



«Материаловедение в полиграфическом и упаковочном производстве»



Курс лекций для бакалавров направления
261700

2016 г

Барьерные, оптические и др. свойства полимерных материалов

Воздействие окружающей среды на упакованный товар :

- солнечный свет инициирует нежелательные фотохимические реакции в продуктах;
- влага ускоряет *развитие микроорганизмов, бактерий, грибов*, 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*.

Устранение **негативных** явлений

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

Барьерные свойства отражают сопротивление проницаемости веществ сквозь упаковочный материал

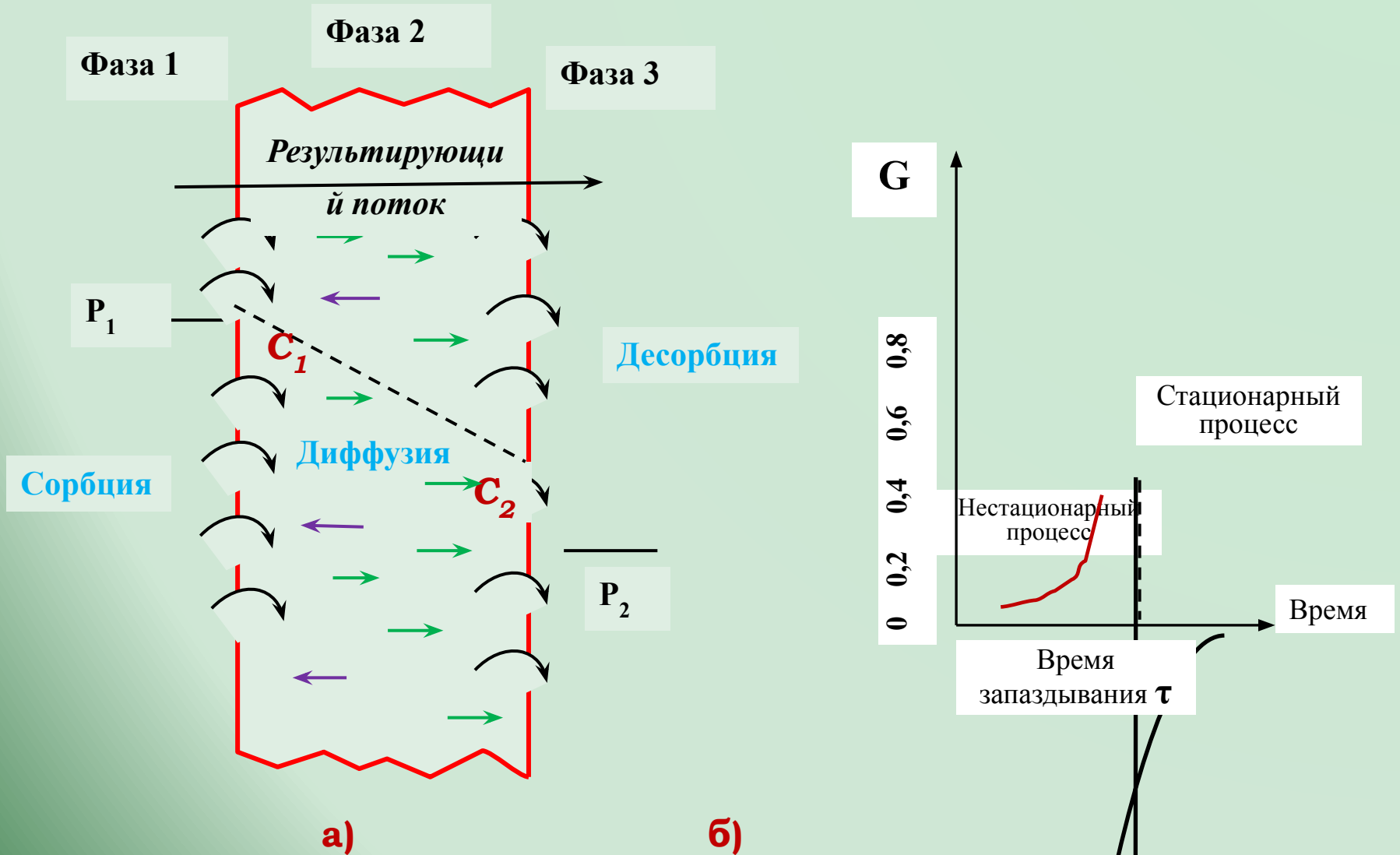
Коэффициент проницаемости Π - количество газа или пара ΔG , прошедшего в единицу времени Δt через единицу площади A полимерного материала толщиной a при градиенте давления газа или жидкости Δp :

