, quando presentes, se encontram quase inteiramente segregadas em suas fases, como pode ser visto nos maiores valores de  $S(q)$  para o menor valor de  $q$  amostrado. O aumento da fração de copolímeros vai formando uma protuberância na curva de  $S(q)$  para valores de  $q$  correspondentes a uma distância na ordem da separação entre os *bead* do tipo A nos copolímeros, isto é,  $q \approx 3,15$ . Tal protuberância é representativa da fase copolimérica. Também podem ser percebidos dois picos intermediários, de clara percepção para a condição em que  $w_{AB} = 0,80$ , que representa as partículas que compõem as cadeias homopoliméricas, que se encontram inseridas na matriz da fase copolimérica. Cada um desses dois picos representa a distância dessas partículas inseridas à cada uma das fases, homopolimérica e copolimérica.



**Figura 7.3:** Estruturas finais formadas nas simulações de blends, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero).



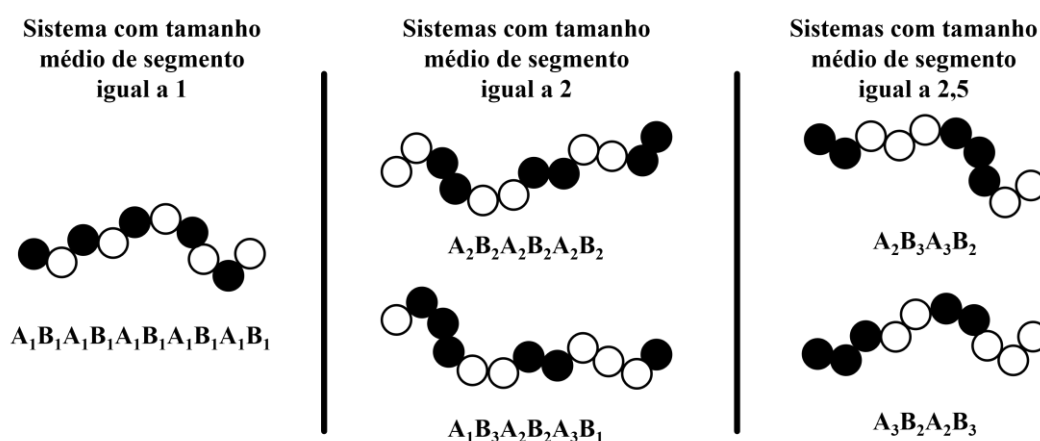
**Figura 7.4:** Diagramas de fator de estrutura calculados para as estruturas finais formadas nas simulações de blendas, que utilizam cadeias do sistema copolímero  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$ .

Baseado nessas diferenças mostradas pelos copolímeros de microestrutura homogênea e não homogênea, frente ao sistema de homopolímeros não compatíveis, os resultados dos sistemas que utilizam copolímeros do tipo alternado, que não formam estruturas mesofásicas, serão apresentados de forma separada dos resultados dos sistemas que utilizam copolímeros do tipo dibloco, que produzem comportamento de automontagem.

## 7.3 Copolímeros do tipo alternado

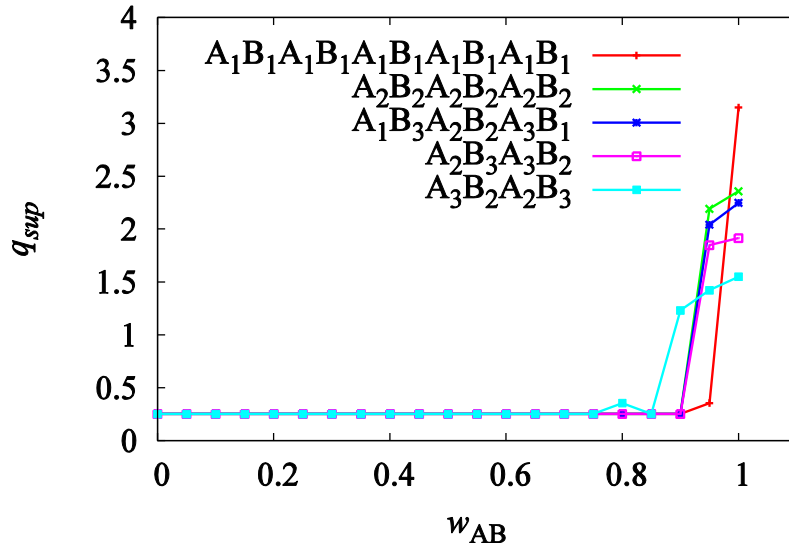
### 7.3.1 A formação de nanodomínios na fase copolimérica

A análise da **Tabela 4.10** revela que foram utilizados copolímeros do tipo alternado com blocos de comprimentos compreendidos entre 1 e 3. É possível separar cinco desses sistemas copoliméricos, que apresentam composição média  $\bar{f}_A = 0,50$ , em três diferentes grupos, a depender do comprimento médio desses blocos, como mostrado na **Figura 7.5**.



**Figura 7.5:** Sistemas copoliméricos do tipo alternado formados por cadeias de composição  $f_A = 0,50$ , agrupados de acordo com o tamanho médio de segmento.

A fase que o copolímero do tipo alternado forma é desordenada e isotrópica. Entretanto, são formados nanodomínios ricos em cada componente. Esses nanodomínios são tanto maiores quanto mais compridos forem os blocos que compõem a cadeia copolimérica. Esse resultado é corroborado pela **Figura 7.6**, que mostra a posição de  $q$  em que  $S(q)$  apresenta valor supremo,  $q = q_{sup}$ . Deve-se recordar que os tamanhos característicos são maiores quando os valores de  $q_{sup}$  são menores, em uma relação de dependência inversa.

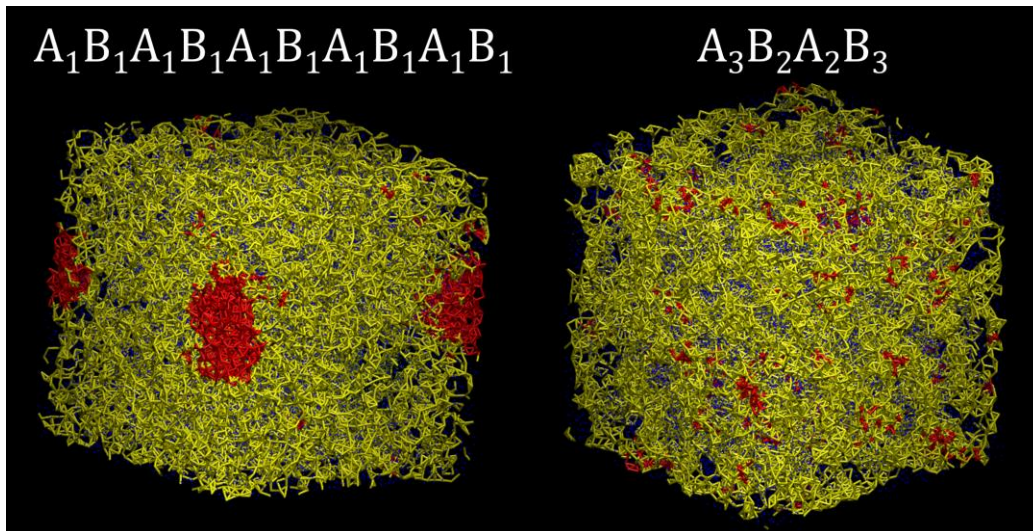


**Figura 7.6:** Valores de  $q_{sup}$  encontrados nos diagramas de fator de estrutura calculados para simulações que utilizam copolímeros do tipo alternado.

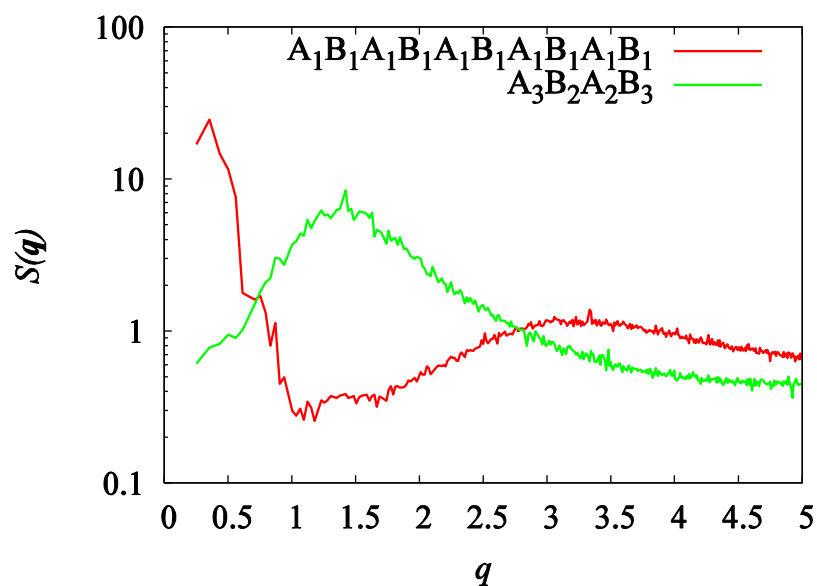
A diferença nos tamanhos dos nanodomínios do interior das fases copoliméricas também impacta a interação com os homopolímeros e a mistura de modo geral. As simulações mostraram que, quanto maiores são os nanodomínios segregados, maior é a capacidade das cadeias homopoliméricas de se inserirem em tais nanodomínios. Esse resultado foi percebido de forma consistente nas simulações, tanto pelas imagens das configurações obtidas, quanto pelos diagramas de fator de estrutura calculados, que podem ser analisados no Apêndice C. Aqui, a título de ilustração, são mostrados na **Figura 7.7** e na **Figura 7.8**, resultados na condição em que  $w_{AB} = 0,95$  para as simulações em que foram utilizados os sistemas copoliméricos  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$  e  $A_3B_2A_2B_3$ , que formam, como já mostrado na Figura 7.6, respectivamente, os menores e maiores nanodomínios segregados no interior da fase copolimérica.

A Figura 7.8 revela adicionalmente que, para a composição em questão, a inserção das cadeias homopoliméricas nos nanodomínios da matriz formada pelo copolímero é total, de modo que o sistema não apresenta uma fase homopolimérica. Esses resultados também podem ser percebidos na Figura 7.6, em que é possível ver que quanto maiores são os blocos que compõem o copolímero, maiores são os nanodomínios e maior é a inserção das cadeias homopoliméricas em tais domínios, sendo os sistemas em que  $q_{sup} \neq 0,251$  aqueles que não apresentam fases homopoliméricas.





**Figura 7.7:** Estruturas formadas nas simulações que utilizam cadeias dos sistemas copolímeros  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$  e  $A_3B_2A_2B_3$ , sob a condição em que  $w_{AB} = 0,95$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero).



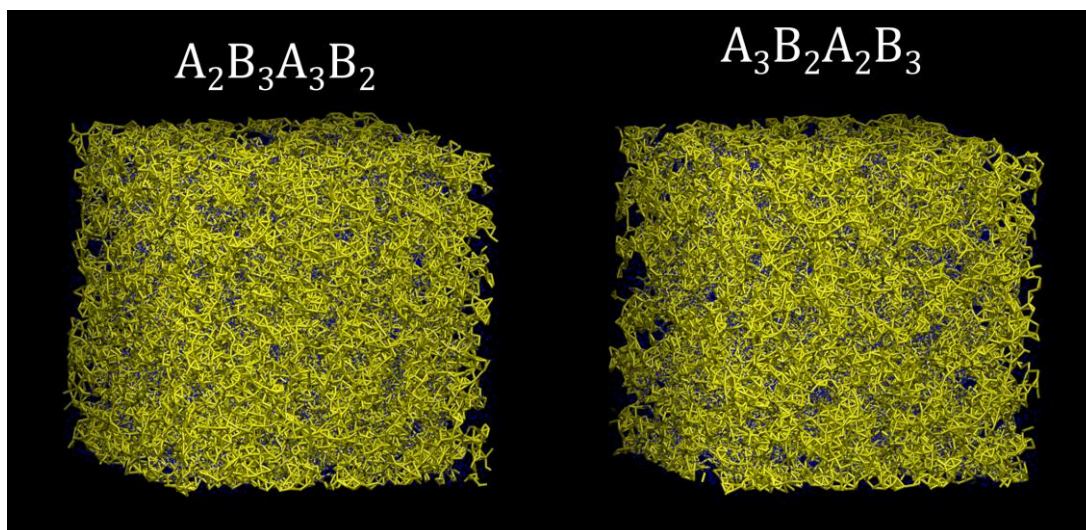
**Figura 7.8:** Diagrama de fator de estrutura calculado para as configurações resultantes das simulações que utilizam cadeias dos sistemas copolímeros  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$  e  $A_3B_2A_2B_3$ , sob a condição em que  $w_{AB} = 0,95$ .

### 7.3.2 Dispersão no comprimento dos blocos

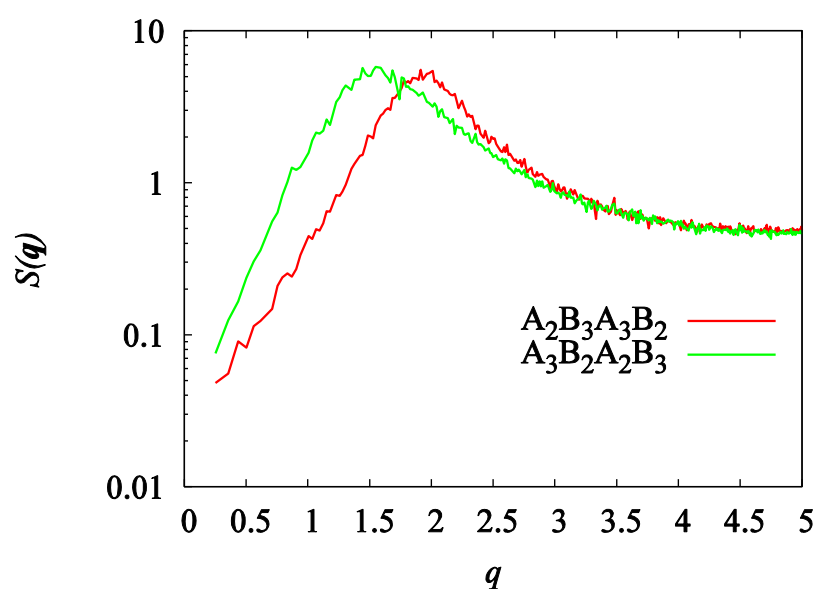
Os sistemas copoliméricos  $A_1B_3A_2B_2A_3B_1$  e  $A_2B_2A_2B_2A_2B_2$ , mostrados na coluna do meio da Figura 7.5, apresentam a mesma composição, o mesmo tamanho de cadeia e o mesmo comprimento médio de blocos, diferindo somente na dispersão dos comprimentos dos blocos. Pode ser também percebido na Figura 7.6 que os nanodomínios formados na fase composta pelo copolímero  $A_1B_3A_2B_2A_3B_1$  são consistentemente maiores do que aqueles apresentados na simulação que utiliza o sistema  $A_2B_2A_2B_2A_2B_2$ . Esse resultado é analogamente coerente com os resultados mostrados no capítulo anterior, em que a dispersão na DTC e na DQC facilitava o processo de segregação dos copolímeros, aumentando os domínios formados. Aqui, os nanodomínios são formados em maiores tamanhos quando os blocos podem se combinar de forma mais diversa, o que é alcançado no caso em que o comprimento de blocos é disperso.

### 7.3.3 Influência da posição dos blocos

As cadeias dos sistemas copoliméricos  $A_2B_3A_3B_2$  e  $A_3B_2A_2B_3$ , mostrados na coluna da direita na Figura 7.5, além de apresentarem os mesmos tamanhos e as mesmas composições, apresentam adicionalmente a mesma distribuição de comprimento de blocos. A diferença entre elas é que no caso  $A_3B_2A_2B_3$ , o bloco mais comprido ocupa a posição terminal da cadeia, estando sujeito a somente uma única ligação química, enquanto no caso da cadeia  $A_2B_3A_3B_2$ , o maior bloco se encontra em posição intermediária, sujeito a duas ligações químicas. Pode ser percebido, na **Figura 7.9** e na **Figura 7.10**, que as diferenças nos tamanhos dos nanodomínios formados nas simulações desses sistemas são sensivelmente bem capturadas pela propriedade  $S(\mathbf{q})$ , mesmo que visualmente essa diferença possa ser encarada como imperceptível, em que se pode concluir que a posição dos blocos e o número de ligações químicas a que o bloco está sujeito pode restringir a liberdade que a porção da cadeia tem para se segregar, sendo intuitivo imaginar que quanto maior é o número de ligações a que um determinado bloco está sujeito, menor é a capacidade desse bloco de se segregar, o que gera nanodomínios menores.



**Figura 7.9:** Estruturas formadas nas simulações que utilizam cadeias dos sistemas copoliméricos  $A_2B_3A_3B_2$  e  $A_3B_2A_2B_3$ , sob a condição em que  $w_{AB} = 1,00$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero).



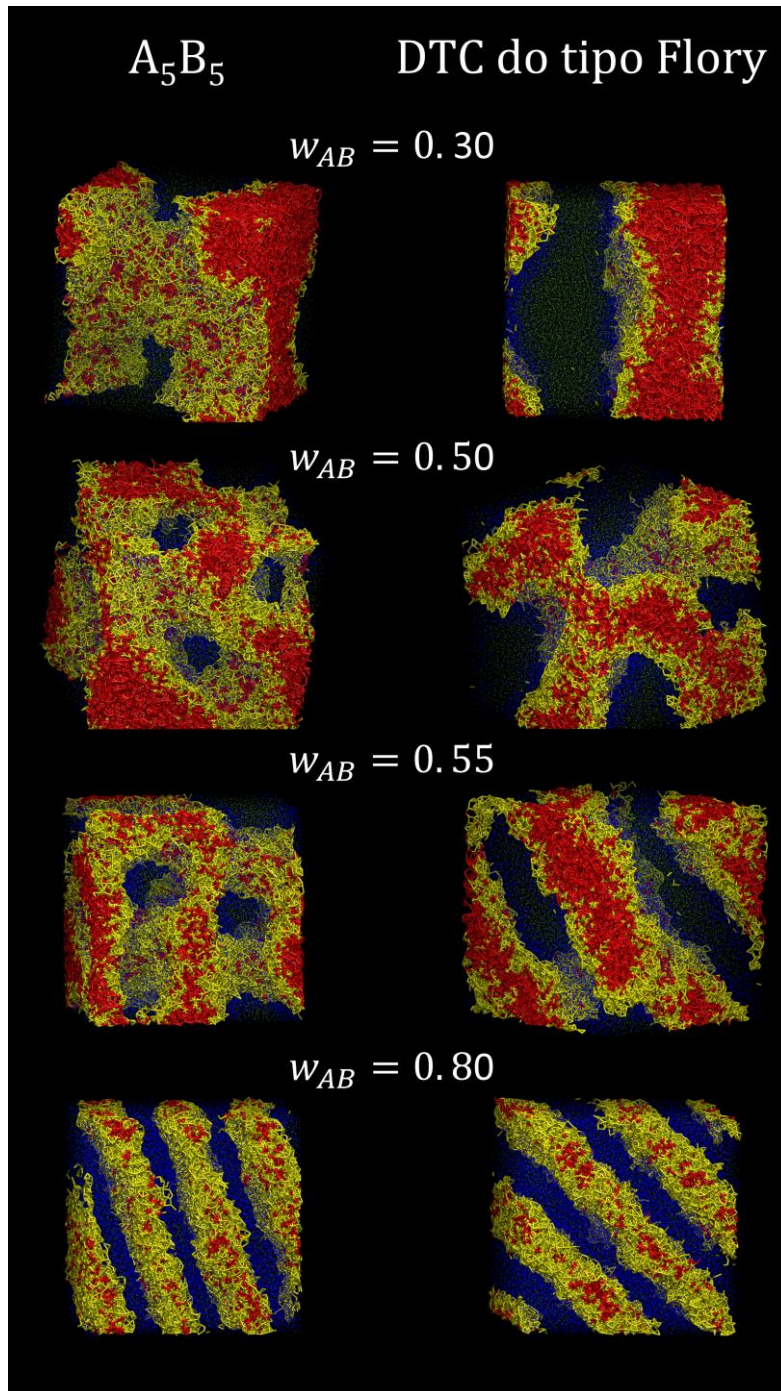
**Figura 7.10:** Diagrama de fator de estrutura calculado para as configurações resultantes das simulações que utilizam cadeias dos sistemas copoliméricos  $A_2B_3A_3B_2$  e  $A_3B_2A_2B_3$ , sob a condição em que  $w_{AB} = 1,00$ .

As simulações de misturas em que foram utilizados os sistemas copoliméricos  $A_1B_3A_2B_2A_3$  e  $A_2B_2A_2B_2A_2$ , que possuem  $\bar{f}_A \neq 0,50$ , não apresentaram comportamento frente ao aumento da fração de copolímeros diferente daqueles apresentados nos casos previamente descritos.

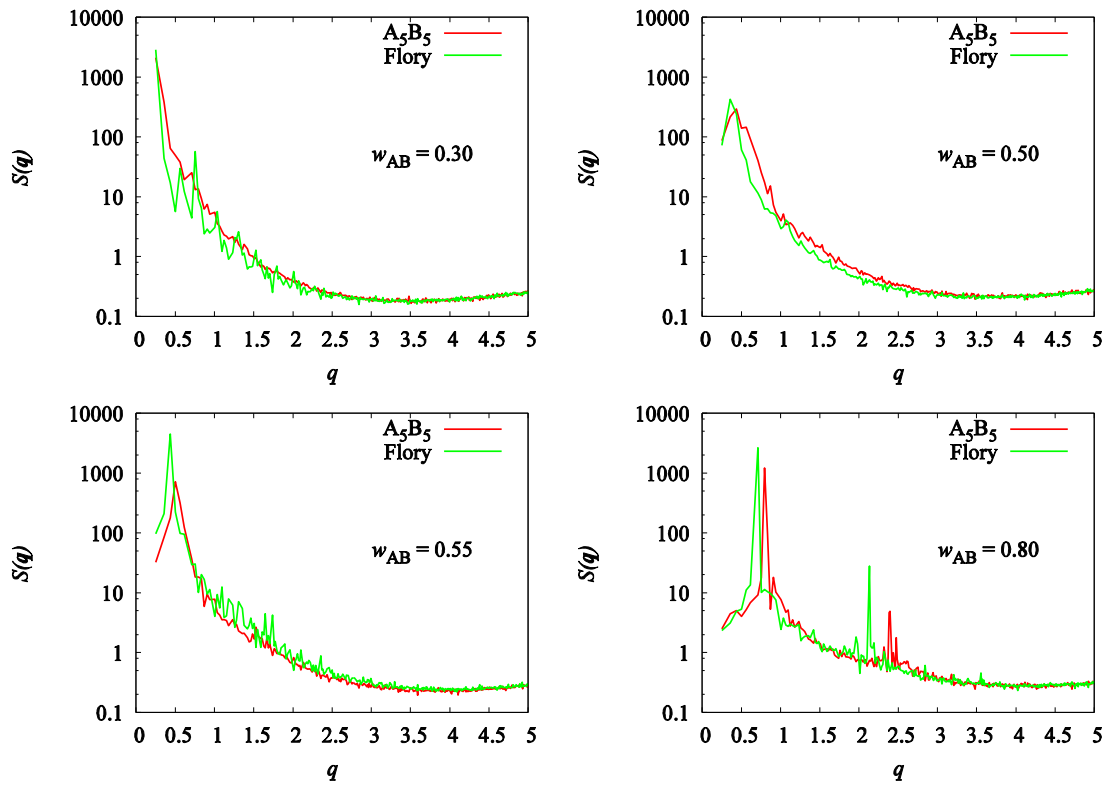
## 7.4 Efeitos da dispersão na DTC de copolímeros do tipo dibloco

Comparando-se as simulações em que foram utilizados os sistemas copoliméricos do tipo dibloco de microestrutura não dispersa,  $A_5B_5$ , e com DTC do tipo Flory, podem-se obter informações sobre a influência das DTC do copolímero utilizado sobre o sistema de homopolímeros incompatíveis estudado. Na **Figura 7.11** são mostradas algumas estruturas finais de simulação selecionadas desses sistemas e na **Figura 7.12** podem ser vistos os diagramas de fator de estrutura correspondentes a tais configurações.

Podem ser vistos, tanto nas imagens tridimensionais das configurações, como nas posições dos picos em  $S(q)$ , que os tamanhos dos domínios característicos gerados nos casos da microestrutura dispersa são significativamente maiores que aqueles gerados no caso da microestrutura não dispersa. O processo de aumento da fração de copolímeros com DTC dispersa resultou nas mesmas etapas apresentadas pelo caso não disperso. Entretanto, as transições ocorreram para maiores valores de fração mássica de copolímero no sistema, como mostrado na **Tabela 7.1**.



**Figura 7.11:** Estruturas encontradas em algumas simulações dos sistemas que utilizam as espécies copoliméricas  $A_5B_5$  e dispersa com DTC do tipo Flory. O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero).

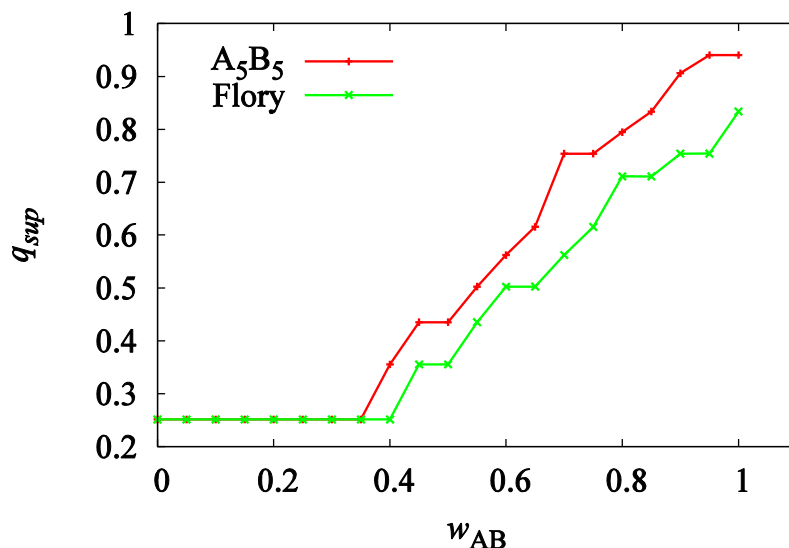


**Figura 7.12:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as simulações dos sistemas  $A_5B_5$  e dispersa com DTC do tipo Flory selecionadas.

**Tabela 7.1:** Comportamento da blenda frente a diversas frações de copolímeros do tipo dibloco para os sistemas  $A_5B_5$  e com DTC do tipo Flory.

FENÔMENO	$w_{AB}$ ( $A_5B_5$ )	$w_{AB}$ (tipo Flory)
Cadeias copoliméricas adsorvidas interface plana formada pelos homopolímeros.	0,05-0,20	0,05-0,25
Saturação da interface plana.	0,25	0,30
Interface curva.	0,30-0,35	0,35-0,45
Formação de um pico satélite no diagrama de $S(q)$ , indicando o início da segregação de mesofases.	0,40-0,50	0,50
Estabelecimento de lamelas defeituosas.	0,55-0,70	0,55-0,75
Lamelas plenamente estabelecidas.	0,75-1,00	0,80-1,00

A **Figura 7.13** mostra as posições de  $q$  nos pontos em que  $S(q)$  é máximo, onde os menores valores de  $q_{sup}$ , que denotam maiores tamanhos característicos de domínios segregados, são evidentes para o caso de microestrutura dispersa.



**Figura 7.13:** Valores de  $q_{sup}$  encontrados no diagrama de fator de estrutura calculados para as simulações que utilizam o sistemas copolímeros A<sub>5</sub>B<sub>5</sub> e com DTC do tipo Flory.

A existência de cadeias de variados tamanhos provoca uma hierarquização no processo de preenchimento dos domínios segregados, como visto no capítulo anterior. A região das ligações entre os blocos é adsorvida na interface, independentemente do tamanho da cadeia. No entanto, blocos de diferentes comprimentos são mais eficientes no processo de segregação, dado que os blocos menores se situam na região próxima às interfaces lamelares, enquanto os blocos de maiores comprimentos preenchem o interior das lamelas, o que inibe a ocorrência de torções e estiramentos, corroborando resultados prévios (MATSEN, 2006, GAVRILOV *et al.*, 2013; LEMOS *et al.*, 2019).

## 7.5 Efeitos da dispersão na DCQ de copolímeros do tipo dibloco

Assim como no estudo dos efeitos de DCQ sobre os processos de segregação, que tiveram seus resultados apresentados no capítulo anterior, os estudos do efeito da DCQ dos copolímeros na blenda formada se utilizaram sistemas com DCQ bidispersas, que apresentam diferentes variâncias. Assim, os sistemas bidispersos, A<sub>1</sub>B<sub>9</sub>(50%)+A<sub>9</sub>B<sub>1</sub>(50%), A<sub>2</sub>B<sub>8</sub>(50%)+A<sub>8</sub>B<sub>2</sub>(50%), A<sub>3</sub>B<sub>7</sub>(50%)+A<sub>7</sub>B<sub>3</sub>(50%) e

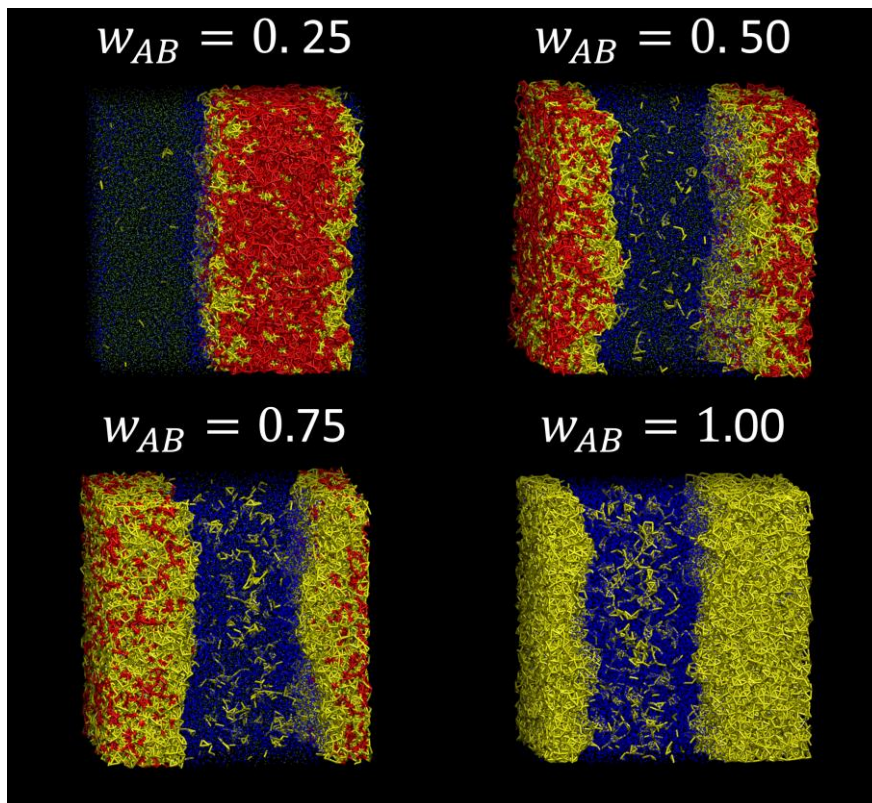
$A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$ , e o caso  $A_5B_5$ , não disperso, foram considerados. A **Tabela 7.2** fornece informações de como se deu o aumento da fração de copolímeros nessas simulações.

