

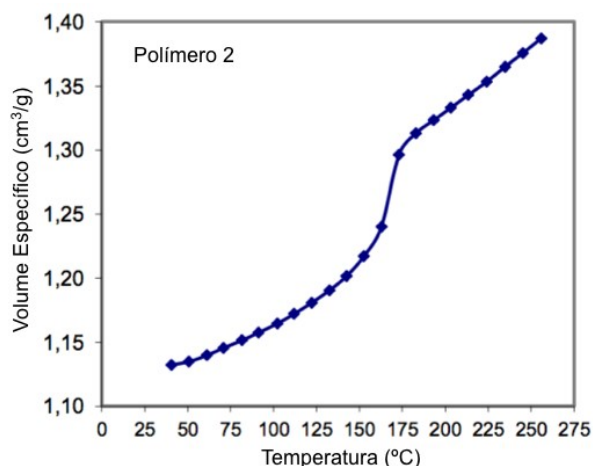
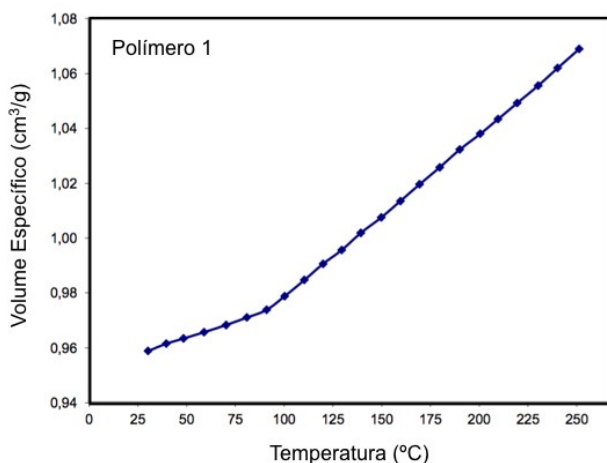
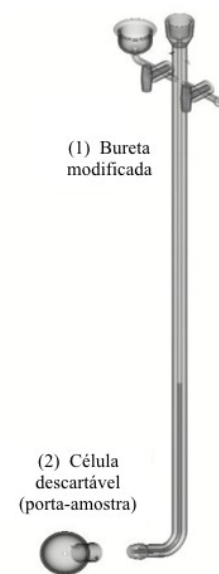
1. Curvas tais como  $C_p = f(T)$ ,  $n = f(T)$ ,  $\rho = f(T)$ , onde  $C_p$  é a capacidade calorífica,  $n$  o índice de refração,  $\rho$  a densidade e  $T$  a temperatura, sofrem descontinuidades nas temperaturas de transição de um polímero:  $T_g$  para polímeros amorfos e  $T_g$  e  $T_m$  para polímeros semi-cristalinos, 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,  $v_{sp} = 1/\rho$ , for 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. Conforme mostra a figura ao lado, um dilatômetro ao mercúrio consiste, basicamente, 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). Note que estamos desprezando tanto a dilatação da bureta como a da célula.

São apresentados a seguir resultados de ensaios de dilatometria de dois polímeros, na forma de gráficos de volume específico do polímero em função da temperatura.



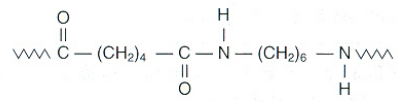
De posse desses resultados, pede-se:

- Identificar os tipos de transição que sofre cada um dos polímeros bem 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 um 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

2. Calcule o grau de polimerização do PA-6.6 (poli(hexametileno-adipamida) ou nylon-6,6) que apresenta massa molar média ponderada 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	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Policondensação em massa.</li> </ul>

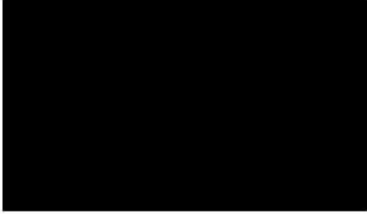
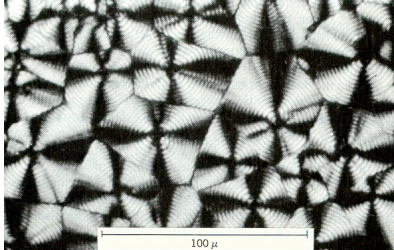
3. Na tabela abaixo são apresentados dados relativos à distribuição de massas molares determinadas em um polímero. Com base nesses dados, calcule os valores relativos ao polímero da:
- massa molar numérica média (*number average molecular mass*);
  - massa molar ponderada média (*weight average molecular mass*);
  - 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

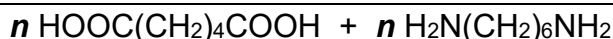
4. Responda as questões abaixo, justificando as suas respostas.
- É possível triturar e reciclar uma peça feita do polímero fenol-formaldeído (que é um polímero termofixo)?
  - É possível triturar e reciclar uma peça feita de polipropileno (que é um polímero termoplástico)?
5. Você utiliza um polímero cujo valor de polidispersão, determinado de forma análoga à utilizada no Exercício 3 desta lista, é igual a 2,00. Num determinado lote de material enviado para a sua empresa por um fornecedor, a polidispersão determinada pelo laboratório de controle de qualidade da sua empresa identificou um valor de polidispersão no polímero igual a 3,50. Você recusou o lote, mas precisa emitir um relatório para a sua gerência. Explique o que poderia ter acontecido no lote para que o valor da polidispersão tenha aumentado.
6. 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  $2,26$  g/cm<sup>3</sup>.

Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Cristalinidade (%)
2,144	51,3
2,215	74,2

## Exercício 1

<p><b>1a</b> Tipos de transição</p> <p><u>Polímero 1</u> : Tg = 95°C (mudança de inclinação, temperatura de transição vítrea) - amorfo</p> <p><u>Polímero 2</u> : Tm = 175°C (descontinuidade na curva, temperatura de fusão) – semi-cristalino</p>	<p>Microscopia óptica com luz polarizada</p>  <p>Polímero 1 Não se distingue microestrutura.</p>
<p><b>1b</b> Identificação de cada um dos polímeros</p> <p><u>Polímero 1</u>: PS</p> <p><u>Polímero 2</u>: PP</p>	 <p>Polímero 2 Estrutura bi-refringente em cruz-de-malta dos esferulitos.</p>

## Exercício 2



Número de moléculas de água =  $2n - 1$

PARA CADEIAS LONGAS PODE-SE CONSIDERAR PARA CADA MERO FORMADO O DESPRENDIMENTO DE DUAS MOLÉCULAS DE ÁGUA, ISTO É,  $2n - 1 \cong 2n$

**2a** Grau de polimerização

A massa molar ponderada média do polímero é  $M_w = 1,2 \times 10^4$  g/mol.

<p>O grau de polimerização (<math>n_w</math>) é dado por :</p> $n_w = \frac{M_w}{mol_{mero}}$ <p>mol do mero = 226 g/mol</p>	$n_w = \frac{M_w}{mol_{mero}} = \frac{12.000}{226} \approx 53,1$
--	--

**2b** Quantidade de água numa tonelada de polímero

<p>Nesse polímero, com o grau de polimerização calculado no item 2a, temos que para a formação de um mol do polímero (igual a 12kg) há a formação de uma quantidade de água dada por:</p> $\text{Massa}_{\text{água por mol}} = (2 \times 53,1 - 1) \times 18 \text{ g} = 1.893,6 \text{ g}$	<p>Para 1000 kg deverá evaporar a seguinte quantidade de água:</p> $\text{quantidade de água} = \frac{1000 * 1,8936}{12} = 157,8 \text{ kg}$
--	--

## Exercício 3

**3a** Massa molar numérica média ( *number average molecular mass* )**3b** Massa molar ponderal média ( *weight average molecular mass* )

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.

**3c** Polidispersão

$polidispersão = \frac{24.615}{21.550} = 1,142$	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.	

## Exercício 4

**4a**

Não é possível reciclar uma peça de fenol-formaldeído, pois esse é um polímero termofixo (apresenta-se totalmente reticulado) o que impede. O que pode ser feito com esse polímero é moer e utilizar o pó como uma carga em um outro material polimérico.

**4b**

É possível triturar e reciclar uma peça de polipropileno, uma vez que o polipropileno é um polímero termoplástico. O material triturado, se aquecido acima de sua temperatura de transição vítrea, torna-se novamente plástico e pode ser moldado novamente, no formato de uma nova peça. No entanto, no processamento de reciclagem, algumas propriedades do polímero podem ser alteradas, de forma que um polímero termoplástico pode ser reciclado, mas com propriedades mais ou menos alteradas, dependendo das condições do processamento de reciclagem.

**Exercício 5**

Você deve recusar o lote de qualquer forma, pois uma mudança significativa na polidispersão pode acarretar uma grande diferença em propriedades e em características de processamento do polímero na empresa utilizadora (por exemplo, poderia não ser possível injetar peças, pois as condições de injeção – por exemplo, temperatura, tempos de ciclos, pressão de injeção – seriam diferentes com a mudança na polidispersão do polímero).

A diferença no lote pode ser atribuída a:

- Um problema no controle do processo de síntese no seu fornecedor. Pode estar sendo fornecido o mesmo tipo de polímero que você utiliza (por exemplo, um poliestireno), mas de um outro tipo (o termo utilizado é um polímero de outro “grade”, com diferenças no processo de fabricação que levam a diferenças na polidispersão).
- Uma mistura com um outro polímero, proposital (o material fornecido é uma blenda polimérica) ou acidental (aconteceu uma contaminação com um outro polímero).
- Fornecimento de mistura de material não reciclado (material chamado de “virgem”) com material reciclado.
- Fornecimento de material reciclado. O material reciclado geralmente apresenta maior polidispersão em relação àquela apresentada pelo mesmo polímero “virgem”.

**Exercício 6****6a**

$\% \text{ cristalinidade (em peso)} = \frac{\rho_C (\rho_S - \rho_A)}{\rho_S (\rho_C - \rho_A)} \times 100$	$51,3 = \frac{\rho_C (2,144 - \rho_A)}{2,144 (\rho_C - \rho_A)} \times 100$	(eq. I)
onde $\rho_S$ é a densidade da amostra do polímero; $\rho_C$ do polímero cristalino e $\rho_A$ do polímero amorfo.	$74,2 = \frac{\rho_C (2,215 - \rho_A)}{2,215 (\rho_C - \rho_A)} \times 100$	(eq. II)
$\rho_C = 2,301 \text{ g/cm}^3$	e	$\rho_A = 2,000 \text{ g/cm}^3$

**6b** Utilizando  $\rho_C$  e  $\rho_A$  calculados e  $\rho_S = 2,260 \text{ g/cm}^3$ :

$$\% \text{ cristalinidade} = \frac{2,301 (2,260 - 2,000)}{2,260 (2,301 - 2,000)} \times 100 = 87,9\%$$