



# «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:  $T_{пл}$ ,  $T_c$ ,  $T_{хр}$ ,  $T_t$  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).

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

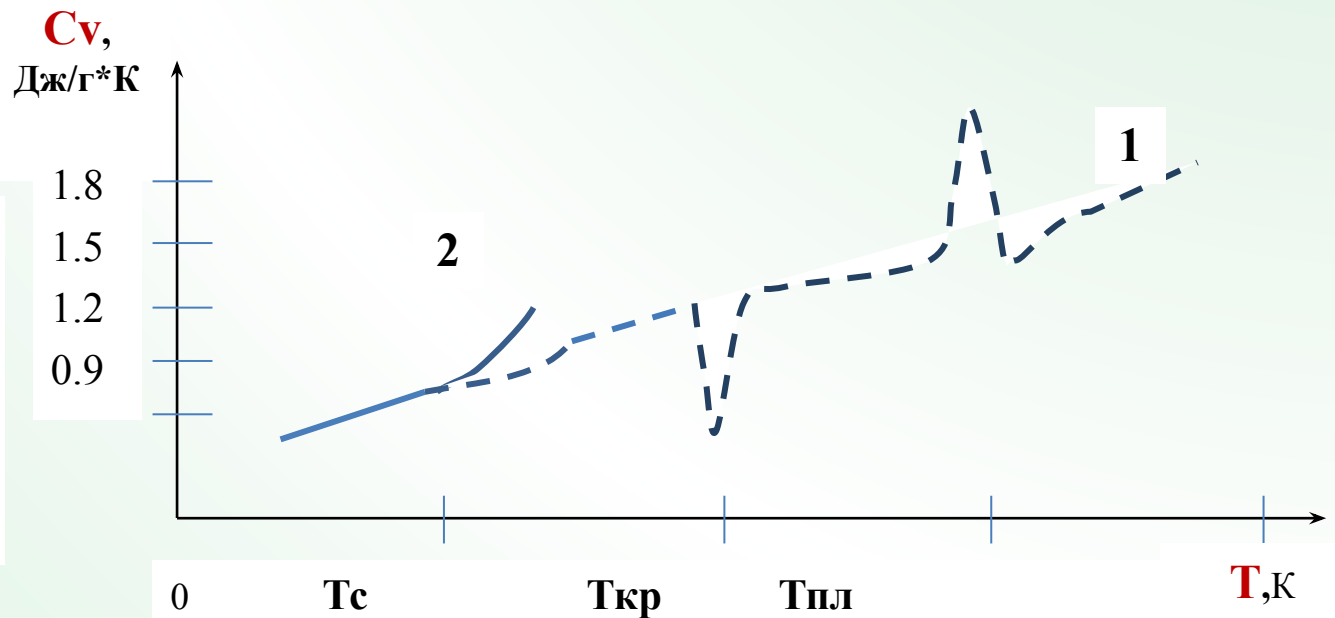
$$C_V = \left( \frac{dU}{dT} \right)_P$$