**Tabela 7.2:** Comportamento da blenda com homopolímeros não compatíveis frente ao aumento da fração de copolímeros com diferentes níveis de dispersão na DCQ.

$w_{AB}$	$A_1B_9(50\%)$ + $A_9B_1(50\%)$	$A_2B_8(50\%)$ + $A_8B_2(50\%)$	$A_3B_7(50\%)$ + $A_7B_3(50\%)$	$A_4B_6(50\%)$ + $A_6B_4(50\%)$	$A_5B_5$
0,05	bifásico	bifásico	bifásico	bifásico	bifásico
0,10	bifásico	bifásico	bifásico	bifásico	bifásico
0,15	bifásico	bifásico	bifásico	bifásico	bifásico
0,20	bifásico	bifásico	bifásico	bifásico	bifásico
0,25	bifásico	bifásico	interface saturada	interface saturada	interface saturada
0,30	bifásico	interface saturada	interface curvada	interface curvada	interface curvada
0,35	bifásico	interface curvada	interface curvada	interface curvada	interface curvada
0,40	bifásico	interface curvada	mesofase	mesofase	mesofase
0,45	bifásico	interface curvada	mesofase	mesofase	mesofase
0,50	bifásico	mesofase	mesofase	mesofase	mesofase
0,55	bifásico	mesofase	mesofase	mesofase	Lamelar defeituosa
0,60	bifásico	mesofase	Lamelar defeituosa	Lamelar defeituosa	Lamelar defeituosa
0,65	bifásico	Lamelar defeituosa	Lamelar defeituosa	Lamelar defeituosa	Lamelar defeituosa
0,70	bifásico	Lamelar defeituosa	Lamelar defeituosa	Lamelar defeituosa	Lamelar defeituosa
0,75	bifásico	Lamelar defeituosa	lamelar	lamelar	lamelar
0,80	bifásico	Lamelar defeituosa	lamelar	lamelar	lamelar
0,85	bifásico	lamelar	lamelar	lamelar	lamelar
0,90	bifásico	lamelar	lamelar	lamelar	lamelar
0,95	bifásico	lamelar	lamelar	lamelar	lamelar
1,00	bifásico	lamelar	lamelar	lamelar	lamelar

No caso  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$ , formaram-se duas fases, independentemente da fração de copolímeros presentes na mistura, de forma que o efeito da fração de copolímeros difere do discutido caso não disperso,  $A_5B_5$ . Os copolímeros foram incorporados às fases com as quais são mais compatíveis, de modo que as cadeias  $A_9B_1$  ocuparam o interior da fase formada pelo homopolímero do tipo A, enquanto as cadeias  $A_1B_9$  ocuparam a fase formada pelo homopolímero do tipo B. Assim, para a maior parte das cadeias copoliméricas, o ponto de junção entre os blocos não se posicionou necessariamente na interface, como pode ser visto na **Figura 7.14**.

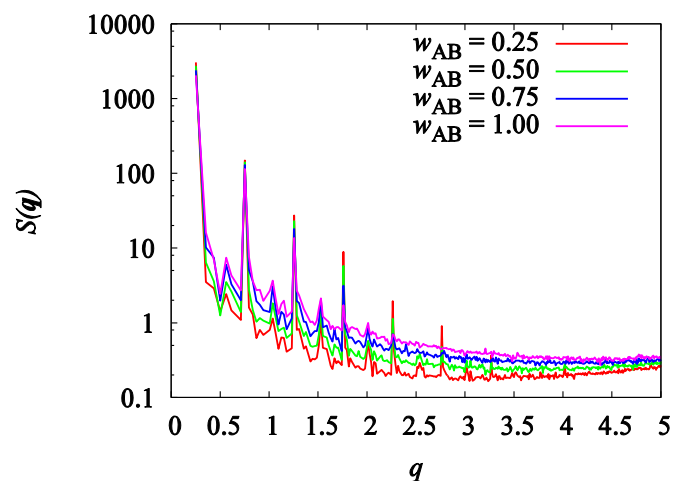




**Figura 7.14:** Estruturas formadas em algumas simulações selecionadas que utilizam o sistema copolimérico  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero).

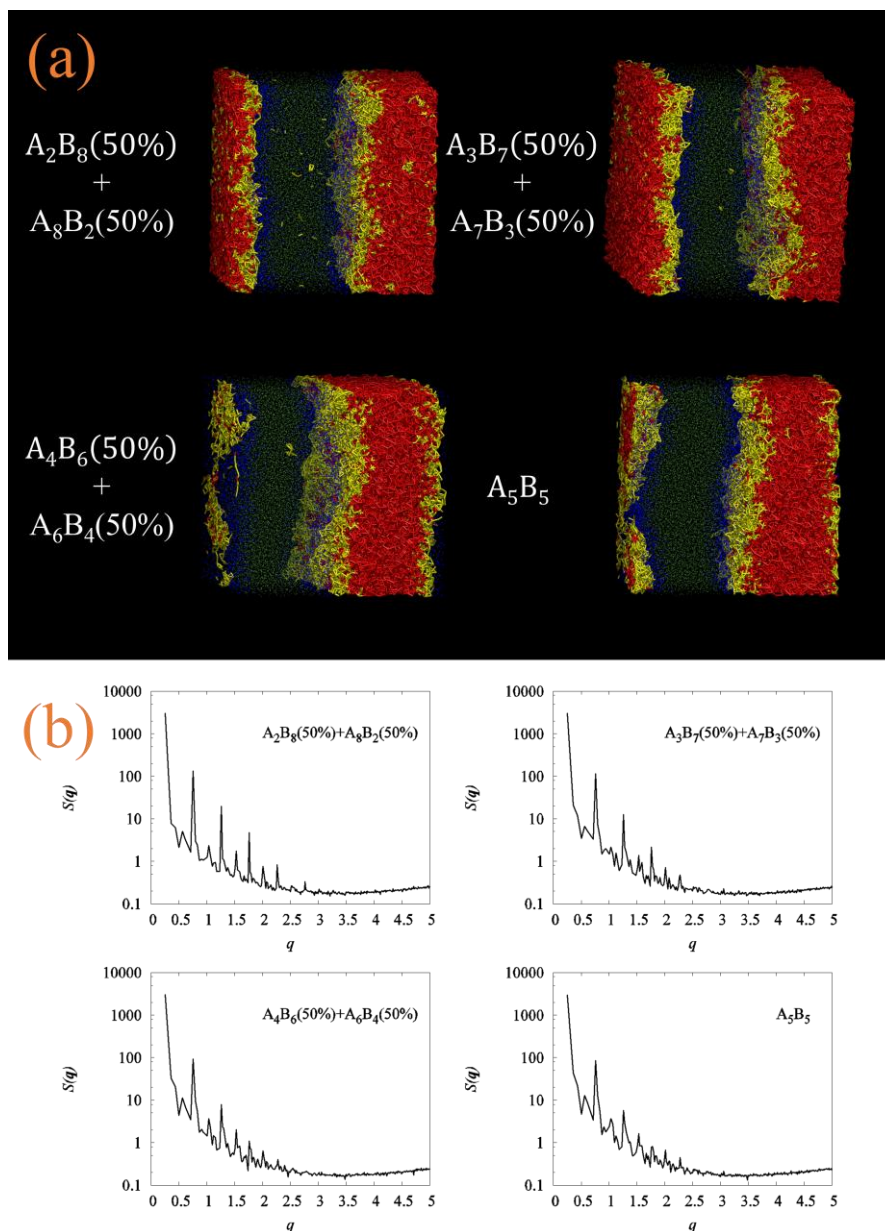
Esses resultados são bem corroborados pela propriedade  $S(\mathbf{q})$ , que sofre menores modificações, dado que as estruturas das fases não sejam afetadas pela maior fração de copolímeros. A pureza dessas fases, no entanto, é afetada. Conforme se aumenta a fração mássica dos copolímeros no sistema, as fases vão ficando contaminadas, como pode ser visto na **Figura 7.15**.

Os outros casos de DCQ bidispersa estudados, conforme detalhado na Tabela 7.2, apresentaram o mesmo comportamento induzido pelo aumento da fração de copolímeros que o sistema de microestrutura não dispersa  $A_5B_5$ . No entanto, apesar de as etapas serem as mesmas, as posições das modificações conforme à fração mássica de copolímeros na mistura, bem como os tamanhos dos domínios segregados, mudaram, a depender do grau de dispersão na DCQ considerada.



**Figura 7.15:** Diagrama de fator de estrutura para as configurações selecionadas das simulações que utilizam o sistema copolimérico  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$ .

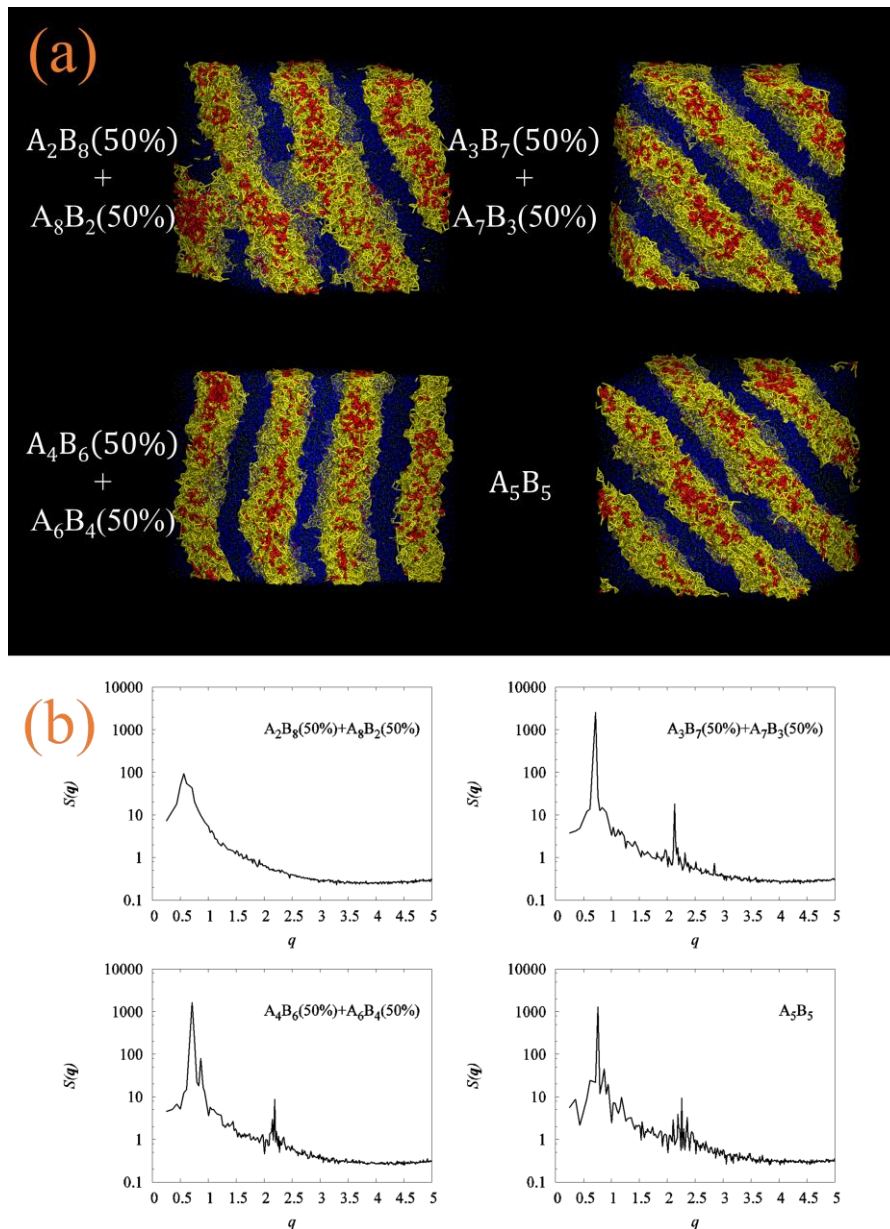
Esses resultados são similares aos mostrados na Seção 7.4, sobre os efeitos da DTC sobre a blenda de homopolímeros não compatíveis. Na **Figura 7.16** são mostradas as estruturas finais obtidas nas simulações em que  $w_{AB} = 0,25$ , bem como os diagramas de fator de estrutura para tais configurações. Para essa condição, o caso da adição do copolímero  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$  apresentou interface plana e não saturada. No entanto, a interface já se encontra saturada para os outros três casos considerados, apresentando deposição na forma de camadas das cadeias copoliméricas. É também possível notar que o caso  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$  apresentou fases homopoliméricas de menor pureza, com cadeias copoliméricas completamente inseridas em tais domínios, o que também explica a não saturação da interface, já que menos cadeias estão posicionadas na região interfacial, comparado ao casos em que microestruturas que apresentam menor variância da DCQ são utilizadas.



**Figura 7.16:** (a) Estruturas formadas nos casos que utilizam copolímeros do tipo dibloco com as DCQ:  $A_2B_8(50\%) + A_8B_2(50\%)$ ,  $A_3B_7(50\%) + A_7B_3(50\%)$ ,  $A_4B_6(50\%) + A_6B_4(50\%)$  e  $A_5B_5(100\%)$  sob a condição em que  $w_{AB} = 0,25$  e (b) seus respectivos diagramas de fator de estrutura. O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero).

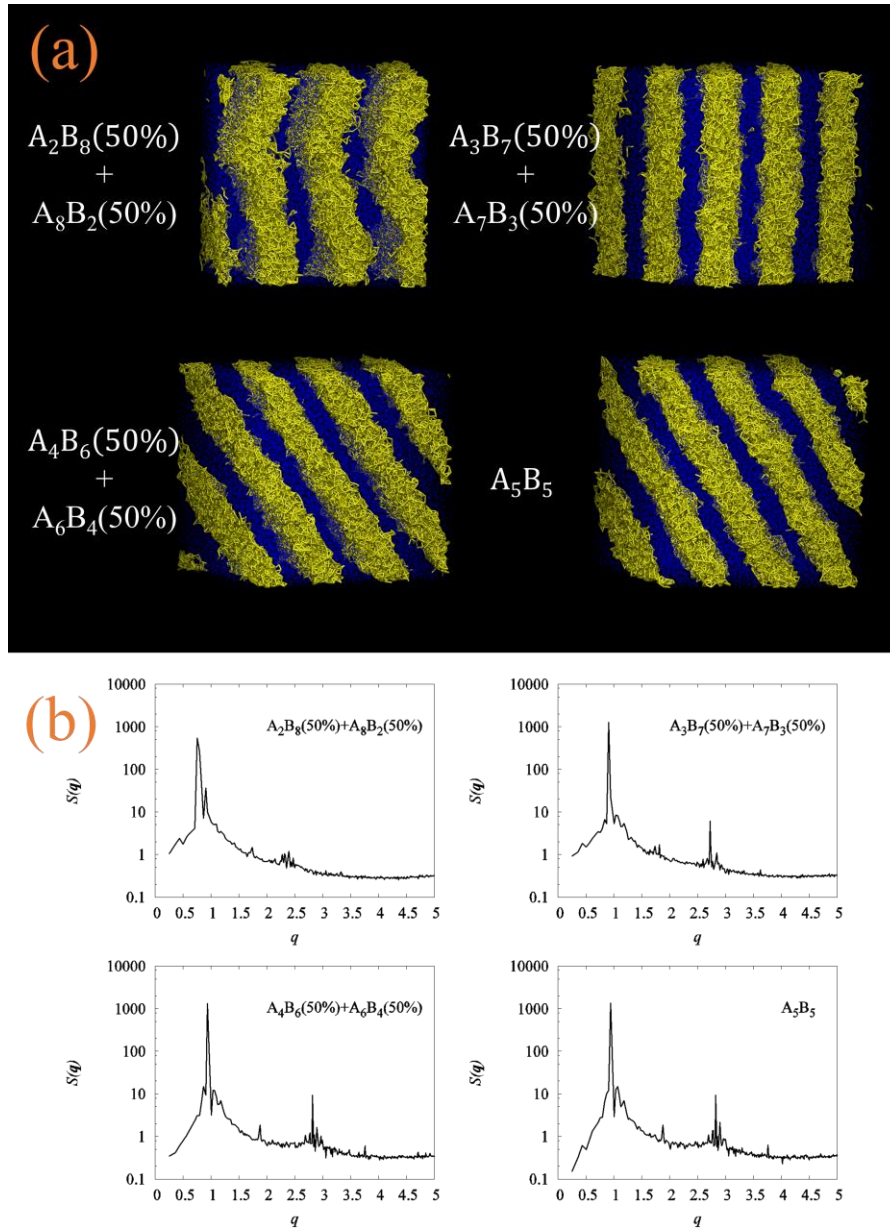
Na **Figura 7.17** as estruturas e os diagramas de fator de estrutura para os mesmos sistemas são mostrados na condição em que  $w_{AB} = 0,75$ . O comportamento é ligeiramente similar ao caso anterior, em que  $w_{AB} = 0,25$ , de modo que, enquanto os

sistemas com menor dispersão na DCQ apresentam lamelas bem definidas, o sistema  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$  ainda mostra lamelas defeituosas. É possível visualizar também o efeito das dispersões na DCQ sobre os tamanhos dos domínios mesofásicos formados, dado que quanto menos dispersa foi a DCQ da microestrutura copolímerica utilizada, mais estreitas foram as lamelas geradas.



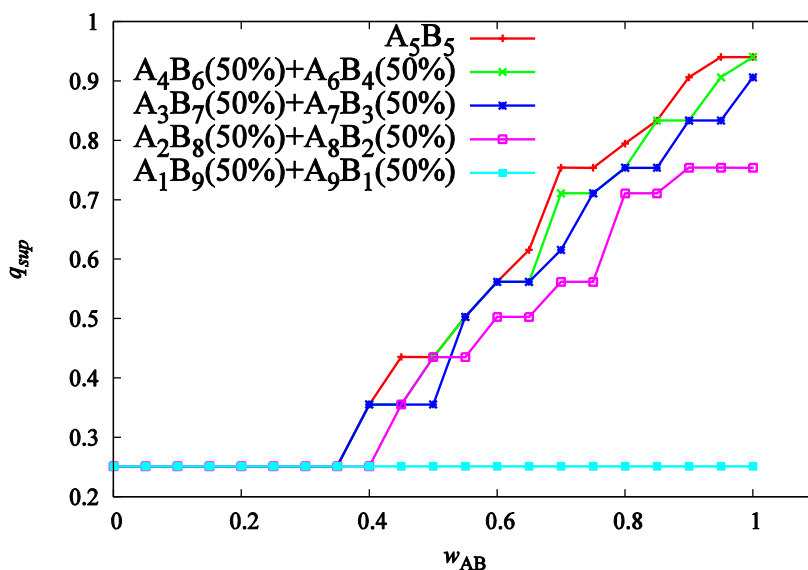
**Figura 7.17:** (a) Estruturas formadas nos casos que utilizam copolímeros do tipo dibloco com as DCQ:  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$ ,  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ ,  $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$  e  $A_5B_5(100\%)$  sob a condição em que  $w_{AB} = 0,75$  e (b) seus respectivos diagramas de fator de estrutura.

Na **Figura 7.18** são mostradas as estruturas e os diagramas de fator de estrutura para os copolímeros puros, cenário em que  $w_{AB} = 1,00$ . Nesse caso, os efeitos da dispersão na DCQ, formando maiores domínios segregados, podem ser ainda mais claramente percebidos.



**Figura 7.18:** (a) Estruturas formadas nos casos que utilizam copolímeros do tipo dibloco com as DCQ:  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$ ,  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ ,  $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$  e  $A_5B_5(100\%)$  sob a condição em que  $w_{AB} = 1,00$  e (b) seus respectivos diagramas de fator de estrutura.

Na **Figura 7.19** são mostrados os valores de  $q$  em que  $S(q)$  é supremo, e é possível ver como a dispersão na DCQ é refletida em menores valores de  $q_{sup}$  ou, em outras palavras, em maiores tamanhos de domínios mesofásicos gerados.



**Figura 7.19:** Valores de  $q_{sup}$  encontrados nos diagramas de fator de estrutura calculados para as simulações que utilizam copolímeros com diferentes níveis de dispersão na DCQ.

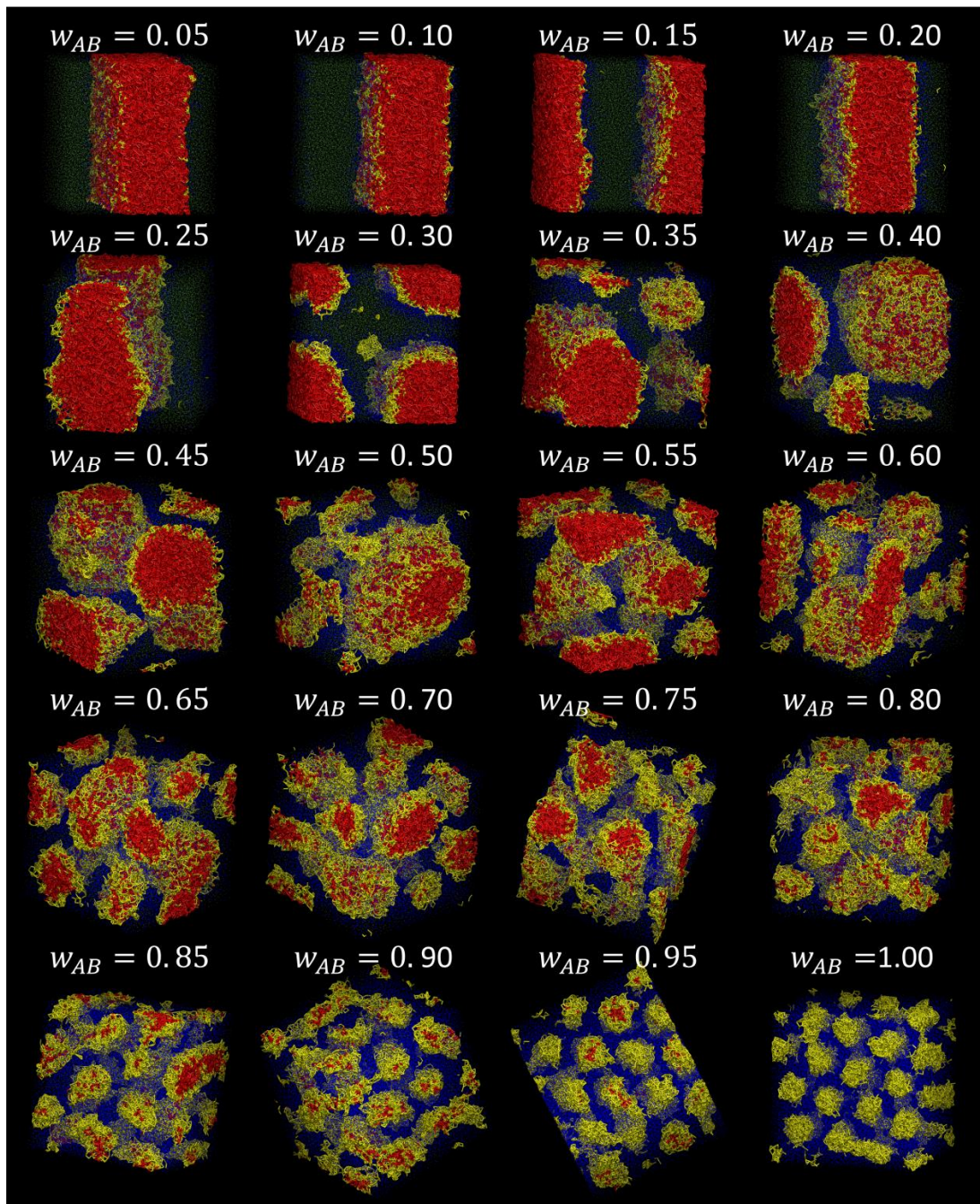
Os resultados indicam que tanto o controle da dispersão na DCQ quanto as concentrações de copolímeros podem ser utilizadas como variáveis de ajuste dos tamanhos característicos das mesofases formadas. Analisando a Tabela 7.2 e a Figura 7.19, pode ser visto que as lamelas mais espessas foram formadas na simulação que utiliza o copolímero  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$  a uma fração mássica de  $w_{AB} = 0,75$  (ou o copolímero  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$  na condição  $w_{AB} = 0,85$ ), para o qual  $q_{sup} = 0,711$ . Por outro lado, o copolímero  $A_5B_5$ , de microestrutura não dispersa, forma as lamelas mais delgadas, para as quais  $q_{sup} = 0,940$ . Calculando-se as distâncias interlamelares, por intermédio da Equação (3.42), obtém-se que a diferença entre as espessuras das lamelas foi de 2,16, o que significa que as lamelas podem ser dilatadas em mais de 30% pela adição de homopolímeros e pelo controle dos níveis de dispersão na DCQ dos copolímeros empregados.

## 7.6 O caso do copolímero assimétrico $A_3B_7$

Recorda-se, primeiramente que o sistema copolimérico  $A_3B_7$  forma, quando puro, cilindros hexagonalmente empacotados. A **Figura 7.20** contém as estruturas encontradas ao final das simulações em que esse sistema copolimérico foi utilizado e na **Figura 7.21** podem ser encontrados os diagramas de fator de estrutura para tais configurações.

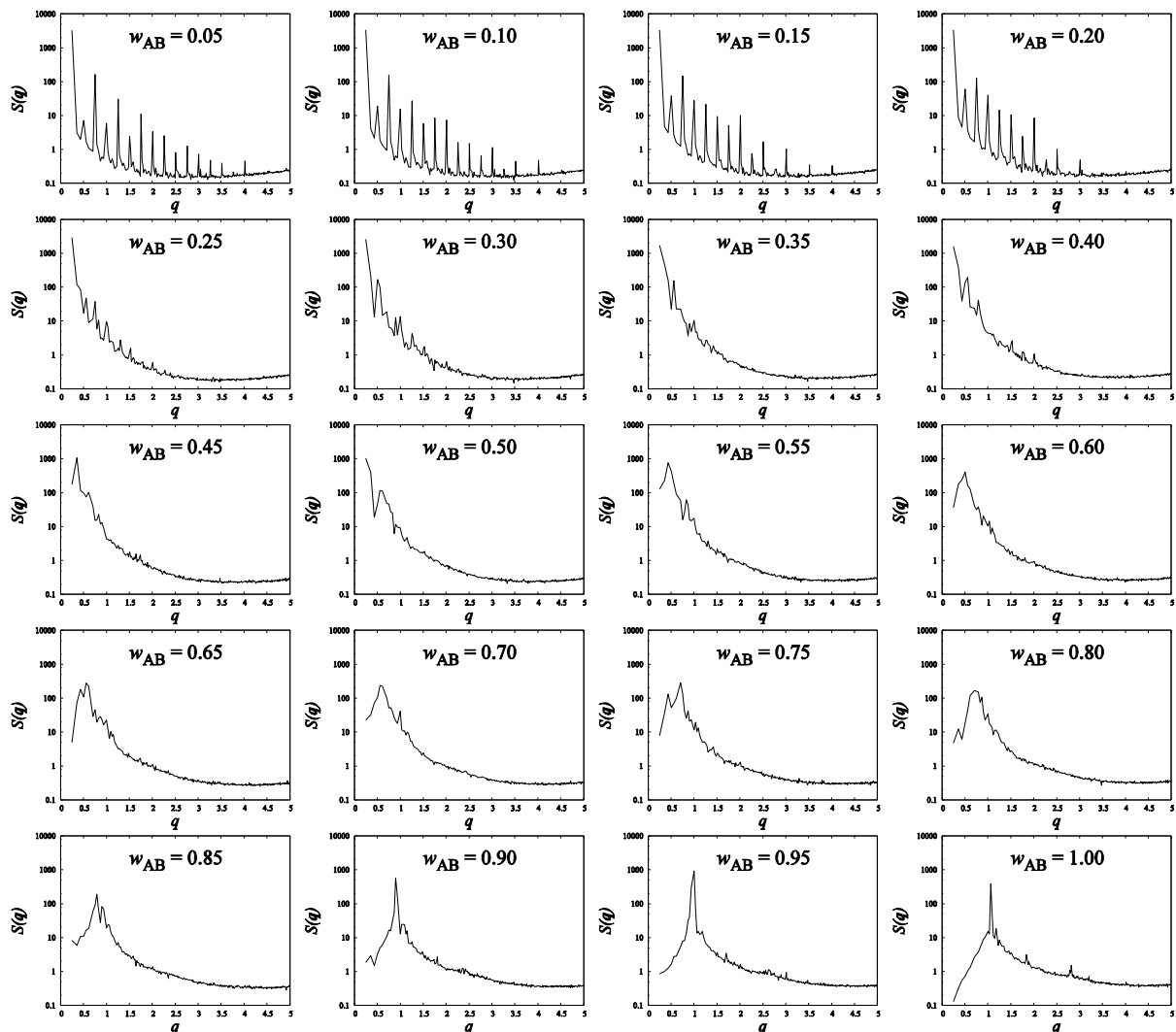
O comportamento desse tipo de copolímero difere levemente daquele visto para os copolímeros do tipo dibloco estudados nas seções anteriores. Para baixos valores de  $w_{AB}$ , o copolímero sofre adsorção na interface plana que separa as fases homopoliméricas. Em valores intermediários, devido à mudança de composição, a interface deixou de ser plana e se tornou um grande domínio macrofásico cilíndrico. Maiores quantidades de cadeias poliméricas faz com que esse domínio se torne esférico e há quebra de gotas (*drop breakage*) para formar domínios micelares. O aumento da fração mássica de copolímero faz com que a concentração micelar aumente, de modo que o copolímero apresenta ação surfactante. Na condição em que  $w_{AB} = 0,75$ , os domínios micelares passam a se alongar, formando micelas alongadas (*worm-like*). Essa deformação foi acentuada até o ponto em que a fração mássica era  $w_{AB} = 0,85$ . Em  $w_{AB} = 0,90$ , ocorre o encontro entre as micelas alongadas, formando os cilindros, ainda que bastante irregulares. Por fim, em  $w_{AB} = 0,95$ , os cilindros se encontram completamente estabelecidos.

