

5. ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРОВ

Характеристики состояний полимеров

ФАЗОВЫЕ СОСТОЯНИЯ	Аморфное структ.-жидкое		Кристаллическое аморфно-кристаллич	
АГРЕГАТНЫЕ СОСТОЯНИЯ	Жидкое		Твердое	
ФИЗИЧЕСКИЕ СОСТОЯНИЯ	Вязко-текучее	Высокоэластическое	Стеклообразное	Кристаллическое

НМЖ: $T_{пл} = T_{кр} = const$

ВМЖ: $T_{пл} \neq T_{кр} \neq const$

ВМЖ : $T_{пл}, T_{кр}, T_{ст} = f(\text{скорости нагрева-охлаждения и } P)$

Процесс переноса тепла в веществах зависит от их теплофизических характеристик.

основные теплофизические характеристики связаны соотношением:

$$\lambda = a * c * \rho$$

Удельная теплоемкости (C , Дж/кг*град) — это способность вещества к поглощению теплоты при нагревании.

Коэффициент теплопроводности (λ , Вт/м*К)

количественно

характеризует способность вещества проводить тепло.

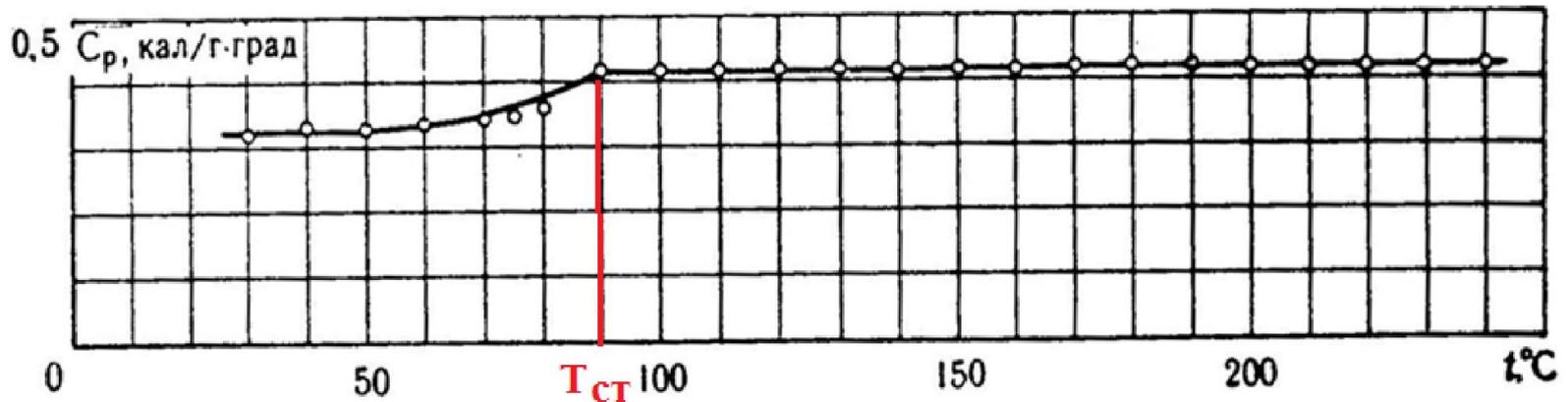
Коэффициент температуропроводности (a , м²/с)

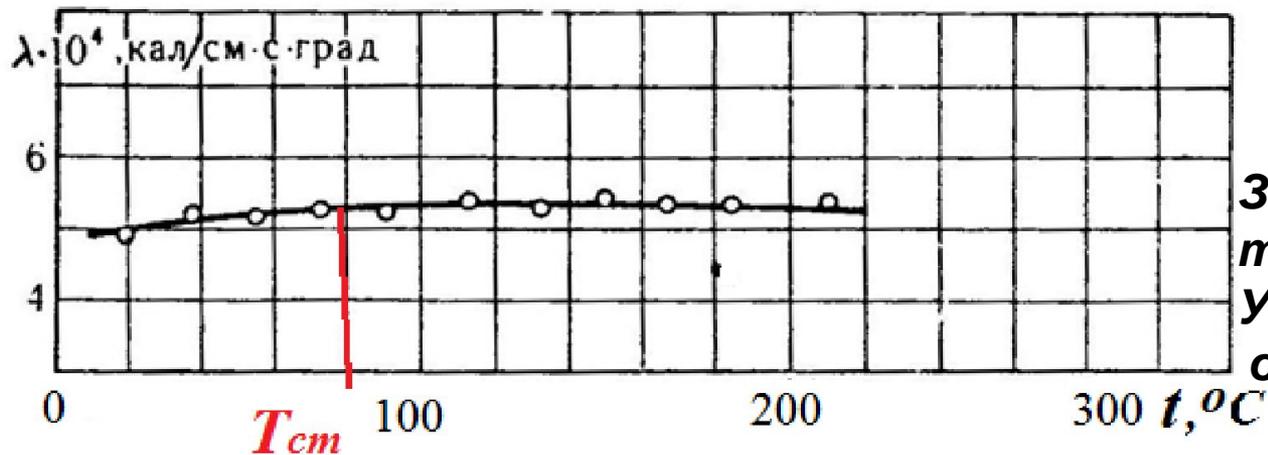
количественно

характеризует скорость изменения температуры в теле.