$$\Pi = \frac{\Delta G * a}{\Delta p * A * \Delta t}$$

Влияние размера пор на барьерные свойства

- ❑ Пленка поливинилиденхлорида ПВДХ имеет поры или дефекты диаметром **менее 1 нм** т.е. $< 10^{-6}$ мм. Эта пленка имеет высокие барьерные свойства и **наименее** проницаема для паров воды. **Коэффициент влагонепроницаемости $P < 0.1$.**
- ❑ Пленки полиэтилена, полипропилена и полиэтилентерефталата содержат микропоры с размерами **3-5 нм**. У этих пленок хорошие барьерные свойства по отношению к парам воды, т.е. **они плохо проницаемы** для паров воды.
 - ❑ Полистирол и поливинилхлорид содержат сравнительно **крупные поры 10-15 нм** и хорошо пропускают пары воды. Значит у них плохие барьерные свойства и они **не пригодны** в качестве **вагонепроницаемых** материалов.
- ❑ Каучуки непригодны в качестве паро-изолирующих герметиков, так как имеют большой свободный объем пор с **крупными порами (20-40 нм)**. Проницаемость для паров воды у каучуков в 100-200 раз выше, чем для полиэтилена.

Процессы сорбции, диффузии и десорбции при проникновении газов или жидкостей через пластиковый барьер: а) в слое материала; б) во времени.



Проницание газа или жидкости через пластиковый барьер проходит по механизму специфической **активированной диффузии** в 4 стадии:

1. **Абсорбция газа или жидкости в граничном слое** пластика. Она *зависит от качества поверхности, поверхностного натяжения, давления паров, природы и конфигурации молекул сорбата (газа или жидкости) и сорбента (полимера).*
2. **Проницание сорбата в толщу** пластика (процесс растворения сорбата в полимере). Зависит от разности полярности материала пластика и проникающего вещества. *Чем ближе полярности и выше «подобие», тем больше уровень проникновения.* И наоборот, **чем больше разница полярностей и меньше «подобие», тем ниже уровень проникновения и выше барьерные свойства пластика.**
3. **Диффузия** к противоположному граничному слою пластика. *Зависит от молекулярной структуры полимера, его полярности, толщины слоя.*
4. **Испарение или десорбция газа или жидкости с противоположной поверхности** пластика. Процесс зависит от тех же причин, как на первой стадии абсорбции.

Определяющий фактор для проницаемости - **полярность проникающего вещества и полимера.**

Принцип проницаемости аналогичен принципу растворения:
«**Подобное проникает в подобное**».

Полярные газы и пары жидкостей лучше проходят через полярные полимеры; и неполярные лучше «проходят» через неполярные полимеры.

Вещества	Полимеры	Низкомолекулярные соединения
Неполярные	полиолефины (ПЭ, ПП, полиизобутилен ПИБ)	алифатические углеводороды, простые эфиры, газы (азот, кислород, метан, пропан)
Средне полярные	ПВХ, ПС	сложные эфиры, кетоны, альдегиды.
Сильно полярные	поликарбонат ПК, полиамиды ПА (ПА-6, ПА-66), поливиниловый спирт ПВС.	вода, спирты, кислоты

Чем больше разница полярностей и **меньше «подобие»**, тем меньше уровень проникновения, меньше коэффициент проницаемости, **выше барьерные свойства полимера**

Проницаемость полимеров для газа и паров воды

Полимер	Коэффициент газопроницаемости, $\Pi \cdot 10^9$ ($\text{см}^2/(\text{с} \cdot \text{Па})$)			Коэффициент <i>влаги</i> проницаемос ти Π , $\cdot 10^{10}$ ($\text{г}/\text{см} \cdot \text{ч} \cdot \text{Па}$)
	по азоту	по кислоро ду	по оксиду углерода	
ПЭНП	1,05	2,60	12,20	0,2-0,4
ПЭВП	0,06	0,19	0,73	0,06-0,20
ПП	0,22	0,87	3,00	0,03-0,10
ПС	0,30	1,30	5,90	2-4
ПВХ	0,006	0,034	0,10	1,3
Поливинилиденхлорид ПВДХ	0,0006	0,002	0,012	0,06
ПЭТ	0,005	0,024	0,14	2-5
Полиамиды	0,008	0,02	0,044	4-8
Резина и каучук РК	3,80	10,30	1,12	-

Влияние **полярности боковых групп** на проницаемость кислорода у полимеров

Полимер	Боковая группа	Коэффициент проницаемости <i>кислорода</i> , $P \cdot 10^9$ (см ² /(с*Па))	Причины изменения проницаемости
ПЭНП	H	2,60	Неполярный , разветвленность, меньше степень кристалличности, больше свободный объем
ПП	CH₃	0,87	Неполярный , больше боковая группа, но высокая степень кристалличности и большая жесткость
ПС	C₆H₅	1,30	Громоздкие слабо полярные боковые группы , рыхлость упаковки, аморфный
Полиметилакрилат ПМА	CO(O)CH₃	0,15	Полярные и громоздкие боковые группы, аморфный
ПВХ	Cl	0,101	Средне полярные боковые атомы, аморфный
Полиакрилонитрил ПАН	CN	0,0004	Высокополярные боковые группы, аморфный, глобулярный
ПВС	OH	0,0001	Высокополярные группы , водородная связь между боковыми группами, кристаллический