Portanto, a mistura equimolar de homopolímeros não compatíveis com cadeias copoliméricas de composição é capaz de formar micelas esféricas ou alongadas, sendo a composição de copolímeros capaz de controlar os tamanhos dos domínios micelares por uma faixa composicional.



**Figura 7.20:** Estruturas finais formadas nas simulações de blends, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_3B_7$ . O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero).





**Figura 7.21:** Diagramas de fator de estrutura calculados para as estruturas finais formadas nas simulações de blendas, que utilizam cadeias do sistema copolimérico  $A_3B_7$ .

## 7.7 Síntese dos resultados e discussão adicional

A mistura polimérica que atrai elevado interesse tecnológico e industrial, formada por homopolímeros não compatíveis e copolímeros constituídos pelos mesmos meros que formam os homopolímeros foi estudada por meio de 280 simulações DPD. Diversos aspectos relacionados a como a microestrutura e a quantidade do copolímero utilizado afeta o comportamento da mistura puderam ser investigados.

O comportamento da mistura frente ao aumento da fração de copolímeros do tipo alternado foi sensivelmente mais simples do que aquele apresentado quando copolímeros do tipo dibloco foram utilizados. Os copolímeros de microestrutura homogênea se

segregaram das fases homopoliméricas, formando uma terceira fase, que separa as fases homopoliméricas. A depender do tamanho médio e da variância dos tamanhos dos blocos, nanodomínios, ricos em cada um dos componentes, podem ser formados no interior dessa fase copolimérica e cadeias homopoliméricas poderam se inserir em tais nanodomínios. Outro fato que interfere na capacidade dos blocos de se segregar é a quantidade de ligações que fazem com outros blocos, de modo que blocos em posições terminais da cadeia se segregaram em maior extensão do que os blocos nas posições intermediárias, formando maiores nanodomínio e, conseqüentemente, uma maior quantidade de homopolímero pode ser alocada nesses nanodomínios.

A maior parte dos sistemas copoliméricos do tipo dibloco utilizados apresentam a fração  $f_A = 0,50$  e, quando puros, sofrem processo de automontagem formando mesofases lamelares. Basicamente, o copolímero, quando presente em pequenas quantidades é adsorvido na interface homopolimérica. Conforme a fração de copolímeros aumenta, essa interface sofre saturação. Maiores quantidades de copolímeros provocam a formação de mesofases intermediárias não definidas e, em quantidades ainda maiores, forma as mesmas estruturas mesofásicas que forma o copolímero quando puro.

Foi possível perceber que dispersões na DTC e na DCQ, em conformidade com os resultados apresentados no Capítulo 6, provocam aumento nos domínios mesofásicos. Em adição a esse resultado, também foi percebido que tais dispersões privilegiam a segregação, de modo a se fazer necessárias maiores quantidades de copolímero para o sistema formar mesofases, compatibilizando a mistura.

Simulações em que foi utilizado um copolímero do tipo dibloco de fração  $f_A = 0,30$ , que, quando puro, forma cilindros hexagonalmente empacotados, mostraram também a formação de micelas para larga faixa de composições. As cadeias copoliméricas atuaram como surfactantes, de modo a ser possível regular o tamanho das micelas pelo controle da quantidade de copolímero na mistura.

Portanto, foi possível perceber que as propriedades microestruturais dos copolímeros afetam o comportamento das blendas constituídas por homopolímeros não compatíveis, assim como também o tamanho e a pureza dos domínios nano e mesofásicos formados, o que significa que os métodos de controle de microestrutura podem ser extremamente relevantes para o projeto e o desempenho de blendas homopoliméricas compatibilizadas.

# Capítulo 8.

## Conclusões

### 8.1 Considerações gerais

Esta tese desenvolveu uma metodologia para realização de simulações baseadas em partículas de polímeros de microestrutura dispersa e investigou como as dispersões nas propriedades microestruturais afetam o processo de automontagem dos copolímeros, com base em simulações DPD de sistemas com diferentes graus de dispersão microestrutural e composições.

O método de simulação DPD foi utilizado por causa de suas vantagens, como facilidade de implementação e capacidade de descrição das mesofases, além de também possibilitar o estudo de sistemas complexos sem dificuldade adicional de implementação. Foi atestada a correta utilização dos simuladores e *softwares* auxiliares, como o Playmol e o LAMMPS, a partir da reprodução de casos da literatura. Uma forma sistemática, rápida e simples de construção das configurações iniciais para as simulações, a partir da integração da microestrutura do material com o Playmol, foi realizada, culminando na elaboração de um novo *software* batizado de Polybuild. Todas as ferramentas desenvolvidas foram validadas por meio da utilização de *benchmarks*.

Amostras com tamanhos de blocos que seguem as distribuições de Flory e de Poisson com cinco diferentes frações médias  $\bar{f}_A$  foram consideradas para avaliação dos efeitos de DTC, DCQ e DTBs sobre as configurações mesofásicas resultantes do processo de segregação de mesofases. Nessa etapa, foram planejadas 56 simulações, realizadas utilizando o *software* LAMMPS. Fatores de estrutura estático  $S(\mathbf{q})$  foram calculados e apresentados para todos os casos simulados.

Adicionalmente, a presença de cadeias homopoliméricas na amostra, que ocorre como resultado de processos de polimerização não idealizados e que inflam as mesofases formadas, foi observada de forma consistente, para os diversos cenários composicionais, que dispersões na DTC também aumentam os tamanhos dos sistemas segregados, mas sem modificar os aspectos morfológicos das mesofases formadas. Algumas das

simulações obtidas mostraram que a regularidade das mesofases cilíndricas foi melhorada pela presença de cadeias homopoliméricas.

Foi também observado que dispersões nas DCQ afetam o tamanho dos domínios segregados de forma mais determinante que dispersões na DTC. Particularmente, dispersões baixas e moderadas podem melhorar a regularidade de algumas mesofases formadas, como foi observado para o caso das lamelas perfuradas. A provável causa é a hierarquização das cadeias com diferentes tamanhos de blocos no processo de automontagem. Com frequência considerável, as simulações com altas dispersões na DCQ resultaram na segregação de macrofases.

Foi ainda observado que dispersões nas DTBs também afetam os tamanhos de domínios segregados. No entanto, os casos em que a dispersão dos comprimentos do bloco do tipo A difere bastante da dispersão apresentada pelos blocos do componente B, ou seja, que possuem elevada dispersão assimétrica, mostraram que essas diferenças relativas entre as DTBs afetam decisivamente o processo de automontagem. Além de modificar os tamanhos e os graus de pureza dos domínios segregados, dispersões nas DTBs provocam mudanças nas morfologias das mesofases formadas. Deste modo, torna-se possível obter mesofases em condições composicionais que não seriam acessíveis caso o sistema fosse não disperso.

O sistema formado por homopolímeros não compatíveis e copolímeros formados pelas mesmas unidades de repetição que formam esses homopolímeros também foi estudado nesta tese, dado que tal sistema atrai bastante interesse tecnológico e industrial. Isso ocorre porque os copolímeros podem ser usados como compatibilizantes de homopolímeros imiscíveis e porque homopolímeros podem ser utilizados para interferir no comportamento de automontagem dos copolímeros não homogêneos. O estudo se baseou em 280 simulações DPD, nas quais se utilizaram 14 diferentes sistemas copoliméricos em 20 diferentes composições, para avaliar o efeito do aumento da fração de copolímeros sobre a propriedades da blenda dos homopolímeros.

A blenda frente a adição de copolímeros do tipo alternado mostrou comportamento mais simples que aquele apresentado quando copolímeros do tipo dibloco foram utilizados. As cadeias do tipo alternado se posicionam sempre de modo a formar uma fase adicional no sistema, entre as fases homopoliméricas. A depender do tamanho dos blocos que compõem a cadeia copolimérica, nanodomínios ricos em cada um dos componentes são formados dentro dessa fase copolimérica e cadeias homopoliméricas podem se inserir em tais domínios. Em adição ao fato esperado de que

os blocos maiores formam maiores nanodomínios e, conseqüentemente, maior quantidade de cadeias homopoliméricas é inserida nessa matriz copolimérica, os resultados mostram que dispersões nos comprimentos de blocos também formam nanodomínios de maiores tamanhos. Outro fato de interesse é que a quantidade de ligações químicas a que o bloco está sujeito também afeta a capacidade desse bloco se segregar, de modo que cadeias com blocos mais compridos nas posições terminais formam nanodomínios maiores que as cadeias com os blocos mais compridos em posições intermediárias.

O comportamento das blendas que utilizaram copolímeros do tipo dibloco é consideravelmente mais diverso do que o apresentado pelas blendas que utilizaram copolímeros do tipo alternado, porque os copolímeros do tipo dibloco, de microestrutura não homogênea, são capazes de formar estruturas automontadas. Dispersões nas DTC e DCQ causam aumento de tamanho nos domínios mesofásicos e requerem que uma maior quantidade de copolímeros deva ser adicionada para causar alterações no comportamento da mistura, comparada à quantidade de copolímeros de microestrutura não dispersa.

Conclui-se que as dispersões nas propriedades microestruturais de copolímeros podem interferir decisivamente em todos os aspectos que envolvem a automontagem desses materiais, afetando as morfologias mesofásicas obtidas, bem como sua regularidade, pureza e tamanhos característicos. Tais dispersões microestruturais devem ser cuidadosamente consideradas para a caracterização e projeto de materiais automontados.

Por fim, conclui-se que as propriedades microestruturais dos copolímeros impactam decisivamente a interação e as mesofases geradas no processo de mistura com homopolímeros não compatíveis, assim como o tamanho e a pureza dos domínios formados, significando que os métodos de controle de microestrutura, tanto advindos da engenharia das reações de polimerização quanto das técnicas de purificação de polímeros, podem ser importantes para o projeto e o desempenho de blendas formadas por homopolímeros não compatíveis

## 8.2 Perspectivas e sugestão de trabalhos futuros

O ferramental metodológico desenvolvido possibilita, de modo fácil e rápido, a exploração dos efeitos de outras propriedades microestruturais, bem como o estudo de sistemas poliméricos com maior número de componentes. Assim, o estudo exploratório

de outras microestruturas poliméricas deve ser encorajado, já que pode prover descobertas e *insights* sobre a possibilidade de existência e produção de novos materiais, que podem apresentar propriedades inovadoras, interessantes do ponto de vista tecnológico.

A versão do Polybuild disponibilizada no repositório GitHub é capaz de tratar dos sistemas poliméricos com arquitetura de cadeia linear. Um prosseguimento natural é o de incorporar os desenvolvimentos para cadeias de arquitetura arbitrária no código disponibilizado. Assim, estudos em materiais poliméricos de arquitetura não linear poderiam ser conduzidos, utilizando-se das mesmas vantagens apresentadas para o caso de arquitetura linear.

Dentre os estudos descritos nesta tese, aquele que se dedica às misturas de homopolímeros e copolímeros explora somente cenários em que os homopolímeros imiscíveis estão presentes em quantidades equimolares, o que em outras palavras significa dizer que somente uma parte diminuta do espaço composicional foi explorada (no caso, uma reta no diagrama ternário). Estimula-se, para um estudo dos efeitos de cada espécie sobre a mistura, a exploração de todo o espaço composicional.

O Laboratório de Modelagem, Simulação e Controle de Processos (LMSCP) e o Laboratório de Engenharia de Polimerização (ENGEPOL) possui larga experiência na produção e caracterização de sistemas poliméricos de microestrutura controlada. Assim, encoraja-se estudos de parametrização da técnica DPD usando dados de sistemas reais e dos estudos e também estudos sobre os comportamentos e auto-organização e automontagem dentro do grupo experimental do LMSCP.

# Apêndice A.

## Cálculo do Fator de Estrutura Estático

Os códigos desenvolvidos para efetuar o cálculo do fator de estrutura estático são mostrados na sequência. Basicamente, um arquivo de configurações que contém os parâmetros referentes ao cálculo do fator de estrutura é lido por um *script Shell* denominado ‘calculate\_sq.sh’. Esse *script* realiza a chamada do cálculo efetivo de  $S(\mathbf{q})$ , conduzido por um programa escrito em linguagem FORTRAN, denominado ‘Sq.f08’. Adicionalmente, o *script* ainda escreve um outro arquivo, a ser interpretado pelo Gnuplot, gerando uma figura do diagrama de fator de estrutura.

### calculate\_sq.sh

```
#!/bin/bash

#=====
# Programa que calcula o fator de estrutura estático S(q) pelo método
# direto.

# Developed by Tiago S. M. Lemos
#   Programa de Engenharia Química/COPPE
#   Universidade Federal do Rio de Janeiro - CP: 69502
#   Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972, Brazil
#   e-mail: tsmlemos@hotmail.com.br
#
# Rio de Janeiro - January 11th, 2017
#
#=====

for ParameterFile in $*
do
echo "calculating structure factor S (q) for the system contained in
the ${ParameterFile} file"

cp /address/of/fortran/executable/exec_sq_direct exec_sq_direct_temp

# run exec_Sq_direct
./exec_sq_direct_temp < ${ParameterFile}

system=$( cat ${ParameterFile} | grep -E "name of system" | cut -d "
" -f 1 )

file_dat="${system}.dat"
cat ${file_dat} > ${file_dat}~
```

```

sed "1 s/^\#/" ${file_dat}~ > ${file_dat}
rm ${file_dat}~

file_plot="sq_${system}.gp"
echo "reset" > ${file_plot}
echo "set term postscript enhanced color eps linewidth 2 \"Times\"
28" >> ${file_plot}
echo "set xlabel \"{/Times-Italic q}\" >> ${file_plot}
echo "set xrange [:10]" >> ${file_plot}
echo "set ylabel \"{/Times-Italic S()}/Times-Bold-Italic q}{/Times-
Italic )}\" >> ${file_plot}
echo "#set out \"${system}.eps\"" >> ${file_plot}
echo "#plot \"${file_dat}\" u 3:6 title \"${system}\" with
lines" >> ${file_plot}
echo "" >> ${file_plot}

echo "set logscale y" >> ${file_plot}
echo "set out \"${system}logscale.eps\"" >> ${file_plot}
echo "plot \"${file_dat}\" u 3:6 title \"${system}\" with lines" >>
${file_plot}
echo "#replot" >> ${file_plot}
echo "#unset logscale y" >> ${file_plot}
echo "" >> ${file_plot}

echo "#pi = 3.1416" >> ${file_plot}
echo "#set xlabel \"q/(2{/Symbol p})\"" >>
${file_plot}
echo "#set xrange [:1]" >> ${file_plot}
echo "#set ylabel \"S(q)\"" >> ${file_plot}
echo "#set term postscript enhanced eps linewidth 2" >> ${file_plot}
echo "#set out \"${system}_norm.eps\"" >> ${file_plot}
echo "#plot \"${file_dat}\" u (\$3/2/pi):6 title \"${system}\" with
lines" >> ${file_plot}
echo
""
>> ${file_plot}

echo "#set logscale y" >> ${file_plot}
echo "#set out \"${system}logscale_norm.eps\"" >> ${file_plot}
echo "#replot" >> ${file_plot}
echo "#unset logscale y" >> ${file_plot}

gnuplot ${file_plot}

rm exec_sq_direct_temp
done

```

## Sq.f08

```

program Sq_DirectMethod

character(60) :: name_of_infile,
name_of_outfile
integer :: infile_format
real(4) :: lx_inf, lx_sup, ly_inf,
ly_sup, lz_inf, lz_sup, &

```



```

ly_translation, lz_translation      lx, ly, lz, lx_translation,
integer(8)                          :: N, n_points,
n_equilibration, &                  n_wavevec_x_dim,
n_wavevec_y_dim, n_wavevec_z_dim, nq
type vector
  real(4) :: x, y, z
end type
integer(8)                          :: trash
type(vector), dimension(:), allocatable :: q
real(4), dimension(:), allocatable  :: S
real(4)                              :: tol

logical                              :: partial
integer(4)                          :: number_of_components
character, dimension(:), allocatable :: components
integer(8)                          :: quantity

call ReadConfigFile
call SetParametersAboutInputFile
call CreateWaveVectors
call BubbleSortVector(q,nq)
call PassTheEquilibration
call CalculateSq_DirectMethod
call SamplerAndWriteOutput

contains

subroutine ReadConfigFile

  write(*,*) "======"
  write(*,*) "Reading the configuration file..."

  read(*,*) name_of_infile
  read(*,*) infile_format
  read(*,*) name_of_outfile
  read(*,*)
  read(*,*) partial
  read(*,*) number_of_components
  allocate(components(number_of_components))
  read(*,*) components
  read(*,*)
  read(*,*) n_equilibration
  read(*,*) n_points
  read(*,*) n_wavevec_x_dim
  read(*,*) n_wavevec_y_dim
  read(*,*) n_wavevec_z_dim
  read(*,*) tol
  if (infile_format == 0) then
    read(*,*)
    read(*,*)
    read(*,*) lx_inf
    read(*,*) lx_sup
    read(*,*) ly_inf
    read(*,*) ly_sup
    read(*,*) lz_inf

```

```

    read(*,*) lz_sup
end if

write(*,*)
write(*,*) "Ready"
write(*,*) "======"
write(*,*) ; write(*,*) ; write(*,*) ;

end subroutine ReadConfigFile

subroutine SetParametersAboutInputFile

character      :: type_atom

open(1, file=name_of_infile)

if (infile_format == 0) then
    lx_translation = 0.
    ly_translation = 0.
    lz_translation = 0.
    if (lx_inf < 0.) lx_traslation = lx_inf
    if (ly_inf < 0.) ly_traslation = ly_inf
    if (lz_inf < 0.) lz_traslation = lz_inf
    read(1,*) N
    read(1,*)
    if (partial .eqv. .true.) then
        quantity = 0
        do i = 1, N
            read(1,*) type_atom

            do j = 1, number_of_components
                if (type_atom == components(j)) then
                    quantity = quantity+1
                end if
            end do
        end do
    end if

elseif (infile_format == 1) then
    read(1,*) ; read(1,*) ; read(1,*)
    read(1,*) N
    read(1,*)
    read(1,*) lx_inf, lx_sup
    read(1,*) ly_inf, ly_sup
    read(1,*) lz_inf, lz_sup
    read(1,*)

    if (partial .eqv. .true.) then
        quantity = 0
        do i = 1, N
            read(1,*) trash, type_atom

            do j = 1, number_of_components
                if (type_atom == components(j)) then
                    quantity = quantity+1
                end if
            end do
        end do
    end if
end if

```

```

end if

lx = lx_sup-lx_inf
ly = ly_sup-ly_inf
lz = lz_sup-lz_inf

rewind 1

end subroutine SetParametersAboutInputFile

subroutine CreateWaveVectors

real(8), parameter :: pi = 3.1415926535897932
real(4)             :: pi2_lx, pi2_ly, pi2_lz
integer(8)          :: counter1, counter2, counter3
real(4)             :: k, m, p

write(*,*) "======"
write(*,*) "Creating the wave vectors..."

pi2_lx = 2*pi/lx
pi2_ly = 2*pi/ly
pi2_lz = 2*pi/lz

nq = n_wavevec_x_dim * n_wavevec_y_dim * n_wavevec_z_dim
allocate(q(nq))

nq = 1
do counter1 = 0, (n_wavevec_x_dim-1)
  k = counter1 * pi2_lx
  do counter2 = 0, (n_wavevec_y_dim-1)
    m = counter2 * pi2_ly
    do counter3 = 0, (n_wavevec_z_dim-1)
      p = counter3 * pi2_lz

      q(nq)%x = k
      q(nq)%y = m
      q(nq)%z = p
      nq = nq + 1
    end do
  end do
end do
nq = nq - 1
write(*,*)
write(*,*) "Ready"
write(*,*) "======"
write(*,*) ; write(*,*) ; write(*,*) ;

end subroutine CreateWaveVectors

subroutine BubbleSortVector(v, length_v)

type(vector), dimension(:), intent(inout) :: v
integer(8), intent(in)                    :: length_v
type(vector)                               :: vtemp
integer(8)                                  :: i, itop, i_after

```

```

logical                :: change
real(4)                :: sqr_mod_i,
sqr_mod_i_after

write(*,*) "======"
write(*,*) "Arranging the wave vectors..."
itop = length_v
change = .true.
do
  if (change .EQV. .false. .OR. itop == 0) exit
  change = .false.

  do i = 1, (nq-1)

    i_after = i+1
    sqr_mod_i = v(i)%x*v(i)%x + v(i)%y*v(i)%y + v(i)%z*v(i)%z
    sqr_mod_i_after = v(i_after)%x*v(i_after)%x +
v(i_after)%y*v(i_after)%y + v(i_after)%z*v(i_after)%z

    if (sqr_mod_i > sqr_mod_i_after) then
      vtemp = v(i)
      v(i) = v(i_after)
      v(i_after) = vtemp

      change = .true.
    end if
  end do
  itop = itop - 1
end do
write(*,*)
write(*,*) "Ready"
write(*,*) "======"
write(*,*) ; write(*,*) ; write(*,*) ;

end subroutine BubbleSortVector

subroutine PassTheEquilibration

integer(8) :: i

write(*,*) "======"
write(*,*) "Bypassing the equilibration..."
if (infile_format == 0) then
  do i = 1, ( (N+2)*n_equilibration )
    read(1,*)
  end do
elseif (infile_format == 1) then
  do i = 1, ( (N+9)*n_equilibration )
    read(1,*)
  end do
end if

write(*,*)
write(*,*) "Ready"
write(*,*) "======"
write(*,*) ; write(*,*) ; write(*,*) ;

end subroutine PassTheEquilibration

```

```

subroutine CalculateSq_DirectMethod

  integer(8)                                :: i, j, counter1,
counter2
  type particle
    character(4) :: tipo
    real(4)      :: x, y, z
  end type
  type (particle), dimension(:), allocatable :: R
  real(4)      :: S_cos, S_sin,
prod_q_ri

  character      :: type_read
  real(4)       :: x_read, y_read, z_read

  write(*,*) "======"
  write(*,*) "Calculating S(q)..."

  !allocate(S(nq), R(N))
  allocate(S(nq))
  if (partial .eqv. .true.) then
    allocate(R(quantity))
  else
    allocate(R(N))
  end if

  S = 0.
  if (partial .eqv. .true.) then

    do counter1 = 1, n_points
      write(*,*) "configuration ", counter1, "/", n_points

      read(1,*); read(1,*)
      j = 1
      if (infile_format == 0) then

        do i = 1, N
          read(1,*) type_read, x_read, y_read, z_read

          do counter2 = 1, number_of_components
            if (type_read == components(counter2)) then
              R(j)%x = x_read - lx_translation
              R(j)%y = y_read - ly_translation
              R(j)%z = z_read - lz_translation
              j = j+1
            end if
          end do
        end do

      elseif (infile_format == 1) then
        read(1,*); read(1,*); read(1,*); read(1,*); read(1,*);
        read(1,*); read(1,*);

        do i = 1, N
          read(1,*) trash, type_read, x_read, y_read, z_read
          do counter2 = 1, number_of_components

```

```

        if (type_read == components(counter2)) then
            R(j)%x = x_read * lx
            R(j)%y = y_read * ly
            R(j)%z = z_read * lz
            j = j+1
        end if
    end do
end do

end if

do j = 1, nq
    S_cos = 0.
    S_sin = 0.

    do i = 1, quantity
        prod_q_ri = q(j)%x*R(i)%x + q(j)%y*R(i)%y + q(j)%z*R(i)%z
        S_cos = S_cos + cos(prod_q_ri)
        S_sin = S_sin + sin(prod_q_ri)
    end do
    S_cos = S_cos*S_cos
    S_sin = S_sin*S_sin
    S(j) = S(j) + S_cos + S_sin
end do
end do
deallocate(R)

do i = 1, nq
    S(i) = S(i)/(quantity*n_points)
end do

else ! Calculation for all components (.partial. == false)

do counter1 = 1, n_points
    write(*,*) "configuração ", counter1, "/", n_points

    read(1,*); read(1,*)
    if (infile_format == 0) then

        do i = 1, N
            read(1,*) R(i)%tipo, R(i)%x, R(i)%y, R(i)%z
            R(i)%x = R(i)%x - lx_translation
            R(i)%y = R(i)%y - ly_translation
            R(i)%z = R(i)%z - lz_translation
        end do

        elseif (infile_format == 1) then
            read(1,*); read(1,*); read(1,*); read(1,*); read(1,*);
read(1,*); read(1,*);

            do i = 1, N
                read(1,*) trash, R(i)%tipo, R(i)%x, R(i)%y, R(i)%z
                R(i)%x = R(i)%x * lx
                R(i)%y = R(i)%y * ly
                R(i)%z = R(i)%z * lz
            end do
        end if

    do j = 1, nq
        S_cos = 0.

```

```

        S_sin = 0.

        do i = 1, N
            prod_q_ri = q(j)%x*R(i)%x + q(j)%y*R(i)%y + q(j)%z*R(i)%z
            S_cos = S_cos + cos(prod_q_ri)
            S_sin = S_sin + sin(prod_q_ri)
        end do
        S_cos = S_cos*S_cos
        S_sin = S_sin*S_sin
        S(j) = S(j) + S_cos + S_sin
    end do
end do
deallocate(R)

do i = 1, nq
    S(i) = S(i)/(N*n_points)
end do

end if

write(*,*)
write(*,*) "Ready"
write(*,*) "======"
write(*,*) ; write(*,*) ; write(*,*) ;

end subroutine CalculateSq_DirectMethod

subroutine SamplerAndWriteOutput

    integer(8)                :: qcount
    real(4)                   :: qnorm, Smean
    integer(8)                :: i
    real(4)                   :: sqr_mod_i,
sqr_mod_i_after
    write(*,*) "======"
    write(*,*) "Sampling the values of q and S(q) for graph drawing and
writing the output file..."

    open(2, file=trim(name_of_outfile)//".dat")
    qcount = 0
    qnorm = 0.
    Smean = 0.

    do i = 1, nq
        sqr_mod_i = q(i)%x*q(i)%x + q(i)%y*q(i)%y + q(i)%z*q(i)%z
        qnorm = qnorm + sqrt(sqr_mod_i)
        Smean = Smean + S(i)
        qcount = qcount + 1

        sqr_mod_i_after = q(i+1)%x*q(i+1)%x + q(i+1)%y*q(i+1)%y +
q(i+1)%z*q(i+1)%z
        if ( (sqr_mod_i_after-sqr_mod_i) > tol .OR. i == nq ) then
            qnorm = qnorm/qcount
            Smean = Smean/qcount
            write(2,*) "q =", qnorm, "S(q) =", Smean
            qcount = 0
            qnorm = 0.
            Smean = 0.
        end if
    end do
end subroutine SamplerAndWriteOutput

```

```

        end if

    end do

    deallocate(q,S)
    close(2)
    write(*,*)
    write(*,*) "Ready"
    write(*,*) "===== "

end subroutine SamplerAndWriteOutput

end program

```

### configuration\_file\_template

```

trajectory.lammpstrj      ! name of input file
1                        ! input file format (0=xyz ;
1=lammpstrj)
system_1                 ! name of system

.true.                  ! calculate S(q) global (.false.) or
partial (.true.)
3                        ! numbers of components to S(q)
calculation
1 2                     ! name of components to partial
structure factor calculation

0                        ! number of equilibrations
10                       ! number of configurations to be
sampled
20                       ! number of wave vector for x dimension
20                       ! number of wave vector for y dimension
20                       ! number of wave vector for z dimension
0.001                   ! tolerance on sampler os S(q) and q

if (infile_format == 0) then
-6.94                   ! x minimum value on xyz file
6.94                    ! " maximum " " " "
-6.94                   ! y minimum " " " "
6.94                    ! " maximum " " " "
-6.94                   ! z minimum " " " "
6.94                    ! " maximum " " " "
end if

```



# Apêndice B.

## Polybuild

### **Polybuild**

#### **Dispersed polymer configurations for Molecular Dynamics**

<https://github.com/atoms-ufrj/polybuild/>

Polybuild, corruption of 'polymer builder', is a software developed in Shell Script language, interpreted by GNU bash (version 4.3.30), which facilitates building initial configurations for molecular dynamics simulations of dispersed polymers.

### **What does Polybuild do?**

Based on the concise specification of the microstructure of a linear architecture dispersed polymer system, the quantities of different molecules in the simulated sample and the parameters related to the simulation box, Polybuild creates the configuration files, called xyz files, containing the positions of all particles for all molecular types in the sample. After that, it creates a file in a format recognized by the software Playmol, which packs the molecules in a simulation box with all the required description.

### **Why is Polybuild useful?**

Particle-based simulations require an initial configuration, which consists in the initial positions of all particles of the simulated system. The task of creating such initial conditions may not be trivial. It consists of an optimization problem with several constraints, such as: *i*) box size and shape restrictions, *ii*) reproduction of the system density, and *iii*) the most difficult one, as short-range repulsions should not be excessively large, to prevent numerical instability during the course of the simulation. It is a common practice to use computer programs that solve this optimization problem by packing the particles in simulation boxes that are subject to the constraints that force fields impose. Generally, these programs create an initial configuration by replicating atoms and molecules that make up the system in a defined region of space, respecting a series of spatial constraints, thus creating complex initial configurations. However, the number of

different species in a dispersed polymer system can be in the order of many thousands. This requires, therefore, the description of the topology of these many thousands of chains. Even if the simulation reproduces only a small portion of space or if it involves a coarse-grained models, obtaining such information and feeding it to computer programs that generate initial configurations can be costly.

## **Criteria**

A coding system is proposed for linear chains. Each block is represented by two pieces of information: the first one specifies the type of particle that constitutes the block and the second represents the block length, which must necessarily be a cardinal number. For example, 'A 5 B 5' represents a diblock-type oligomer, consisting of a block with five beads of type A attached to a block with five beads of type B. This coding is a representation of the structural formula of the molecule, so that it encloses all compositional information and the connectivity between the component particles of the molecule. However, it does not carry any conformational information, which is also necessary for the specification of the molecule to be replicated. Therefore, in addition to the sequence that translates the structural information, it is necessary to specify conformational parameters for writing the xyz files. The simplest choice is adopted, assuming that inserted particles form a straight line in a given cartesian direction. Thus, each particle is inserted at a distance  $l_b$  from the previous one, forming a connecting angle of  $180^\circ$ .