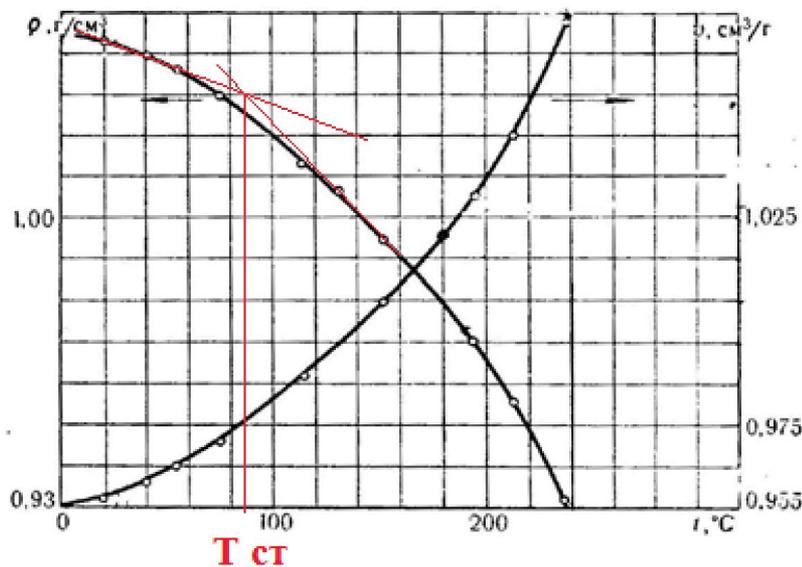
АМОРФНЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Зависимость удельной теплоемкости УПС от температуры