Влияние природы газа на относительные коэффициенты проницаемости в ПЭТ

Газ	N_2	CH_4	O_2	He	CO_2	H_2O
Коэффициенты проницаемости	1	3.4	3.8	15	24	550

Влияние **степени кристалличности** на проницаемость кислорода

Полимер	Плотность, г/см ³	Степень кристалличности, %	Коэффициент проницаемости <i>кислорода</i> , $P \cdot 10^9$ (см ² /(с*Па))
ПЭНП	0,92	50	2,60
ПЭВП	0,96	75	0,19
ПЭТ аморф.	1,38	10	0,054
ПЭТ крис.	1,40	50	0,016

С ростом температуры
проницаемость полимеров
возрастает

$$P = P_0 \cdot e^{\frac{-Ea}{RT}}$$

Влияние **ориентационной вытяжки** на проницаемость **O₂**

Полимер	Относительное удлинение, %	Коэффициент проницаемости кислорода , П*10 ⁹ (см ² /(с*Па))
ПП	0	0,870
ПП после вытяжки	300	0,464
ПЭТ	0	0,054
ПЭТ после вытяжки	500	0,027

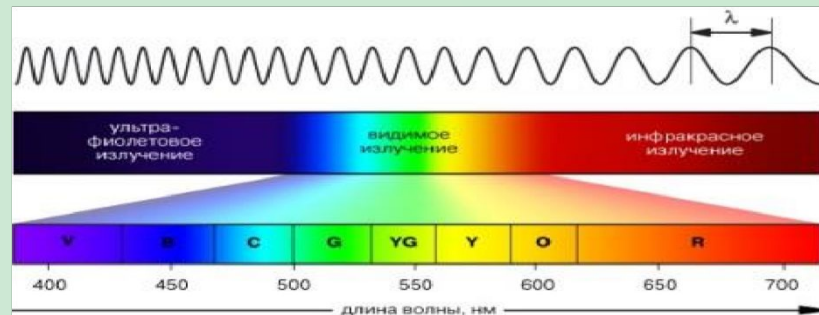
**Влияние наполнителей
на проницаемость ПЭ по кислороду O₂**

Содержание мела (CaCO₃), %	Связующий агент	Коэффициент проницаемости кислорода, П*10⁹ (см²/(с*Па))
0	-	2,60
15	-	5,20
25	-	10,40
0	+	2,60
15	+	1,35
25	+	0,83

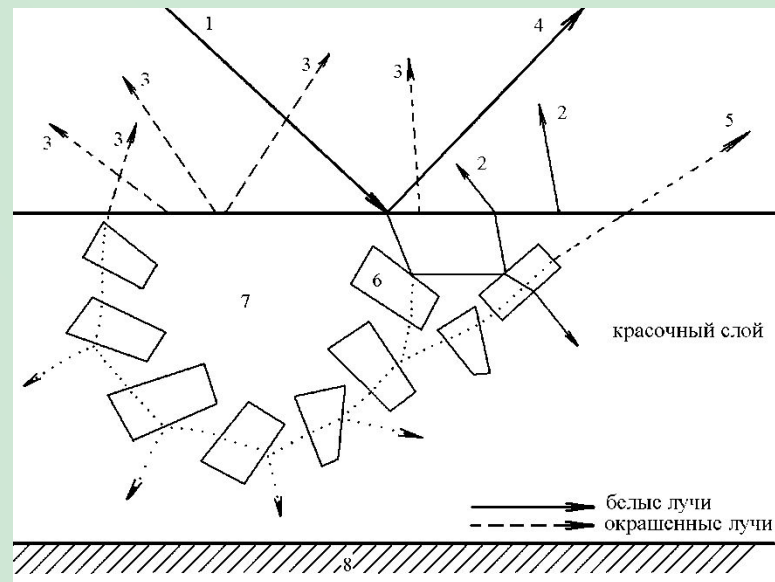
Оптические свойства полимеров

Зависят от уровня **поглощения**, **отражения**, **преломления** или **рассеивания** энергии падающего излучения структурными элементами вещества

1. Если вещество **поглощает** энергию одних лучей и **испускает** или **отражает** энергию других лучей **видимого диапазона** с длиной волны λ от 400 нм до 700 нм, то у вещества **проявляется определенный цвет**.



