

UNIDADE 12 – Estrutura e Propriedades dos Materiais Poliméricos

1. Calcule o grau de polimerização do PA-6,6 (poli(hexametileno-adipamida) ou nylon-6,6) que apresenta massa molar de $1,2 \times 10^4$ g/mol. Na síntese de uma tonelada desse polímero, quanta água necessitaria ser evaporada para que o polímero resultante estivesse totalmente isento de água?

| Fibras de importância industrial: Poli(hexametileno-adipamida) (PA-6.6) | |
|--|--|
| Monômeros | <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ Ácido adípico (sólido); p.f.: 152°C </div> <div style="width: 45%;"> $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ Hexametileno-diamina (sólido); p.f.: 40°C </div> </div> |
| Polímero | Poli(hexametileno-adipamida) <div style="text-align: center; margin-top: 10px;"> $\begin{array}{c} \text{O} & & \text{H} \\ \parallel & & \\ \text{---} \text{C} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C} - \text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{N} \text{---} \\ \parallel & & \\ \text{O} & & \text{H} \end{array}$ </div> |
| Preparação | <ul style="list-style-type: none"> • Policondensação em massa. |

2. Na tabela abaixo são apresentados dados relativos à distribuição de massas molares determinada em um polímero. Calcule os seguintes valores, relativos a esse polímero: (a) da massa molar numérica média (*number average molecular mass*); (b) da massa molar ponderada média (*weight average molecular mass*); (c) da polidispersão.-

| Faixa de massas molares (g/mol) | Massa média M_i | Fração x_i |
|---------------------------------|-------------------|--------------|
| 0-5.000 | 2.500 | 0,02 |
| 5.000-10.000 | 7.500 | 0,08 |
| 10.000-15.000 | 12.500 | 0,11 |
| 15.000-20.000 | 17.500 | 0,19 |
| 20.000-25.000 | 22.500 | 0,23 |
| 25.000-30.000 | 27.500 | 0,25 |
| 30.000-35.000 | 32.500 | 0,08 |
| 35.000-40.000 | 37.500 | 0,03 |
| 40.000-45.000 | 42.500 | 0,01 |

3. As densidades e as cristalinidades percentuais associadas para dois materiais feitos em PTFE (politetrafluoroetileno) são dadas na tabela abaixo.

- Calcule as densidades do PTFE totalmente cristalino e do PTFE totalmente amorfo.
- Determine o percentual de cristalinidade de uma amostra que possui uma densidade de $2,26 \text{ g/cm}^3$.

| Densidade (g/cm^3) | Cristalinidade (%) |
|----------------------------------|-----------------------|
| 2,144 | 51,3 |
| 2,215 | 74,2 |

4. Calcular a quantidade de iniciador peróxido de benzoíla $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{O}_2]$ necessário para produzir 1 kg de polietileno com massa molar média de 200.000 g/mol . Cada molécula de peróxido de benzoíla produz dois radicais livres e cada radical é capaz de iniciar uma cadeia de polietileno. Assumir que a eficiência do iniciador é de 20% e que toda a terminação ocorre pelo mecanismo de combinação (mesmo mecanismo descrito no slide de polimerização em etapas).

Dados: C = 12 g/mol; H = 1 g/mol; O = 16 g/mol

5. Sabe-se que a massa molar média de um copolímero alternado é 250.000 g/mol e que possui grau de polimerização médio de 3.420. Se um dos meros é estireno, qual dos seguintes meros poderia ser o outro: etileno, propileno, tetrafluoroetileno e cloreto de vinila? Justifique sua resposta.

Dados: Massa molar do estireno = 104,14 g/mol

Massa molar do etileno = 28,05 g/mol

Massa molar do propileno = 42,08 g/mol

Massa molar do tetrafluoroetileno = 100,02 g/mol

Massa molar do cloreto de vinila = 62,49 g/mol

6. Polietileno de alta densidade pode ser clorado ao se induzir substituições randômicas de átomos de cloro nas posições ocupadas por hidrogênios.

- Determine a concentração de Cl (em % mássica) que deve ser adicionada para que 5% de todos os átomos de hidrogênio sejam substituídos por átomos de Cloro.
- De quais modos este polietileno clorado difere do poli(cloreto de vinila)?