## **Requirements**

- Playmol
- a bash interpreter (the version provided here is tested for a GNU bash version 4.3.30).

## **How can do use Polybuild?**

The use is straightforward. The 'polybuild.sh' script receives an input file that contains the microstructural specifications, system parameters, and Playmol parameters that must be used for packing - see the template file called 'input\_file\_template'.

The command that processes the script has the following syntax and is capable of receiving multiple input files at once:

```
> ./polybuild.sh input_file1 [input_file2 ... input_fileN]
```

## **polybuild.sh**

```
#!/bin/bash
#=====
# Polybuild
#   Program that receives an input file with information from a
#   dispersed linear
#   architecture polymeric microstructure and writes an input file
#   to be processed
#   by Playmol to package the microstructure generating an initial
#   configuration
#   for use in molecular dynamics simulations.
#
# Developed by Tiago S. M. Lemos
#   Programa de Engenharia Química/COPPE
#   Universidade Federal do Rio de Janeiro - CP: 69502
#   Cidade Universitária, Rio de Janeiro, RJ, 21941-972, Brazil
#   e-mail: tsmlemos@hotmail.com.br
#
# Rio de Janeiro - October 1st, 2016
#=====
# If this script is used in the preparation of scientific
# publications, the following paper should be cited:
#
# LEMOS, T. S. M., ABREU, C. R. A., PINTO, J. C.
# Mesoscopic Simulation of Dispersed Copolymers - Effects of Chain
# Length, Chemical
# Composition, and Block Length Distributions on Self-Assembly
# Macromolecular Theory and Simulations, 2019
#=====
# Recognize the input file:

for ParameterFile in $*
do
echo "polybuild is processing the \"${ParameterFile}\" input file"
cp ${ParameterFile} parameterfile.backup
sed 's/[ ]\+ / /g ; /^ *\?$/d' parameterfile.backup > ${ParameterFile}
prefix=$(echo "${ParameterFile}" | cut -d. -f 1)

#=====
# Define the output files names:

InputPlaymolFile="${prefix}.mol"           # Playmol input file
name
xyz_file="${prefix}.xyz"                   # xyz file name
lammprtrj_read_file="${prefix}.lammprtrj"  # Lammpr trajectory
file name
lammpr_data_file="data.${prefix}.lmp"      # name of data file
to generate for Lammpr simulation

#=====
# Store the parameter values for the system to be simulated:
```

```

k_spring=$(          grep -E "^k_spring "
${ParameterFile} | cut -d " " -f 3)
xeq_spring=$(          grep -E "^xeq_spring "
${ParameterFile} | cut -d " " -f 3)

#=====
# Store Playmol packing parameters:

ro=$(          grep -E "^ro "
${ParameterFile} | cut -d " " -f 3)
r_bond=$(          grep -E "^r_bond "
${ParameterFile} | cut -d " " -f 3)
seed=$(          grep -E "^seed "
${ParameterFile} | cut -d " " -f 3)
tol=$(          grep -E "^tol "
${ParameterFile} | cut -d " " -f 3)
retry_value=$(          grep -E "^retry_value "
${ParameterFile} | cut -d " " -f 3)

#=====
# Recognize the types of atoms/beads and make a list with their names:

init_micro=$((($ ( grep -E -n "Microstructure"
${ParameterFile} | cut -d ":" -f 1)+1))
final_micro=$((($ ( grep -E -n "List of components"
${ParameterFile} | cut -d ":" -f 1)-1))
init_compass=$((($ ( grep -E -n "List of components"
${ParameterFile} | cut -d ":" -f 1)+1))
final_compass=$((($ (grep -E -n "Definition of system parameters"
${ParameterFile} | cut -d ":" -f 1)-1))

sed -n ${init_micro},${final_micro}p          ${ParameterFile} >
structure.tmp
sed -n ${init_compass},${final_compass}p  ${ParameterFile} >
components.tmp

#=====
# Write the Playmol input file:

echo -e "*****Writing input for Playmol***** \n. \n.. \n..."
"
echo "# File generated from 'polybuild' script
# creation date: $(date)
" > ${InputPlaymolFile}

while read id type mass; do
  echo "atom_type          ${type}
mass                    ${type}          ${mass}" >> ${InputPlaymolFile}
done < components.tmp
rm components.tmp

echo "define          ro as ${ro}          # numeric density
bond_type          *      *      ${k_spring} ${xeq_spring}

" >> ${InputPlaymolFile}

```

```

# Read the microstructure and generate a configuration file in xyz
format:

atom_count=1
molecule_count=1
> file1.tmp
> ${xyz_file}
while read line; do

    echo "# molecule ${molecule_count} " >> ${InputPlaymolFile}
    n_words="$(echo "${line}" | wc -w)"

    quantity="$(echo "${line}" | cut -d " " -f ${n_words})"
    echo "# N${molecule_count} = ${quantity}" >> ${InputPlaymolFile}
    echo "packmol    copy ${molecule_count} ${quantity} " >> file1.tmp
    molecule_count=$((molecule_count+1))

    atom_init=${atom_count}
    x_atom=0.000

    for n in $(seq 1 2 $((n_words-1))) ; do
        type="$(echo "${line}" | cut -d " " -f ${n})"
        block_size="$(echo "${line}" | cut -d " " -f $((n+1)))"

        for n2 in $(seq 1 ${block_size}); do
            echo "atom    ${atom_count}    ${type}" >> ${InputPlaymolFile}
            echo "${atom_count}    ${x_atom}    0.000    0.000" >>
${xyz_file}
            x_atom=$(echo " scale=3; ${x_atom}+${r_bond}" | bc)
            atom_count=$((atom_count+1))
        done
    done
    atom_final=$((atom_count-1))

    echo "" >> ${InputPlaymolFile}
    for n in $(seq ${atom_init} $(( ${atom_final}-1)) ); do
        if (( ${atom_init} != ${atom_final} )); then
            echo "bond    ${n}    $((n+1)) " >> ${InputPlaymolFile}
        fi
    done
    echo "" >> ${InputPlaymolFile}
done < structure.tmp
rm structure.tmp

cp ${xyz_file} xyzfile.temp
sed -e "li $((atom_count-1))" -e \
    "li # file with xyz coordinates generated from polybuild
script" xyzfile.temp > ${xyz_file}
rm xyzfile.temp

echo "build    ${xyz_file}
box    density ${ro}
packmol seed ${seed}    tolerance ${tol}    retry ${retry_value} " >>
${InputPlaymolFile}
cat file1.tmp >> ${InputPlaymolFile}
rm file1.tmp
echo "packmol    action execute
write    lammps ${lammps_data_file}
write    lammpstrj ${lammpstrj_read_file}    " >> ${InputPlaymolFile}
echo -e "*****Completed*****\n"

```

```

#=====
# Restore input file format:
mv parameterfile.backup ${ParameterFile}

#=====
Done

```

## input\_file\_template

```

=====
INPUT FILE TEMPLATE - polybuild.sh
=====

[Annotations]
This is a template of an input file to be processed by the shell
script 'polybuild.sh'.
The microstructure is of a diblock-type copolymer system in which both
blocks have a truncated
Flory size distribution of size 24 (FLORY, 1953, PEBBLES JR., 1971).
The average size of the chains is 10. The sample composition is 30% in
component A, so the average
block size of component A is 3 and component B is 7.

References:
- FLORY, P. J., 1953, Principles of Polymer Chemistry, Ithaca, Cornell
University Press.
- PEBBLES JR., L. H., 1971, Molecular Weight Distributions in
Polymers, 1a ed.,
  New York, John Wiley & Sons Inc.

[Microstructure]
A 10 B 1 4
A 10 B 10 2
A 10 B 11 1
A 10 B 13 1
A 10 B 16 1
A 10 B 18 1
A 10 B 19 1
A 10 B 2 4
A 10 B 20 1
A 10 B 3 5
A 10 B 4 4
A 10 B 5 6
A 10 B 6 3
A 10 B 7 4
A 10 B 8 1
A 10 B 9 2
A 11 B 1 3
A 11 B 10 2
A 11 B 11 2
A 11 B 13 2
A 11 B 14 1
A 11 B 16 1
A 11 B 18 1

```

A 11 B 2 3  
A 11 B 20 1  
A 11 B 3 4  
A 11 B 5 2  
A 11 B 6 2  
A 11 B 7 2  
A 11 B 9 1  
A 12 B 1 2  
A 12 B 10 3  
A 12 B 12 1  
A 12 B 15 1  
A 12 B 17 1  
A 12 B 2 2  
A 12 B 24 1  
A 12 B 3 1  
A 12 B 4 2  
A 12 B 5 2  
A 12 B 7 1  
A 12 B 8 1  
A 13 B 11 1  
A 13 B 13 1  
A 13 B 14 1  
A 13 B 2 5  
A 13 B 3 1  
A 13 B 5 2  
A 13 B 6 1  
A 14 B 1 4  
A 14 B 2 1  
A 14 B 22 1  
A 14 B 3 1  
A 14 B 9 1  
A 15 B 13 1  
A 15 B 3 1  
A 15 B 6 1  
A 15 B 8 1  
A 15 B 9 1  
A 16 B 18 1  
A 16 B 2 1  
A 16 B 23 1  
A 16 B 5 1  
A 17 B 3 1  
A 17 B 7 1  
A 18 B 1 1  
A 18 B 5 1  
A 19 B 1 1  
A 1 B 1 208  
A 1 B 10 76  
A 1 B 11 55  
A 1 B 12 48  
A 1 B 13 47  
A 1 B 14 33  
A 1 B 15 35  
A 1 B 16 26  
A 1 B 17 19  
A 1 B 18 26  
A 1 B 19 21  
A 1 B 2 175  
A 1 B 20 17  
A 1 B 21 22  
A 1 B 22 15  
A 1 B 23 6

A 1 B 24 7  
A 1 B 3 152  
A 1 B 4 126  
A 1 B 5 117  
A 1 B 6 90  
A 1 B 7 94  
A 1 B 8 76  
A 1 B 9 71  
A 20 B 3 1  
A 2 B 1 137  
A 2 B 10 38  
A 2 B 11 34  
A 2 B 12 28  
A 2 B 13 26  
A 2 B 14 26  
A 2 B 15 23  
A 2 B 16 21  
A 2 B 17 18  
A 2 B 18 13  
A 2 B 19 16  
A 2 B 2 111  
A 2 B 20 7  
A 2 B 21 5  
A 2 B 22 8  
A 2 B 23 5  
A 2 B 24 7  
A 2 B 3 111  
A 2 B 4 107  
A 2 B 5 64  
A 2 B 6 79  
A 2 B 7 61  
A 2 B 8 59  
A 2 B 9 37  
A 3 B 1 89  
A 3 B 10 23  
A 3 B 11 26  
A 3 B 12 24  
A 3 B 13 10  
A 3 B 14 21  
A 3 B 15 11  
A 3 B 16 15  
A 3 B 17 12  
A 3 B 18 7  
A 3 B 19 6  
A 3 B 2 78  
A 3 B 20 8  
A 3 B 21 10  
A 3 B 22 6  
A 3 B 23 6  
A 3 B 24 6  
A 3 B 3 65  
A 3 B 4 55  
A 3 B 5 50  
A 3 B 6 53  
A 3 B 7 45  
A 3 B 8 37  
A 3 B 9 31  
A 4 B 1 54  
A 4 B 10 18  
A 4 B 11 11  
A 4 B 12 14



A 4 B 13 18  
A 4 B 14 2  
A 4 B 15 10  
A 4 B 16 6  
A 4 B 17 8  
A 4 B 18 7  
A 4 B 19 4  
A 4 B 2 49  
A 4 B 20 6  
A 4 B 21 4  
A 4 B 22 6  
A 4 B 23 7  
A 4 B 24 5  
A 4 B 3 40  
A 4 B 4 47  
A 4 B 5 57  
A 4 B 6 31  
A 4 B 7 15  
A 4 B 8 16  
A 4 B 9 28  
A 5 B 1 38  
A 5 B 10 11  
A 5 B 11 15  
A 5 B 12 11  
A 5 B 13 7  
A 5 B 14 11  
A 5 B 15 4  
A 5 B 16 6  
A 5 B 17 7  
A 5 B 18 2  
A 5 B 19 4  
A 5 B 2 36  
A 5 B 20 6  
A 5 B 23 6  
A 5 B 3 26  
A 5 B 4 26  
A 5 B 5 18  
A 5 B 6 19  
A 5 B 7 27  
A 5 B 8 14  
A 5 B 9 15  
A 6 B 1 31  
A 6 B 10 3  
A 6 B 11 6  
A 6 B 12 7  
A 6 B 13 5  
A 6 B 14 4  
A 6 B 15 9  
A 6 B 16 3  
A 6 B 17 4  
A 6 B 18 3  
A 6 B 19 2  
A 6 B 2 31  
A 6 B 20 2  
A 6 B 24 1  
A 6 B 3 25  
A 6 B 4 12  
A 6 B 5 15  
A 6 B 6 14  
A 6 B 7 11  
A 6 B 8 10

A 6 B 9 8  
A 7 B 1 19  
A 7 B 10 2  
A 7 B 11 4  
A 7 B 12 3  
A 7 B 13 2  
A 7 B 14 4  
A 7 B 15 2  
A 7 B 16 2  
A 7 B 17 1  
A 7 B 18 1  
A 7 B 19 2  
A 7 B 2 17  
A 7 B 20 1  
A 7 B 3 13  
A 7 B 4 14  
A 7 B 5 15  
A 7 B 6 11  
A 7 B 7 9  
A 7 B 8 9  
A 7 B 9 6  
A 8 B 1 13  
A 8 B 10 1  
A 8 B 11 3  
A 8 B 12 3  
A 8 B 13 1  
A 8 B 14 4  
A 8 B 16 2  
A 8 B 17 1  
A 8 B 2 14  
A 8 B 21 2  
A 8 B 22 1  
A 8 B 23 1  
A 8 B 24 1  
A 8 B 3 9  
A 8 B 4 7  
A 8 B 5 6  
A 8 B 6 4  
A 8 B 7 2  
A 8 B 8 11  
A 8 B 9 6  
A 9 B 1 5  
A 9 B 10 5  
A 9 B 11 3  
A 9 B 12 2  
A 9 B 14 1  
A 9 B 17 1  
A 9 B 18 1  
A 9 B 2 6  
A 9 B 23 1  
A 9 B 24 1  
A 9 B 3 10  
A 9 B 4 9  
A 9 B 5 1  
A 9 B 6 5  
A 9 B 7 2  
A 9 B 8 5  
A 9 B 9 3  
B 13 2

[ List of components and their masses ]

```
1 A 1.0
2 B 1.0

[ Definition of system parameters to be packed ]
ro      = 3      # numeric density of simulation box
lx      = 25     # x-dimension of simulation box
ly      = 25     # y-dimension of simulation box
lz      = 25     # z-dimension of simulation box
r_bond  = 0.4    # initial distance between bonded atoms
k_spring = 2.0   # elastic constant of chemical bonding potential
xeq_spring = 0.0 # equilibrium distance of chemical bonding potential

[ Setting Playmol Parameters for Packing ]
seed    = 54389  # seed for Playmol random number generator
tol     = 0.40   # tolerance on distance between molecules
retry_value = 0.95 # multiplicative factor for tolerance
```

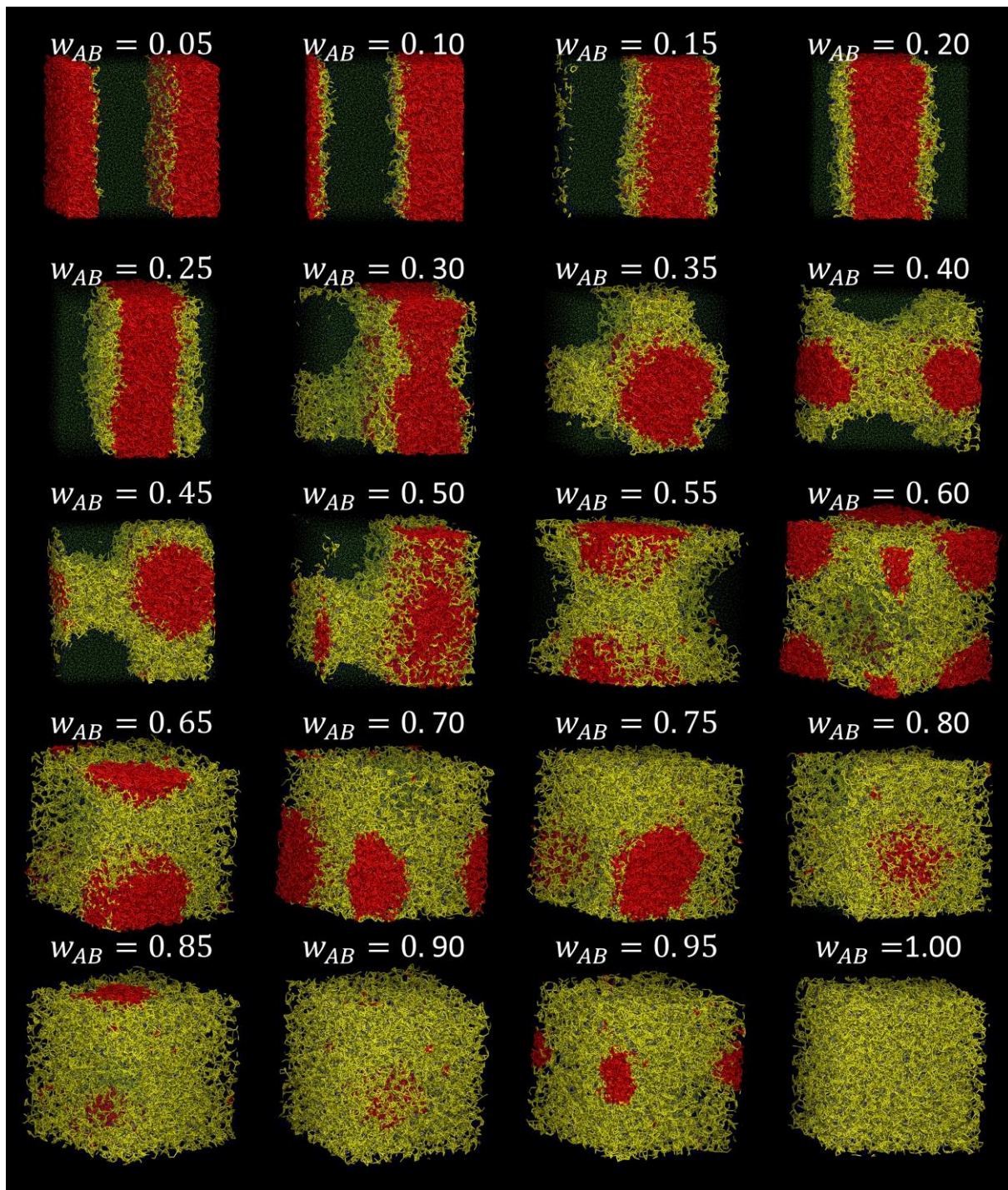
## Apêndice C.

# Estruturas Finais e Diagramas de Fator de Estrutura Obtidos no Estudo das Blendas

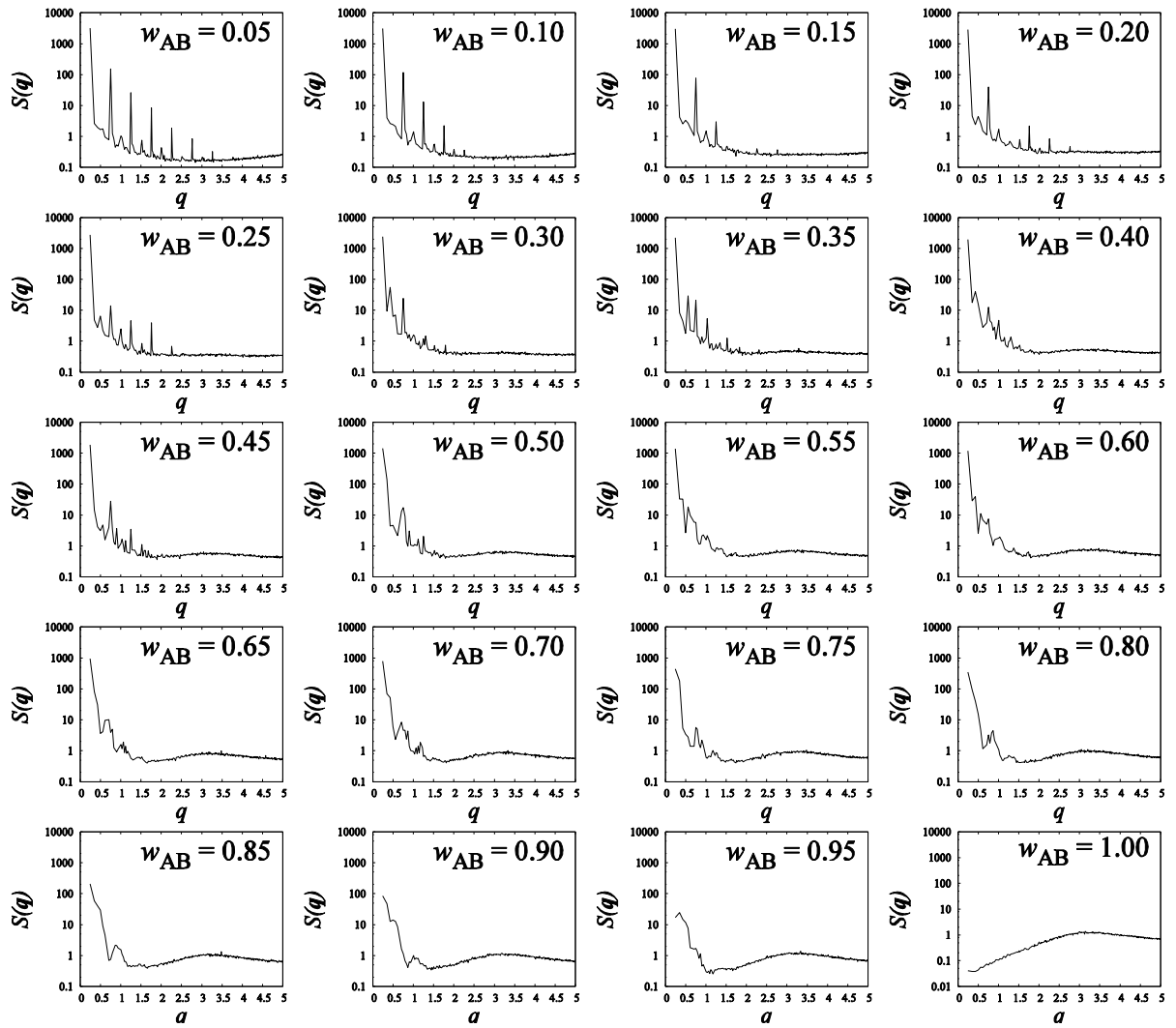
Este conteúdo adicional contém as renderizações e diagramas de fator de estrutura para todas as configurações finais obtidas nas simulações realizadas para estudo da mistura formada entre homopolímeros não compatíveis e copolímeros. Os sistemas copoliméricos são reapresentados na **Tabela C1**, sendo que os pares de imagens são apresentados na mesma ordem que figuram na tabela. O componente do tipo A é representado por traços vermelhos, caso componha cadeias homopoliméricas, ou amarelas, caso componha cadeias copoliméricas. O componente do tipo B é representado por pequenos pontos, que podem ser verdes (homopolímero) ou azuis (copolímero).

**Tabela C1:** Diferentes sistemas copoliméricos utilizados nas simulações.

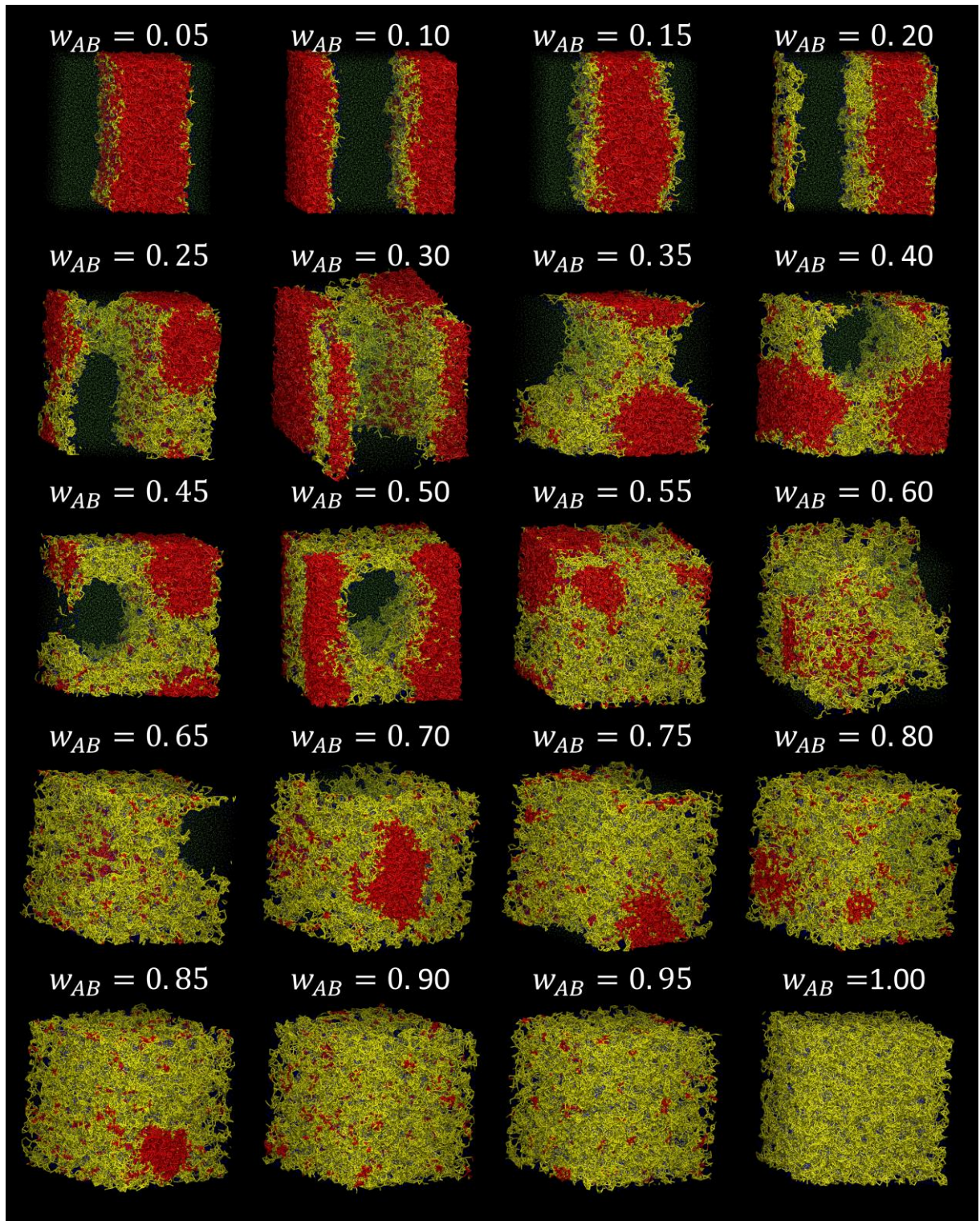
ID DO SISTEMA COPOLIMÉRICO	TIPO	DTC	$(\bar{v})_{AB}$	DCQ	$\bar{f}_A$
$A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$	alternado	não dispersa	10	não dispersa	0,50
$A_1B_3A_2B_2A_3$	alternado	não dispersa	11	não dispersa	0,55
$A_1B_3A_2B_2A_3B_1$	alternado	não dispersa	12	não dispersa	0,50
$A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$	dibloco	não dispersa	10	bidispersa	0,50
$A_2B_2A_2B_2A_2$	alternado	não dispersa	10	não dispersa	0,60
$A_2B_2A_2B_2A_2B_2$	alternado	não dispersa	12	não dispersa	0,50
$A_2B_3A_3B_2$	alternado	não dispersa	10	não dispersa	0,50
$A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$	dibloco	não dispersa	10	bidispersa	0,50
$A_3B_2A_2B_3$	alternado	não dispersa	10	não dispersa	0,50
$A_3B_7$	dibloco	não dispersa	10	não dispersa	0,30
$A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$	dibloco	não dispersa	10	bidispersa	0,50
$A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$	dibloco	não dispersa	10	bidispersa	0,50
$A_5B_5$	dibloco	não dispersa	10	não dispersa	0,50
DTC do tipo Flory	dibloco	Flory	10	não dispersa	0,50



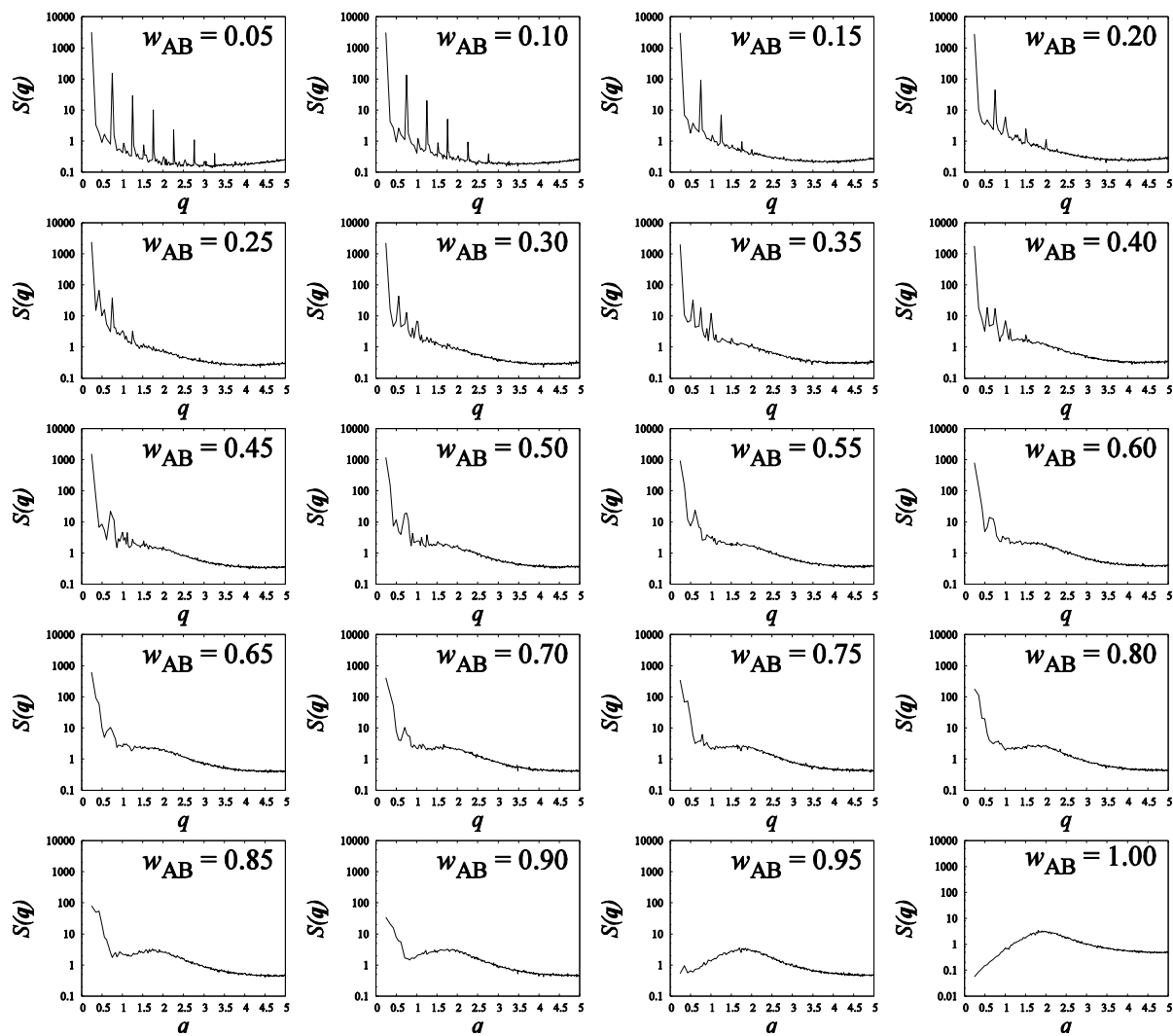
**Figura C1:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$ .