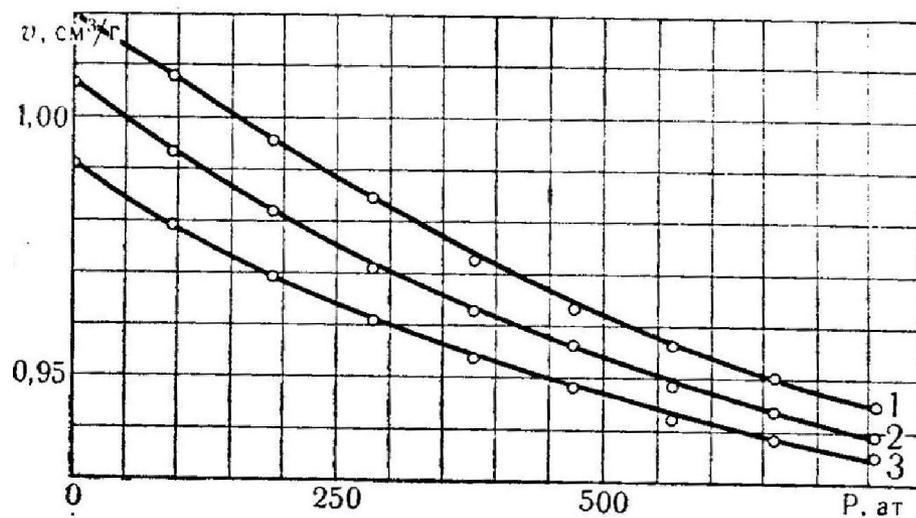




Зависимость теплопроводности УПС от температуры

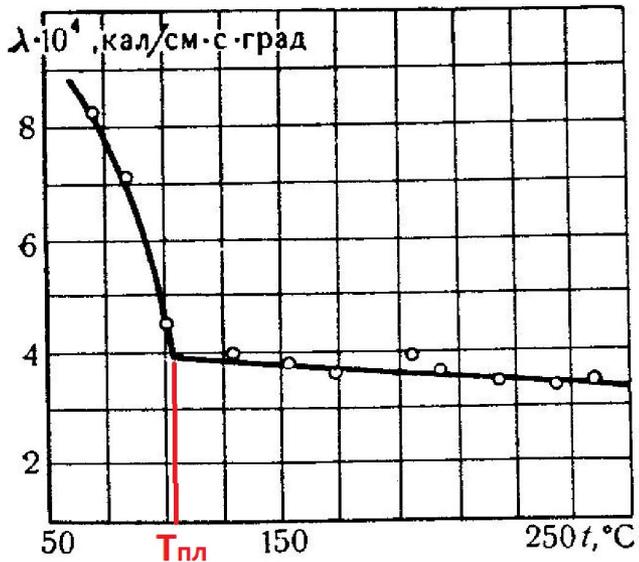
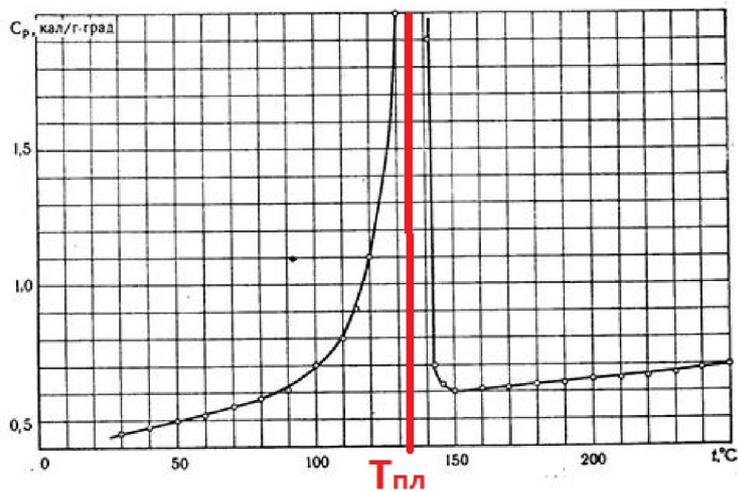


Зависимость удельного объема УПС и плотности от температуры



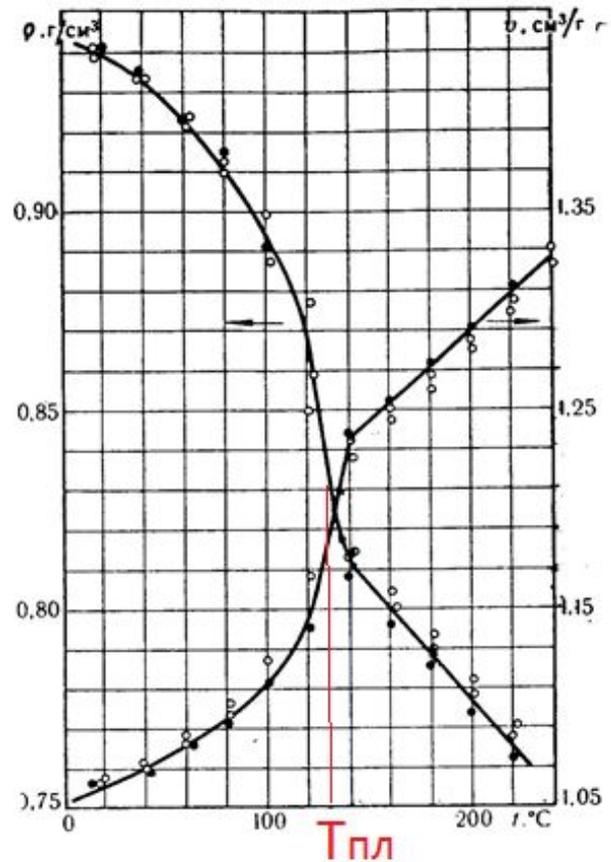
Зависимость удельного объема УПС от давления при температуре: 1 – 150, 2 – 130, 3 – 110°C

КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОЛИМЕРЫ



Зависимость
коэффициента
теплопроводности ПЭВП

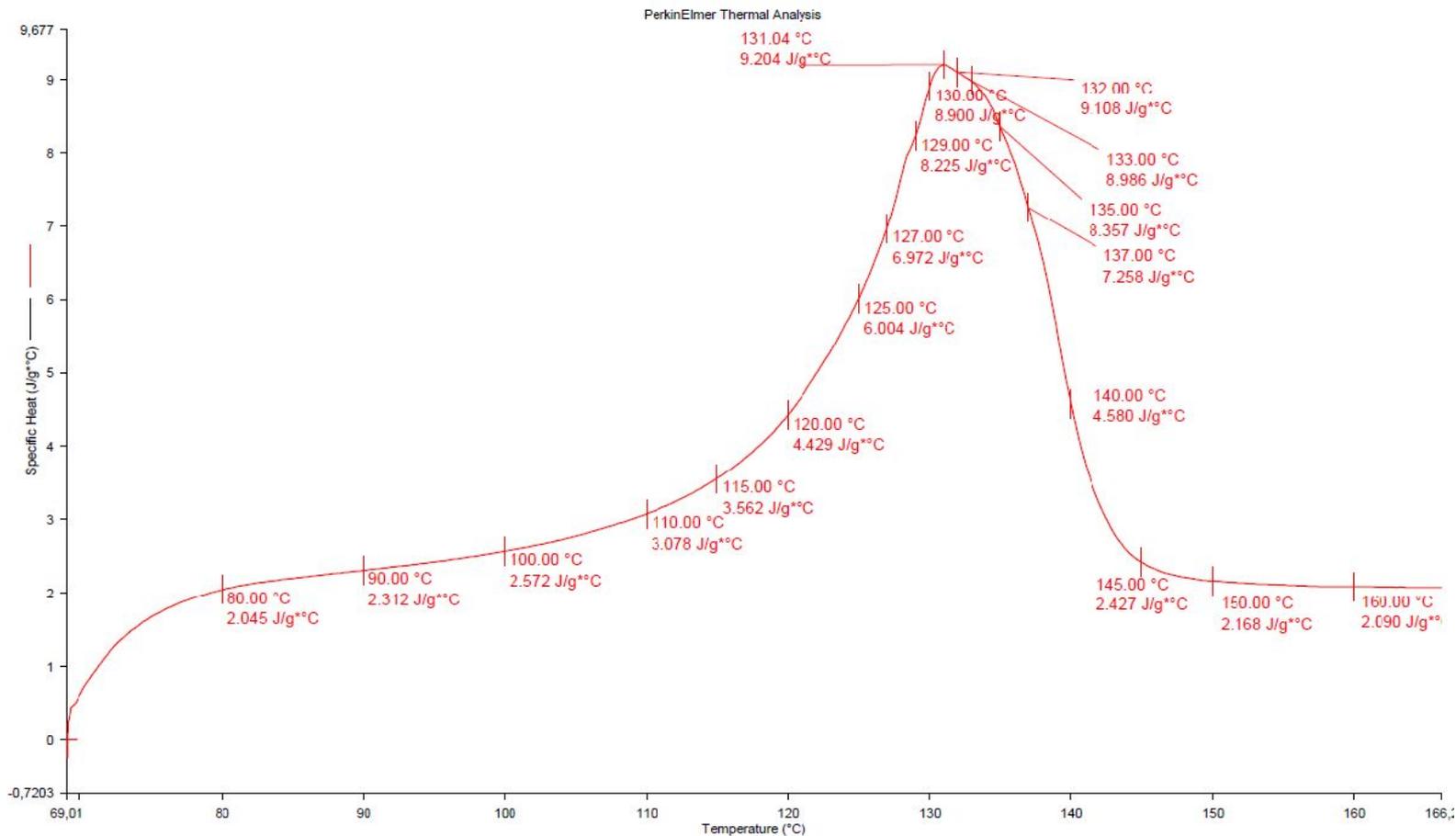
Зависимость удельной
теплоемкости ПЭВП от
температуры



Зависимость удельного
объема и плотности ПЭВП
от температуры

Зависимость «Теплоемкость – температура» для ПЭ 100

Filename: C:\Program Files\...ПЭ 100 PE6948C on2.d6d
 Operator ID:
 Sample ID: ПЭ 100 PE6948C
 Sample Weight: 20.300 mg
 Comment: удельная теплоемкость



