

PMT 5862
LISTA DE EXERCÍCIOS 2

1- Compare as propriedades dos copolímeros em relação aos homopolímeros:

- 1.1 grau de cristalinidade
- 1.2 T_g e T_m
- 1.3 Solubilidade
- 1.4 módulo de elasticidade
- 1.5 resistência à fadiga

2- Foram feitas experiências que mediram a porcentagem máxima de cristalinidade, $X_{c,max}$, em uma série de copolímeros estatísticos de etileno e propileno. Polietileno linear dá $X_{c,max} = 95\%$. Introduzindo 4 CH_3 por 100 carbonos da cadeia principal resulta $X_{c,max} = 50\%$ e com 20 CH_3 por 100 carbonos da cadeia principal $X_{c,max} = 0\%$.

- a) Calcule a fração em peso necessária de propileno no copolímero para obter $X_{c,max} = 50$ e 0.
- b) Estime qual seria a composição dos copolímeros para obter $X_{c,max} = 70$ e 20.
- c) Em copolímeros contendo 45 a 50 CH_3 por 100 carbonos da cadeia principal é esperado valores de $X_{c,max} > 0$? Explique.

3- A temperatura de transição vítrea, T_g em Kelvin, de um copolímero estatístico pode ser dada aproximadamente pela equação de Fox-Flory:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{w_1}{T_{g1}} + \frac{w_2}{T_{g2}}$$

Onde w_x é fração em peso. Calcule as T_g s dos copolímeros do problema anterior, considerando $T_{g,PE} = -120^\circ C$ e $T_{g,PP} = -19^\circ C$.

4. Esquematize o log E, módulo de elasticidade, em função da temperatura, incluindo o máximo de informações quantitativas possíveis para os seguintes materiais poliméricos:

- (a) Copolímero etileno-propileno estatístico não cristalino
- (b) Nylon 6.6 ($T_g = 50^\circ C$; $T_m = 265^\circ C$; $X_c = 35\%$)
- (c) Nylon 6.6 após longa imersão em água.
- (d) Poliestireno não cristalino ($T_g = 104^\circ C$)
- (e) Copolímero em bloco poli(butadieno-*b*-estireno)

5. Uma amostra de poliamida com orientação uniaxial apresenta as cadeias na direção paralela à fibra. É E_L (longitudinal) maior que E_T (transversal)? Por que?

6. Plote as várias definições de deformação, como mostradas na aula, em função de $\Delta L/L_0$, cobrindo a faixa de $\Delta L/L_0=0$ a $\Delta L/L_0=2$

7. Poliestireno apresenta um módulo de cisalhamento de 1,28 GPa e a razão de Poisson (ν_p) de 0,33 a 25 $^\circ C$. Qual é o seu módulo de Young?

6. Uma carga de 50 Kg é aplicada a uma amostra de comprimento igual a 10 cm, largura de 2,5 cm e espessura de 2,5 mm. Se o módulo de Young do material é 12 GPa, qual será a deformação apresentada pela amostra?

8. Qual é o aumento em porcentagem do volume por porcentagem de deformação de amostra cuja $\nu_p = 0,3$? E quando $\nu_p = 0,5$?

9. Explique brevemente como os fatores abaixo listados influem (1) no módulo de elasticidade, (2) na tensão de escoamento (limite de escoamento), e (3) na tensão de ruptura de um polímero semicristalino:

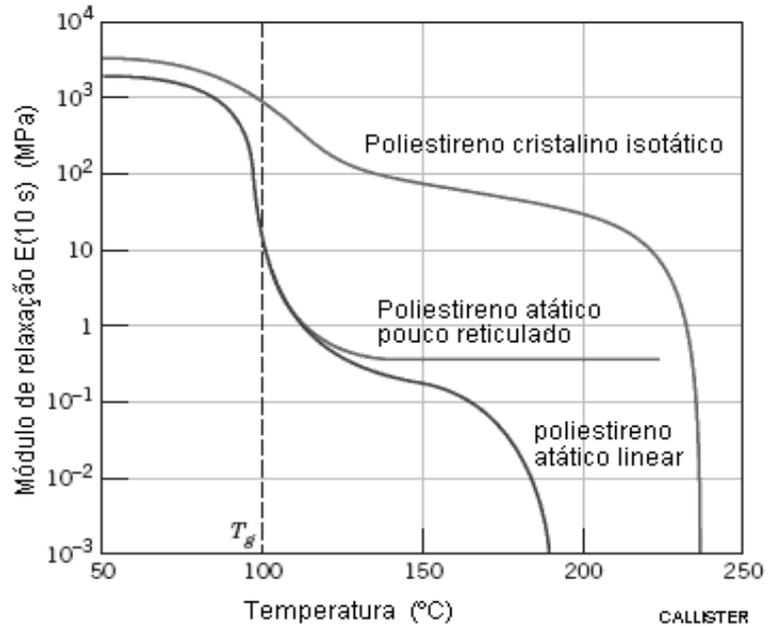
- (a) massa molecular
- (b) grau de cristalinidade
- (c) deformação por estiramento
- (d) recozimento de amostra não deformada
- (e) recozimento de amostra estirada

10- Esquematize o log E, módulo de elasticidade, em função da temperatura, incluindo o máximo de informações quantitativas possíveis para os seguintes materiais poliméricos:

- (a) poliestireno ($T_g = 104\text{ }^\circ\text{C}$)
- (b) polibutadieno ($T_g = -85\text{ }^\circ\text{C}$)
- (c) copolímero estatístico contendo unidades estireno e butadieno na proporção de 30 % e 70% em volume
- (d) copolímero dibloco PS-PB, contendo unidades estireno e butadieno na proporção de 30 % e 70% em volume

11. Esquematize os gráfico de deformação em função do tempo com base na figura abaixo, para os materiais nas temperaturas especificadas:

- (a) amorfo a $120\text{ }^\circ\text{C}$
- (b) reticulado a $50\text{ }^\circ\text{C}$
- (c) reticulado a $150\text{ }^\circ\text{C}$
- (d) cristalino a $230\text{ }^\circ\text{C}$



12. Explique como é possível diferenciar polímero não reticulado de alta MM de um polímero com baixo grau de reticulação? E se utilizar ensaios mecânicos apenas.

13. Utilizando apenas ensaios mecânicos como podem ser diferenciados um polímero semicristalino de um reticulado?

14. Descreva as principais características (estrutura e propriedades) de um polímero semicondutor. Quais poderiam ser as suas vantagens em relação aos compostos não-poliméricos orgânicos e inorgânicos. Ex. de propriedades: elétricas, óticas, mecânicas, químicas, etc. Considere que aspectos econômicos também são propriedades.

15. A borracha nitrílica (NBR) (copolímero de acilonitrila e butadieno) possui excelente resistência aos hidrocarbonetos como gasolina, graxas e solventes minerais e a sua resistência mecânica a fluidos aumenta com o teor de acrilonitrila (15-45 %), com redução da flexibilidade e capacidade de deformação elastomérica. Uma melhora adicional é conseguida pela reação de hidrogenação, obtendo-se HNBR. Represente a reação de obtenção do HNBR. Que propriedade(s) pode(m) ser melhorada(s)?

16- Explique o que representa o parâmetro de solubilidade δ , ($\sqrt{\text{densidade_coesiva}}$), cujas unidades são dadas em $(\text{J/m}^3)^{1/2}$ ou $\text{Pa}^{1/2}$. Por que o δ de polímeros é obtido a partir de solventes?

17- Considere o polietileno ($\delta = 16,2\text{ MPa}^{1/2}$) e os hidrocarbonetos metano, etano, propano, n-butano, e n-octano e n-dodecano que apresentam parâmetros de solubilidade δ igual a $11\text{ MPa}^{1/2}$; $12,3\text{ MPa}^{1/2}$; $13,1\text{ MPa}^{1/2}$; $13,9\text{ MPa}^{1/2}$; $15,6\text{ MPa}^{1/2}$, e $16,2\text{ MPa}^{1/2}$, respectivamente. E para etanol tem-se δ igual $26\text{ MPa}^{1/2}$.