**Figura C2:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolímero  $A_1B_1A_1B_1A_1B_1A_1B_1$ .

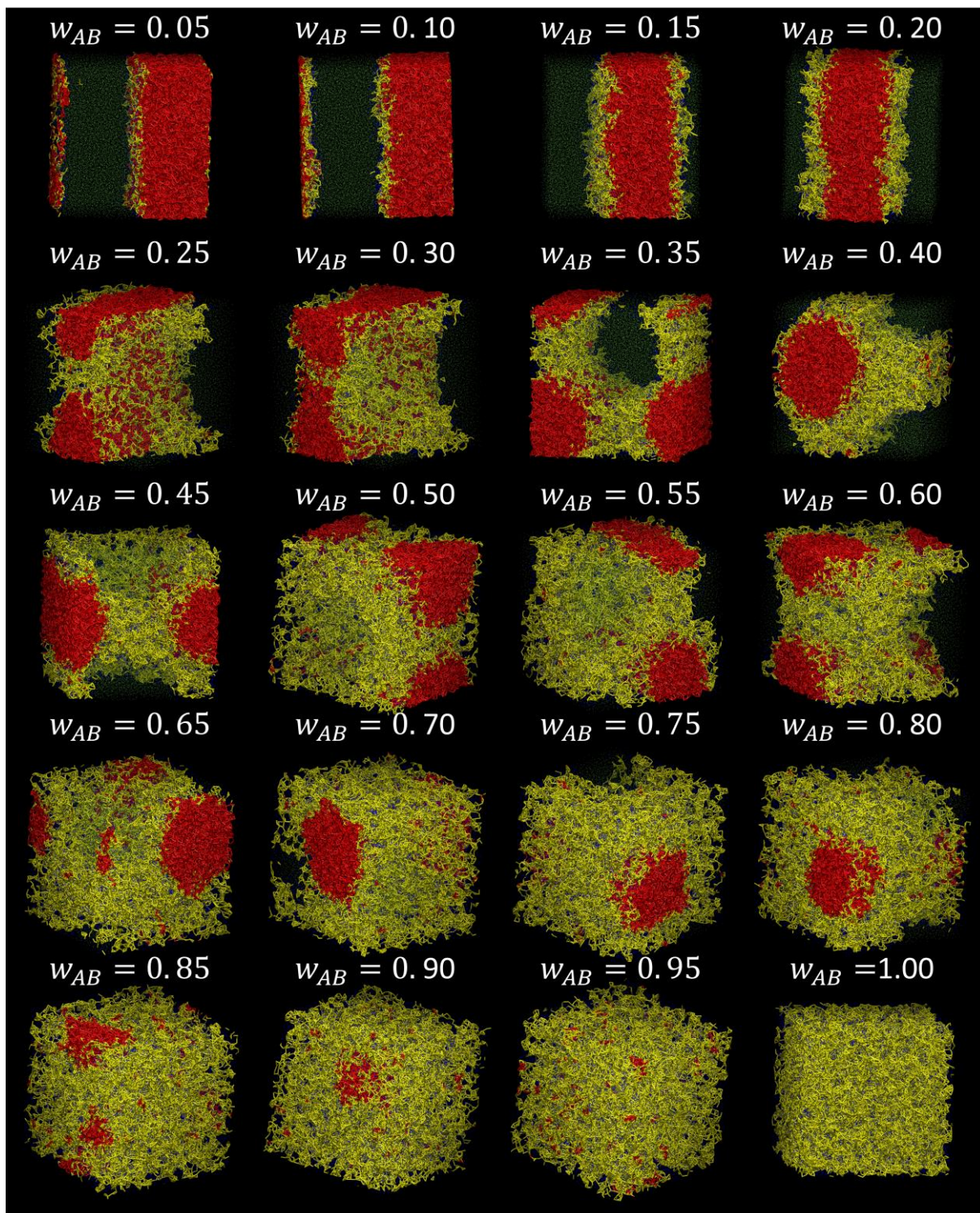


**Figure C3:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolímero  $A_1B_3A_2B_2A_3$ .

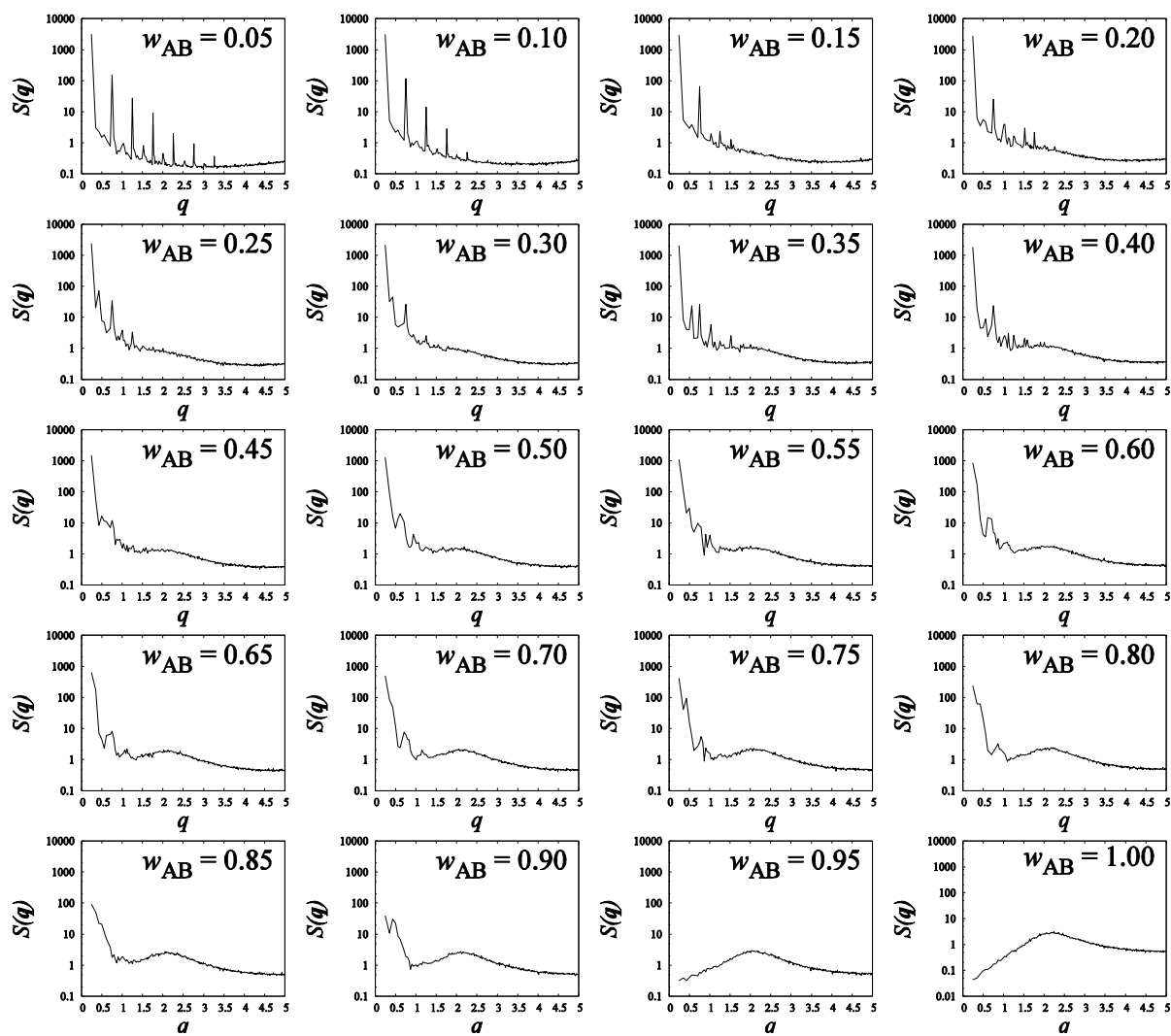


**Figure C4:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_1B_3A_2B_2A_3$ .

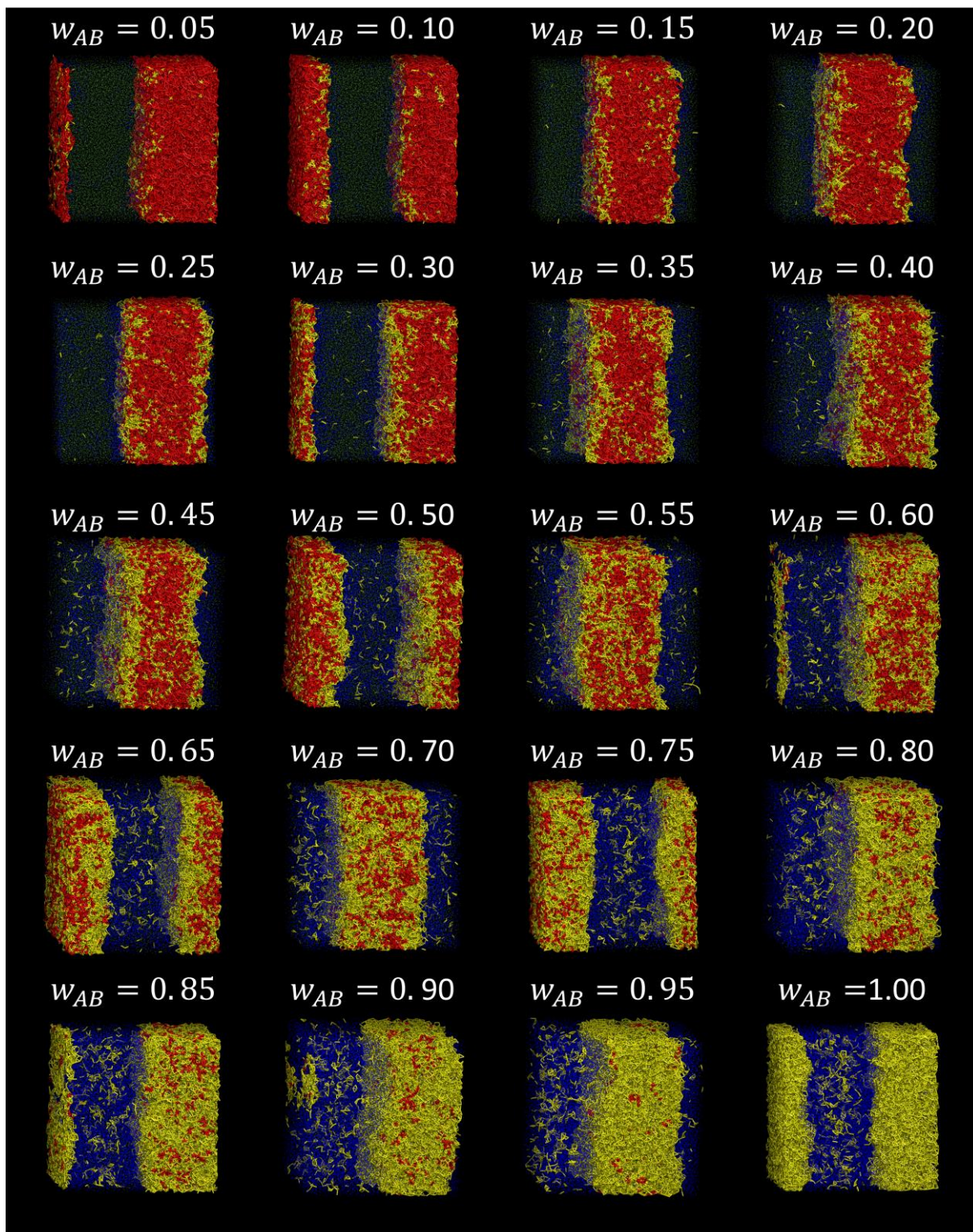




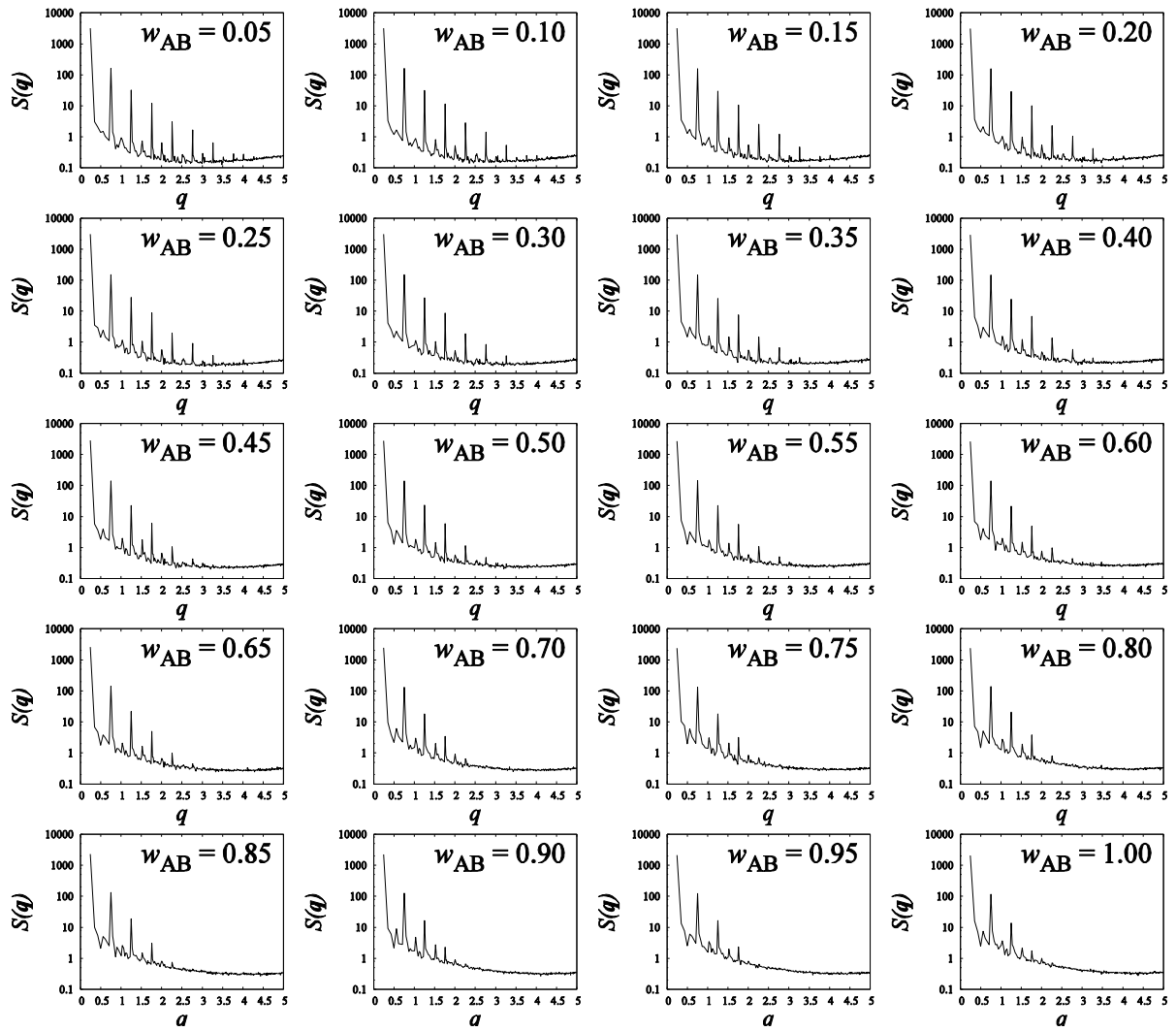
**Figure C5:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_1B_3A_2B_2A_3B_1$ .



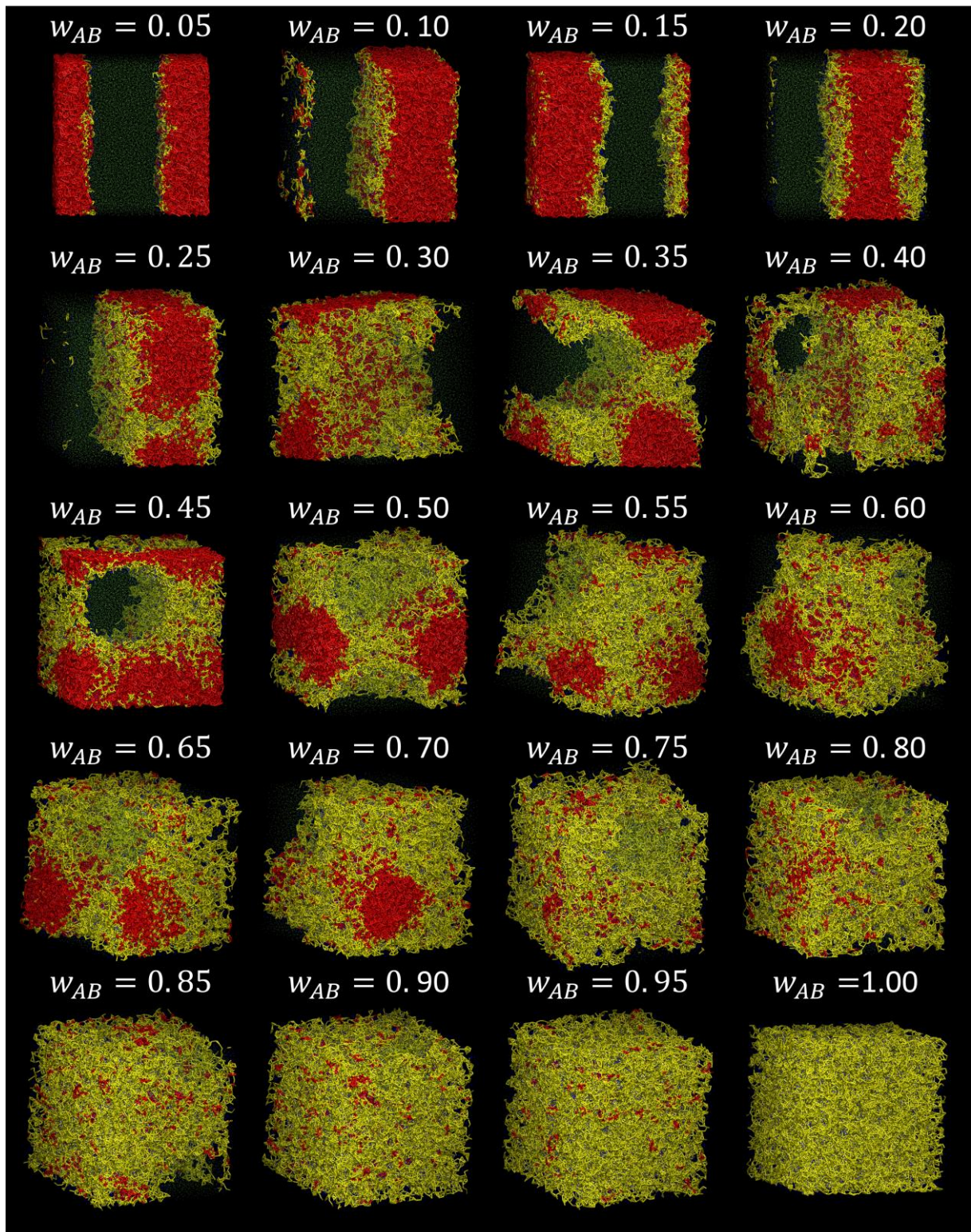
**Figure C6:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_1B_3A_2B_2A_3B_1$ .



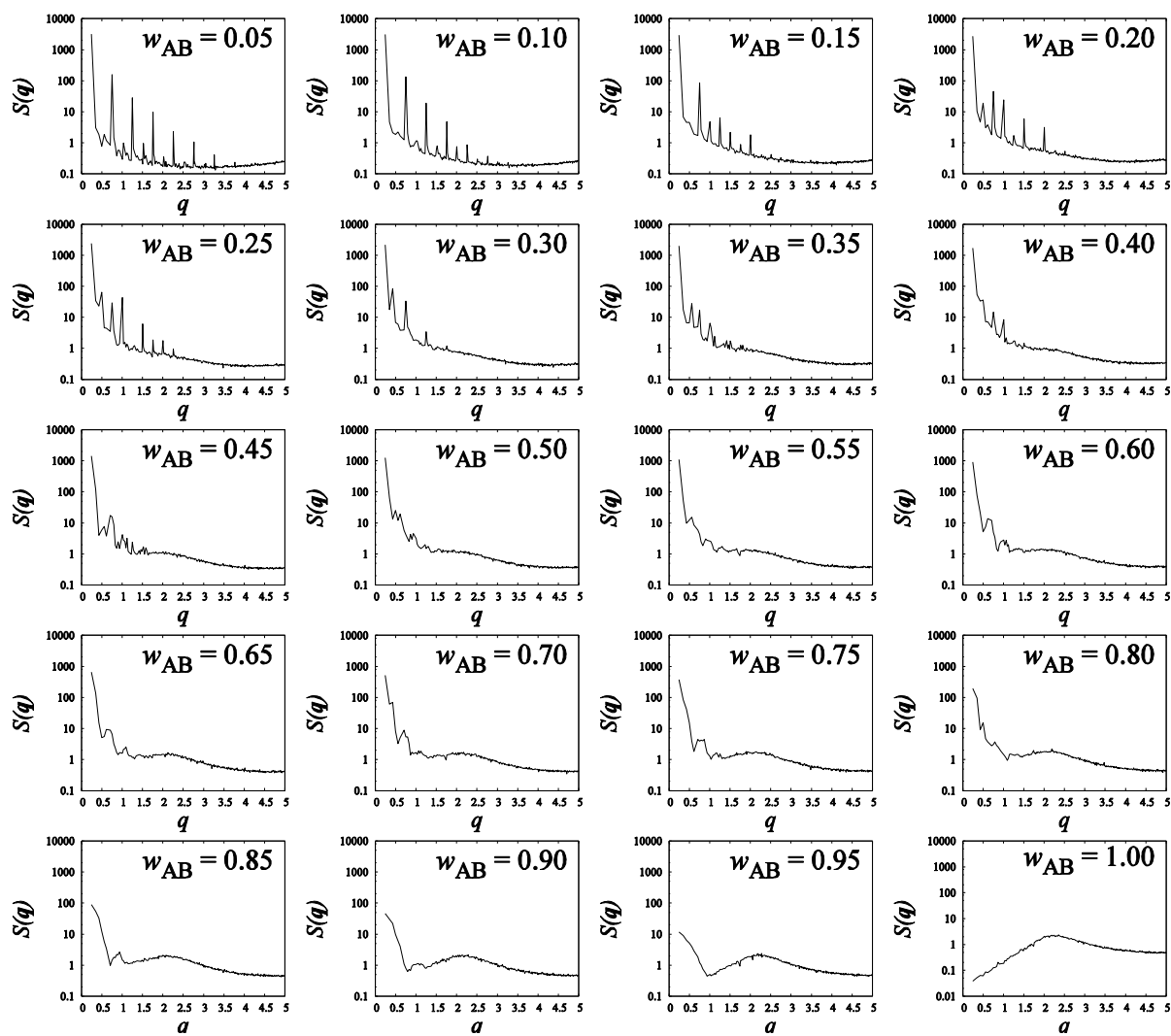
**Figure C7:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$ .



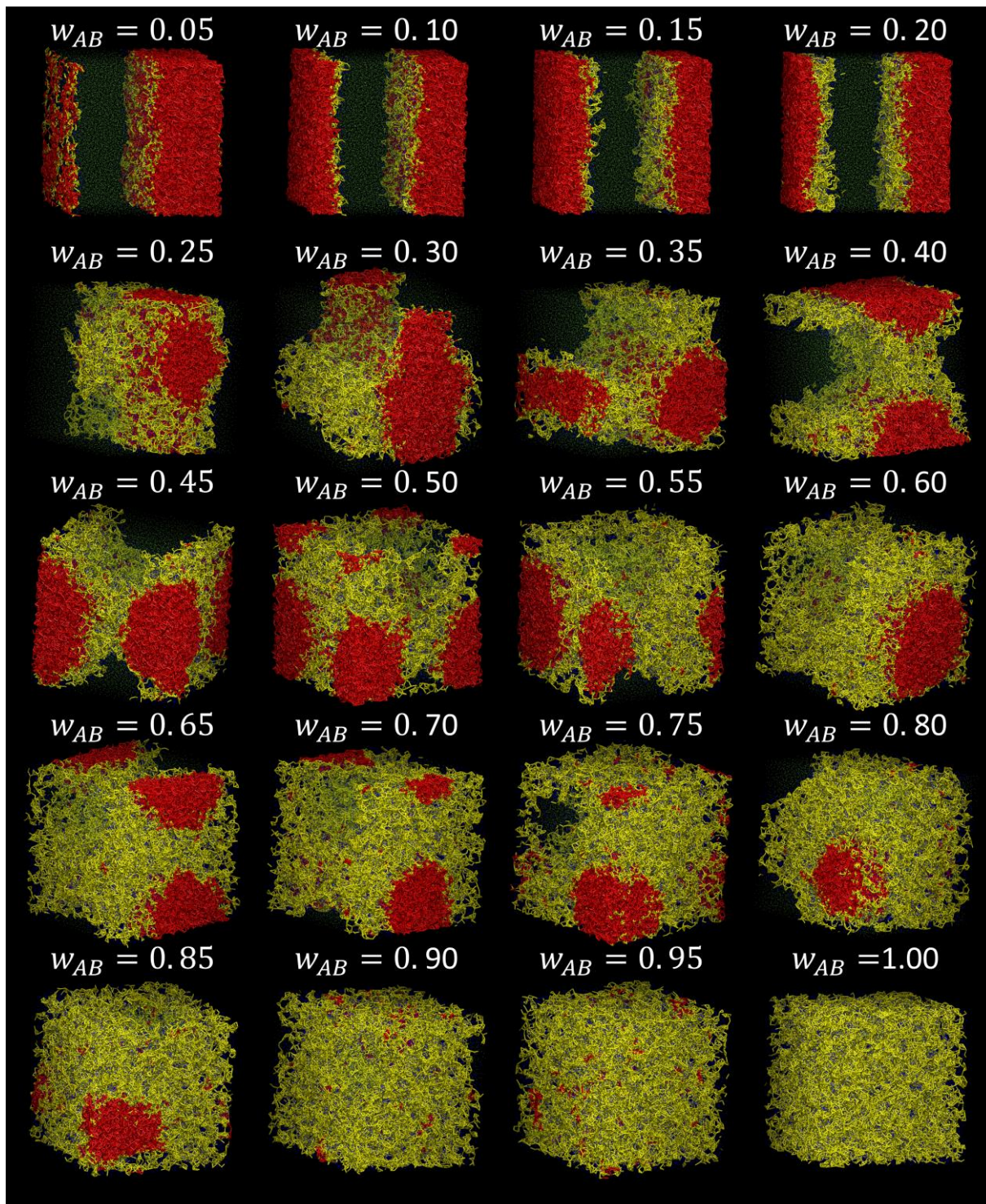
**Figure C8:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolímero  $A_1B_9(50\%)+A_9B_1(50\%)$ .