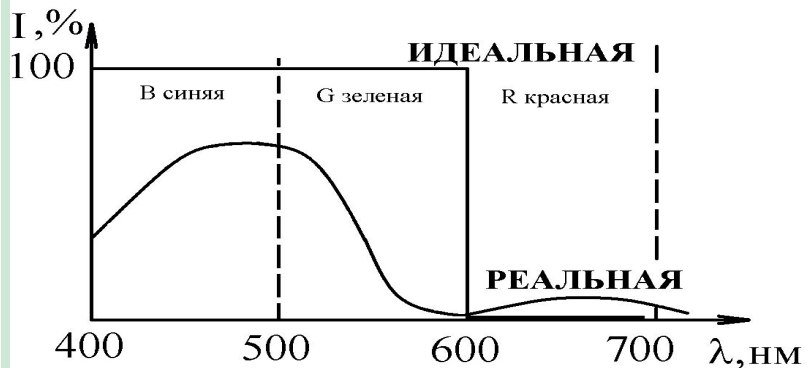
Диапазон длин волн падающего видимого излучения



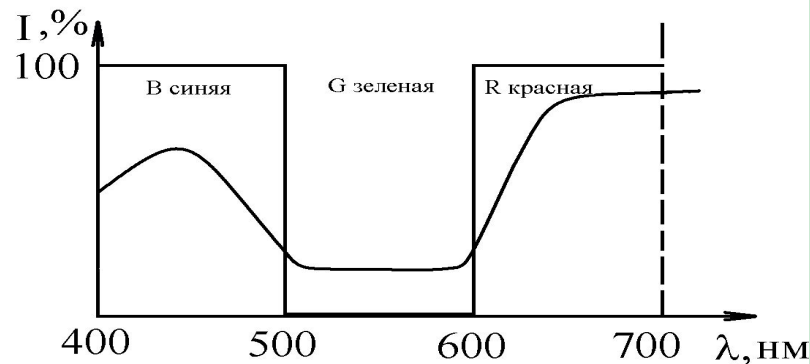
Соответствие цвета материала длинам волн поглощенного и отраженного видимого излучения

Интенсивность отражения лучей, %

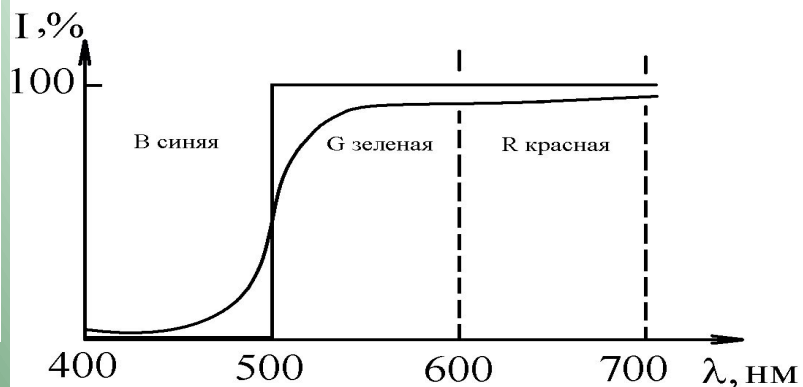
ГОЛУБАЯ КРАСКА



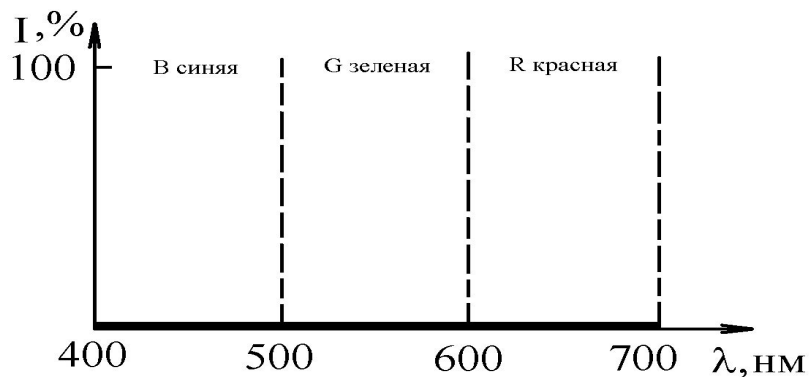
ПУРПУРНАЯ КРАСКА



ЖЕЛТАЯ КРАСКА



ЧЕРНАЯ КРАСКА



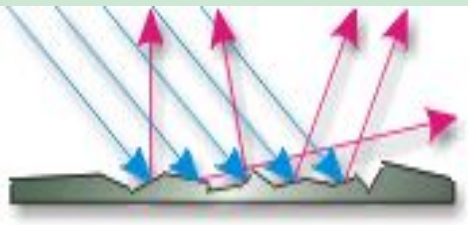
1. Полимеры не поглощают в видимом диапазоне, поэтому являются бесцветными.