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

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



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



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

$$C_p = C_{p,n} + \varphi(C_{p,n} - C_{p,p})$$

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

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

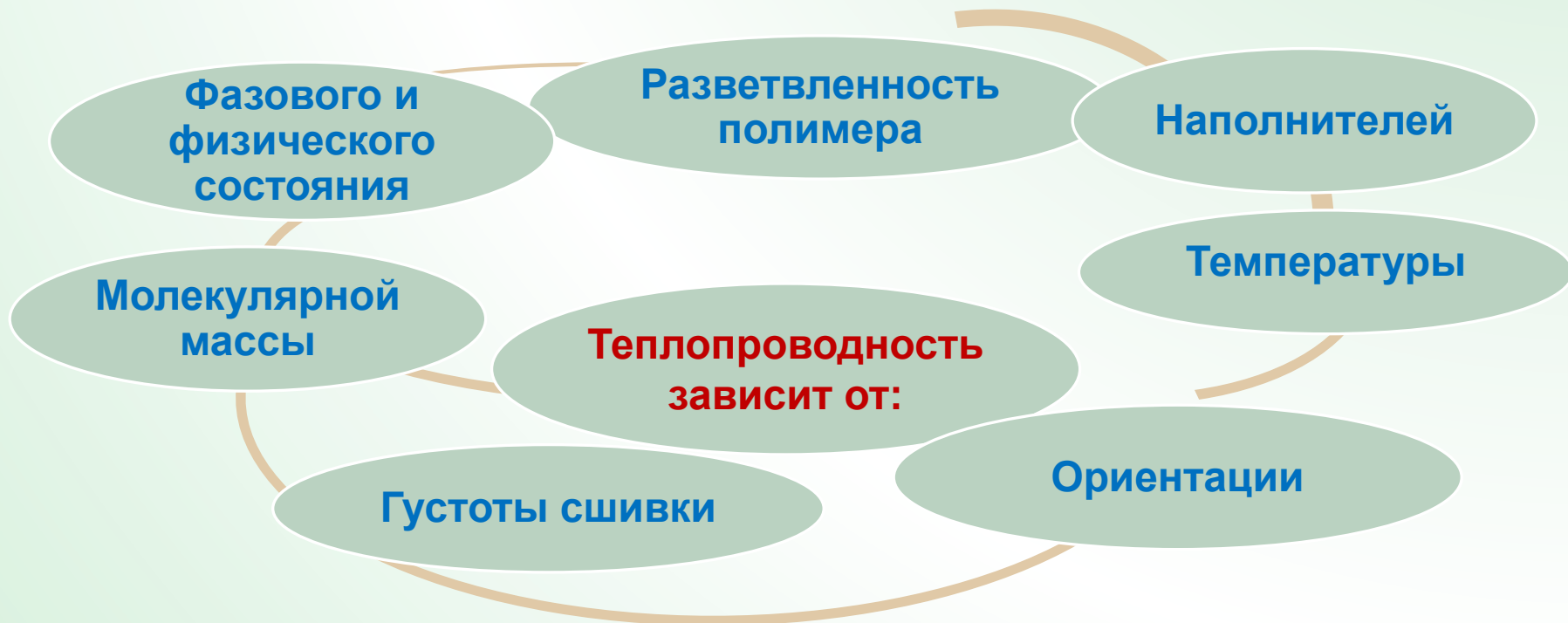
Материал (полимеры)	Удельная теплоёмкость $C_p$ , кДж/кг · град	Материал (металлы и наполнители)	Удельная теплоёмкость $C_p$ , кДж/кг · град
<b>Полиэтилен ПЭВД</b>	<b>2,1</b>	Алюминий	0,91
<b>Полипропилен</b>	<b>1,93</b>	Медь	0,39
Поливинилхлорид	2,1	<b>Сталь</b>	<b>0,47</b>
Полистирол	1,3	Чугун	0,54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