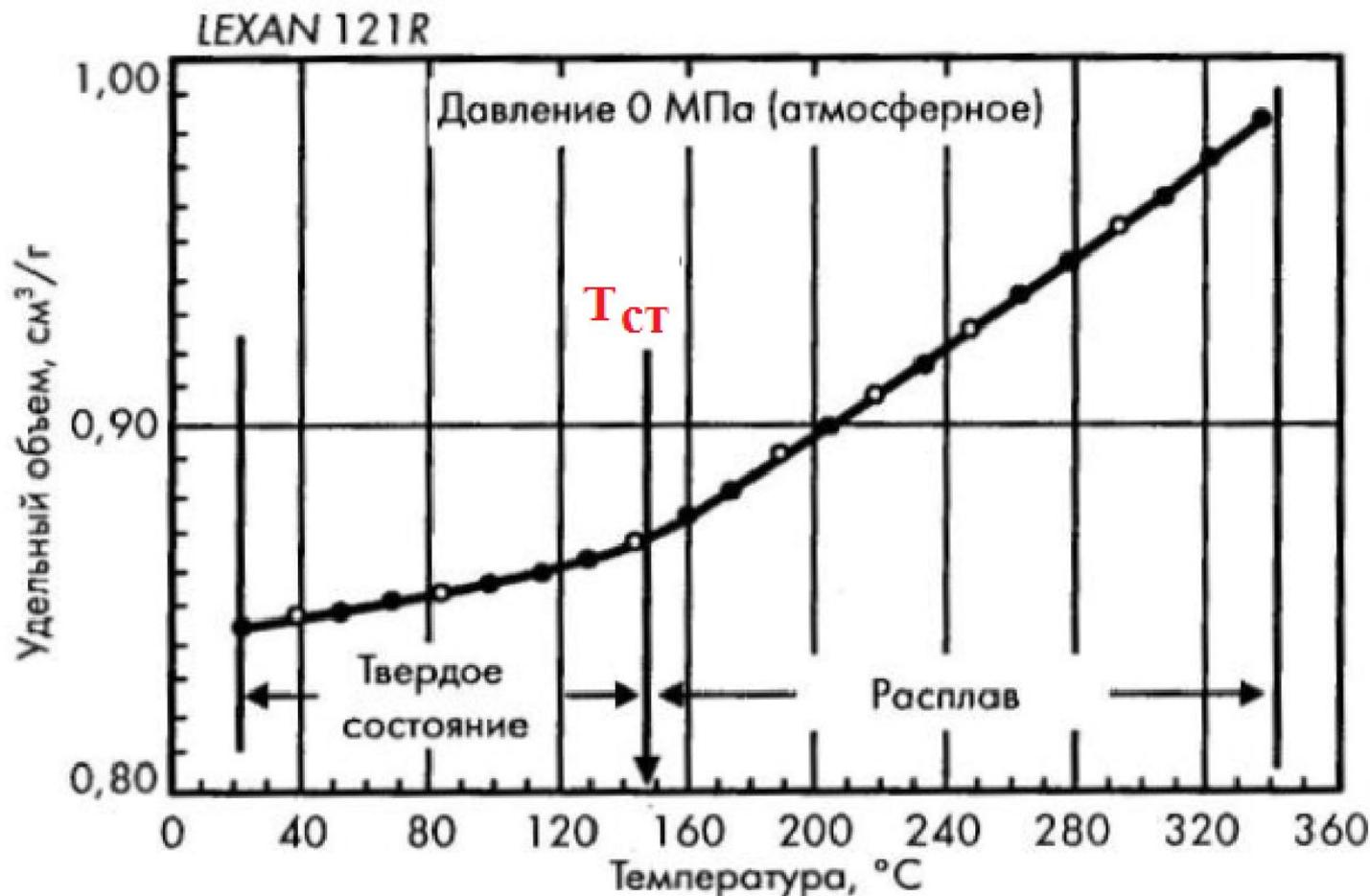
17.08.2016 12:15:10

1) Hold for 5.0 min at 70.00°C
 2) Heat from 70.00°C to 170.00°C at 10.00°C/min

3) Hold for 5.0 min at 170.00°C

PVT - диаграмма и уравнение состояния расплава полимеров