Dados: C = 12,01 g/mol; H = 1,008 g/mol; Cl = 35,45 g/mol

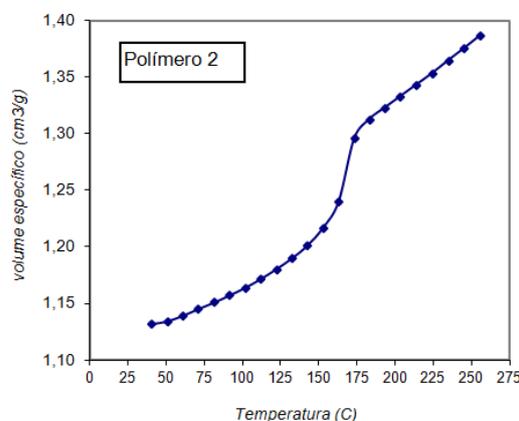
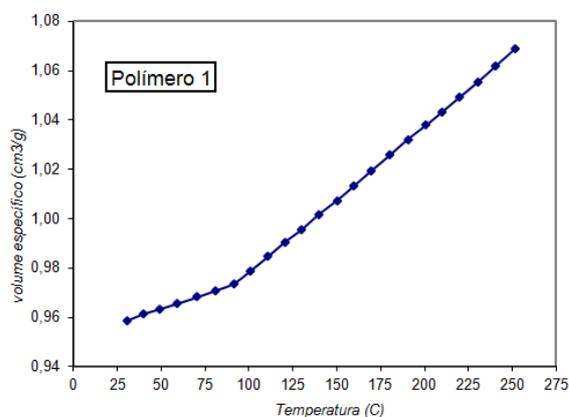
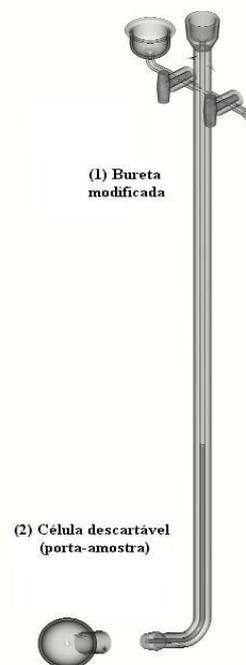
7. Curvas tais como $C_p=f(T)$, $n=f(T)$, $\rho=f(T)$, onde C_p é a capacidade calorífica, n o índice de refração, ρ a densidade e T a temperatura, sofrem descontinuidade nas temperaturas de transição de um polímero: T_g para polímero amorfo e T_g e T_m para polímero semicristalino, onde T_g é a temperatura de transição vítrea e T_m é a temperatura de fusão cristalina. Conseqüentemente, se o volume específico de um polímero, $v_{sp}=1/\rho$, é medido em função da temperatura, será possível avaliar suas temperaturas de transição.

Utilizando-se um dilatômetro ao mercúrio é possível medir o volume específico de um polímero. Basicamente um dilatômetro ao mercúrio consiste de uma bureta modificada (1), na qual pode ser acoplada uma célula arredondada de vidro (2) descartável dentro da qual é colocado o polímero a ser estudado.

Num ensaio de dilatometria, a célula (na qual se acha o polímero) é preenchida com mercúrio, e coloca-se um pouco mais de mercúrio para que ele entre no capilar da bureta, marcando uma certa graduação que é assumida como sendo o “zero” do ensaio.

O conjunto total (bureta+célula+polímero+mercúrio) é imerso num banho de óleo que é aquecido lentamente. Sob o efeito da temperatura, o conjunto tanto o polímero, quanto o mercúrio se dilatam, o resultado final é a subida do nível do mercúrio na bureta (o aumento do nível do mercúrio é a resultante da dilatação de ambos, polímero e mercúrio).

São apresentados a seguir resultados de ensaios de dilatometria de dois polímeros, na forma de gráficos de volume específico de polímero contra a temperatura.



De posse desses resultados, pede-se:

- Identificar os tipos de transição que sofre cada um dos polímeros assim como as temperaturas de transição. Os materiais a temperatura ambiente são semi-cristalino ou amorfo?
- Considerando os valores fornecidos na Tabela 1, identificar os dois polímeros.
- Fazer um desenho esquemático da microestrutura dos dois polímeros, quando vista em microscópio óptico com luz polarizada.

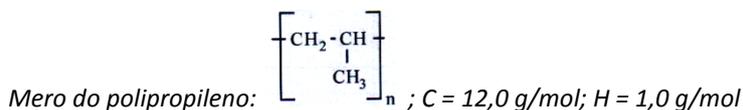
| Tabela 1 : Valores de T_g e T_m de vários polímeros | | |
|---|--------|-------|
| Polímero | T_g | T_m |
| Poliestireno | 100°C | - |
| Policarbonato | 145°C | - |
| Polipropileno | -13°C | 170°C |
| Polietileno (baixa densidade) | -130°C | 125°C |
| Polietileno (alta densidade) | -125°C | 140°C |
| Nylon 6 | 40°C | 220°C |

Exercício +Avançado:

8. Polipropileno adequado para confecção de cordas deve apresentar densidade de 0,880 a 0,922 g/cm³. Especifique a faixa de cristalinidade que o polipropileno (PP) deve apresentar para atender a esta especificação, sabendo-se que a densidade do polipropileno amorfo é de aproximadamente 0,82 g/cm³.

Dados:

Dados obtidos por difração de raios-X do polipropileno mostram que a célula unitária do polipropileno é monoclinica, assume-se que a célula unitária do PP contém doze meros e possui os seguintes parâmetros de rede: com $\alpha=\gamma=90^\circ \neq \beta$, $a_0=666\text{pm}$, $b_0=2078\text{pm}$, $c_0=650\text{pm}$, $\beta=99,6^\circ$.

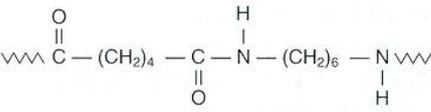


Número de Avogadro = $6,02 \times 10^{23}$

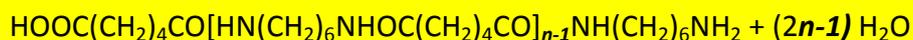
GABARITO

UNIDADE 12 Estrutura e Propriedades dos Materiais Poliméricos

1. Calcule o grau de polimerização do PA-6,6 (poli(hexametileno-adipamida) ou nylon-6,6) que apresenta massa molar de $1,2 \times 10^4$ g/mol. Na síntese de uma tonelada desse polímero, quanta água necessitaria ser evaporada para que o polímero resultante estivesse totalmente isento de água?