# Теплопроводность

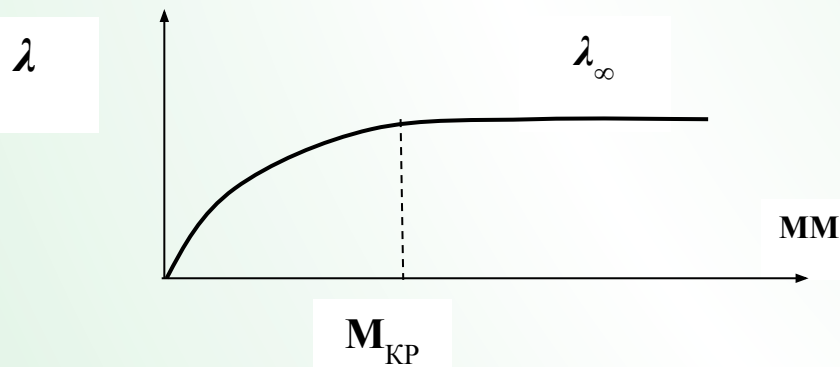
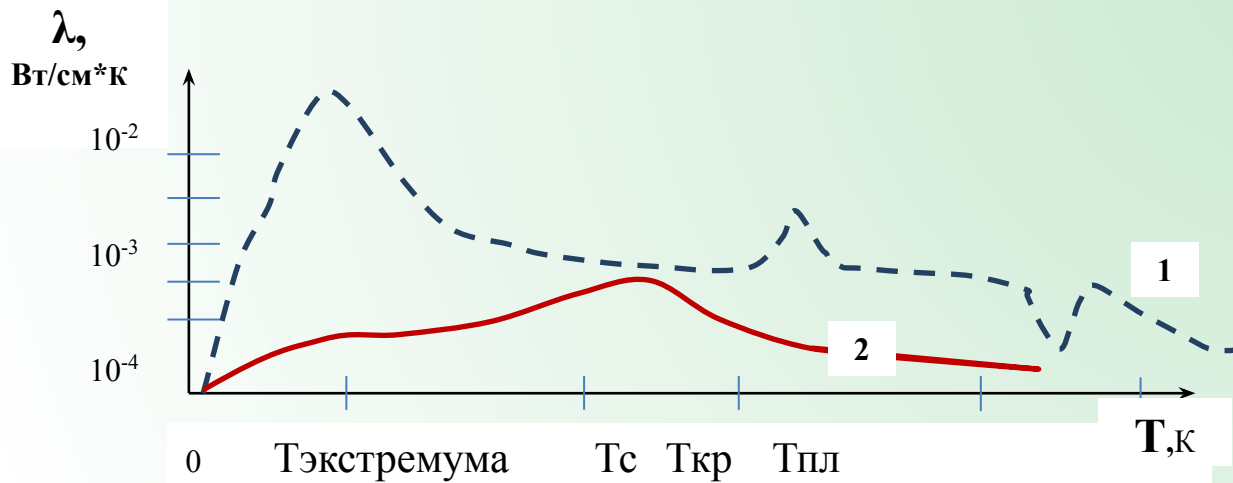
**Теплопроводность** – это процесс *переноса тепла* от более нагретых частей тела к менее нагретым, приводящий к *выравниванию температур*.

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

- Количество тепла  $Q$ , 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, $\lambda$ , (Вт/м °К)
1	ПЭВП высокой плотности	$-\left[\text{CH}_2-\text{CH}_2\right]_n-$	0,38-0,47
2	ПП полипропилен	$-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}\right]_n-$	0,175
3	ПИП полиизопрен	$-\left[\text{CH}_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}-\text{CH}_2\right]_n-$	0,13-0,16