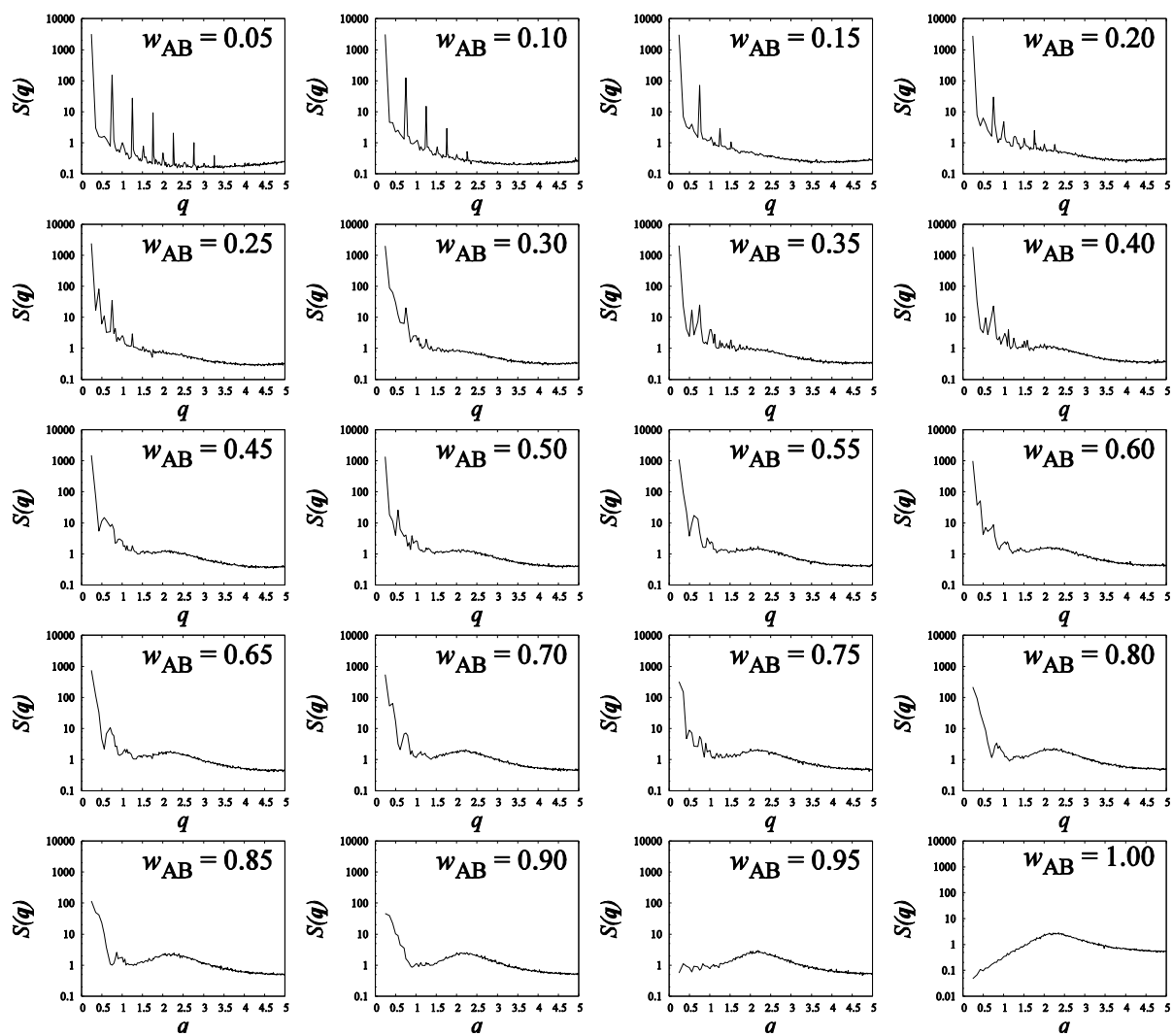
**Figure C9:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_2B_2A_2B_2A_2$ .



**Figure C10:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_2B_2A_2B_2A_2$ .

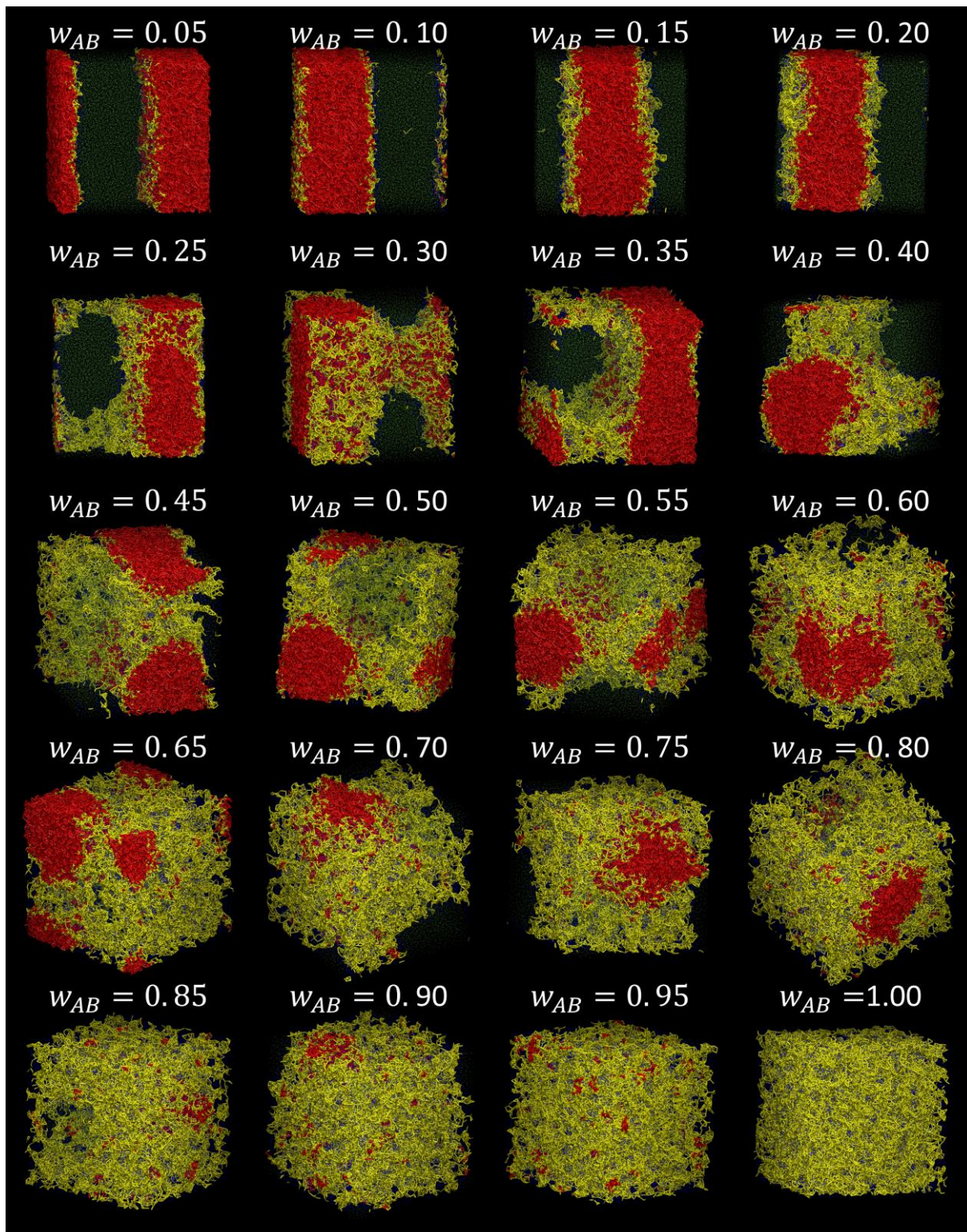


**Figure C11:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolímeroico  $A_2B_2A_2B_2A_2B_2$ .

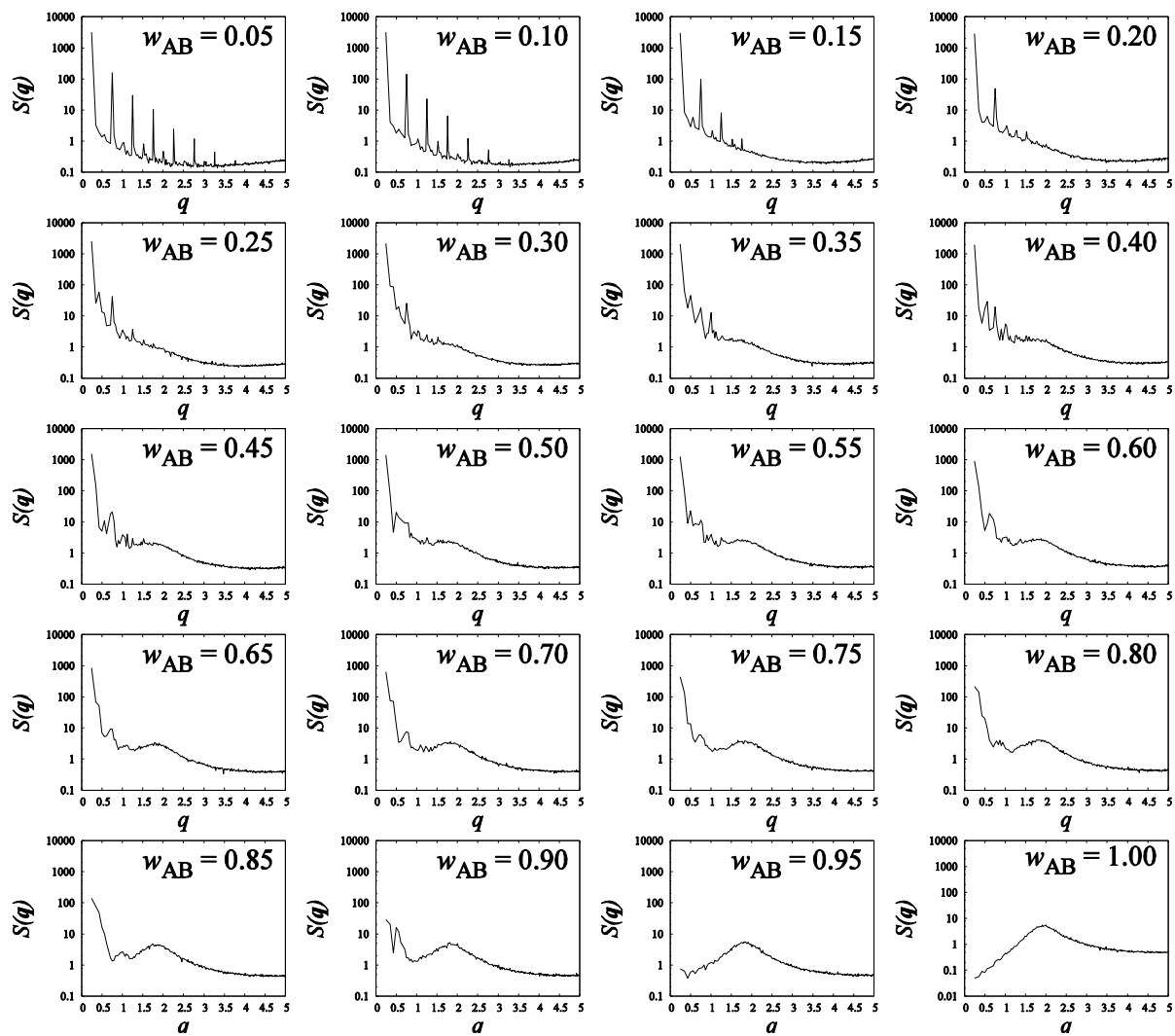


**Figure C12:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_2B_2A_2B_2A_2B_2$ .

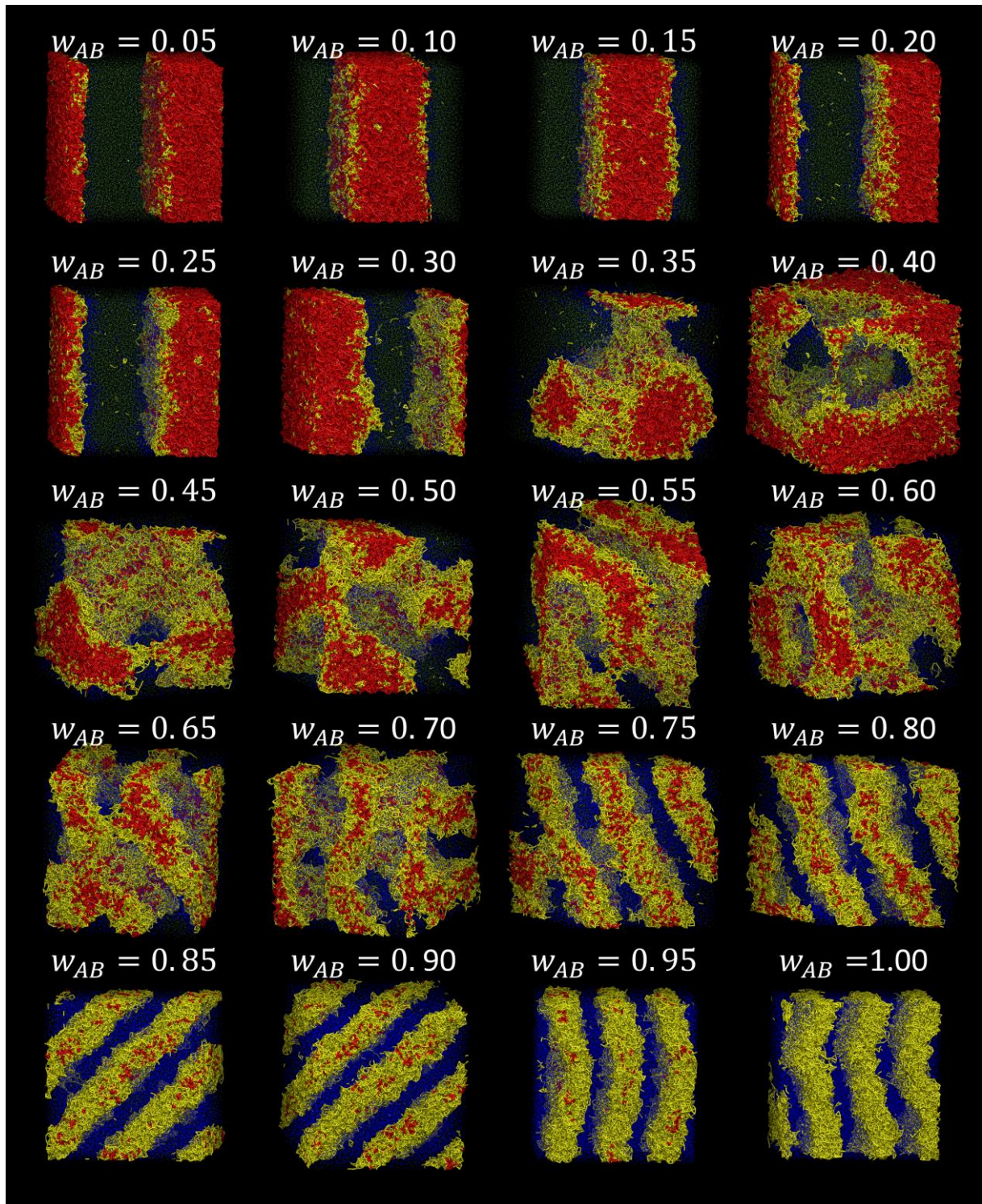




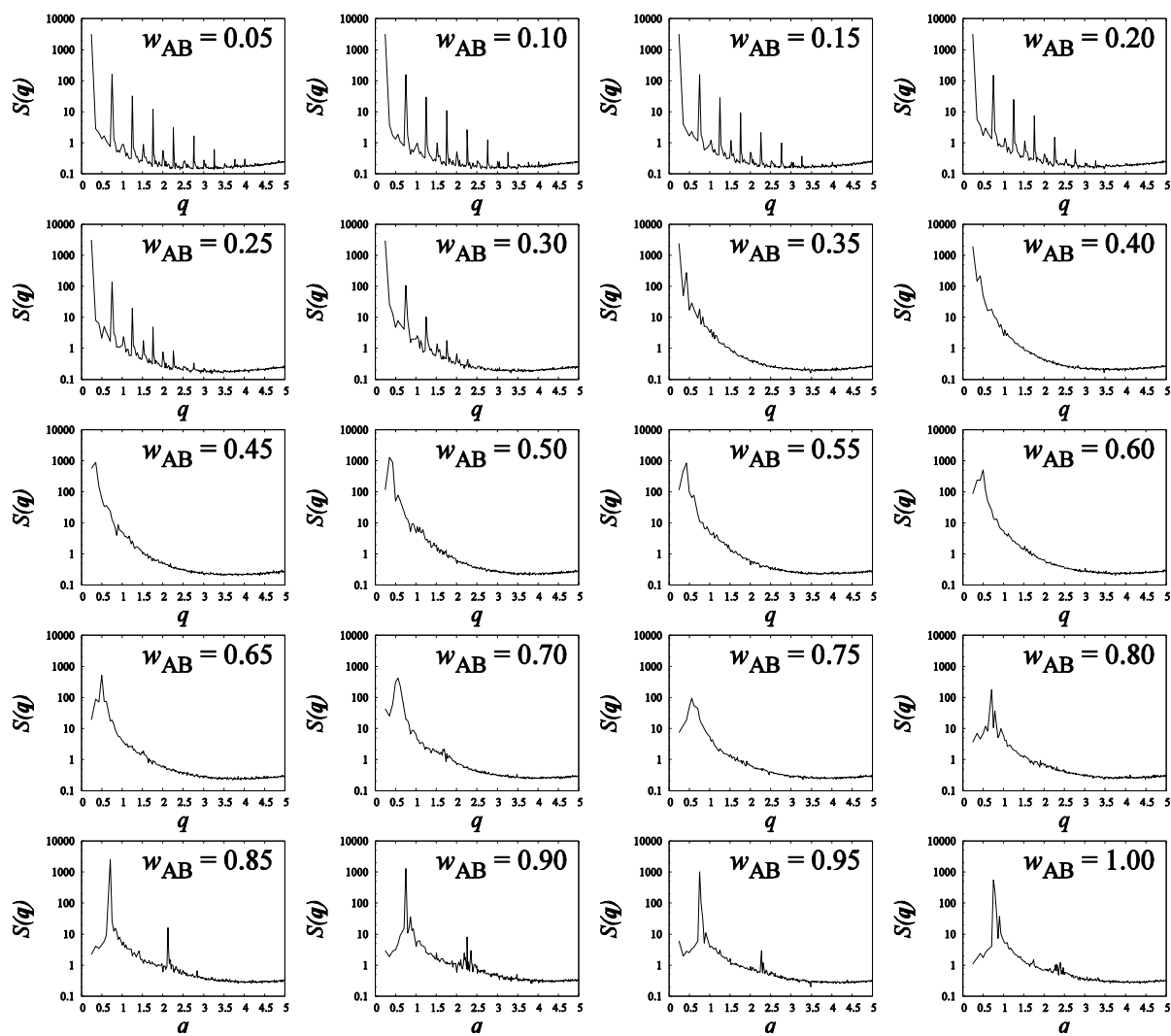
**Figure C13:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_2B_3A_3B_2$ .



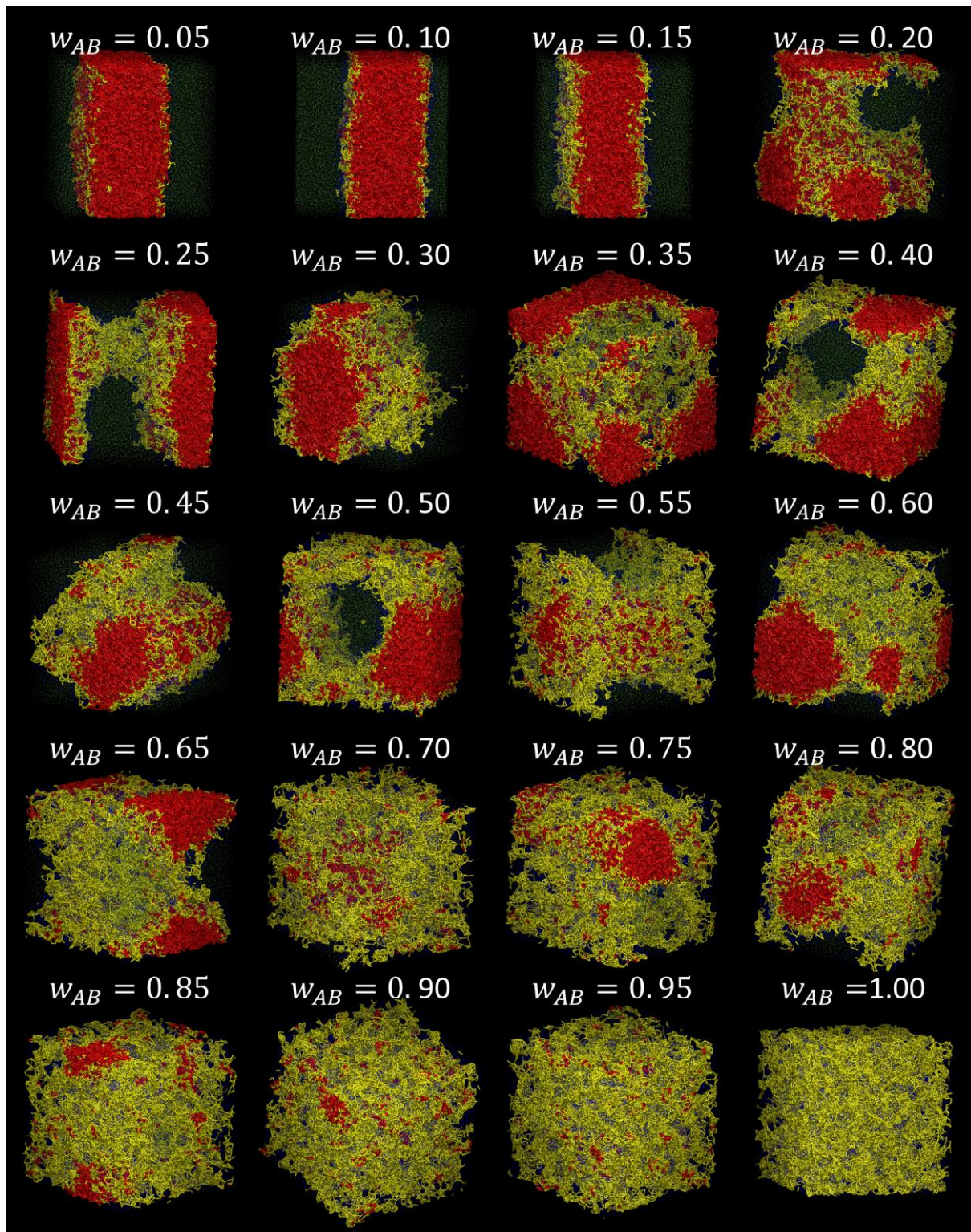
**Figure C14:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_2B_3A_3B_2$ .



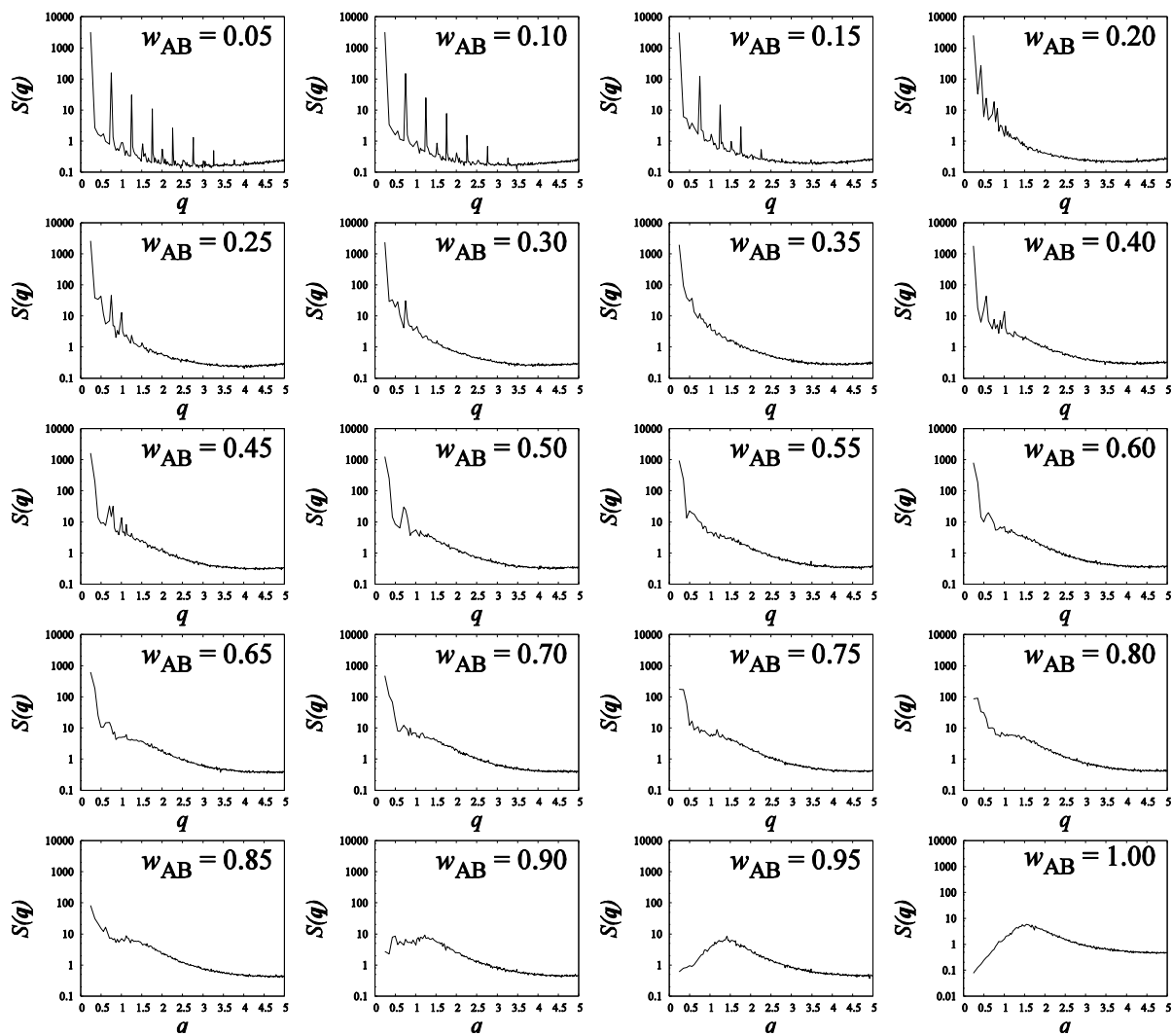
**Figure C15:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$  copolymer system.



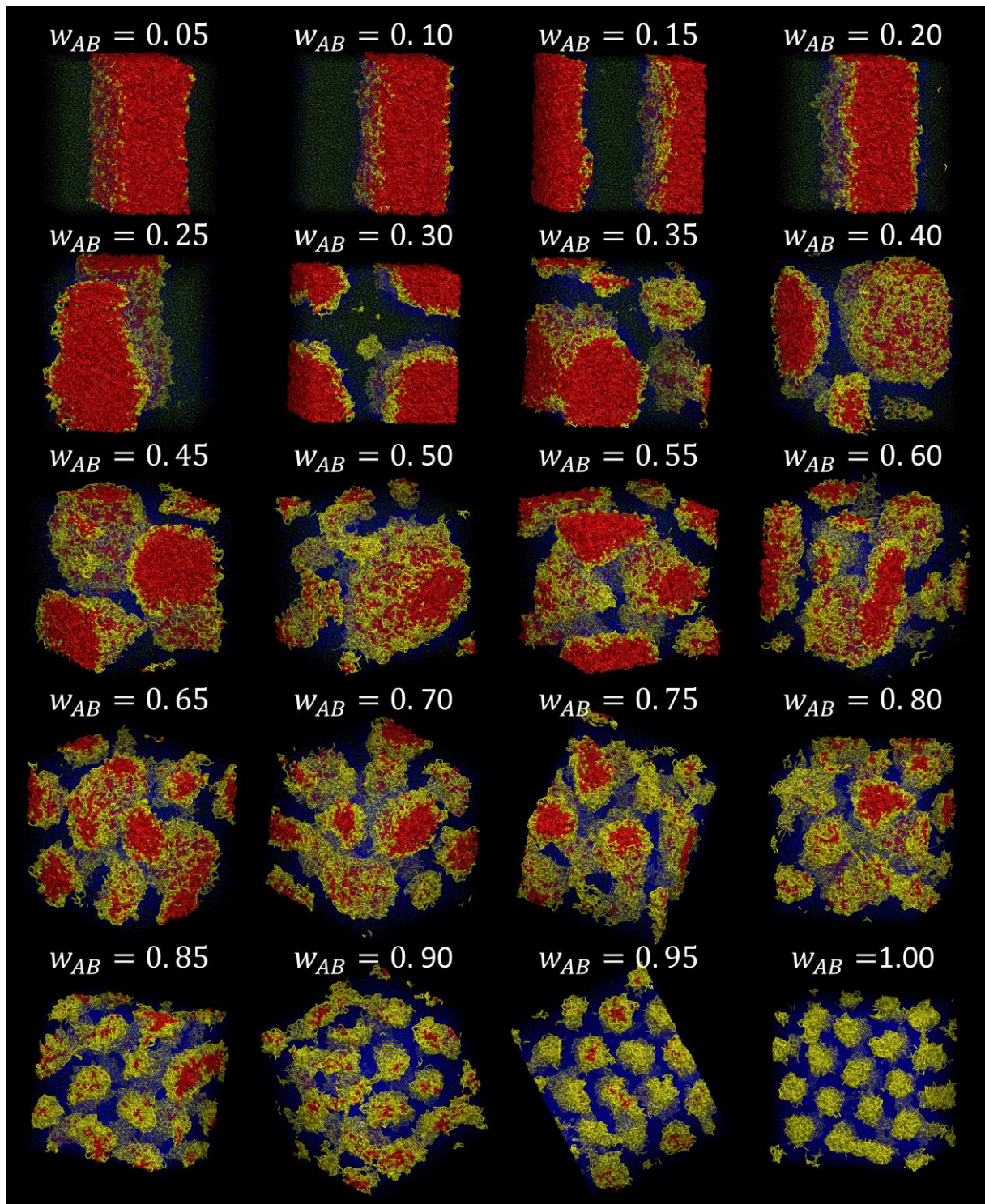
**Figure C16:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolímero  $A_2B_8(50\%)+A_8B_2(50\%)$ .