| Fibras de importância industrial: Poli(hexametileno-adipamida) (PA-6.6) | |
|--|--|
| Monômeros | $\text{HOOC} - (\text{CH}_2)_4 - \text{COOH}$ $\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_6 - \text{NH}_2$ Ácido adípico (sólido); Hexametileno-diamina (sólido); p.f.: 152°C p.f.: 40°C |
| Polímero | Poli(hexametileno-adipamida)  |
| Preparação | • Policondensação em massa. |

REAÇÃO



$$\text{Número de moléculas de água} = 2n - 1$$

Para cadeias longas, pode-se considerar que **PARA CADA MERO FORMADO** ocorre o **DESPRENDIMENTO DE DUAS MOLÉCULAS DE ÁGUA**,

$$\text{OU SEJA : } 2n - 1 \cong 2n$$

Grau de Polimerização

A massa molar considerada para o polímero (que poderia ser a massa molar ponderada média, por exemplo) é $M_w = 1,2 \times 10^4$ g/mol.

O grau de polimerização (n_w) é dado por : $n_w = \frac{M_w}{mol_{mero}}$

Como o mol do mero é 226g/mol, vem que o grau de polimerização é:

$$n_w = \frac{M_w}{mol_{mero}} = \frac{12000}{226} \approx 53,1$$

Quantidade de Água numa tonelada de polímero

Nesse polímero, com o grau de polimerização calculado acima, temos que para a formação de um mol do polímero (igual a 12 kg) há a formação de uma quantidade de água dada por:

$$Massa_{\text{água por mol}} = (2n - 1) \times 18 \text{ g} = (2 \times 53,1 - 1) \times 18 \text{ g} = 1.893,6 \text{ g}$$

Para 1 tonelada = 1000 kg deverá evaporar a seguinte quantidade de água:

$$Quantidade \text{ de } \text{Água} = \frac{1000 \text{ kg} \times 1,896 \text{ kg}}{12 \text{ kg}} = 157,8 \text{ kg}$$

2. Na tabela abaixo são apresentados dados relativos à distribuição de massas molares determinada em um polímero. Calcule os seguintes valores, relativos a esse polímero: (a) da massa molar numérica média (*number average molecular mass*); (b) da massa molar ponderada média (*weight average molecular mass*); (c) da polidispersão.-

Cálculo das Massas Molares Médias

| Faixa de massas molares (g/mol) | Massa média M_i (g/mol) | Fração x_i | $M_i x_i$ (g/mol) quantidade | Fração w_i $\frac{M_i x_i}{\sum M_i x_i}$ | $M_i w_i$ (g/mol) |
|---------------------------------|---------------------------|--------------|------------------------------|---|-------------------------|
| 0-5.000 | 2.500 | 0,02 | 50 | 0,002 | 5 |
| 5.000-10.000 | 7.500 | 0,08 | 600 | 0,028 | 210 |
| 10.000-15.000 | 12.500 | 0,11 | 1375 | 0,064 | 800 |
| 15.000-20.000 | 17.500 | 0,19 | 3325 | 0,154 | 2695 |
| 20.000-25.000 | 22.500 | 0,23 | 5175 | 0,240 | 5400 |
| 25.000-30.000 | 27.500 | 0,25 | 6875 | 0,319 | 8772,5 |
| 30.000-35.000 | 32.500 | 0,08 | 2600 | 0,121 | 3932,5 |
| 35.000-40.000 | 37.500 | 0,03 | 1125 | 0,052 | 1950 |
| 40.000-45.000 | 42.500 | 0,01 | 425 | 0,020 | 850 |
| | | | $\sum M_i x_i = 21.550$ | | $\sum M_i w_i = 24.615$ |

A massa molar numérica média (*number average molecular weight*) é $\sum M_i x_i = 21.550$ g/mol.

A massa molar ponderada média (*weight average molecular weight*) é $\sum M_i w_i = 24.615$ g/mol.

Polidispersão

$$\text{Polidispersão} = \frac{M_w}{M_n} = \frac{24615}{21550} = 1,142$$

A polidispersão é dada pela razão entre a massa molar ponderada média e a massa molar numérica média e é obrigatoriamente maior que 1.

Esse valor de polidispersão reflete faixas estreitas de massas molares. Polímeros sintéticos apresentam geralmente valores de polidispersão superiores próximos a 2,00. Polímeros com valores baixos de polidispersão 1-1,2 são correntemente chamados de monodispersos. A polidispersão resulta do processo de síntese empregado.

3. As densidades e as cristalinidades percentuais associadas para dois materiais feitos em PTFE (politetrafluoroetileno) são dadas na tabela abaixo.

- Calcule as densidades do PTFE totalmente cristalino e do PTFE totalmente amorfo.
- Determine o percentual de cristalinidade de uma amostra que possui uma densidade de $2,26 \text{ g/cm}^3$.

| Densidade (g/cm^3) | Cristalinidade (%) |
|----------------------------------|-----------------------|
| 2,144 | 51,3 |
| 2,215 | 74,2 |

Determinação das densidades (polímeros idealmente 100% cristalino e 100% amorfo)

$$\% \text{ de cristalinidade (em massa)} = \frac{\rho_C(\rho_S - \rho_A)}{\rho_S(\rho_C - \rho_A)} \times 100$$

onde ρ_S é a densidade da amostra de polímero, ρ_C é a do mesmo polímero quando 100% cristalino e ρ_A é a do mesmo polímero quando 100% amorfo.