Оптические свойства полимеров

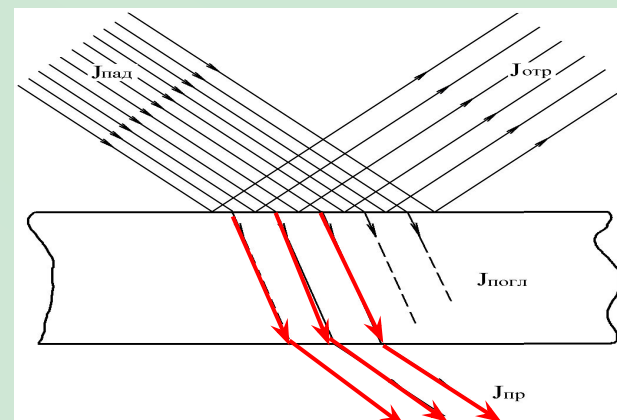
2. Если от поверхности вещества **отражаются** падающие лучи **под углом, равным углу падения** (обычно под углом 45°), то **появляется глянец**.



3. Если **коэффициент зеркального отражения равен нулю** и лучи отражаются во всех направлениях под разными углами, то **свет рассеивается**. Результат рассеяния – **матовость** образца.



4. Когда большая доля излучения **проходит направленно** через полимер, тогда полимер **прозрачный**. **Прозрачность** – это способность материала направленно пропускать через себя поток лучей видимого света.



Оптические, барьерные и др. свойства полимеров

Полимер	Прозрачность	Стойкость к микроорганизмам	Пригодность для печати	Барьерные свойства	
				По отношению к кислороду	По отношению к воде
Полиэтилен: -низкой плотности ПЭНП -высокой плотности ПЭВП	Матовость Плохая	Ограниченно стоек Стойк	Удовлетв Удовлетв	Плохие Плохие	<i>Хорошие</i> <i>Превосходные</i>
Полипропилен ПП	Плохая /хорошая <i>/отличная и блеск</i> после ориентации	Стойк	Хорошая	Плохие	<i>Превосходные</i>
Поливинилхлорид ПВХ	<i>Прозрачный</i>	Стойк	Хорошая	<i>Хорошие</i>	Удовлетвор
Полистирол ПС	<i>Прозрачный, блеск</i>	Стойк	Хорошая	Плохие	Плохие
Полиэтилентерефталат ПЭТ	<i>Прозрачный</i>	Стойк	Удовлетв	<i>Хорошие</i>	<i>Хорошие</i>
Поликарбонат ПК	<i>Прозрачный</i>	-	<i>Отличная</i>	Плохие	Плохие

Прозрачны гомогенные *аморфные* полимеры: **ПК, ПЭТ, ПС, ПВХ.**
Не прозрачны *высоко кристаллические* полимеры: **ПЭВП**

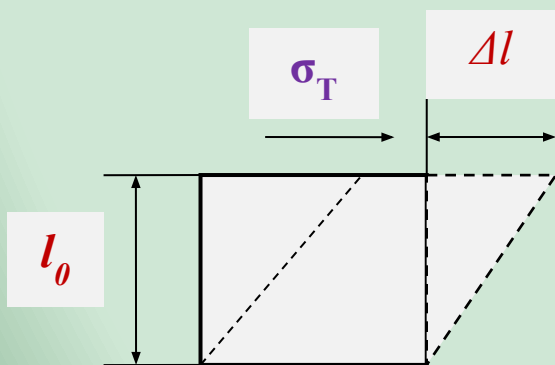
Реологические свойства полимерных материалов

Условия переработки в изделия в вязко-текучем состоянии:

$$T_{\text{T}} < T_{\text{перер}} < T_{\text{дестр}} \text{ (аморфные).}$$

$$T_{\text{пл}} < T_{\text{перер}} < T_{\text{дестр}} \text{ (кристаллические)}$$

Реология – это наука о законах течения текучих систем



σ_{T} - касательное напряжение,

Деформация
сдвига γ :