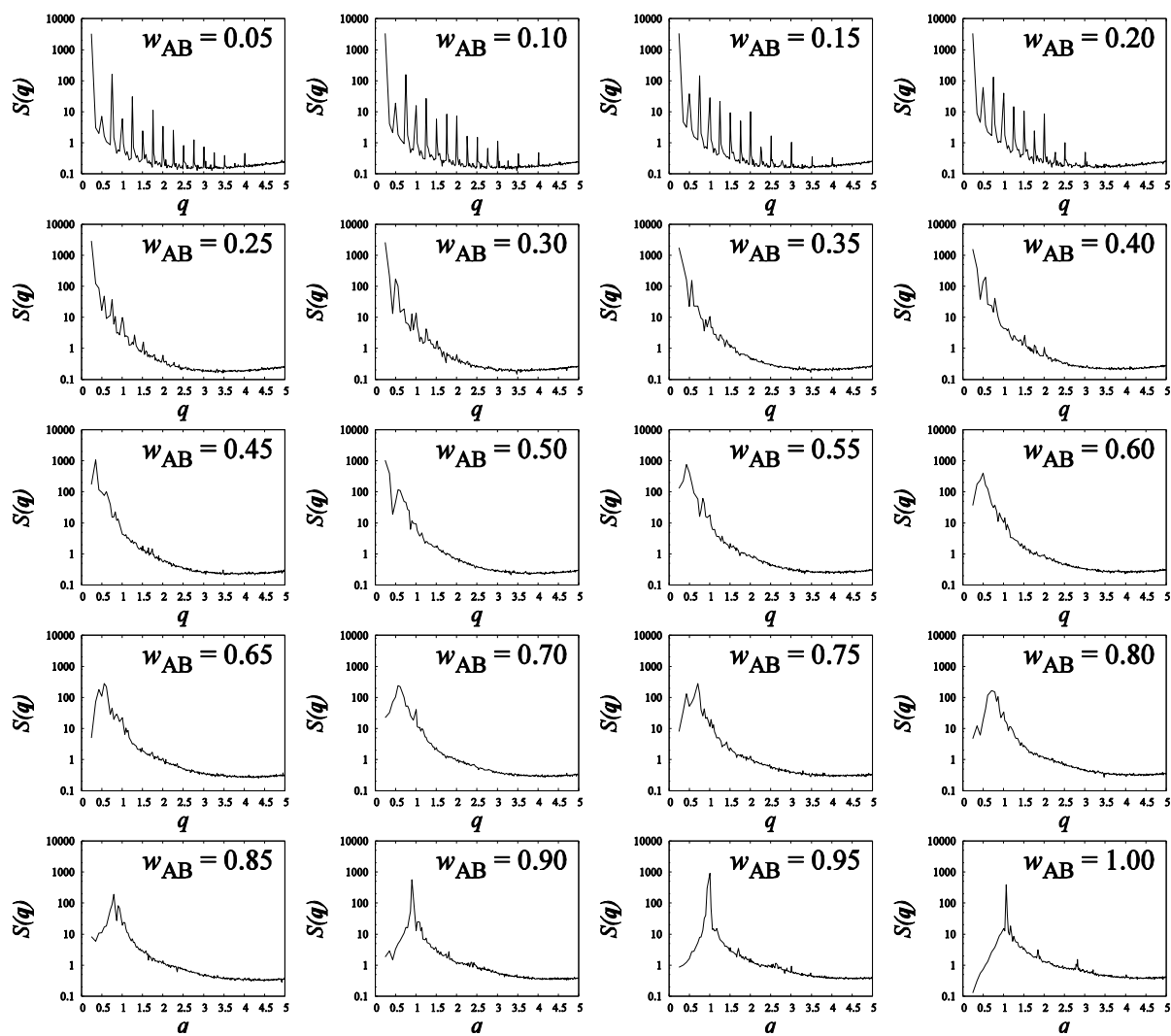
**Figure C17:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico A<sub>3</sub>B<sub>2</sub>A<sub>2</sub>B<sub>3</sub>.



**Figure C18:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_3B_2A_2B_3$ .

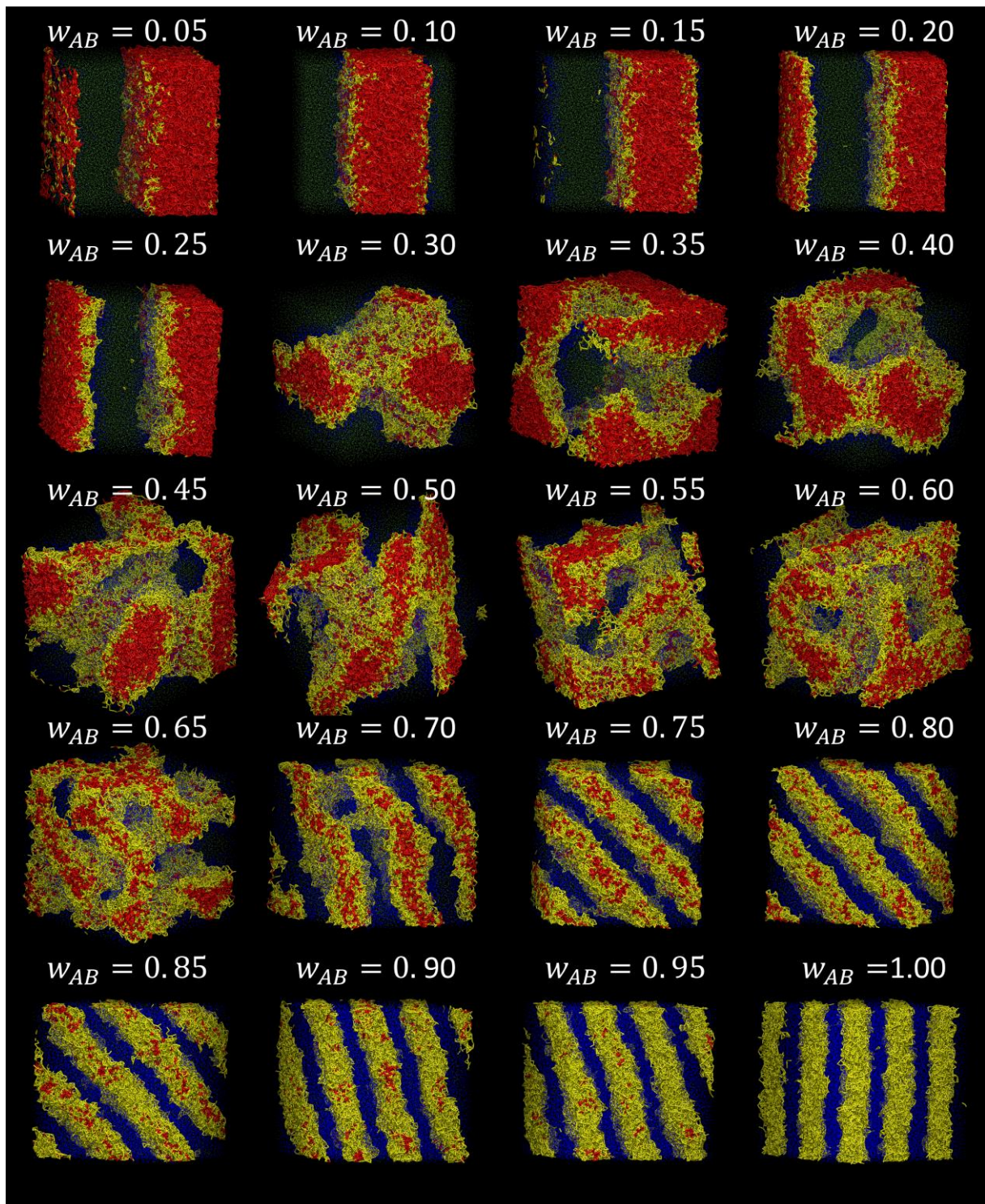


**Figure C19:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_3B_7$ .

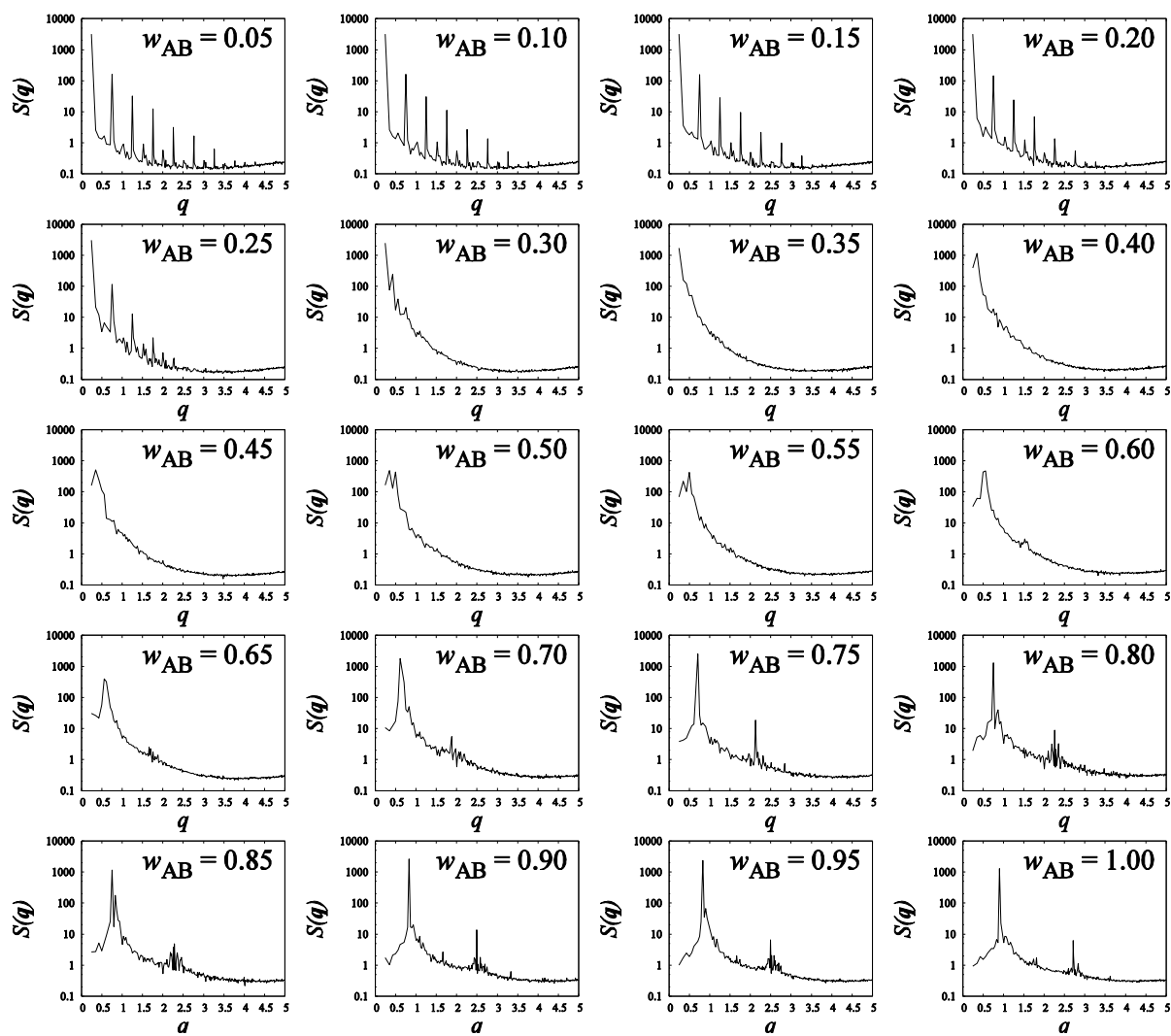


**Figure C20:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico A<sub>3</sub>B<sub>7</sub>.

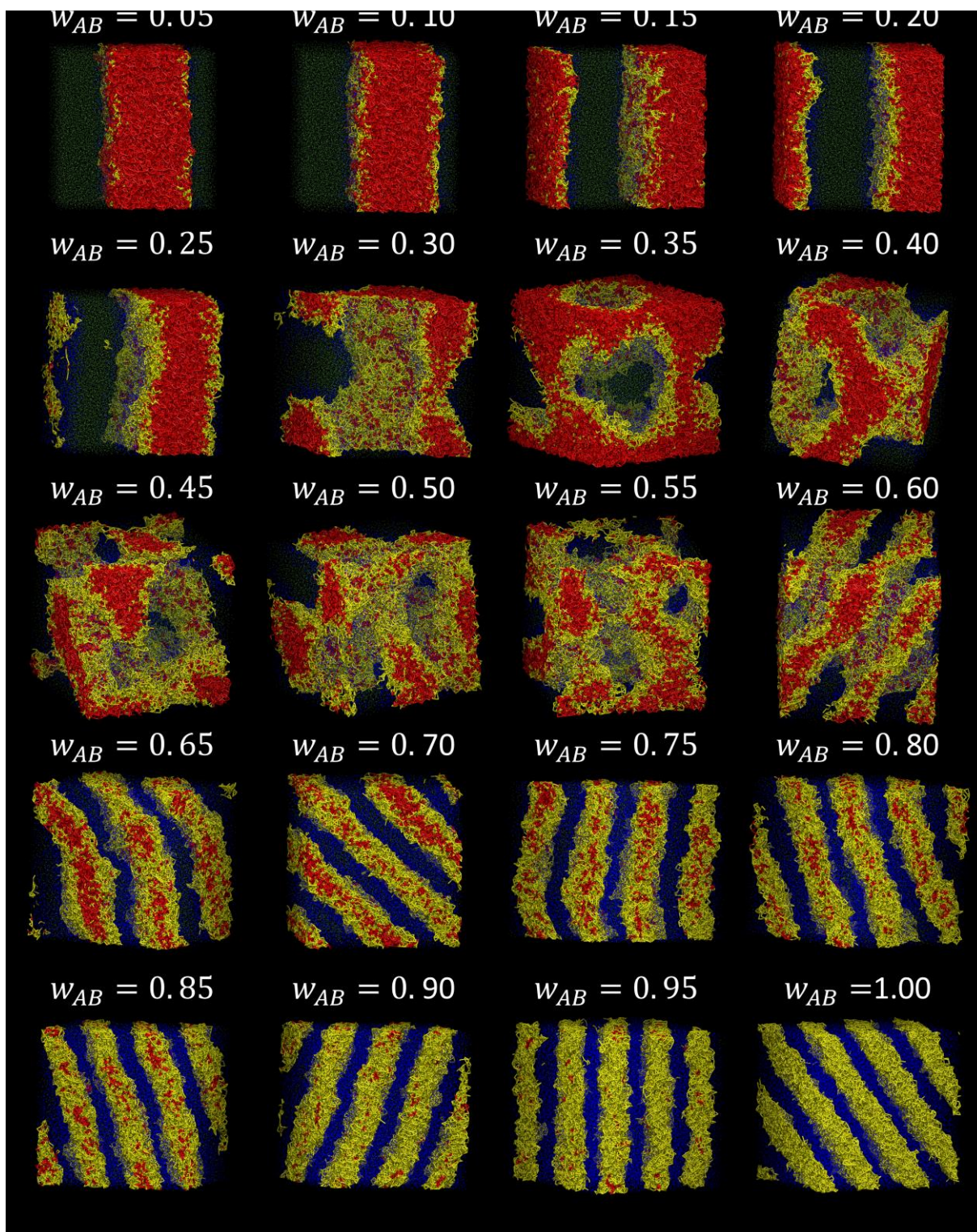




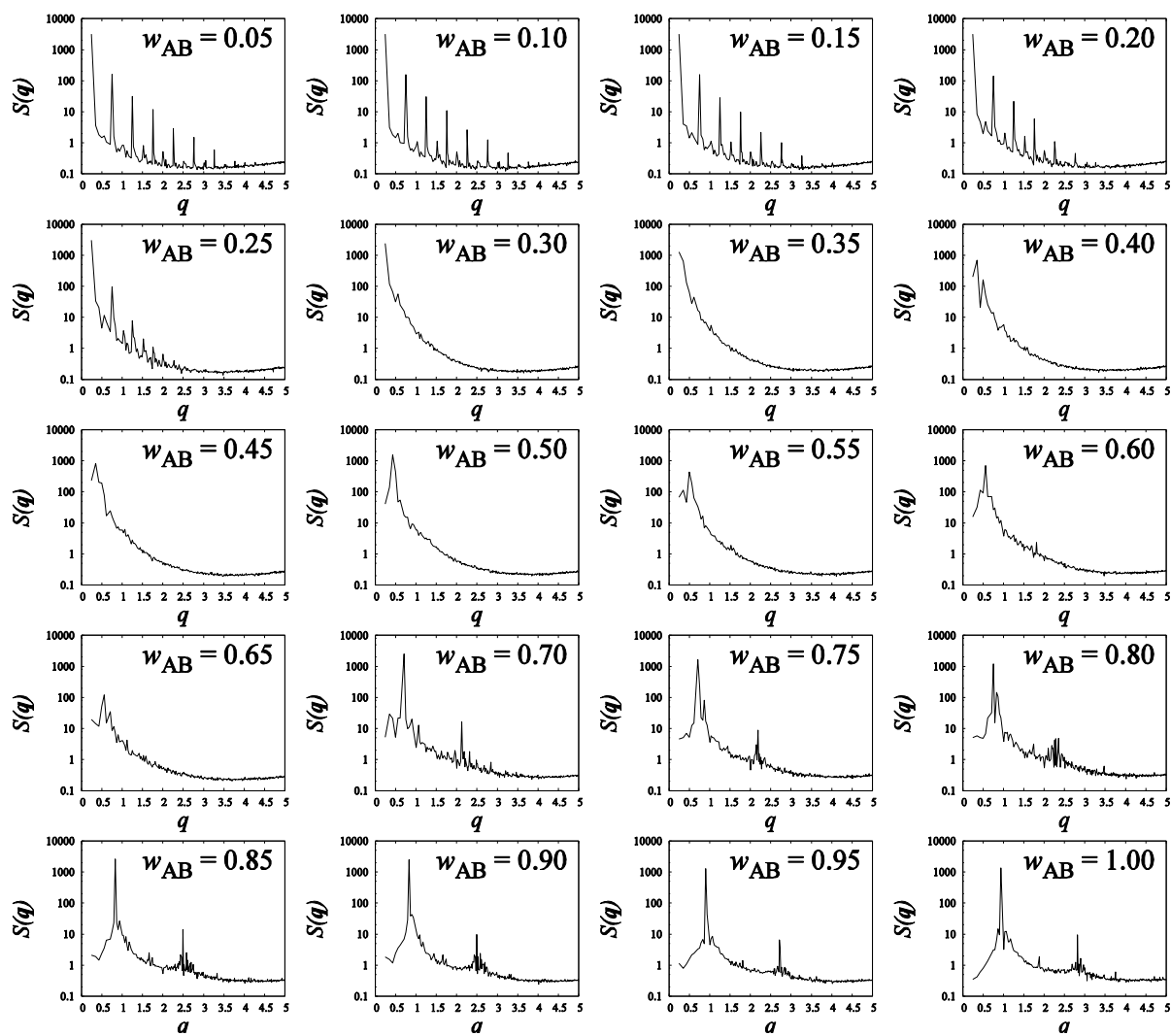
**Figure C21:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ .



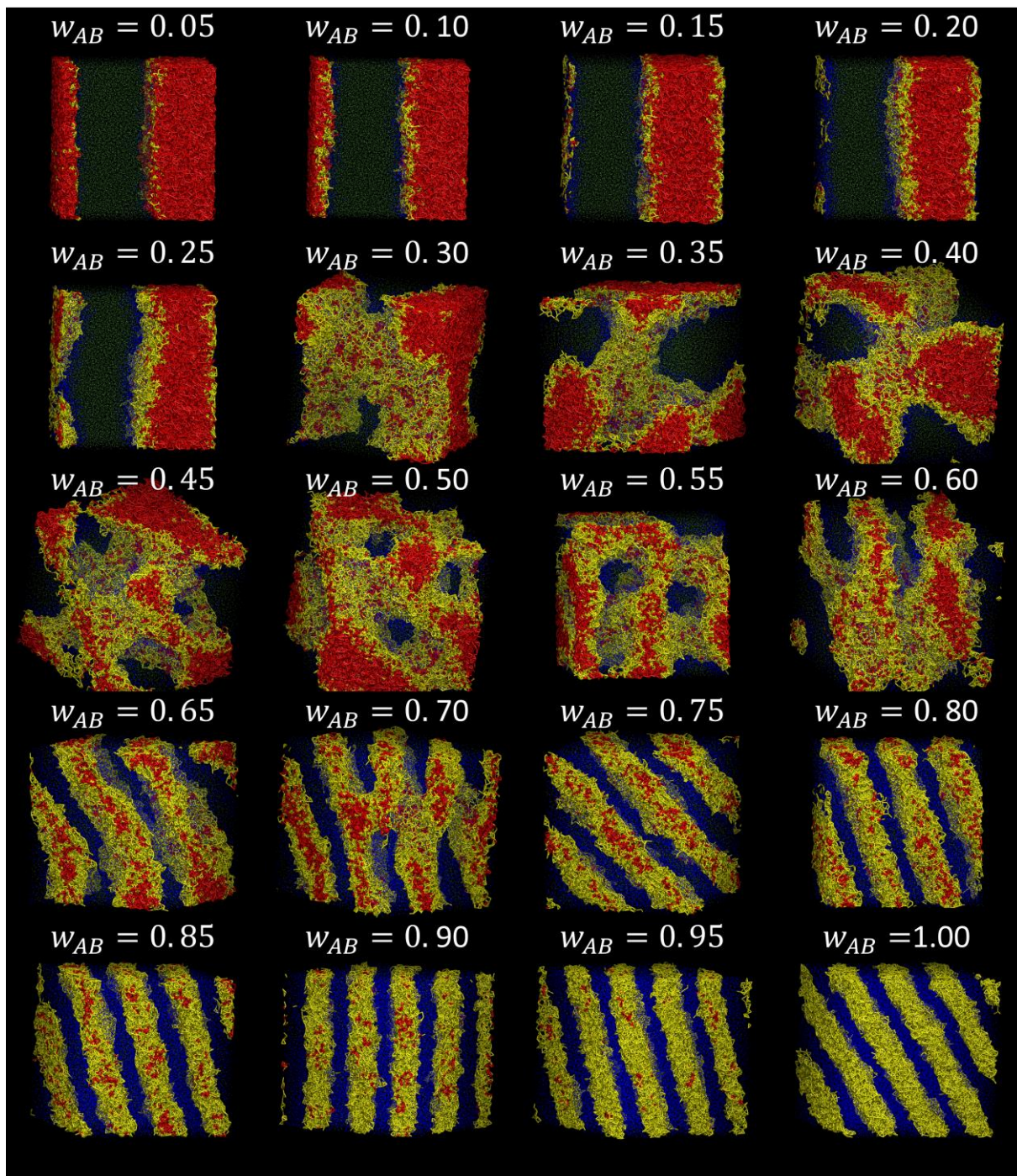
**Figure C22:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolímero  $A_3B_7(50\%)+A_7B_3(50\%)$ .



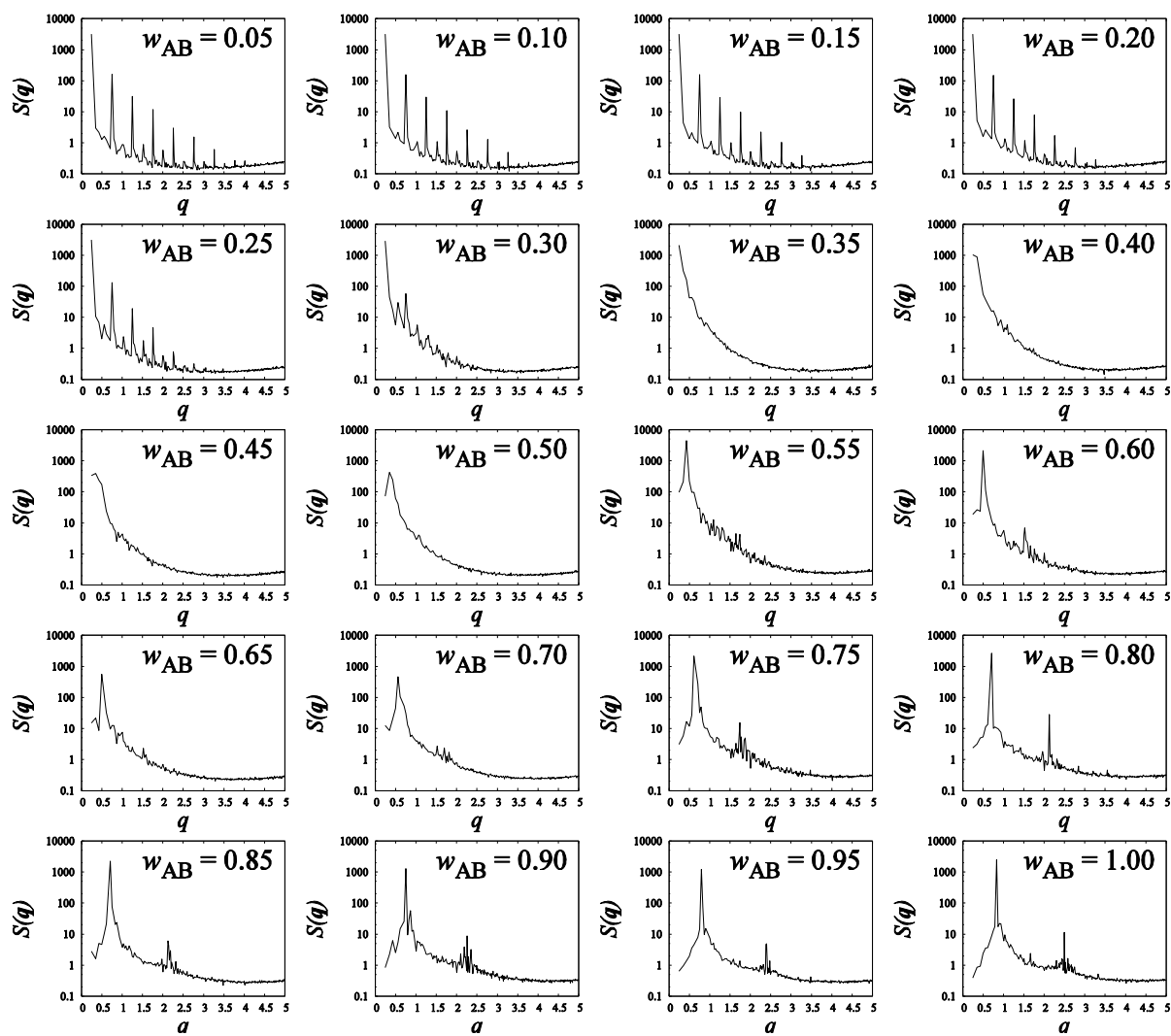
**Figure C23:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$ .



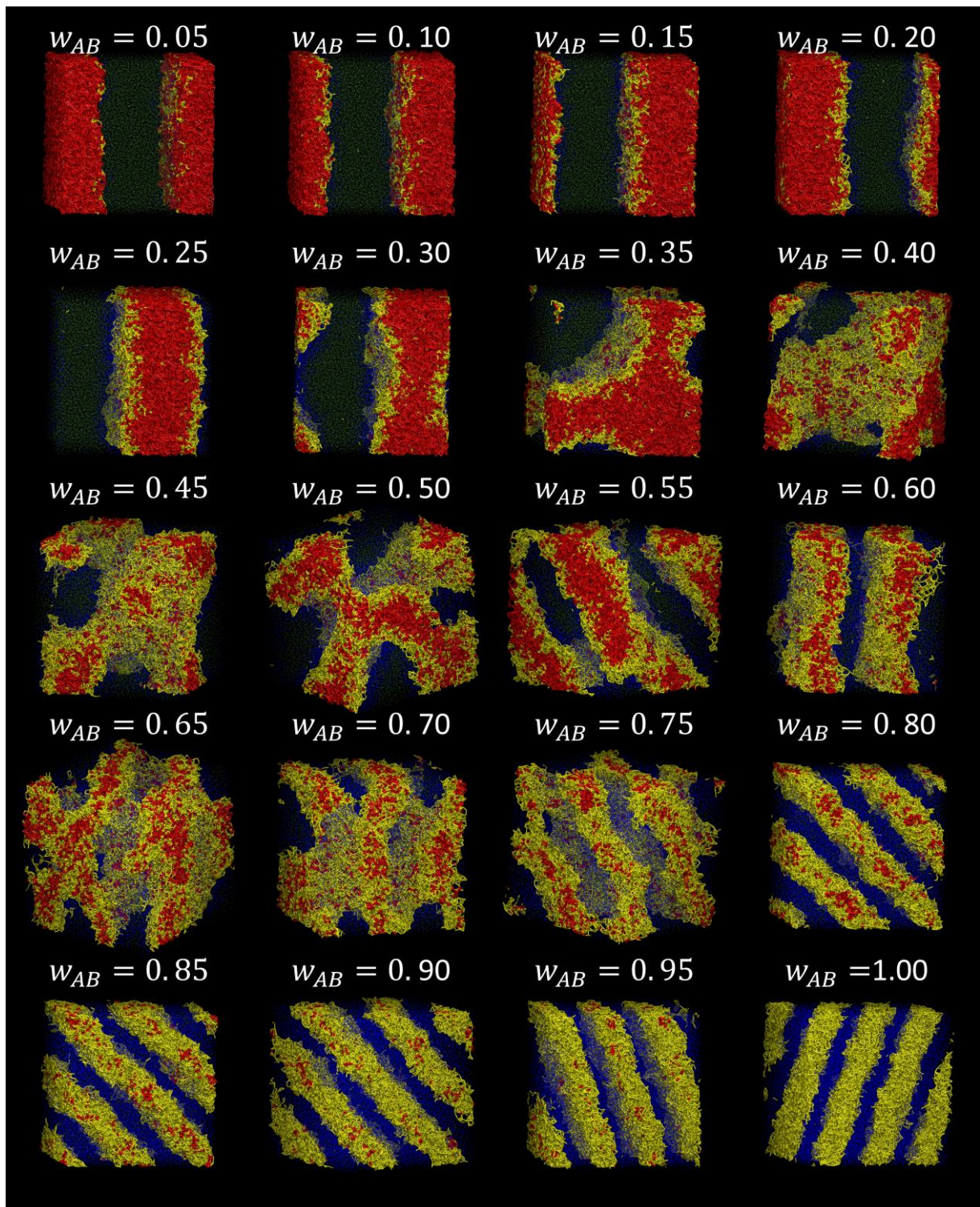
**Figure C24:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_4B_6(50\%)+A_6B_4(50\%)$ .