A partir dos dados da tabela, temos um sistema com duas equações:

$$51,3 = \frac{\rho_C(2,144 - \rho_A)}{2,144(\rho_C - \rho_A)} \times 100 \quad 74,2 = \frac{\rho_C(2,215 - \rho_A)}{2,215(\rho_C - \rho_A)} \times 100$$

Resolvendo esse sistema, chegamos a :

$$\rho_C = 2,301 \text{ g/cm}^3$$

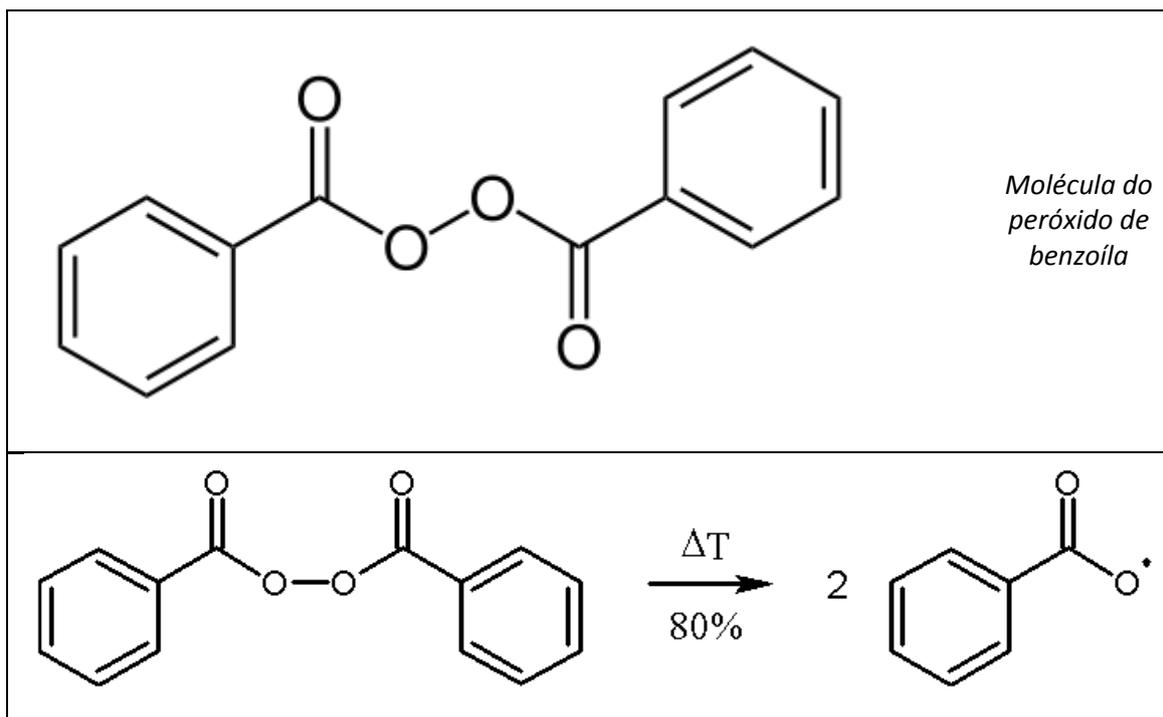
$$\rho_A = 2,000 \text{ g/cm}^3$$

Cálculo de %cristalinidade para densidade = $2,260 \text{ g/cm}^3$

$$\begin{aligned} \% \text{ cristal.} &= \frac{\rho_C(\rho_S - \rho_A)}{\rho_S(\rho_C - \rho_A)} \times 100 = \frac{2,301 \times (2,260 - 2,000)}{2,260 \times (2,301 - 2,000)} \times 100 \\ &= 87,9\% \end{aligned}$$

4. Calcular a quantidade de iniciador peróxido de benzoíla $[(C_6H_5CO)_2O_2]$ necessário para produzir 1 kg de polietileno com massa molar média de 200.000 g/mol. Cada molécula de peróxido de benzoíla produz dois radicais livres e cada radical é capaz de iniciar uma cadeia de polietileno. Assumir que a eficiência do iniciador é de 20% e que toda a terminação ocorre pelo mecanismo de combinação (mesmo mecanismo descrito no slide de polimerização em etapas).

Dados: C = 12 g/mol; H = 1 g/mol; O = 16 g/mol



Cada molécula de peróxido de benzoíla produz dois radicais livres que iniciam duas cadeias, que depois se combinam para formar uma cadeia de polietileno.

Assim, existe uma razão 1:1 entre moléculas de peróxido de benzoíla e cadeias de polietileno → **se o iniciador fosse 100% eficiente, seria necessária uma molécula de peróxido de benzoíla por cadeia de polietileno.**

Para determinar a quantidade de peróxido de benzoíla necessária, deve ser calculado o número de cadeias com massa molar média de 200 000 g/mol em 1 kg de polietileno.

A massa molar do etileno = (2 átomos de C) x (12 g/mol) + (4 átomos de H) x (1 g/mol) = 28 g/mol.

O número médio de monômeros numa molécula (também conhecido como grau de polimerização) é dado por:

$$\frac{\text{massa molar média}}{\text{massa do monômero}} = \frac{200000 \text{ g/mol}}{28 \text{ g/mol}} = 7143$$

ou seja, existem **7143 moléculas de etileno** (também chamado de eteno) **por cadeia polimérica**.