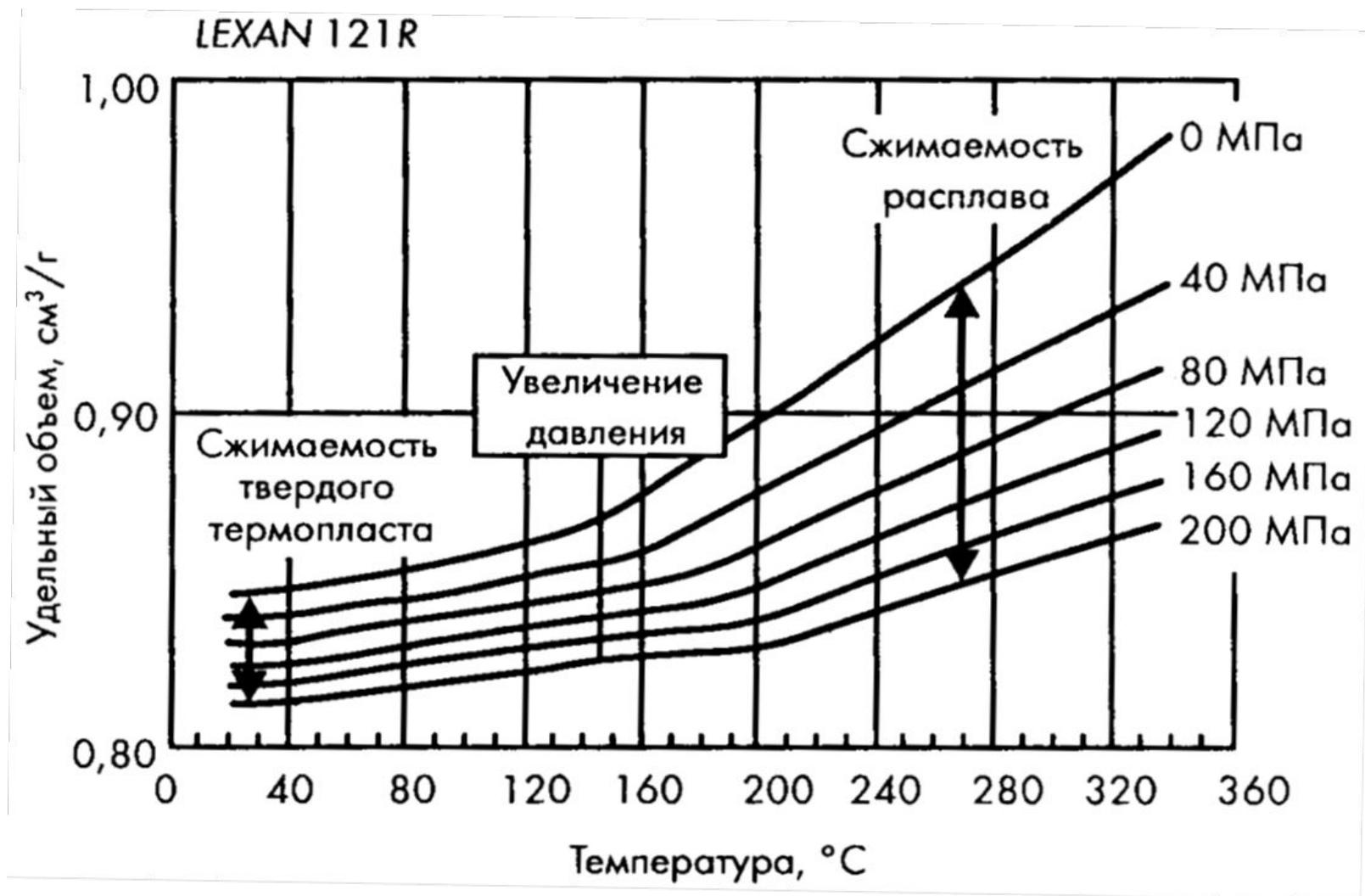
PVT-диаграммы поликарбоната



Коэффициент объемного расширения: $\beta = (dV/dT)_p$

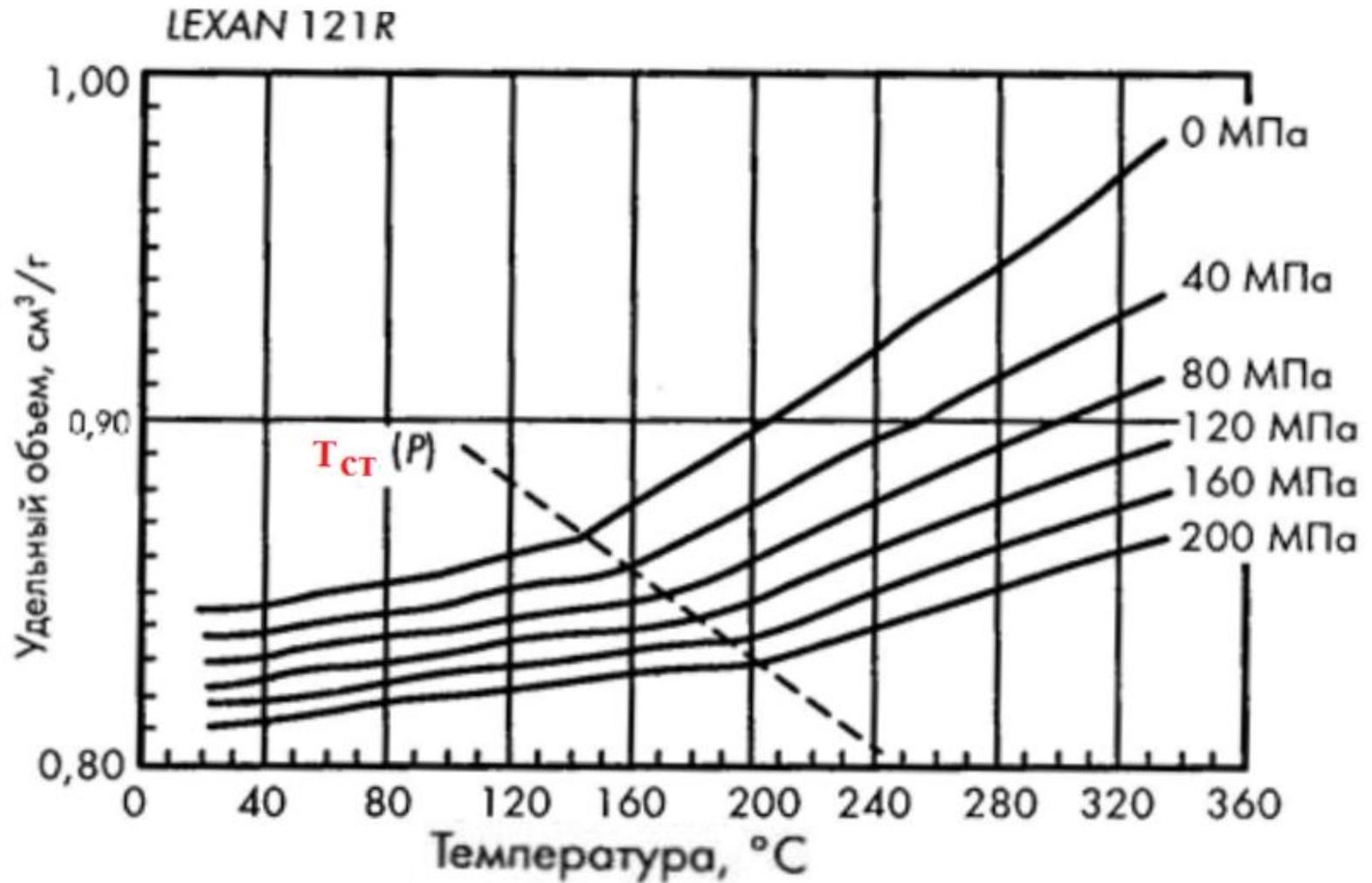
Коэффициент сжимаемости $\chi_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T$,

