«Материаловедение в полиграфическом и упаковочном производстве»

Курс лекций для бакалавров направления 29.03.03

2016 г

Теплофизические свойства полимеров

Теплофизические свойства - *это* **тепловые явления**, *которые возникают* **в полимерах** в ответ на изменение внешних температурных условий.
В дополнение к термомеханическим характеристикам: $T_{пл}$, $T_{с}$, $T_{хр}$, $T_{т}$ и $T_{дестр}$.

к теплофизическим свойствам относятся:

- **Теплоемкость**
- **Теплопроводность**
- **Тепловое (термическое) расширение**
- **Теплостойкость.**
- **Температуропроводность и др.**

Теплоемкость

Удельная теплоёмкость - это количество тепла, необходимое для нагрева единицы массы полимера на 1 градус, кДж/(кг*К). .

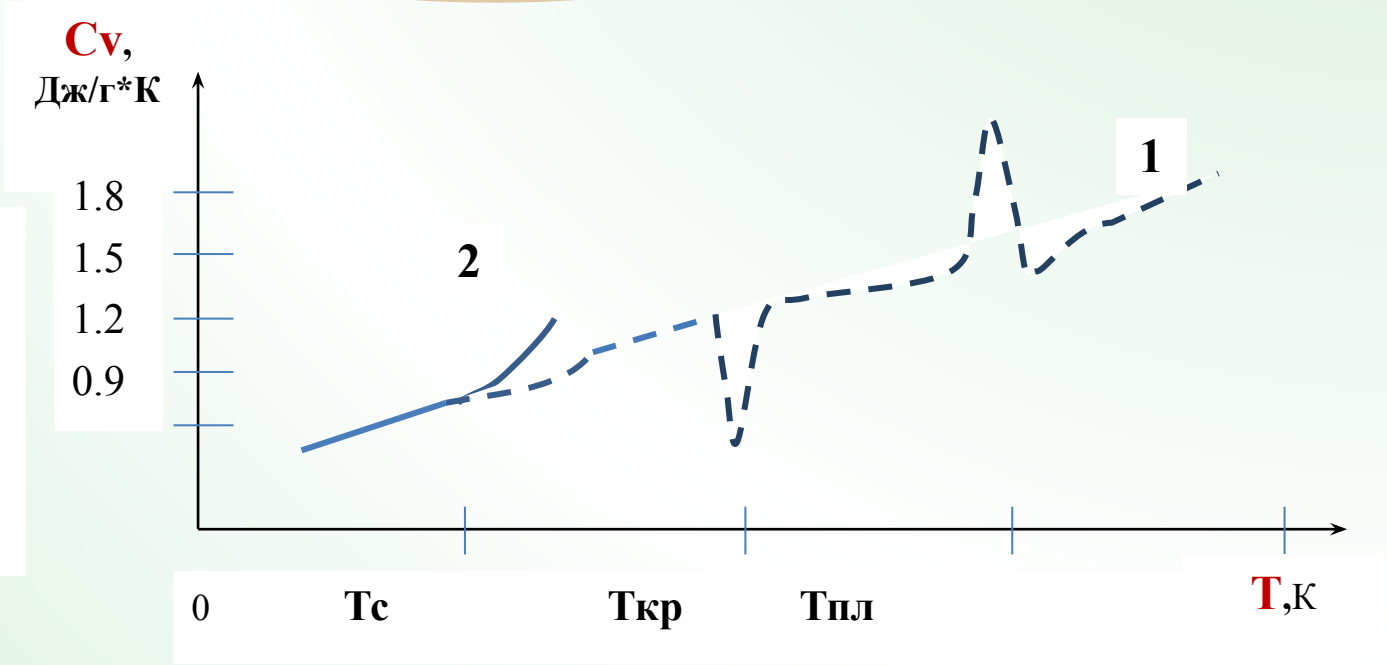
$$C_p = \left(\frac{dH}{dT}\right)_V$$

$$C_V = \left(\frac{dU}{dT}\right)_P$$

На молекулярном уровне **теплоемкость отражает способность полимеров поглощать** ту **энергию, которая вносится** в него **и расходуется на тепловое движение** всех структурных единиц.