O número total de monômeros necessários para produzir 1kg de polietileno é calculado por:

$$\frac{1000g \times 6,022 \times 10^{23} \text{ monômeros/mol}}{28 \text{ g/mol}} = 215 \times 10^{23} \text{ monômeros}$$

Assim, o número de cadeias desse polietileno com massa molar média de 200000 g/mol em 1kg é igual a:

$$\frac{215 \times 10^{23} \text{ monômeros}}{7143 \text{ moléculas de etileno/cadeia}} = 3,0 \times 10^{21} \text{ cadeias}$$

Uma vez que a eficiência do iniciador peróxido de benzoíla é de apenas 20%, a quantidade de moléculas de peróxido de benzoíla necessária para iniciar $3,0 \times 10^{21}$ cadeias de polietileno é:

$$5 \times (3,0 \times 10^{21}) = 1,5 \times 10^{22} \text{ moléculas de peróxido de benzoíla.}$$

Esse número de moléculas equivale ao seguinte número de moles de peróxido de benzoíla:

$$\text{número de moles} = \frac{1,5 \times 10^{22} \text{ moléculas}}{6,022 \times 10^{23} \text{ moléculas/mol}} = 0,0249 \text{ moles}$$

A massa molar do peróxido de benzoíla é : $(14 \text{ átomos de C}) \times (12 \text{ g/mol}) + (10 \text{ átomos de H}) \times (1 \text{ g/mol}) + (4 \text{ átomos de O}) \times (16 \text{ g/mol}) = 242 \text{ g/mol}$.

Então, a quantidade de iniciador necessária é:

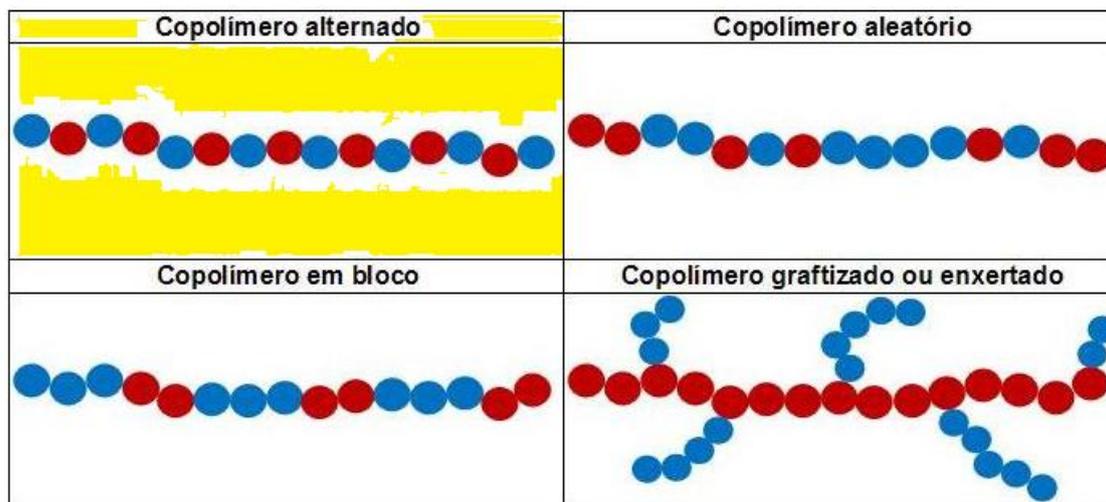
$$0,0249 \text{ moles} \times 242 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 6,03 \text{ g}$$

5. Sabe-se que a massa molar média de um copolímero alternado é 250.000 g/mol e que possui grau de polimerização médio de 3.420. Se um dos meros é estireno, qual dos seguintes meros poderia ser o outro: etileno, propileno, tetrafluoroetileno e cloreto de vinila? Justifique sua resposta.

Dados: Massa molar do estireno = 104,14 g/mol
 Massa molar do etileno = 28,05 g/mol
 Massa molar do propileno = 42,08 g/mol
 Massa molar do tetrafluoroetileno = 100,02 g/mol
 Massa molar do cloreto de vinila = 62,49 g/mol

Primeiramente é necessário calcular a massa molar média do mero do copolímero utilizando a equação seguinte:

$$\bar{m} = \frac{\overline{M}_n}{n} = \frac{250000 \text{ g/mol}}{3420} = 73,10 \text{ g/mol}$$



Sabendo que se trata de um **copolímero alternado** sabemos que a fração de cada tipo de mero é 0,5. O enunciado diz que **um dos meros é o estireno**, e temos que determinar qual é o outro mero.

A massa molar média do mero do copolímero então será igual à soma das massas molares médias de cada um dos meros que o compõe, ponderada pela quantidade relativa de cada um (que é 50% = 0,5). A equação que será utilizada para esse cálculo é a seguinte:

$$\bar{m} = 0,5 \times mol_{estireno} + 0,5 \times mol_{outro \ mero}$$

$$mol_{outro \ mero} = \frac{\bar{m} - 0,5 \times mol_{estireno}}{0,5}$$

A massa molar do estireno é dada, 104,14 g/mol. Dessa forma, a equação acima fica:

$$mol_{\text{outro mero}} = \frac{73,1 - 0,5 \times 104,14}{0,5} = 42,06 \text{ g/mol}$$

Massas molares dos meros possíveis:

$$M_{\text{etileno}} = 28,05 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{propileno}} = 42,08 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{TFE}} = 100,02 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{cv}} = 62,49 \text{ g/mol}$$

Sendo assim o mero que possui a massa mais próxima à determinada acima é o propileno → este o outro mero que compõe o copolímero.