PVT-диаграммы поликарбоната (ПК)



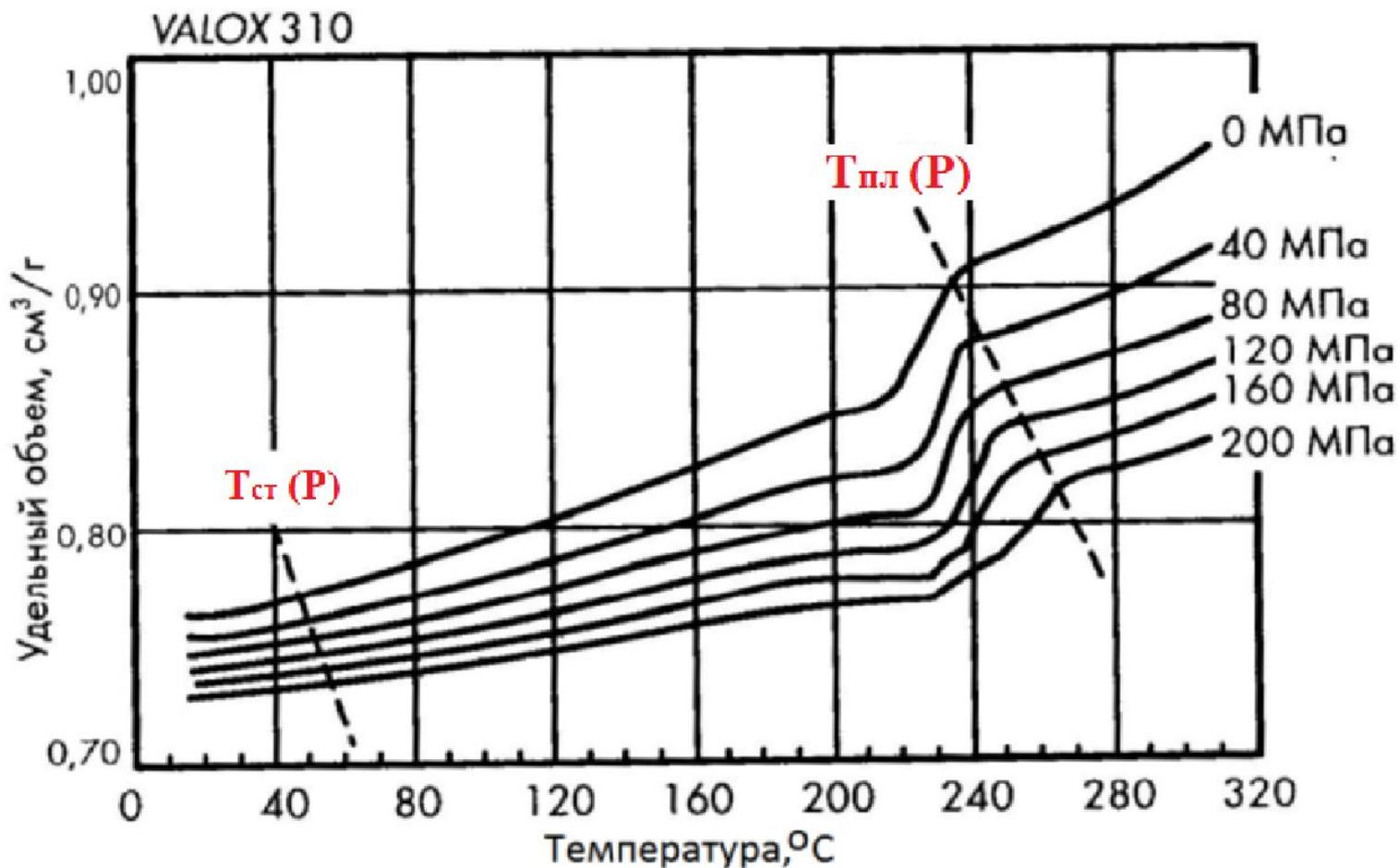
Сжимаемость ↑ с ↑ Т.