$$C_{\Sigma} = C_{реш} + C_{бокгр} + C_{конф}$$

Влияние температуры на теплоемкость кристаллических (**1**) и аморфных (**2**) полимеров



- Теплоемкость **наполненных** полимеров **выше** и **меняется по правилу аддитивности**

$$C_P = C_{P.н} + \varphi(C_{P,н} - C_{P,п})$$

- Теплоемкость **кристаллических** полимеров **выше,** чем **аморфных**

- Теплоемкость **полимеров выше** теплоемкости **металлов**

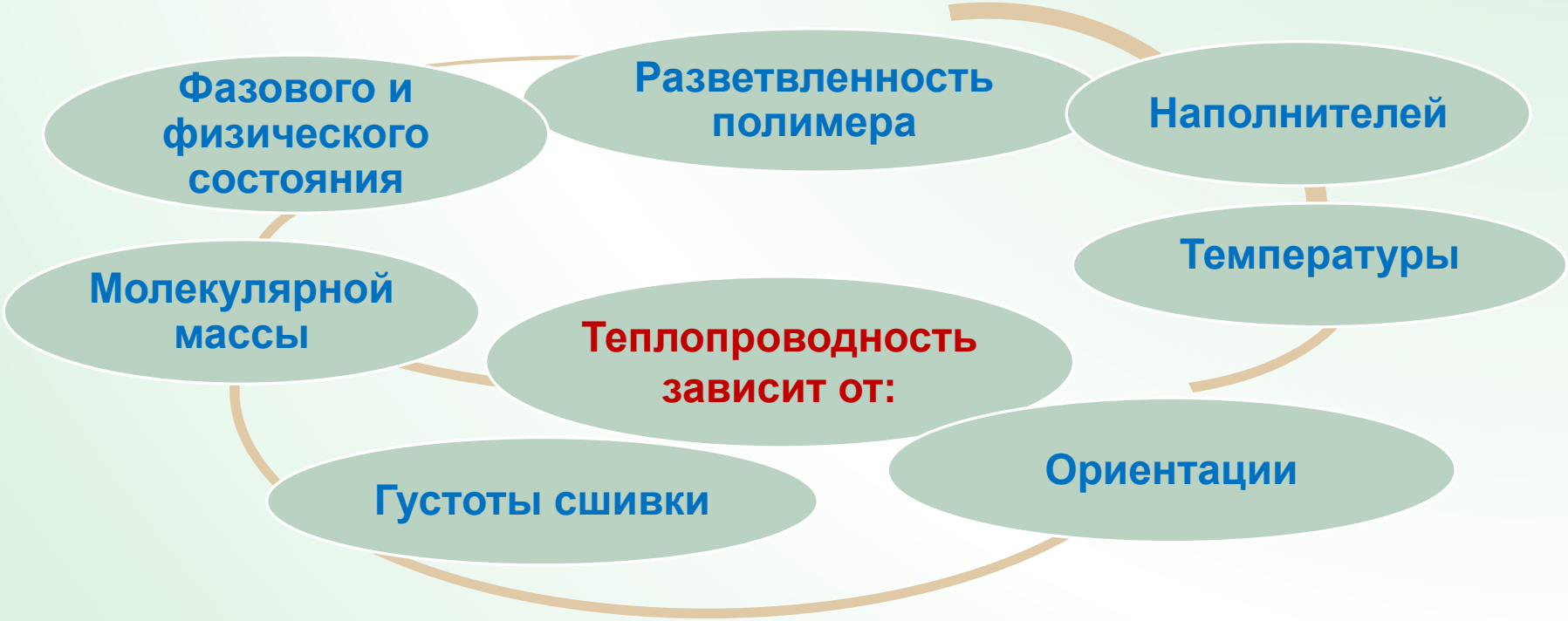
Материал (полимеры)	Удельная теплоёмкость Ср, кДж/кг·град	Материал (металлы и наполнители)	Удельная теплоёмкость Ср, кДж/кг·град
Полиэтилен ПЭВД	**2,1**	Алюминий	0,91
Полипропилен	**1,93**	Медь	0,39
Поливинилхлорид	2,1	**Сталь**	**0,47**
Полистирол	1,3	Чугун	0,54
Полиамиды	**2,1**	Латунь	0,394
Политетрафторэтилен	1,05	Бронза	0,385
Полиэтилентерефталат	1,32	**Углеволокно**	**5,44**
Полиметилметакрилат	1,26	Цинк	0,38
Поликарбонат	1,17	**Бетон**	**1,13**
Винипласт	1,76	**МЕЛ**	**0,82**