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



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

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

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

- Теплопроводность ориентированных полимеров **анизотропна**

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



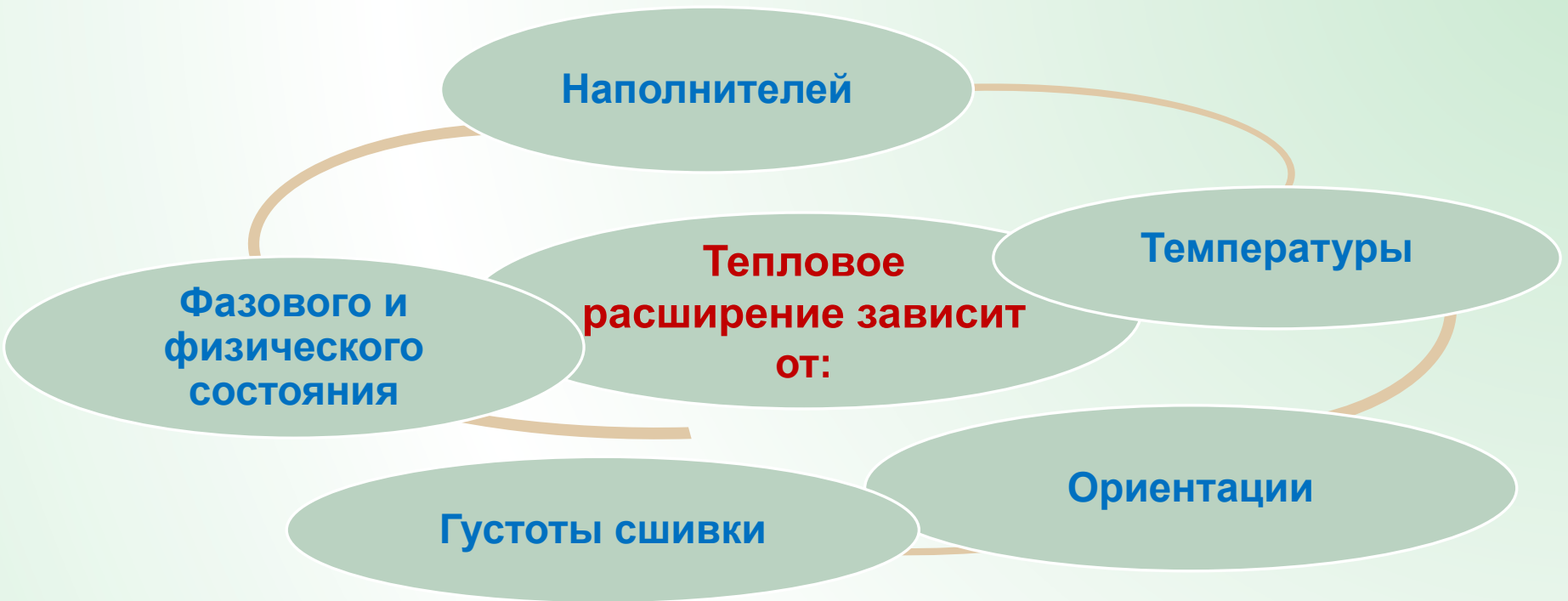
# Тепловое расширение

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

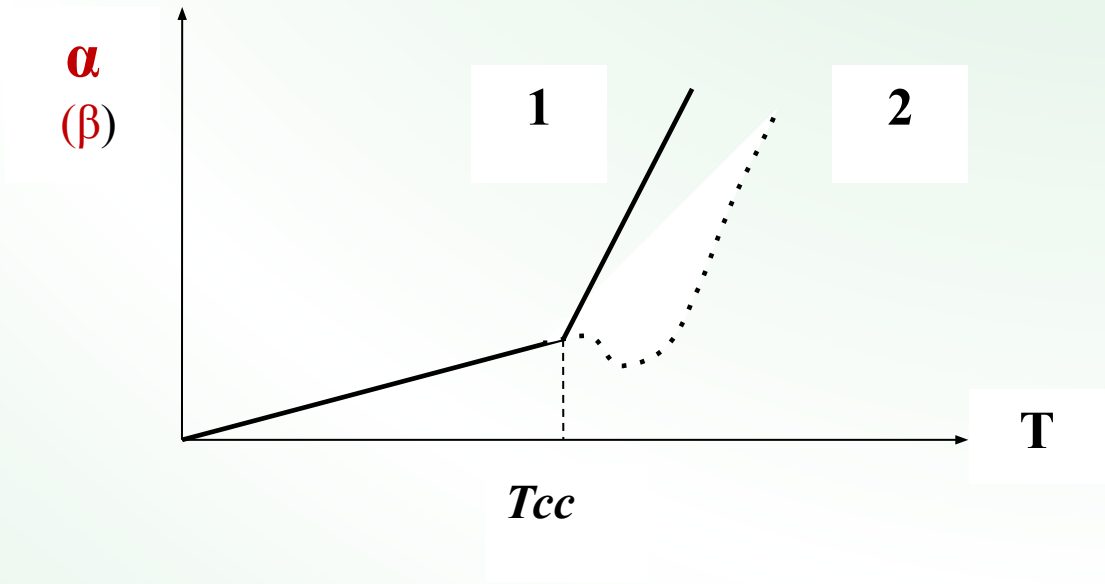
*Количественные характеристики теплового расширения:*