PVT-диаграммы поликарбоната (ПК)



$T_{ст}(P) \uparrow c \uparrow P$

PVT-диаграмма частично кристаллического полимера



$T_{ст}(P) \uparrow c \uparrow P$

$T_{пл}(P) \uparrow c \uparrow P$

Уравнение состояния расплава полимеров (Спенсера – Джилмора):

$$(V - w)(P + \pi) = R^*T / M,$$

где: V – удельный объем полимера при T , $\text{м}^3/\text{кг}$;

w – собственный объем молекулы полимера, $\text{м}^3/\text{кг}$;

P – внешнее давление, МПа;

π – внутреннее давление, МПа;

R – универсальная газовая постоянная, $\text{кДж}/\text{моль} \cdot \text{К}$;

T – температура, К;

M – молекулярная масса основного (мономерного) звена полимера

π и w – константы уравнения состояния расплава

$$P\phi = [R^*T\phi / M^* (V - w)] - \pi$$

Объемная усадка:

$$U_v = (V_\phi - V_u) / V_\phi = [1 - \pi / (P + \pi)] / [1 + 10^3 M w \pi / (RT)],$$

Линейная усадка:

$$U_L = 1 - \sqrt[3]{10^3 M (P + \pi) / [\rho_p RT + 10^3 M \rho_p w (P + \pi)]}.$$

Теплофизические свойства наполненных композиций

Теплопроводность
для сферических
частиц:

$$\lambda_{\text{KM}} = \lambda_{\text{M}} \left[1 + \frac{\varphi/\varphi_{\text{max}}}{\frac{1 - \varphi/\varphi_{\text{max}}}{2} + \frac{\lambda_{\text{M}}}{\lambda_{\text{H}} - \lambda_{\text{M}}}} \right],$$

вдоль направления ориентации волокнистых
частиц

$$\lambda_{\text{KM}}^{\parallel} = \lambda_{\text{H}}\varphi + \lambda_{\text{M}}(1 - \varphi);$$

перпендикулярно направлению
ориентации волокнистых частиц

$$\lambda_{\text{KM}}^{\perp} = \lambda_{\text{M}} \left[1 + \frac{\varphi/\varphi_{\text{max}}}{\frac{1 - \varphi/\varphi_{\text{max}}}{2} + \frac{\lambda_{\text{M}}}{\lambda_{\text{H}} - \lambda_{\text{M}}}} \right].$$

где λ_{KM} , λ_{M} и λ_{H} — коэффициенты теплопроводности композита, матрицы и наполнителя соответственно.

Для саженаполненных резиновых смесей при наличии взаимодействия «полимер-наполнитель» эмпирическое соотношение:

$$\lambda = \lambda_{\text{рез. см.}} + K_{\lambda} * m$$

где m – массовая доля ТУ, K_{λ} – коэффициент зависящий от свойств ТУ

Марка технического угле-	К-354	П-234	П-324	П-514	П-803
рода $K_{\lambda} * 10^{-5}, \text{Вт}/(\text{м} * \text{К} * \text{мас. ч})$	151	203	227	235	216

Коэффициент термического

расширения

для сферических частиц при $\varphi <$

φ_{\max}

$$\beta_{\text{KM}} = \beta_{\text{H}}\varphi + \beta_{\text{M}}(1 - \varphi),$$

для вытянутых хаотически ориентированных частиц при φ

$< \varphi_{\max}$

$$\lg\beta_{\text{KM}} = \varphi\lg\beta_{\text{H}} + (1 - \varphi)\lg\beta_{\text{M}}.$$

где β_{M} и β_{H} — коэффициенты линейного расширения для матрицы и наполнителя соответственно.

Удельная теплоемкость :

$$C_{\text{K}} = C_{\text{П}}(1 - \varphi_{\text{H}}) + C_{\text{H}}\varphi_{\text{H}},$$

где $C_{\text{П}}$ и C_{H} — теплоемкости полимера и наполнителя, φ_{H} — объемная доля наполнителя

Уравнение теплопроводности:

$$\frac{\partial T}{\partial \tau} = a \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \right)$$

позволяет рассчитать время охлаждения – нагрева (изделия, образца).

$$\tau = \frac{A\delta^2}{a} \ln[B * (T_p - T_f)(T_i - T_f)]$$

τ – технологическое время охлаждения, с

T_m – температура нагретого материала, °С;

T_f – температура стенок оснастки, °С;

T_i – температура в центре изделия к моменту окончания охлаждения;

a – среднеинтегральный коэффициент теплопроводности, м²/с;

h – толщина изделия, м;

A и B – коэффициенты формы изделия