



Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA PROIZVODA

Nastavnik: Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

egovor@fkit.unizg.hr

Asistent:mag.ing.cheming. Mario Meheš

mmehes@fkit.unizg.hr



Akad.god. 2024./2025.

Toplina: oblik energije i proporcionalna je kinetičkoj energiji gibanja molekula (premještanje ,rotacija i vibracija molekula)

Toplina može spontano prijeći s toplijeg tijela na hladnije radijacijom, kondukcijom ili konvekcijom

Jedinica: J ($\text{m}^2\text{kgs}^{-2}$) , $1\text{cal}=4.184\text{J}$

$$dQ=dU+pdV$$

Q-toplina, U-zaostala energija, p-tlak, V-volumen

$$H= U+pV \quad H\text{-entalpija}$$

$$C_p= dQ/dT = (\partial H / \partial T)_{p,n}$$

Temperatura: parametar topline

Materijali

Važnost svojstva materijala

- Dobro određena svojstva materijala važna su za njegovu primjenu

•Svojstva materijala

- ✓toplinska
- ✓mehanička
- ✓kemijska
- ✓električna

Toplinska svojstva materijala

Toplinska svojstva materijala: odgovor materijala na primijenjenu toplinu

- Dobro definirana svojstva omogućavaju nam odgovor na pitanja kao
- Kako materijali mijenjaju strukturu zagrijavanjem?
- Kako prenose toplinu?
- Kako se mijenja njihova temperatura zagrijavanjem?
- Na kojoj temperaturi se mogu koristiti?

Važnija toplotna svojstva materijala

- Toplotni kapacitet c
- Toplotno širenje (ekspanzija) α
- Toplotna provodnost k

Toplinski kapacitet

Toplinski kapacitet - sposobnost materijala da apsorbira toplinu iz okoline

$$C = \frac{Q}{\Delta T}$$

Jedinica: J/mol-K ili cal/mol-K

Razlikujemo **toplinski kapacitet pri stalnom tlaku** (C_p) i **toplinski kapacitet pri stalnom volumenu** (C_v). Kada se radi o jednom molu tvari govorimo o **molarnom toplinskom kapacitetu pri stalnom tlaku** ($C_{p,m}$) i **molarnom toplinskom kapacitetu pri stalnom volumenu** ($C_{v,m}$).

Toplinsko širenje

Toplinsko širenje (ekspanzija)

Promjena dužine materijala uzrokovana promjenom temperature, može se prikazati matematičkim izrazom

$$\frac{l_k - l_0}{l_0} = \alpha (T_k - T_0)$$

ili

$$\frac{\Delta l}{l_0} = \alpha_l \Delta T$$

l_0 i l_k - početna i konačna dužina materijala pri početnoj temperaturi T_0 , odnosno konačnoj temperaturi T_k

Parametar α predstavlja **linearni koeficijent toplinskog širenja (ekspanzije)** $(^{\circ}\text{C})^{-1}$

Toplinsko širenje

$$\alpha = \frac{1}{L} \frac{\Delta L}{\Delta T}$$

Koje su tipične vrijednosti α ?
i u kojem području ?

- Keramika $0.5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ do $15 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
- Metali $5 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ do $25 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
- Niski α uslijed relativno jakih veza između atoma
- α anorganskog stakla ovisi o sastavu
- Polimeri $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$ do $400 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$
- najveće vrijednosti α za linearne i razgranate polimere uslijed slabih sekundarnih međumolekulskih veza, kod kojih je minimalno umreženje. Povećanjem umreženja α se smanjuje

Toplinsko širenje

Meki materijali $\longrightarrow$ Veliki α

Tvrđi materijali $\longrightarrow$ Mali α

• Općenito, $\alpha_{\text{keramike ili stakla}} < \alpha_{\text{metala}} < \alpha_{\text{polimera}}$

Toplinsko širenje

Zagrijavanjem ili hlađenjem materijala u čvrstom stanju dolazi do promjene volumena s temperaturom što se može prikazati izrazom:

$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T$$

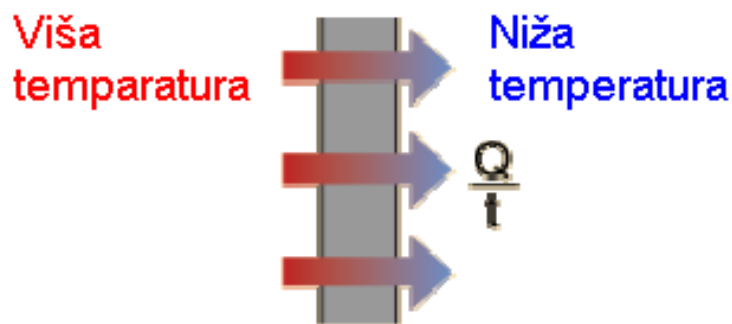
ΔV -promjena volumena u temperaturnom intervalu ΔT

V_0 -volumen uzorka pri temperaturi T_0

α_v - **volumni koeficijent toplinskog širenja**

Toplinska provodnost

Toplinska provodnost (k) je količina topline koja se prenese, pri standardnim uvjetima u smjeru okomitom na površinu, pri razlici temperatura od 1 K. Jedinica za toplinsku provodnost je $\text{W}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-1}$.



$$q = -k \frac{\Delta T}{\Delta x}$$

q – toplinski tok,

k - toplinska provodnost

$\Delta T / \Delta x$ –temperaturni gradijent kroz vodljivi medij

•Općenito, $k_{\text{polimera}} < k_{\text{keramike ili stakla}} < k_{\text{metala}}$