Теплопроводность

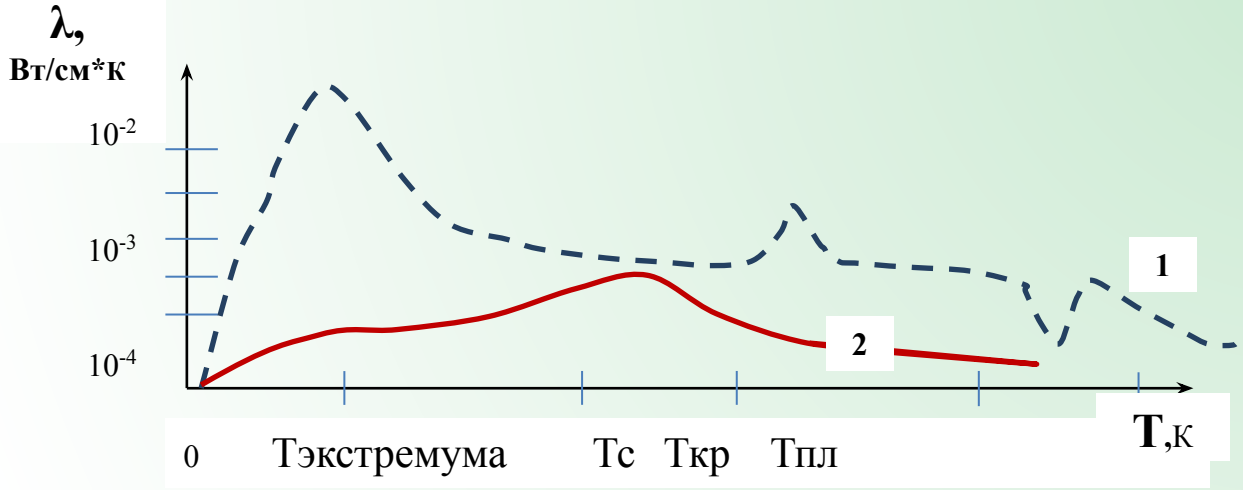
Теплопроводность **– это процесс *переноса тепла* от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий *к выравниванию температур*.**