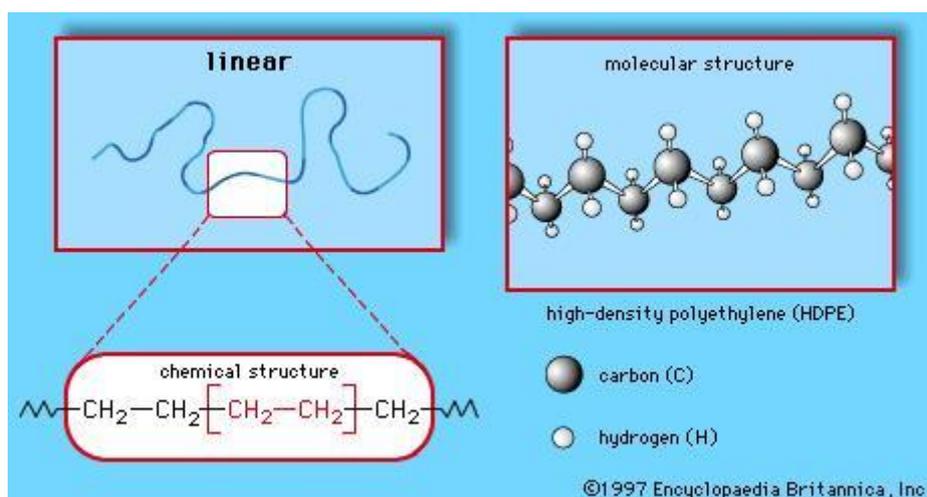
6. Polietileno de alta densidade pode ser clorado ao se induzir substituições randômicas de átomos de cloro nas posições ocupadas por hidrogênios.

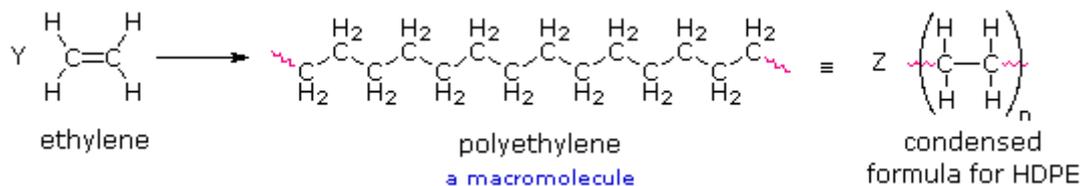
- Determine a concentração de Cl (em % mássica) que deve ser adicionada para que 5% de todos os átomos de hidrogênio sejam substituídos por átomos de cloro.
- De quais modos este polietileno clorado difere do poli(cloreto de vinila)?

Dados: C = 12,01 g/mol; H = 1,008 g/mol; Cl = 35,45 g/mol

Esquemas da Estrutura do Polietileno de Alta Densidade

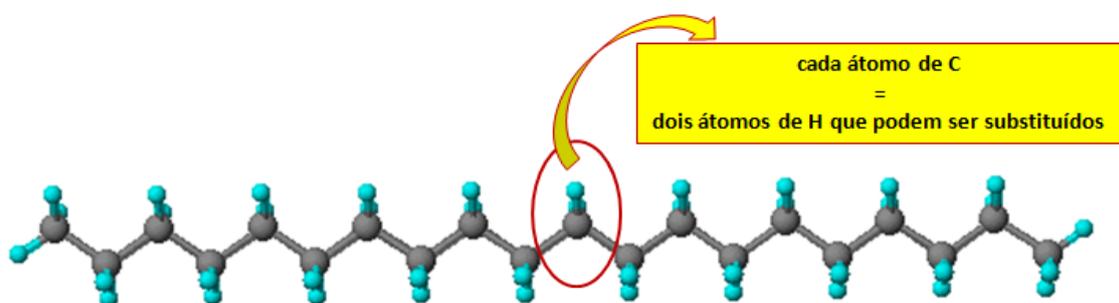
As moléculas são bastante lineares (com poucas ramificações), o que permite que elas se alinhem umas em relações às outras, alcançando cristalinidades elevadas e, conseqüentemente, altas densidades.





6a – Cálculo da concentração de cloro (mássica) a ser adicionada para substituição ao acaso de 5% de átomos de hidrogênio

Em primeiro lugar, vamos assumir uma base de cálculo, uma cadeia de polietileno com 50 átomos de carbono.



Considerando 50 átomos de carbono, há 100 sítios (átomos de hidrogênio) onde podem ocorrer substituições.

Considerando que 95 estejam ocupados por átomos de hidrogênio e 5 por átomos de cloro (= 5% de substituição de hidrogênio por cloro), as massas de cada elemento nesse segmento de cadeia de polietileno com 50 átomos de carbono seriam:

$$M_C = (50)(12,01 \text{ g/mol}) = 600,5 \text{ g}$$

$$M_H = (95)(1,008 \text{ g/mol}) = 95,76 \text{ g}$$

$$M_{Cl} = (5)(35,45 \text{ g/mol}) = 177,25 \text{ g}$$

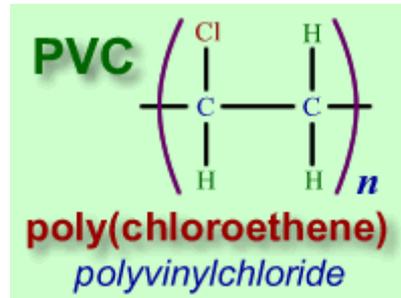
Portanto, a concentração mássica de cloro será dada por:

$$C_{Cl} = \frac{177,25 \text{ g}}{600,5 \text{ g} + 95,76 \text{ g} + 177,25 \text{ g}} \times 100 = 20,3\% \text{ em massa}$$