Svojstva materijala

Priroda
materijala

Čisti

Kompozit

Mješavina

Aditivi

Punila, katalizatori

Omekšavala

Antioksidansi

Nečistoće

**Svojstva
materijala**

Preradba

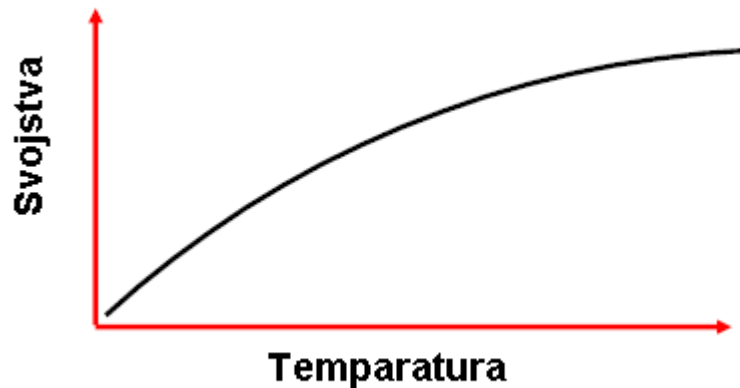
Toplinska obrada

Mehaničko naprezanje

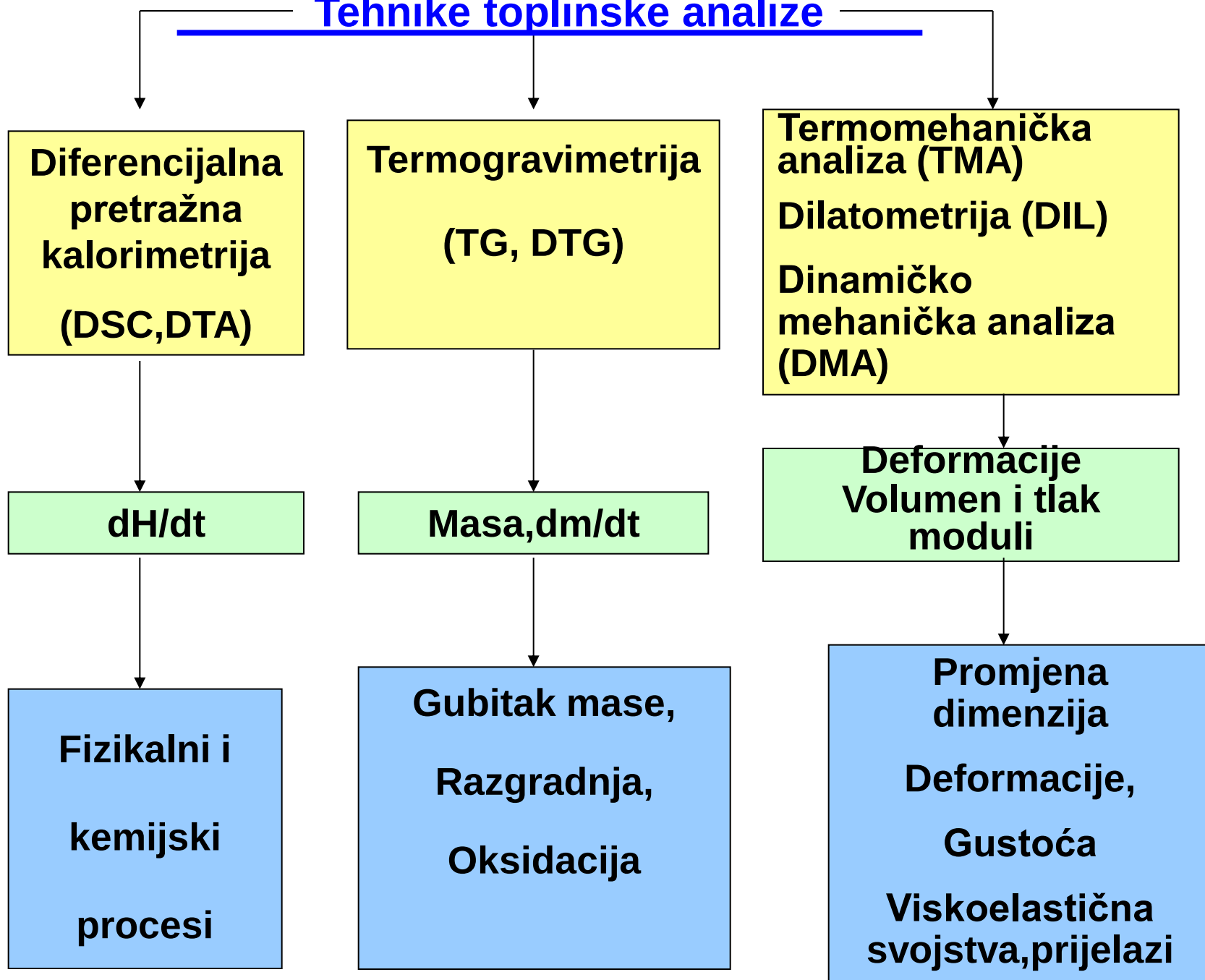
Toplinska analiza

ICTAC (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry)

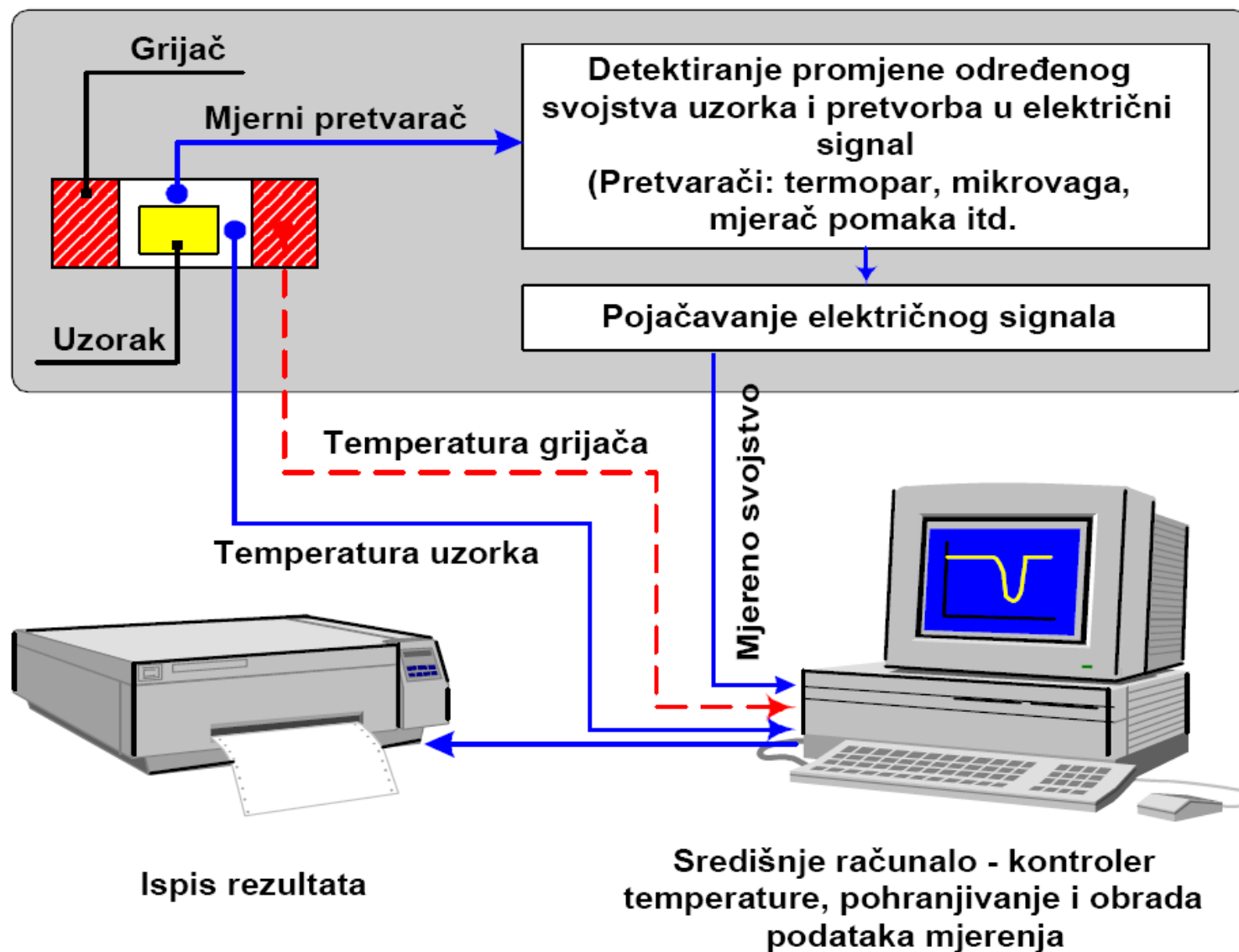
“grupa tehnika u kojima se svojstva materijala mjere u funkciji temperature”