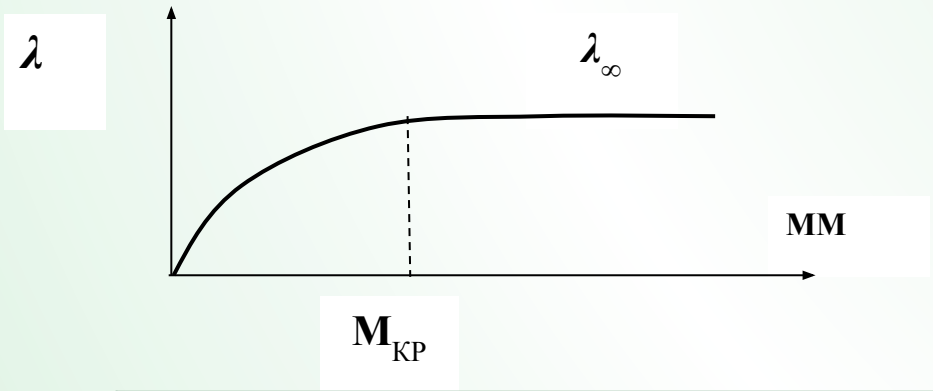
$$\lambda = -\frac{dQ}{dT}$$

- **Количество тепла ϑ, протекающего в единицу времени через единицу площади поверхности, перпендикулярной направлению потока тепла, при перепаде температур в 1 градус** *(Кельвин) на единицу длины в этом направлении* **(Вт/м·К).**



Влияние температуры на теплопроводность кристаллических (**1**) и аморфных (**2**) полимеров





Зависимость **теплопроводности** полимеров **от молекулярной массы**

Полимер	Полибутадиен ПБ	Полиизобутилен ПИБ	Поливинилхлорид ПВХ	Полистирол ПС
$M_{кр}$, г/моль	1000	1000	12000	40000

Разветвления и боковые заместители в полимерах мешают передаче тепла между макромолекулами- теплопроводность снижается

№ п/п	Полимер	Структурное звено	Коэффициент теплопроводности, **λ**, (Вт/м ◦К)
1	ПЭВП высокой плотности	$-[CH_2-CH_2]_n-$	0,38-0,47
2	ПП полипропилен	$-[CH_2-CH(CH_3)]_n-$	0,175
3	ПИП полиизопрен	$-[CH_2-C(CH_3)=CH-CH_2]_n-$	0,13-0,16

- Теплопроводность у **сетчатых полимеров выше** по сравнению с линейными

Полимерный материал	Коэффициент теплопроводности λ, Вт/(м*К)
ПЭНП	**0,32-0,36**
ПЭВП	**0,42-0,44**
ПП	**0,19-0,21**
ПС	0,09-0,14
АБС-пл	0,12
ПВА	0,016-0,017
ПВХ	0,16
ПТФЭ	0,2-0,3
ПА	**0,38**
ПЭТФ	**0,20**
ПММА	0,19-0,2
ПК	0,31
Фенопласты	**0,2-0,5**
Аминопласты	**0,28-0,34**
Эпоксипласты	**0,3-0,42**
Мел	**2,40**
Углеволокно	**102**

- Теплопроводность **кристаллических** полимеров **выше,** чем **аморфных**

- Теплопроводность **наполненных** полимеров **выше**, чем у **ненаполненных**

- Теплопроводность ориентированных полимеров **анизотропна**

$$\frac{3}{\lambda} = \frac{1}{\lambda_{\parallel}} + \frac{2}{\lambda_{\perp}}$$

Тепловое расширение

При нагревании увеличивается амплитуда колебаний атомов, растет их смещение от равновесного положения. В итоге твердое тело расширяется, увеличиваются его размеры и объем .

Количественные характеристики теплового расширения:

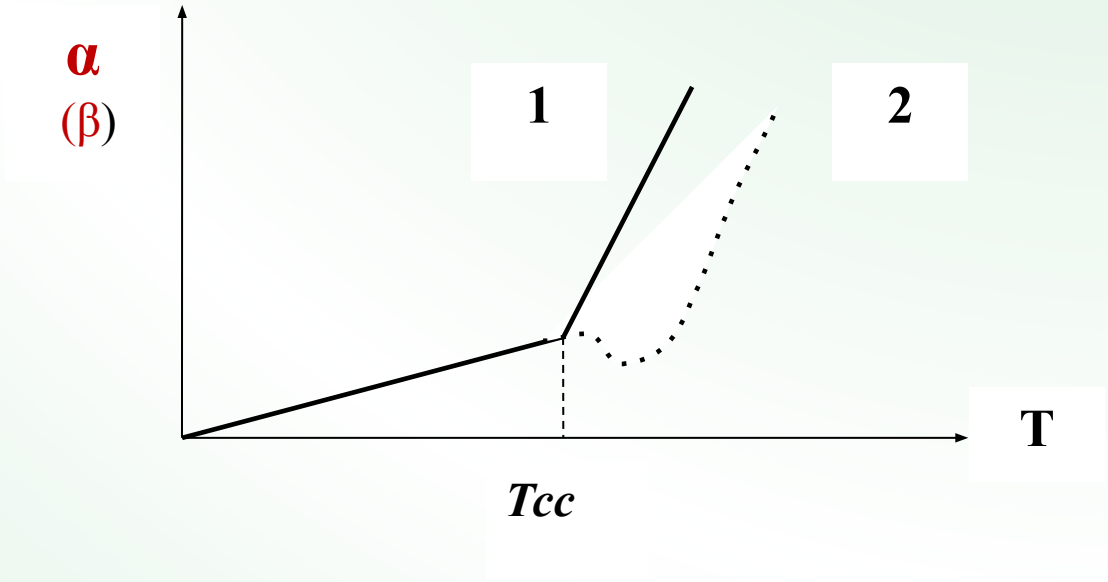
- α - термический коэффициент объемного расширения $\alpha = \left(\frac{1}{V_0}\right)\left(\frac{dV}{dT}\right)_p$, ($K^{-1}$)
- β - термический коэффициент линейного расширения $\beta = \left(\frac{1}{l_0}\right)\left(\frac{dl}{dT}\right)_p$, ($K^{-1}$).

Коэффициент теплового расширения (линейного, объемного) отражает **изменение длины (объема)** на единицу длины (объема) **образца при изменении температуры на 1 градус и постоянном давлении**

Тепловое расширение зависит от:

- Наполнителей
- Температуры
- Ориентации
- Густоты сшивки
- Фазового и физического состояния

Влияние температуры на тепловое расширение аморфных полимеров: отсутствует перестройка структуры (**1**); наблюдается перестройка надмолекулярной структуры (**2**)



Полимерный материал	Коэффициент Линейного термического расширения $\beta*10^5$, K^{-1}
ПЭНП	**21-55**
ПЭВП	**17-55**
ПП	**11-18**
ПС	6-7
АБС-пл	8-10
ПВА	8-9
ПВХ	6-8
ПТФЭ	8-25
ПА	**12-30**
ПЭТФ	**8-13**
ПММА	7-12
ПК	2-6
Фенопласты	**1,0-4,0**
Аминопласты	**1,5-3,3**
Эпоксипласты	**0,8-2,5**

- **Тепловое расширение** ***и усадка***
- **кристаллических** полимеров
- **выше,** чем **аморфных.**

Объемное тепловое расширение чаще всего **анизотропно** и равно

$$\alpha = \beta_a + \beta_б + \beta_c.$$

У изотропных тел $\alpha = 3\beta > 0$.

У кристаллических полимеров *выше* температуры кристаллизации $T_{кр}$ так же происходит скачок коэффициентов теплового расширения

- **Тепловое расширение наполненных** полимеров **НИЖЕ**, чем у **ненаполненных**