$$\gamma = \frac{\Delta l}{l_0}$$

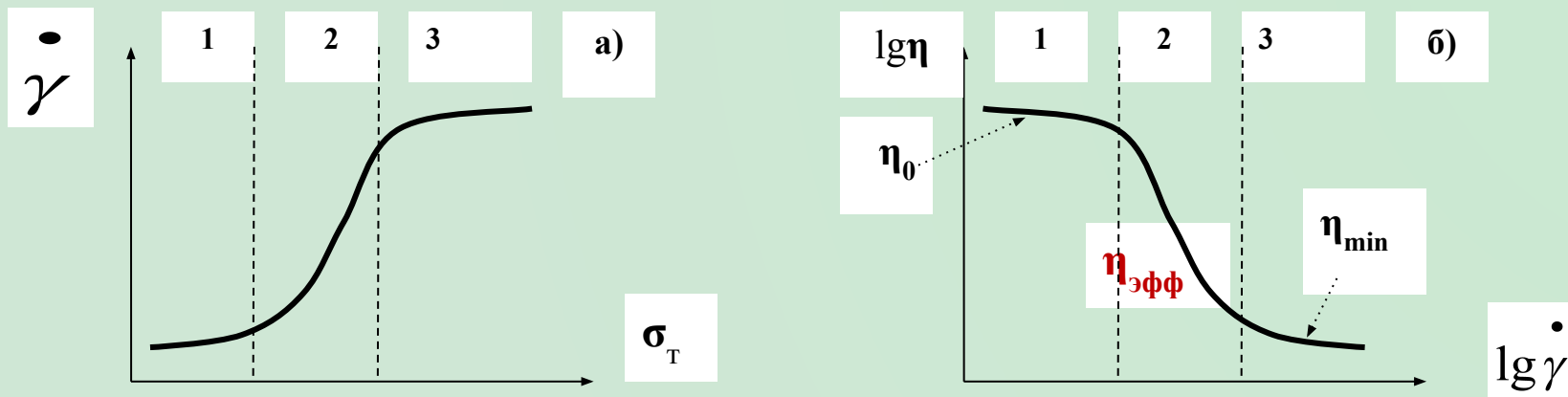
Скорость сдвига

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{d\tau}$$

Закон течения Ньютона

$$\sigma_{\text{T}} = \eta * \dot{\gamma}$$

Коэффициент вязкости η отражает **сопротивление смещению слоев** жидкости (расплава) **относительно друг друга**



Идеальные кривые течения расплавов полимеров

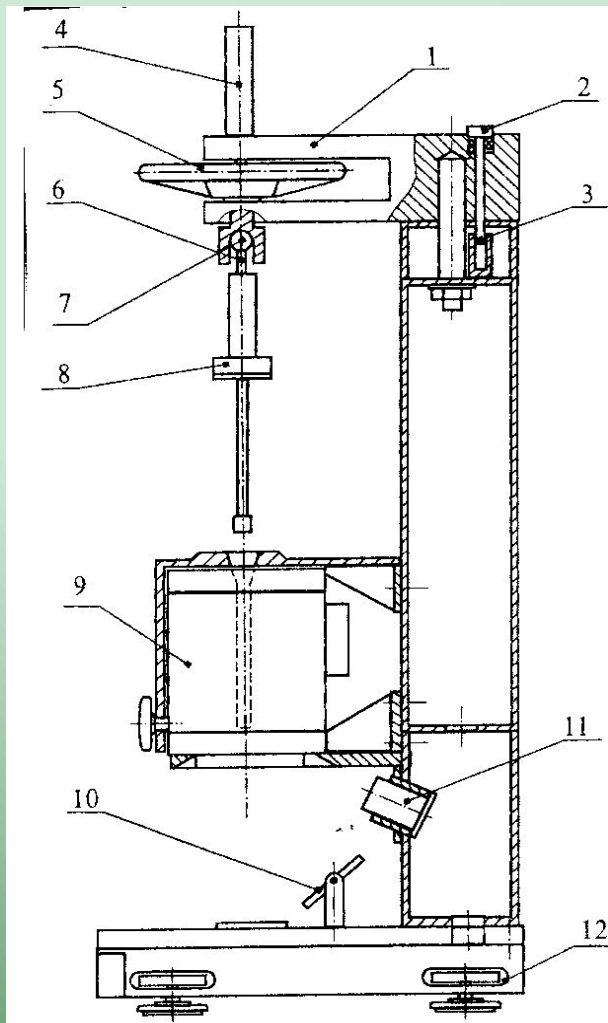
Течение расплавов большинства термопластичных полимеров, которые идут на производство упаковки, - аномальное

Степенной закон течения расплавов термопластичных полимеров

$$\sigma_T = \eta_{\text{эфф}} * \dot{\gamma}^n$$

Вязкость и текучесть влияют на : выбор способа переработки (литье, экструзия, каландрование, раздув и др.), форму и размеры изделия (пленки, листы, тара различной конфигурации и т.д.), режимы работы двигателей, требуемое усилие σ_T , число оборотов шнека, температурные режимы оборудования.

ПТР – масса полимера в граммах, которая вытекает через стандартный капилляр ($d=2,095\text{мм}$, $l=8\text{мм}$) в течение 10 мин при заданной температуре ($T=190^{\circ}\text{C}$) и под действием заданной нагрузки ($G=21,6\text{Н}$).



