

PMT 5862
LISTA DE EXERCÍCIOS

- 1- Que características podem ser atribuídas às reações de polimerização por etapas e em cadeia?
- 2- Que grupo(s) funcional(is) do monômero reagem nas reações em cadeia e por etapas?
- 3- Quando são formados polímeros lineares, ramificados e reticulados?

- 4- Representar as estruturas dos polímeros e indicar se foram obtidas por policondensação (reação por etapas) ou por poliadição (reação em cadeia):
 - A) polietileno de baixa densidade - PEBD
 - B) polietileno de alta densidade – PEAD
 - C) poliestireno - PS
 - D) poli(cloreto de vinila) – PVC
 - E) poli(tereftalato de etileno) – PET
 - F) polipropileno – PP
 - G) poli(metacrilato de metila) - PMMA
 - H) poli(acetato de vinila) - PVA
 - I) poli(hexileno adipamida) – NYLON 6,6
 - J) poli(óxido de etileno) – PEO

- 5- Quais são as formas de isomeria em polímeros. Explicar sucintamente cada uma delas.
- 6- As conformações trans e gauche em polímeros podem ser consideradas estereoisômeros? Por quê?
- 7- Explicar os tipos de taticidade.
- 8- Como a taticidade deve influir nas propriedades dos polímeros?

- 9- A dissolução de um polímero é descrita usualmente como ocorrendo em duas etapas. Quais são estas etapas? descreva-as.
- 10- Na descrição de formação de uma solução ideal, como pode ser representada a variação de energia livre de Gibbs. Que valores são esperados para ΔH e ΔS ?

- 11- O que caracteriza uma solução não-ideal?

- 12- O que é densidade de energia coesiva? Explique o conceito de parâmetro de solubilidade δ de Hildebrand. Como é determinado δ de um polímero.

- 13- Explique conceitualmente o parâmetro de solubilidade de Hansen e como é feita a sua determinação para um polímero.

- 14- Explique conceitualmente o parâmetro de interação solvente-polímero Flory-Higgins χ . Como é feita a sua determinação? (Dica: verificar as técnicas para determinação de massa molar de polímeros).

- 15- A distância média quadrática $\langle r^2 \rangle$ de um novelo estatístico é calculada como:
$$\langle r^2 \rangle = b n l^2$$

O que representam **b**, **n** e **l** ?

- 16- O que é solvente θ ? Por que é preciso considerar este tipo de solvente na equação que define as dimensões do novelo estatístico não-perturbado?

$$R_{G0} = \langle S^2 \rangle_0^{1/2} = \left(\frac{\langle r^2 \rangle_0}{6} \right)^{1/2}$$

- 17- Em relação à massa molar como podem ser distinguidos os polímeros em relação aos compostos orgânicos de baixa massa molar. Comparar as estruturas e propriedades da parafina com o polietileno.
- 18- Explique como é feita a determinação de massa molar de polímero utilizando a determinação de grupos terminais. Em que tipo de polímero é aplicável e que tipo de média é obtido?
- 19- Cite 3 métodos físico-químicos que podem ser utilizados para determinar a massa molar. Explique o princípio da técnica e que tipo de média é obtido.

- 20- A partir dos dados da tabela abaixo obtidos de medidas de viscosidade em solução de clorofórmio a 20 °C ($K = 0,48 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ e $a = 0,80$, para polímeros com MM de $8 \times 10^4 - 1,4 \times 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$), calcule a massa molecular média viscosimétrica das duas frações de poli(metacrilato de metila).

Viscosidade das soluções de PMMA em clorofórmio a 20°C

Fração	Concentração(g/cm ³) x 10 ²	tempo(s)	η_r	η_{sp}/c
1	0,0000	170,1	1	-
	0,03535	178,1	1,047	133
	0,05152	182,0	1,070	136
	0,06484	185,2	1,089	137
	0,100	194,3	1,142	142
	0,200	219,8	1,292	146
	0,400	275,6	1,620	155
2	0,02242	180,8	1,063	281
	0,03520	187,3	1,101	287
	0,04620	192,7	1,133	288
	0,08682	214,2	1,259	298
	0,18806	273,0	1,605	322

21- Explique as diferenças observadas nos pontos de fusão da série de poliamidas:

Amostra	T _m
Poliamida 6,6	265 °C
Poliamida 6,10	228 °C
Poliamida 6,20	189 °C

22- Compare as temperaturas de fusão do PEBD, PEAD e PP isotático. Explique as diferenças observadas.

23- Explique como os fatores estruturais influem na cristalização do polipropileno (PP)

24- Como pode ser determinada a percentagem de cristalinidade de uma dada amostra de polímero?

25- Explique como o tratamento térmico influi nas propriedades dos polímeros semicristalinos.

26- Sabendo que a densidade associada à percentagem de cristalinidade (difratometria de raio-X) foi obtida para duas amostras de poliamida 66, calcular:

Amostra	$\rho_{amostra}$ (g.cm ⁻³)	% Cristalinidade
1	1,188	67,3
2	1,152	43,7

26.1 A densidade da poliamida totalmente cristalina e totalmente amorfa.

26.2 Determinar a densidade de uma amostra de poliamida com 55,4% de cristalinidade.

26.3 Qual a % de cristalinidade de uma amostra de poliamida com densidade igual a 1,145 g.cm⁻³.

27- Considerando os poliésteres abaixo, que são semicristalinos, que ordens crescentes de T_g e T_m, são esperadas? Justifique.(Se necessário verifique os dados no Handbook e explique as temperaturas observadas)

- a) $-(O-CH_2-CH_2-CO)-$
- b) $-(O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2CO)-$
- c) $-(O-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2CO)-$
- d) $-(O-CH_2-CH_2-O-CO-C_6H_4-CO)-$ (PET)

28- Compare as temperaturas de fusão do polietileno e da poliamida-6. Explique as diferenças observadas. Qual deve ter maior T_g? Justifique.

29.Quais são as características estruturais principais de um polímero que é um sólido elastomérico? Justifique.

30. Quais são as características da estrutura da cadeia polimérica que distinguem os elastômeros, os plásticos e as fibras. Que propriedades são resultantes de cada tipo de estrutura.