- **Наполнители:** мел, каолин, технический углерод (сажа), аэросил

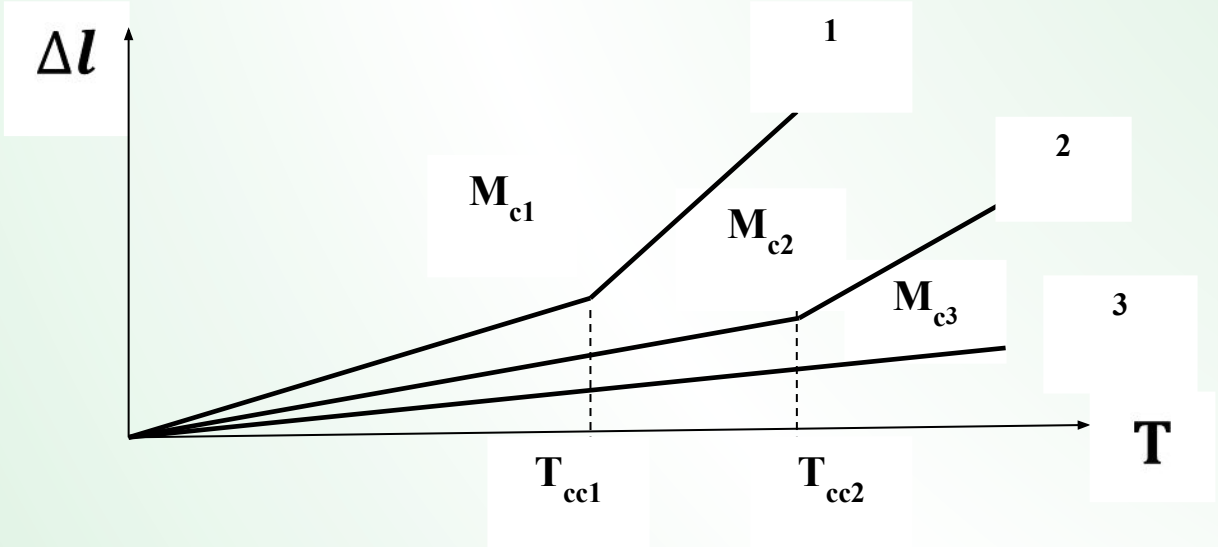
- У полимеров, **предварительно подвергнутых сильной ориентационной вытяжке**, при повторном нагревании *в направлении вытяжки* может проявляться **отрицательное значение линейного коэффициента теплового расширения.** В этом направлении **образец полимера даст усадку.** На этом явлении основано действие **упаковочных термоусадочных пленок**.

Полимер	Степень усадки,%	Напряжение усадки, МПа	Температура усадки при упаковывании, ^{0}C	Температура сварки, ^{0}C
ПЭНП	**15-50**	0,3-3,5	120-150	150-200
ПП	**70-80**	2,0-4,0	150-230	175-200
ПВХ	**50-70**	1,0-2,0	110-155	135-175
ПС	**40-60**	0,7-4,0	130-160	120-150

• Тепловое расширение **сетчатых полимеров НИЖЕ** по сравнению с линейными.

Чем больше густота сшивки и меньше Мс, тем **меньше гибкость и тепловое расширение**

Мс – молекулярная масса отрезков макромолекул между узлами сшивки



$M_{C1} > M_{C2} > M_{C3}$

Тепловое расширение сетчатых полимеров с разной густотой сшивки и Мс

Барьерные, оптические и др. свойства полимерных материалов

Воздействие окружающей среды на упакованный товар :

- **солнечный свет инициирует нежелательные реакции в продуктах;**
- **влага ускоряет развитие микроорганизмов, бактерий, грибков, разрушение продуктов (размокание, раскисание, растворение и т.д.);**
- **потеря влаги вызывает усыхание, уменьшение массы, изменение консистенции;**
- **кислород приводит к окислению (прогорклости) жиров, разрушению витаминов, активных веществ и т.п.;**
- **потеря кислорода изменяет цвет красного мяса, меняет процесс созревания сыра, ведет к развитию бактерий, гниению и др.;**
- **ароматические вещества из внешней среды приводят к приобретению продуктом стороннего запаха.**

Способы устранения негативных явлений :

- **упаковка с модифицированной газовой атмосферой;**
- **вакуумированная упаковка;**
- **газонаполненная упаковка;**
- **упаковка с контролируемой газовой атмосферой и др.**

УРАЛЬСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЛЕСОТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

УГЛТУ

Спасибо