Прибор для определения ПТР (ИИРТ-М2):

- 1 - кронштейн;
- 2 - кнопка;
- 3 – фиксатор;
- 4 - ходовой винт;
- 5 – штурвал;
- 6 – втулка;
- 7 – шарик;
- 8 – держатель грузов и поршень;
- 9 – **термостат с капилляром внутри;**
- 10 – зеркало;
- 11 – осветитель;
- 12 – винты регулировки уровня.

Связь ПТР с величиной эффективной вязкости:

$$\eta_{\text{эфф}} = 0.5 \frac{G * \rho}{\text{ПТР}}$$

Чем выше показатель текучести расплава **ПТР**, **тем меньше вязкость, легче переработка** полимера в изделие и **больше возможность** изготовления изделий сложной формы.

Для изготовления тары сложной формы используют **метод литья под давлением** и применяют термопластичные полимеры с **ПТР 2÷30 г/10 мин.**

Для изготовления упаковочных пленок используют **метод экструзии** и полимеры с **ПТР от 0,3 до 12 г/10 мин.**

Вид исходного материала	ПТР, г/10 мин	Метод переработки	Тип изделия
Гранулы	6,0-20	Литье под давлением	Тара и укупорочные средства
	0,8-4,0	Экструзия и инжекция с раздувом	Бутылки и флаконы
	0,8-3,0	Экструзионное ламинирование	Покрытия

Вид и назначение изготавливаемой тары и упаковки	ПТР, г/10 МИН
Термоусадочные пленки	0,4-0,2
Упаковка тяжелых грузов и строительных материалов	0,2-0,6
Изготовление пакетов	0,6-2,0
Мешки для мусора и упаковка замороженных продуктов	0,8-2,0
Ламинированные материалы	0,8-3,0
Сверхтонкие пленки	3,0-6,0
Изделия для медицинской промышленности	2,0-4,0
Пленки бытового назначения	2,0-3,0
Пленки с повышенной прозрачностью	0,2-0,6
Сельскохозяйственные пленки	0,2-0,4
Пленки, получаемые плоскощелевым методом	2,5-4,0
Тара, производимая литьем под давлением	6,0-50
Рукавные пленки	0,8-25
Тара из компаундов (композиций полимера с мелкодисперсным наполнителем)	2,0-50
Вспененная тара	0,6-60
Экструзия профильных элементов тары	3,0-10

Релаксационный характер процессов, протекающих в полимерах

На процессы перехода затрачивается разное время τ в зависимости от природы и сложности структурного элемента:

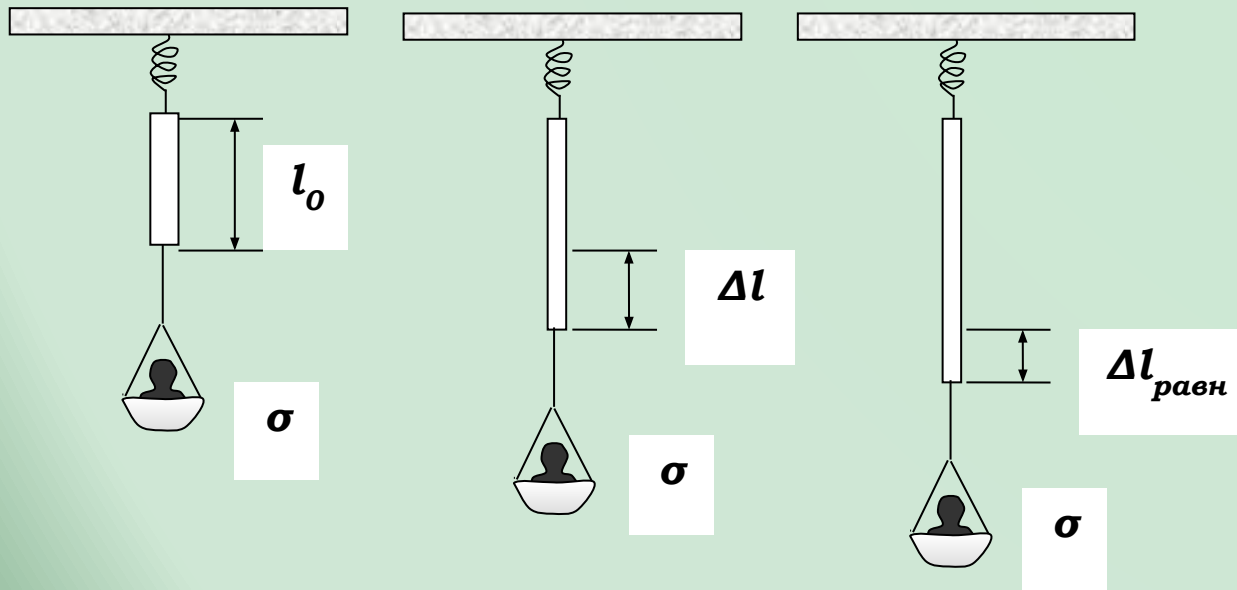
- на **колебания атомов** $\tau_{\text{колеб атом}} = 10^{-13} \text{ с}$;
- на **повороты** вокруг простых связей в боковых группах $\tau_{\text{бок гр}} = 10^{-8} \div 10^{-6} \text{ с}$;
- на **смену конформаций** отдельным сегментам $\tau_{\text{сегм}} = 10^{-6} \div 10^{-3} \text{ с}$;
- на **перестройку доменов** (ассоциатов) $\tau_{\text{асс}} = 10^{-6} \div 10^2 \text{ с}$ (до 2-3 часов);
- на **перестройку надмолекулярных** кристаллических структур $\tau_{\text{нмсп}} = 10^{-4} \div 10^2 \text{ с}$ (до нескольких месяцев).
- **Время жизни химической связи** до момента её разрушения, как мы уже знаем, $\tau_{\text{хим связи}} = 10^7 \div 10^9 \text{ с}$ (до 55 -100 лет).