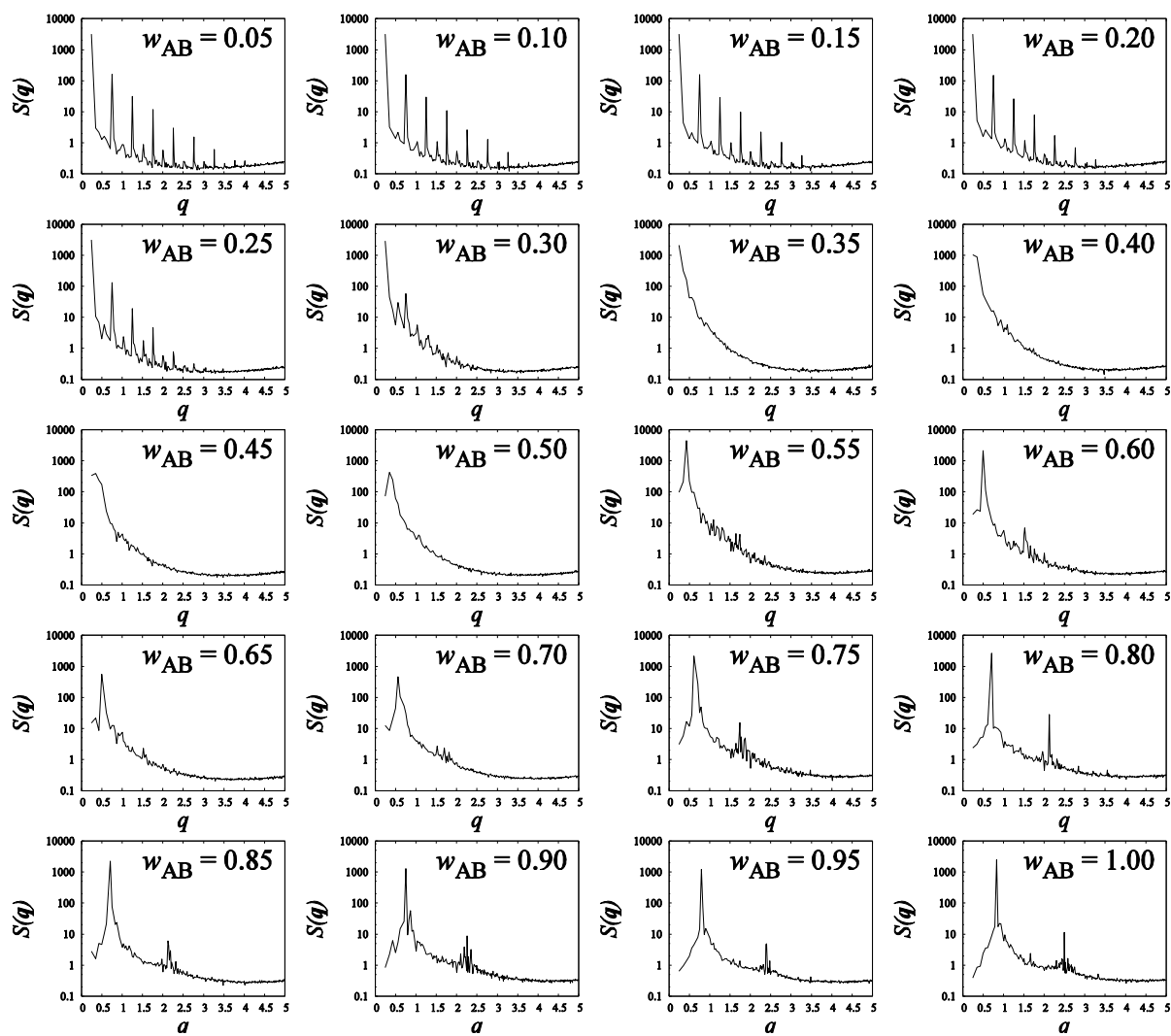
**Figure C25:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_5B_5$ .



**Figure C26:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico  $A_5B_5$ .



**Figure C27:** Estruturas finais formadas nas simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolimérico com DTC do tipo Flory.



**Figure C28:** Diagramas de fator de estrutura calculado para as configurações finais das simulações dos sistemas de mistura que utilizam o sistema copolímero com DTC do tipo Flory.



# Referências Bibliográficas

- ABREU, C. R., 2014, “Playmol”, Disponível em: <http://atoms.peq.coppe.ufrj.br/playmol>. Acesso em: 15 ago. 2014.
- ALLEN, M. P., TILDESLEY, D. J., 1991, *Computer Simulation of Liquids*, New York, Oxford University Press.
- ARAUJO, C. L., PINTO, J. C., 2013, “Production of Copolymers in a Tubular Reactors Through Nitroxide Mediated Controlled Free-Radical Polymerization”, *Macromol. Symp.*, vol. 333, pp. 62-68.
- ARMAND, M., TARASCON, J. M., 2008, “Building better batteries”, *Nature*, vol. 451, pp. 652-657.
- ASUA, J. M., 2007, “Introduction to Polymerization Processes”. In: Asua, J. M. (ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1a ed., Oxford, UK, Blackwell Publishing Ltd.
- BAKER, W., SCOTT, C., HU, G. H., 2001, *Reactive polymer blending*, Munich, Hanser Publisher.
- BATES, F. S., FREDRICKSON, G. H., 1990, “Block copolymer thermodynamics: Theory and Experiment”, *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 41, pp. 525-557.
- BEARDSLEY, T. M., MATSEN M. W., 2008, “Effects of polydispersity on the order-disorder transition of diblock copolymer melts”, *Eur. Phys. J. E*, vol. 27, pp. 323.
- BEARDSLEY, T. M., MATSEN, M. W., 2010, “Monte Carlo phase diagram for diblock copolymer melts”, *The European Physical Journal E*, vol. 32, pp.255-264.
- BEERS, K. L., GAYNOR, S. G., MATYJASZEWSKI, K., SHEIKO, S. S., MOELLER, M., 1998, “The Synthesis of Densely Grafted Copolymers by Atom Transfer Radical Polymerization”, *Macromolecules*, n. 31, pp. 9413-9415.

- BENDEJACQ, D., PONSINET, V., JOANICOT, M., LOO, Y.-L., REGISTER, R. A., 2002, “Well-Ordered Microdomain Structures in Polydisperse Poly(styrene)–Poly(acrylic acid) Diblock Copolymers from Controlled Radical Polymerization”, *Macromolecules*, vol. 35, pp. 6645.
- BESOLD, G., VATTULAINEN, I., KARTTUNEN, M., POLSON, J. M., 2000, “Towards better integrators for dissipative particle dynamics simulations Gerhard”, *Physical Review*, vol. 62, pp. 7612.
- BETTHAUSEN, E., HANSKE, C., MÜLLER, M., FERY, A., SCHACHER, F. H., MÜLLER, A. H. E., POCHAN, D. J., 2014, “Self-Assembly of Amphiphilic Triblock Terpolymers Mediated by Multifunctional Organic Acids: Vesicles, Toroids, and (Undulated) Ribbons”, *Macromolecules*, vol. 47, pp. 1672-1683.
- BHOWMICK A. K., STEPHENS, H. L., 2001, *Handbook of elastomers*, 2<sup>a</sup> ed., New York, M. Dekker.
- BIESENBERGER, J. A., SEBASTIAN, D. H., 1983, *Principles of Polymerization, Engineering*, 1<sup>a</sup> ed., New York, John Wiley & Sons.
- BRANDÃO, A. L. T., SOARES, J. B. P., PINTO, J. C., ALBERTON, A. L., 2015, “When polymer reaction engineers play dice: applications of Monte Carlo models in PRE”, *Macromolecular Reaction Engineering*, vol. 9(3), pp. 141-185.
- BROWN, J. R., SEO, Y., MAULA, T. A. D., HALL, L. M., 2016, “Fluids density functional theory and initializing molecular dynamics simulations of block copolymers”, *J. Chem. Phys.*, vol. 144, pp. 124904.
- BROWN, J. R., SEO, Y., SIDES, S. W., HALL, L. M., 2017, “Unique Phase Behavior of Inverse Tapered Block Copolymers: Self-Consistent Field Theory and Molecular Dynamics Simulations”, *Macromolecules*, vol. 14, pp. 5619-5626.
- BROWN, J. R., SIDES, S. W., HALL, L. M., 2013, “Phase Behavior of Tapered Diblock Copolymers from Self-Consistent Field Theory”, *ACS Macro Lett*, vol. 2, pp. 1105-1109.

- CHAN, V. Z. H., HOFFMAN, J., LEE, V. Y., IATROU, H., AVEGEROPOULOS, A., HADJICHRISTIDIS, N., MILLER, R. D., THOMAS, E. L., 1999, "Ordered bicontinuous nanoporous and nanorelief ceramic films from self assembling polymer precursors", *Science*, vol. 286, pp. 1716-1719.
- CHARMOT, D., CORPART, P., ADAM, H., ZARD, S., BIADATTI, T., BOUHADIR, G., 2000, "Controlled radical polymerization in dispersed media", *Macromol. Symp.*, 150, pp. 23-32.
- CHO, B. K., JAIN, A., MAHAJAN, S., OW, H. S., GRUNER, S. M., WIESNER, U., 2004, "Nanohybrids from Liquid Crystalline Extended Amphiphilic Dendrimers", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 4070–4071.
- CHUAI, C. Z., ALMDAL, K., LYGAAE-JORGENSEN, J., 2003, "Phase continuity and inversion in polystyrene/poly(methyl methacrylate) blends", *Polymer*, vol. 44, pp. 481.
- COURT, F., HASHIMOTO, T., 2001, "Morphological studies of binary mixtures of block copolymers. 1. Cosurfactant effects and composition dependence of morphology", *Macromolecules*, vol. 34, pp. 2536-2545.
- ESPAÑOL, P., WARREN, P., 1995, "Statistical Mechanics of Dissipative Particle Dynamics", *Europhys. Lett.*, vol. 30, pp. 191-196.
- FLORY, P. J., 1953, *Principles of Polymer Chemistry*, Ithaca, Cornell University Press.
- FRENKEL, D., SMIT, B., 2001, *Understanding Molecular Simulation*, London, Academic Press.
- GAVRILOV, A. A., KUDRYAVTSEV, Y. V., CHERTOVICH, A. V., 2013, "Phase diagrams of block copolymer melts by dissipative particle dynamics simulations", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 139, pp. 224901.

- GIDO, S. P., LEE, C., POCHAN, D. J., PISPAS, S., MAYS, J. W., HADJICHRISTIDIS, N., 1996, "Synthesis, Characterization, and Morphology of Model Graft Copolymers with Trifunctional Branch Points", *Macromolecules*, vol. 29, pp. 7022.
- GONZÁLEZ-SEGREDO, N., COVENEY, P. V., 2004, "Self-assembly of the gyroid cubic mesophase: Lattice-Boltzmann simulations", *Europhysics Letters*, vol. 65, n. 6.
- GROOT, R. D., MADDEN, T. J., 1998, "Dynamic simulation of diblock copolymer microphase separation", *Journal of Chemical Physics*, vol. 108, pp. 8713-8724.
- GROOT, R. D., MADDEN, T. J., TILDESLEY, D. J., 1999, "On the role of hydrodynamic interactions in block copolymer microphase separation", *J. Chem. Phys.*, vol. 110, pp. 9739-9749.
- GROOT, R. D., WARREN, P. B., 1997, "Dissipative particle dynamics: Bridging the gap between atomistic and mesoscopic simulation", *J. Chem. Phys.*, vol. 107, pp. 4423-4435.
- HAJDUK, D. A., HARPER, P. E., GRUNER, S. M., HONEKER, C. C., KIM, G., THOMAS, E. L., FETTERS, L. J., 1994, "The Gyroid: A New Equilibrium Morphology in Weakly Segregated Diblock Copolymers", *Macromolecules*, vol. 27, pp. 4063.
- HALLEY, J. D., WINKLER, D. A., 2008, "Consistent Concepts of Self-organization and Self-assembly", *Wiley Periodicals*, vol. 14, pp. 10-17.
- HALLINAN JR., D. T., BALSARA, N. P., 2013, "Polymer electrolytes", *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 43, pp. 503-525.
- HAMLEY, I. W., 1998, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford, Oxford Science Publications.

- HAMZEHLU, S., REYES, Y., LEIZA, J. R., 2012, "Detailed Microstructure Investigation of Acrylate/Methacrylate Functional Copolymers by Kinetic Monte Carlo Simulation", *Macromolecular Reaction Engineering*, n. 6, pp. 319-329.
- HANSEN, J., MCDONALD, I. R., 2013, *Theory of Simple Liquids with Applications to Soft Matter*, New York, Academic Press.
- HARRATS, C., BLACHER, S., FAYT, R., JEROME, R., TEYSSIE, P., 1995, "Molecular design of multicomponent polymer systems XIX: Stability of cocontinuous phase morphologies in low-density polyethylene-polystyrene blends emulsified by block copolymers", *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 33, pp. 801-811.
- HART, K. E., ABBOTT, L. J., LÍŠAL, M., COLINA, C. M., 2014, "Morphology and molecular bridging in comb- and star-shaped diblock copolymers", *J. Chem. Phys.*, vol. 141, pp. 204902.
- HILLMYER, M. A., 2007, "Polydisperse block copolymers: don't throw them away", *J. Polym. Sci. B Polym. Phys.*, vol. 45, pp. 3249-3251.
- HOOGERBRUGGE, P. J., KOELMAN, J. M. V. A., 1992, "Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics", *Europhys. Lett.*, 19, pp. 155-160.
- HORSCH, M. A., ZHANG, Z., IACOVELLA, C. R., GLOTZER, S. C., 2004, "Hydrodynamics and microphase ordering in block copolymers: Are hydrodynamics required for ordered phases with periodicity in more than one dimension?", *Journal of Chemical Physics*, vol. 121, pp. 11455-11462.
- HUANG, M., LI, Z., GUO, H., 2012, "The effect of Janus nanospheres on the phase separation of immiscible polymer blends via dissipative particle dynamics simulations", *Soft Matter*, vol. 8, pp. 6834-6845.
- HUMPHREY, W., DALKE, A., SCHULTEN, K., 1996, "VMD - Visual Molecular Dynamics", *J. Molec. Graphics*, vol. 14, pp. 33-38.

- HUSTAD, P. D., KUHLMAN, R. L., ARRIOLA, D. J., CARNAHAN, E. M., WENZEL, T. T., 2007, "Continuous production of ethylene-based diblock copolymers using coordinative chain transfer polymerization", *Macromolecules*, vol. 40, pp. 7061-7064.
- HUTCHINSON, R. A., PENLIDIS, A., 2007, "Free Radical Homopolymerization: Homogeneous System". In: Asua, J. M. (ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1<sup>a</sup> ed., chapter 3, Oxford, UK, Blackwell Publishing Ltd.
- JIAO, G.-S., LI, Y., QIAN, H.-J., LU, Z.-Y., 2016, "Computer simulation study of polydispersity effect on the phase behavior of short diblock copolymers", *Polymer*, vol. 96, pp. 6-12.
- KAMPERMAN, M., GARCIA, C. B. W., DU, P., OW, H. S., WIESNER, U., 2004, "Ordered Mesoporous Ceramics Stable up to 1500 °C from Diblock Copolymer Mesophases", *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, pp. 14708–14709.
- KRYVEN, I., BERKENBOS, A., MELO, P., KIM, D.-M., IEDEMA, P. D., 2013, "Modeling Crosslinking Polymerization in Batch and Continuous Reactors", *Macromolecular Reaction Engineering*, v. 7, pp. 205-220.
- KUAN, W.-F., REED, E. H., NGUYEN, N. A., MACKAY, M. E., EPPS, T. H., 2015, "III Using tapered interfaces to manipulate nanoscale morphologies in ion-doped block polymers", *MRS Commun.*, vol. 5, pp. 251-256.
- LAURENCE, R. L., GALVAN, R., TIRRELL, M. V., 1994, "Mathematical Modelling of Polymerization Kinetics", In: McGreavy, C. (ed.), *Polymer Reactor Engineering*, 1<sup>a</sup> ed., Capítulo 3, Glasgow, Blackie Academic & Professional.
- LEIBLER, L., 1980, "Theory of Microphase Separation in Block Copolymers", *Macromolecules*, vol. 13, pp. 1602-1617.

- LEMOS, T., ABREU, C. R., PINTO, J. C., 2019, "Mesoscopic Simulation of Dispersed Copolymers - Effects of Chain Length, Chemical Composition, and Block Length Distributions on Self-Assembly", *Macromol. Theory and Simul.*, DOI: 10.1002/mats.201900042.
- LEMOS, T., MELO, P. A., PINTO, J. C., 2015, "Stochastic Modeling of Polymer Microstructure from Residence Time Distribution", *Macromol. React. Eng.*, vol. 9, pp. 259-270.
- LI, S., JIANG, Y., CHEN, J. Z. Y., 2013, "Morphologies and phase diagrams of ABC star triblock copolymers confined in a spherical cavity", *Soft Matter*, vol. 9, pp. 4843.
- LI, F., JOSEPHSON, D. P., STEIN, A., 2011, "Colloidal Assembly: The Road from Particles to Colloidal Molecules and Crystals", *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, pp. 360-388.
- LI, L., YOKOYAMA, H., NEMOTO, T., SUGIYAMA, K., 2004, "Facile Fabrication of Nanocellular Block Copolymer Thin Films Using Supercritical Carbon Dioxide", *Advanced Materials*, vol. 16, pp. 1226-1229.
- LUO, M., BROWN, J. R., REMY, R. A., SCOTT, D. M., MACKAY, M. E., HALL, L. M., EPPS, T. H., 2016, "III Determination of Interfacial Mixing in Tapered Block Polymer Thin Films: Experimental and Theoretical Investigations", *Macromolecules*, vol. 49, pp. 5213-5222.
- LISTAK, J., JAKUBOWSKI, W., Mueller, L., PLICHTA, A., MATYJASZEWSKI, K., BOCKSTALLER, M. R., 2008, "Effect of symmetry of molecular weight distribution in block copolymers on formation of "metastable" morphologies", *Macromolecules*, vol. 41, pp. 5919-5927.
- LYATSKAYA, Y., JACOBSON, S. H., BALAZS, A. C., 1996, "Effect of composition on the compatibilizing activity of comb copolymers", *Macromolecules*, vol. 29, pp. 1059.

- LYND, N. A., HAMILTON, B. D., HILLMYER, M. A., 2007, “The Role of Polydispersity in the Lamellar Mesophase of Model Diblock Copolymers”, *Journal of Polymer Science Part B*, vol. 45, pp. 3386.
- LYND, N. A., MEULER, A. J., HILLMYER, M. A., 2008, “Polydispersity and block copolymer self-assembly”, *Prog. Polym. Sci.*, vol. 33, pp. 875.
- MARKINA, A., CHERTOVICH, A., 2015, “Stable domain size and conformational segregation of short and long blocks during microphase separation in random block copolymers”, *Chemical Physics Letters*, vol. 624, pp. 74-77.
- MARTINEZ-VERACOECHEA, F. J., ESCOBEDO, F. A., 2005, “Lattice Monte Carlo simulations of the gyroid phase in monodisperse and bidisperse block copolymer systems”, *Macromolecules*, vol. 38, pp. 8522-8531.
- MARTINEZ-VERACOECHEA, F. J., ESCOBEDO, F. A., 2006, “Simulation of the gyroid phase in off-lattice models of pure diblock copolymer melts”, *J. Chem. Phys.*, vol. 125, pp. 104907.
- MARTINEZ-VERACOECHEA, F. J., ESCOBEDO, F. A., 2009, “Bicontinuous Phases in Diblock Copolymer/Homopolymer Blends: Simulation and Self-Consistent Field Theory”, *Macromolecules*, vol. 42, pp. 1775-1784.
- MARTÍNEZ, L., ANDRADE, R., BIRGIN, E. G., MARTÍNEZ, J. M., 2009, “Packmol: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations”, *Journal of Computational Chemistry*, vol. 30, pp. 2157-2164.
- MARTYNA, G. J., KLEIN, M. L., TUCKERMAN, M., 1992, “Nosé–Hoover chains: The canonical ensemble via continuous dynamics”, *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, pp. 2635-2643
- MATSEN, M. W., BATES, F. S., 1996, “Unifying Weak- and Strong- Segregation Block Copolymer Theories”, *Macromolecules*, vol. 29, pp. 1091-1098.



- MATSEN, M. W., 2006, "Effect of large degrees of polydispersity on strongly segregated block copolymers", *The European Physical Journal*, vol. 21, pp 199-207.
- MATYJASZEWSKI, K., ZIEGLER, M. J., AREHART, S. V., GRESZTA, D., PAKULA, T. J., 2000, "Gradient copolymers by atom transfer radical copolymerization", *Journal of Organic Chemistry*, n. 13, pp. 775.
- MEIMAROGLOU, D., PLADIS, P., BALTSAS, A. KIPARISSIDES, C., 2011, "Prediction of the molecular and polymer solution properties of LDPE in a high-pressure tubular reactor using a novel Monte Carlo approach", *Chemical Engineering Science*, n. 66, pp. 1685-1696.
- MELO, P. A., SAMPAIO, J. G., BISCAIA JR., E. C., PINTO, J. C., 2001, "Periodic Oscillations in Continuous Free-Radical Solution Polymerization Reactors - A General Approach", *Chemical Engineering Science*, v. 56, n.11, pp. 3469-3482, 2001.
- MOEENDARBARY, E., NG, T. Y., ZANGENEH, M., 2010, "Dissipative Particle Dynamics in Soft Matter and Polymeric Applications – A Review", *International Journal of Applied Mechanics*, vol. 2, pp. 161-190.
- MORSBACH, J., MÜLLER, A. H. E., BERGER-NICOLETTI, E., FREY, H., 2016, "Living polymer chains with predictable molecular weight and dispersity via carbanionic polymerization in continuous flow: mixing rate as a key parameter", *Macromolecules*, vol. 49, pp. 5043-5050.
- MURAT, M., GREEST, G. S., KREMER, K., 1999, "Statics and Dynamics of Symmetric Diblock Copolymers: A Molecular Dynamics Study", *Macromolecules*, vol. 32, n. 3, pp. 595-609.
- NICOLAS, J., GUILLANEUF, Y., LEFAY, C., BERTIN, D., GIGMES, D., CHARLEUX, B., 2013, "Review Nitroxide-mediated polymerization", *Polymer Science*, n. 38, pp. 63-235.
- NUNZI, J. M., 2002, "Organic photovoltaic materials and devices", *C. R. Physique*, vol.

3, pp. 523–542.

OECHSLER, B. F.; MELO, P. A., PINTO, J. C., 2016a, “Micromixing Effects on the Dynamic Behavior of Continuous Free-Radical Solution Polymerization Tank Reactors”, *Applied Mathematical Modelling*, v. 42, p. 346-362.

OECHSLER, B. F., MELO, P. A., PINTO, J. C., 2016b, “Micromixing effects on the dynamic behavior of continuous stirred tank reactors”, *Applied Mathematical Modelling*, v. 40, p. 4778-4794.

ODIAN, G., 2004, *Principles of Polymerization*, 4<sup>th</sup>ed., New York, John Wiley & Sons.

PAKULA, T., MATYJASZEWSKI, K., 1996, “Structure, thermodynamics and dynamic properties of gradient copolymers. Computer simulation”, *Macromolecular Theory and Simulations*, n. 5, pp. 987.

PARK, J., JANG, S., KIM, J. K., 2015, “Morphology and microphase separation of star copolymers”, *J. Polym. Sci. B*, vol. 53, pp. 1-21.

PEEBLES JR., L. H., 1971, *Molecular Weight Distributions in Polymers*, 1<sup>st</sup> ed., New York, John Wiley & Sons Inc.

PEZZUTTI, A. D., VEGA, D. A., VILLAR, M. A., 2011, “Dynamics of dislocations in a two-dimensional block copolymer system with hexagonal symmetry”, *Phil. Trans. R. Soc. A*, vol. 369, pp. 335-350.

PLIMPTON, S. J., 1995, “Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics”, *J. Comp. Phys.*, vol. 117, pp 1-19.

QUIRK, R. P., 1981, “Stereochemistry and macromolecules: Principles and applications”, *Journal of Chemical Education*, vo. 58(7), pp. 540.

RAY, W. H., 1972, “On the Mathematical Modeling of Polymerization Reactors”, *Journal of Macromolecular Science – Reviews in Macromolecular Chemistry and Physics*, v. 8, pp. 1-56.

- SANCHES, H. L., 2007, *Análise Matemática de Modelos de Polimerização*. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- SING, C. E., ZWANIKKEN, J. W., DE LA CRUZ, M. O., 2014, “Electrostatic control of block copolymer morphology”, *Nature Materials*, vol. 13, pp. 694-698.
- SOARES, J. B. P., MCKENNA, T., CHENG, C. P., 2007, “Coordination Polymerization”. In: Asua, J. M. (ed.), *Polymer Reaction Engineering*, 1a ed., chapter 2, Oxford, UK, Blackwell Publishing Ltd.
- SOTO-FIGUEROA, C., VICENTE, L., MARTÍNEZ-MAGADÁN, J. M., 2007a, “Mesoscopic simulation of asymmetric-copolymer/homopolymer blends: Microphase morphological modification by homopolymer chains solubilization”, *Polymer*, vol. 48, pp. 3902-3911.
- SOTO-FIGUEROA, C., VICENTE, L., MARTÍNEZ-MAGADÁN, J. M., RODRÍGUEZ-HIDALGO, M. D. R., 2007b, “Self-organization process of ordered structures in linear and star poly (styrene)- poly(isoprene) block copolymers: Gaussian models and mesoscopic parameters of polymeric systems”, *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, pp. 11756-11764.
- SOTO-FIGUEROA, C., VICENTE, L., RODRÍGUEZ-HIDALGO, M. D. R., 2012, “Dissipative particle dynamics simulation of the micellization–demicellization process and micellar shuttle of a diblock copolymer in a biphasic system (water/ionic-liquid)”, *Soft Matter*, vol. 8, pp. 1871-1877.
- SPAETH, J. R., KEVREKIDIS, I. G., PANAGIOTOPOULOS, A. Z., 2011, “Dissipative particle dynamics simulations of polymer-protected nanoparticle self-assembly”, *Journal of Chemical Physics*, vol. 135, pp. 184903.
- SPIEGEL, M. R., LIPSCHUTZ, S., LIU, J., 2011, *Manual de fórmulas e tabelas matemáticas*, 3 ed., Porto Alegre, Bookman.
- SPONTAK, R. J., 1994, “Self-consistent field theory of ordered block copolymer blends. 1.  $(AB)_\alpha/(AB)_\beta$  blends”, *Macromolecules*, vol. 27, pp. 6363-6370.

- STEPTO, R. F. T., GILBERT, R. G., HESS, M., JENKINS, A. D., JONES, R. G., KRATOCHVÍL, P., 2009, "Dispersity in Polymer Science", *Pure Appl. Chem*, vol. 81 (2), pp. 351-353.
- STOCKMAYER, W. H., 1945, "Distribution of Chain Lengths and Compositions in Copolymers", *Journal of Chemical Physics*, vol. 13, pp. 199.
- SUN, D., GUO, H., 2015, "Monte Carlo simulations on interfacial properties of bidisperse gradient copolymers", *Polymer*, vol. 63, pp. 82.
- SUN, S. S., 2003, "Design of a block copolymer solar cell", *Sol. Energy Mater*, vol. 79, pp. 257-264.
- TOBITA, H., 1993, "Molecular Weight Distribution in Free-Radical Cross-Linking Copolymerization", *Macromolecules*, n. 26, pp. 836-841
- TOBITA, H., 1995, "Monte Carlo simulation of emulsion polymerization - linear, branched, and crosslinked polymers", *Acta Polymerica*, vol. 46, pp. 185-203.
- TOBITA, H., 2015, "Markovian Approach to Self-Condensing Vinyl Polymerization: Distributions of Molecular Weights, Degrees of Branching, and Molecular Dimensions", *Macromol. Theory and Simul.*, vol. 24(2), pp. 117-132.
- UEHARA, H., YOSHIDA, T., KAKIAGE, M., YAMANUBE, T., KOMOTO, T., NOMURA, K., NAKAJIMA, K., MATSUDA, M., 2006, "Nanoporous Polyethylene Film Prepared from Bicontinuous Crystalline/Amorphous Structure of Block Copolymer Precursor", *Macromolecules*, vol. 39, pp. 3971-3974.
- VAN STEENBERGE, P. H. M., D'HOOGE, D. R., WANG, Y., ZHONG, M., REYNIERS, M. F., KONKOLEWICZ, D., MATYJASZEWSKI, K., MARIN, G. B., 2012, "Linear Gradient Quality of ATRP Copolymers", *Macromolecules*, vol. 45, n. 21, pp. 8519-8531.

- VATTULAINEN, I., KARTTUNEN, M., BESOLD, G., POLSON, J. M., 2002, "Integration Schemes for Dissipative Particle Dynamics Simulations: From Softly Interacting Systems Towards Hybrid Models", *Journal of Chemical Physics*, vol. 116, pp. 3967-3979.
- ZALUSKY, A. S., OLAYO-VALLES, R., TAYLOR, C. J., HILLMEYER, M. A., 2001, "Mesoporous polystyrene monoliths", *Am. Chem. Soc.*, vol. 123, pp. 1519-1520.
- ZALUSKY, A. S., OLAYO-VALLES, R., WOLF, J. H., HILLMEYER, M. A., 2002, "Ordered nanoporous polymers from polystyrene-poly lactide block copolymers", *Am. Chem. Soc.*, vol. 124, pp. 12761-12773.
- ZHANG, L., LIN, J., LIN, S., 2008, "Effect of molecular architecture on phase behavior on graft copolymers", *J. Phys. Chem.*, vol. 110, pp. 9720-9728.
- ZHANG, K., 2016, "On the Concept of Static Structure Factor", *Department of Chemical Engineering, Columbia University*, arXiv:1606.03610.
- ZHOU, C., XIA, H., ZHOU, Y., XUE, X., LUO, S., 2015, "Dissipative particle dynamics simulations of the morphologies and dynamics of linear ABC triblock copolymers in solutions", *RSC Adv.*, vol. 5, pp. 58024-58031.
- WANG, J., LI, Z., GU, X., FENG, L., ZHANG, C., HU, H., 2012, "A dissipative particle dynamics study on the compatibilizing process of immiscible polymer blends with graft copolymers", *Polymer*, vol. 53(20), pp. 4448-4454.
- WANG, L., BROADBELT, L., 2009, "Explicit Sequence of Styrene/Methyl Methacrylate Gradient Copolymers Synthesized by Forced Gradient Copolymerization with Nitroxide-Mediated Controlled Radical Polymerization", *Macromolecules*, n. 42, pp. 7961-7968.
- WATKINS, P. K., WALKER, A. B., VERSCHOOR, G. L. B., 2005, "Dynamical Monte Carlo Modelling of Organic Solar Cells: The Dependence of Internal Quantum Efficiency on Morphology", *Nano Lett.*, vol. 5, pp. 1814-1818.

- WILLIAMS, T., KELLEY, C., 2011, “Gnuplot 4.5: an interactive plotting program”, URL <http://gnuplot.info>. Acesso em: 25 out. 2014.
- YADAV, V., HASHMI, N., DING, W., LI, T.-H., MAHANTHAPPA, M. K., CONRAD, J. C., ROBERTSON, M. L., 2018, “Dispersity control in atom transfer radical polymerizations through addition of phenylhydrazine”, *Polym. Chem.*, vol. 9, pp. 4332-4342.
- YILDIRIM, E., YURTSEVER, M., KENARLI, B., DEMIREL, A. L., 2011, “Microphase Separation of Phenylene Oligomers with Polymeric Side Chains: A Dissipative Particle Dynamics Study”, *Macromolecular Theory and Simulations*, vol. 20, pp. 340.
- YUAN, Z., FAVIS, B. D., 2006, “Influence of the efficacy of interfacial modification on the coarsening of cocontinuous PS/HDPE blends during quiescent annealing”, *J Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, pp. 711-721.