<p>1- A composição do gás natural em hidrocarbonetos é</p> <p>Metano, mínimo → 85,0 % mol.</p> <p>Etano, máximo → 12,0 % mol.</p> <p>Propano, máximo → 6,0 % mol.</p> <p>C4+, máximo → 3,0 % mol</p>	<p>3- A composição da gasolina é normalmente referida como mistura completamente miscível de 85-90 % de alcanos destilados C4 a C12 e 10-15 % de etanol.</p> <p>4- A composição do gás de cozinha GLP é considerada uma mistura de C3 e C4</p>
--	--

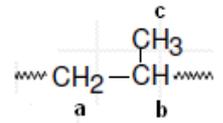
2- A composição do diesel é normalmente referida como uma mistura de C10 a C15 (média C12)	5- Alcool combustível
--	-----------------------

Para qual(is) combustível(is) (1-5) a tubulação de polietileno como meio de transporte poderia ser indicada. Para esta aplicação, que tipo de problema associado a envelhecimento o polietileno pode apresentar.

18- Por que com o uso régua de acrílico ou poliestireno ficam com riscos esbranquiçados (crazing)?

19- Quais são as características de um polímero “degradado”?

20- Considere a estrutura química do polipropileno. Num processo de oxidação qual é o hidrogênio mais lábil. Represente as reações de ruptura mecânica e oxidação durante o processamento. A viscosidade vai aumentar ou diminuir durante o processamento?



21- Qual polímero é mais sensível à oxidação, PEAD, PEBD ou PP. Ordene e explique.

22- Que fatores ambientais são responsáveis pelo processo degradativo de polímeros. Como este processo pode ser retardado?

23- Dê 3 exemplos de fatores estruturais (estrutura do polímero) e explique que podem melhorar a estabilidade termo-oxidativa de polímero.

24- Como podem ser retardados os processos degradativos de polietileno e de PVC?

25- Por que os elastômeros (a base de poliisopreno ou polibutadieno) quando envelhecidos ficam quebradiços e ao mesmo tempo pegajosos?

26- Por que ao superaquecer o PVC fundido, este escurece e fica mais viscoso?

27- Cite 3 exemplos de aplicações tecnológicas de polímeros biodegradáveis e explique como atuam os polímeros.

28- Por que os polímeros obtidos por polimerização por etapas (p. ex. policondensação) devem ser secos antes do processamento, enquanto aqueles obtidos por polimerização em cadeia, não necessitam deste tratamento?

19- Identifique os polímeros que necessitam ser secos antes do processamento por fusão: PS, PMMA, PC, PET, PA 66, PE, PP, EVA, PVC

30- Por que, para o uso em ambiente exterior, os filmes de polietileno, p. ex., são mais sensíveis a fotooxidação do que os produtos moldados e extrusados de polietileno?

31- Como pode ser retardado o envelhecimento de polímeros utilizados em ambiente exterior?

32- Um teste de envelhecimento térmico forneceu os seguintes resultados para a redução do alongamento de ruptura para 50% (critério considerado para composto elastomérico).

Temperatura ^o C	Dias
140	24
130	65
120	180
110	530
100	1680

a) Com base no comportamento dos materiais segundo a lei de Arrhenius, estimar o seu tempo de vida a 25 °C.

b) Considerando 60000 horas o seu tempo mínimo de uso, recomendar a sua temperatura máxima de uso.

Equação de Arrhenius $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ ou $\log t = \log B + C \frac{E_a}{R T}$

A, B e C são constantes; k é constante de velocidade; t é tempo; E_a é energia de ativação do processo; R é contante dos gases e T é a temperatura em Kelvin.