Процессы перехода полимеров из исходного равновесного состояния в новое равновесное состояние, называются **релаксацией**.

Время перехода, иначе время установления равновесия, называется **временем релаксации τ** .

Релаксация деформации – это постепенное увеличение размеров (длины, объема) образца полимера под воздействием **постоянно** приложенной внешней нагрузки σ ($\sigma = \text{const}$).

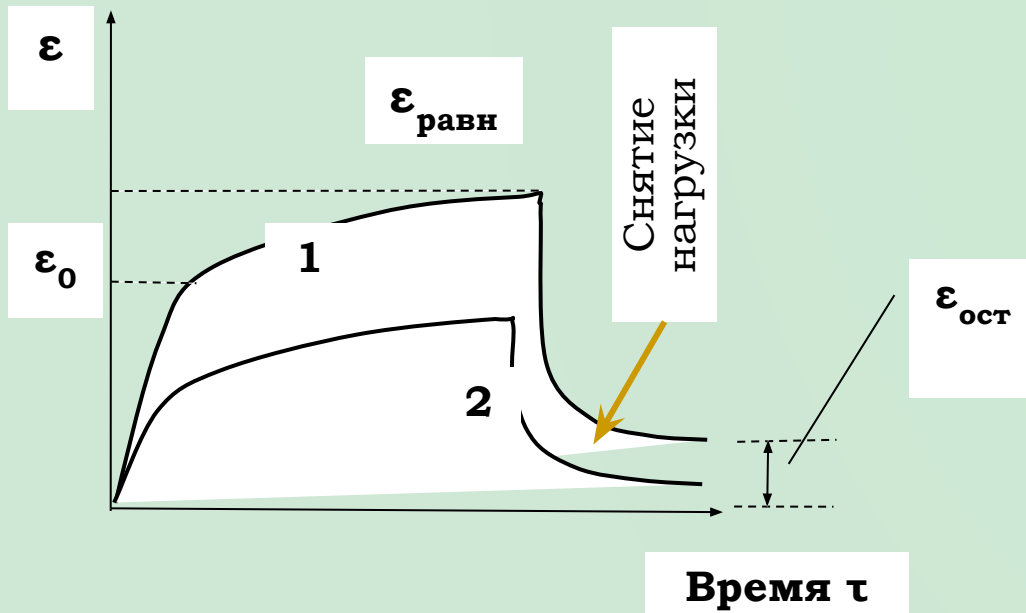
Ползучесть – это постепенное изменение (увеличение) размеров образца полимера под влиянием постоянной нагрузки.



Влияние температуры на время релаксации

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{U_i}{kT}}$$

Удлинение эластомера во времени под влиянием постоянной внешней нагрузки σ



Ползучесть, усадка и релаксация напряжения **меньше у сетчатых** полимеров и у полимеров в кристаллическом (**ниже $T_{пл}$**) или стеклообразном (**ниже T_c**) физических состояниях.

Кривая ползучести эластомера: 1 –линейный полимер; 2 – сшитый полимер

Усадка – это уменьшение размеров и объема образца полимера при изменении внешних условий:

Полимер	ПЭВП	ПЭНП	ПП	ПЭТ	ПС	ПК	ПВХ	САН
Усадка, см/см	0,015-0,040	-	0,015-0,025	0,020-0,025	0,004-0,007	0,005-0,008	0,002-0,006	0,003-0,005

Полярность растет, гибкость снижается, усадка уменьшается



Спасибо

The word "Спасибо" is written in a green, cursive script. The letters are formed by a thick, glossy green ribbon that loops and curves. A small, realistic-looking ladybug with red and black spots is perched on the upper part of the letter "о". The background is a soft, light green gradient.