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

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



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



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

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

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

$$\alpha = \beta_a + \beta_b + \beta_c$$

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

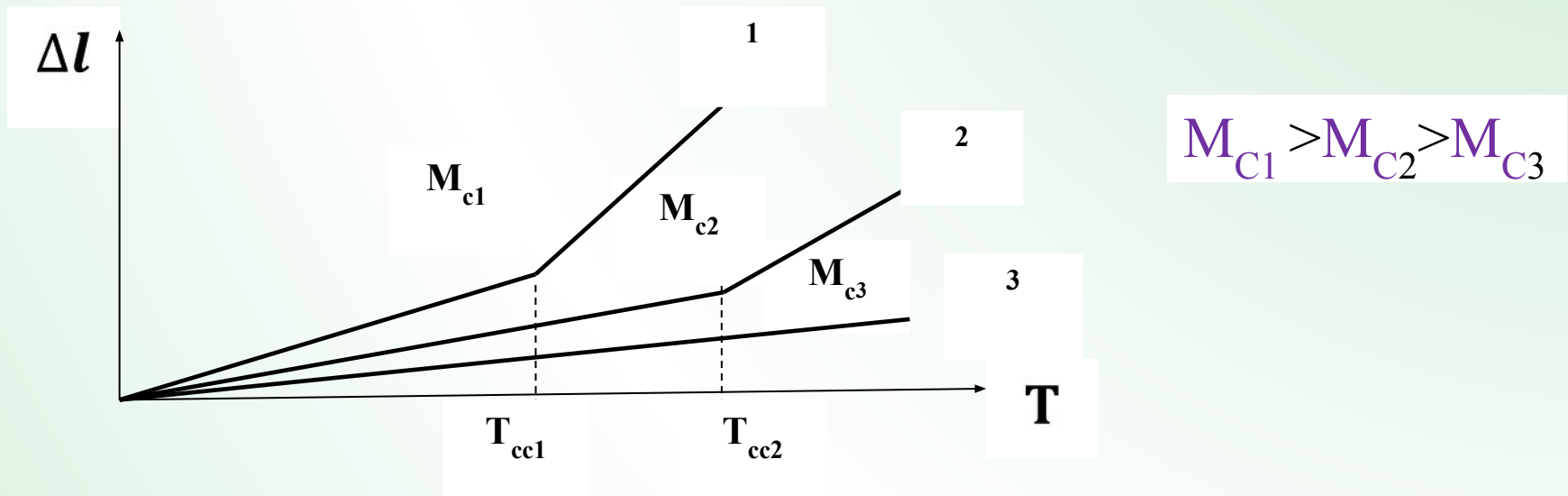
- У полимеров, **предварительно подвергнутых сильной ориентационной вытяжке**, при повторном нагревании *в направлении вытяжки* может проявляться **отрицательное значение** линейного коэффициента теплового расширения. В этом направлении **образец полимера даст усадку**. На этом явлении основано действие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

Полимер	Степень усадки, %	Напряжение усадки, МПа	Температура усадки при упаковывании, °С	Температура сварки, °С
ПЭНП	<b>15-50</b>	0,3-3,5	120-150	150-200
ПП	<b>70-80</b>	2,0-4,0	150-230	175-200
ПВХ	<b>50-70</b>	1,0-2,0	110-155	135-175
ПС	<b>40-60</b>	0,7-4,0	130-160	120-150

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

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

**$M_c$  – молекулярная масса отрезков макромолекул между узлами сшивки**



Тепловое расширение сетчатых полимеров с разной густотой сшивки и  $M_c$

# **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.



*Спасибо*