6b – Diferenças entre polietileno clorado e PVC

Polietileno clorado difere do PVC principalmente por:

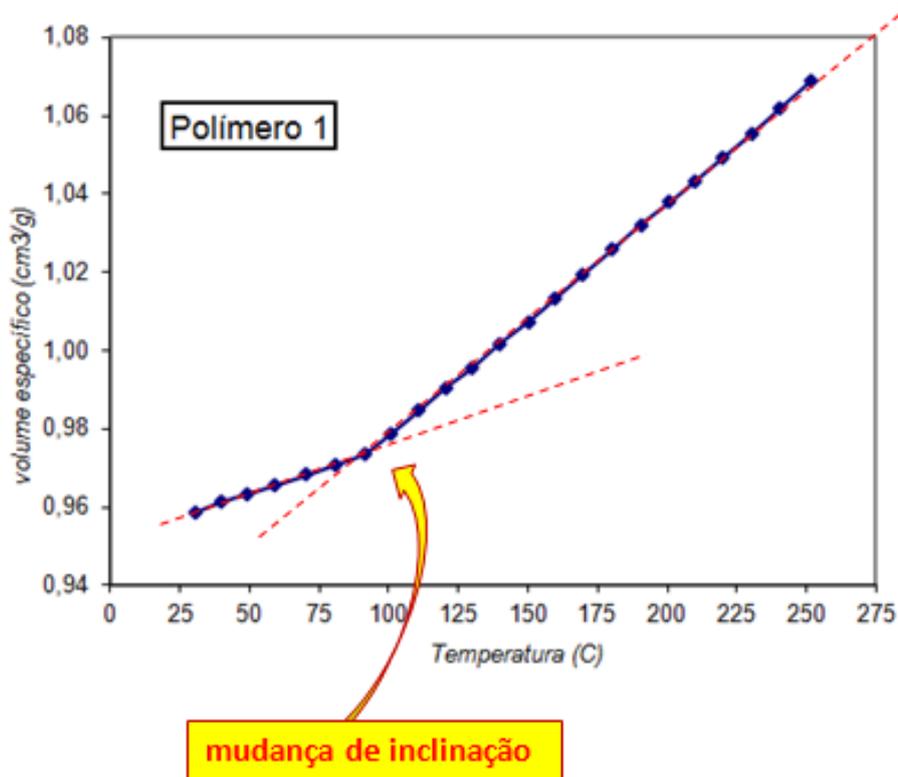
- 25% dos sítios laterais são substituídos por cloro no caso do PVC.



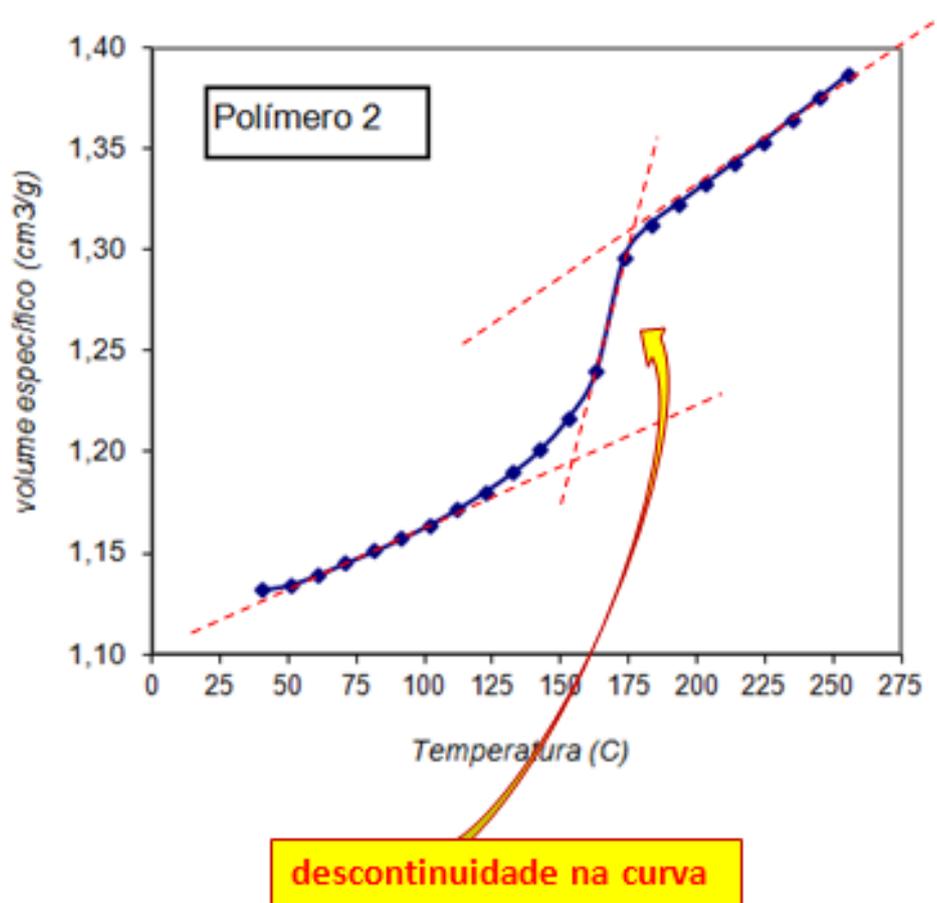
- A substituição no PVC é muito menos randômica do que no caso do polietileno clorado.

7a – Tipos de Transição

Identificar os tipos de transição que sofre cada um dos polímeros assim como as temperaturas de transição. Os materiais a temperatura ambiente são semi-cristalino ou amorfo?



Polímero 1 : $T_g = 95^\circ\text{C}$ → mudança de inclinação, temperatura de transição vítrea - amorfo



Polímero 2 : $T_m = 175^\circ\text{C}$ → descontinuidade na curva, temperatura de fusão – semi-cristalino

7b – Identificação dos Polímeros

| Tabela 1 : Valores de T_g e T_m de vários polímeros | | | |
|---|--------|-------|-------------------|
| Polímero | T_g | T_m | |
| Poliestireno | 100°C | - | Polímero 1 |
| Policarbonato | 145°C | - | |
| Polipropileno | -13°C | 170°C | Polímero 2 |
| Polietileno (baixa densidade) | -130°C | 125°C | |
| Polietileno (alta densidade) | -125°C | 140°C | |
| Nylon 6 | 40°C | 220°C | |

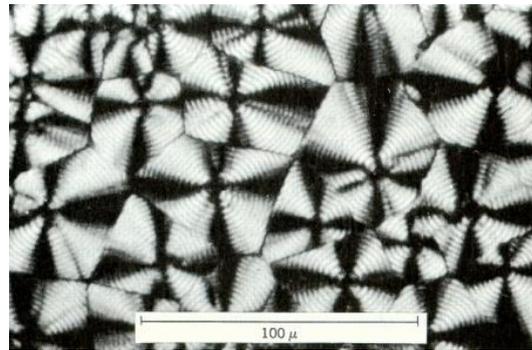
7c – Desenho Esquemático da Microestrutura

Microscopias ópticas com uso de luz polarizada

Polímero 1 → não se distingue microestrutura



Polímero 2 → estrutura bi-refringente, com “cruz-de-malta” de esferulitos

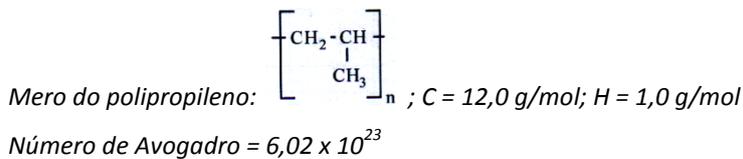


Exercício +Avançado:

8. Polipropileno adequado para confecção de cordas deve apresentar densidade de 0,880 a 0,922 g/cm³. Especifique a faixa de cristalinidade que o polipropileno (PP) deve apresentar para atender a esta especificação, sabendo-se que a densidade do polipropileno amorfo é de aproximadamente 0,82 g/cm³.

Dados:

Dados obtidos por difração de raios-X do polipropileno mostram que a célula unitária do polipropileno é monoclinica, assume-se que a célula unitária do PP contém doze meros e possui os seguintes parâmetros de rede: com $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$, $a_0 = 666 \text{ pm}$, $b_0 = 2078 \text{ pm}$, $c_0 = 650 \text{ pm}$, $\beta = 99,6^\circ$.



Para calcular a fração mássica de estrutura cristalina presente no PP, de modo a garantir que atenda a faixa de densidade adequada à fabricação de cordas, deve-se determinar, a massa e o volume da célula unitária do PP, para se determinar a densidade do PP completamente cristalino.

1) Massa da célula unitária:

A célula unitária de PP possui 12 meros, ou seja, 36 átomos de C e 72 átomos de H

$$\text{Massa total} = 36 \times (12,0 \text{ g/mol}) + 72 \times (1,0 \text{ g/mol}) / (6,02 \times 10^{23}) = 504 \text{ g/mol} / (6,02 \times 10^{23}) = 8,3721 \times 10^{-22} \text{ g}$$

2) Volume da célula unitária:

$$\text{Volume da célula unitária} = (6,66 \times 10^{-8} \text{ cm}) \times (2,078 \times 10^{-7} \text{ cm}) \times (6,50 \times 10^{-8} \text{ cm}) \times \sin(99,6^\circ) = 8,8697 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

3) Densidade do polímero completamente cristalino:

$$\text{Densidade} = \text{Massa} / \text{volume} = 8,3721 \times 10^{-22} \text{ g} / 8,8697 \times 10^{-22} \text{ cm}^3$$

$$\text{Densidade} = 0,9439 \text{ g/cm}^3$$

$$\text{A densidade do PP amorfo} = 0,82 \text{ g/cm}^3$$

Então, podemos calcular a % de fase cristalina do PP, para que sua densidade varie de 0,85 a 0,912 g/cm³

Para densidade = 0,88 g/cm³

$$\% \text{ fase cristalina} = \frac{0,9439 \times (0,88 - 0,82)}{0,88 \times (0,9439 - 0,82)} \times 100 = 51,9\%$$

Para densidade = 0,922 g/cm³

$$\% \text{ fase cristalina} = \frac{0,9439 \times (0,922 - 0,82)}{0,922 \times (0,9439 - 0,82)} \times 100 = 84,3\%$$

Assim, o PP deve apresentar cristalinidade entre 51,9% e 84,3% .