Tehnike toplinske analize



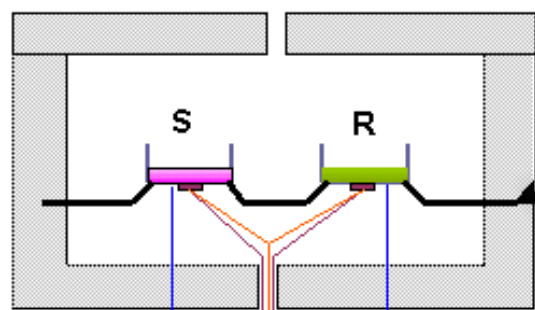
Što je toplinski analizator?



Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC

- DSC je najviše korištena toplinska tehnika toplinske analize
- DSC mjeri endotermne i egzotermne prijelaze u funkciji temperature/vremena
- Koristi se kod karakterizacije polimera, farmaceutskih spojeva, hrane, organskih i anorganskih kemikalija, gline, minerali, metali, itd.
- Prijelazi koji se mjere uključuju: T_g, T_m, T_k, % kristalnosti, očvršćivanje (curing), kompatibilnost, toplinska stabilnost, OIT, razgradnja

Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC



Temperatura
uzorka

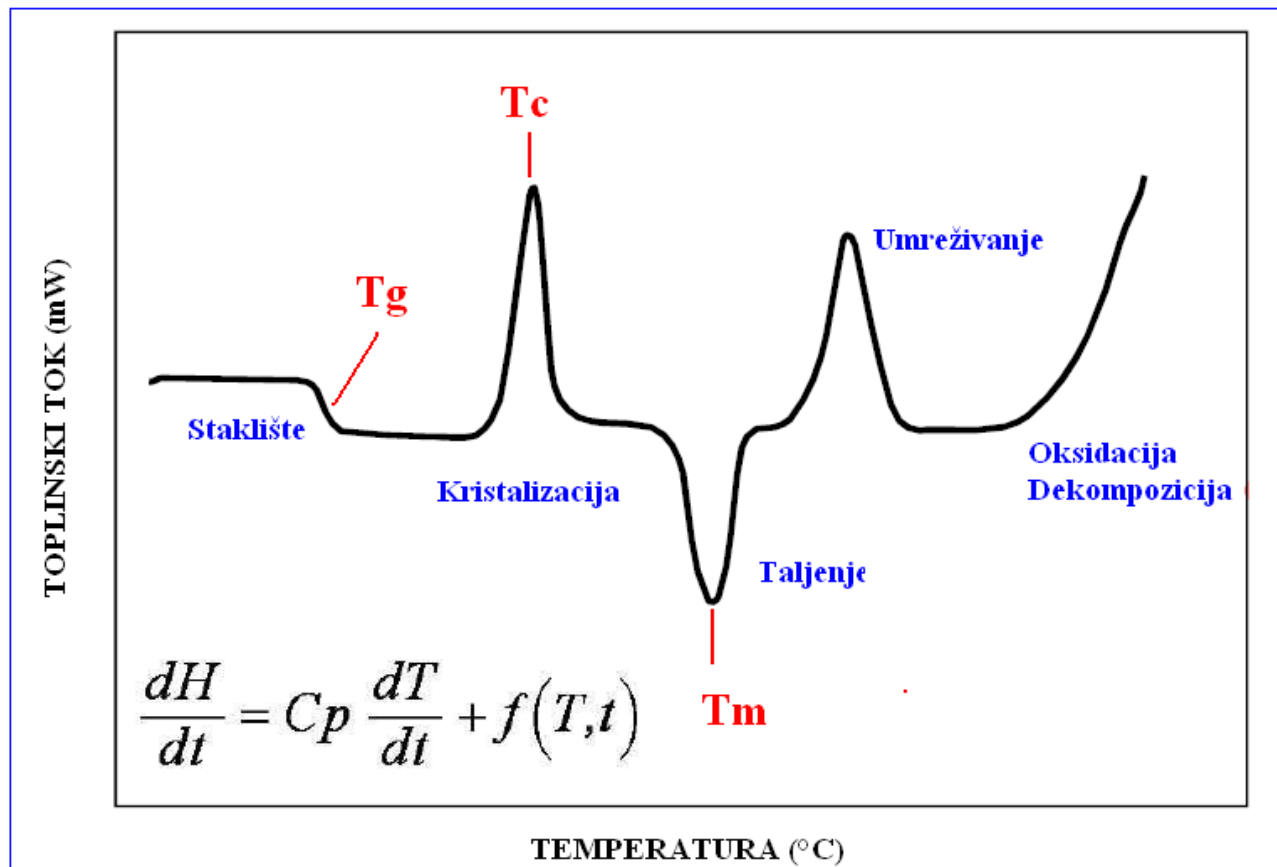
Temperatura
prazne posude
(reference)



Razlika u
temperaturama=TOPLINSKI TOK



Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC



Staklišće

Kristalište

Talište

Promjena entalpije

Kristalnost

T_g

T_c

T_m

ΔH_m

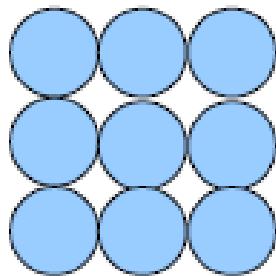
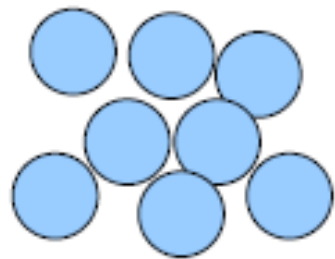
$\chi_c(\%)$

Polimeri:

- Amorfni
- Kristalni

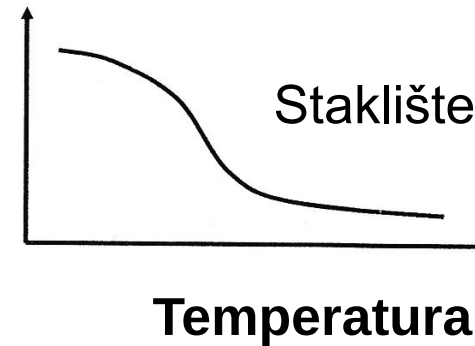


Amorfno

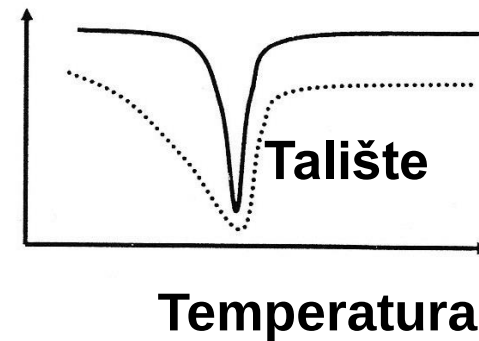


Kristalno

Krutina → Talina



Amorfno



Amorfno

Djelomično kristalan polimer



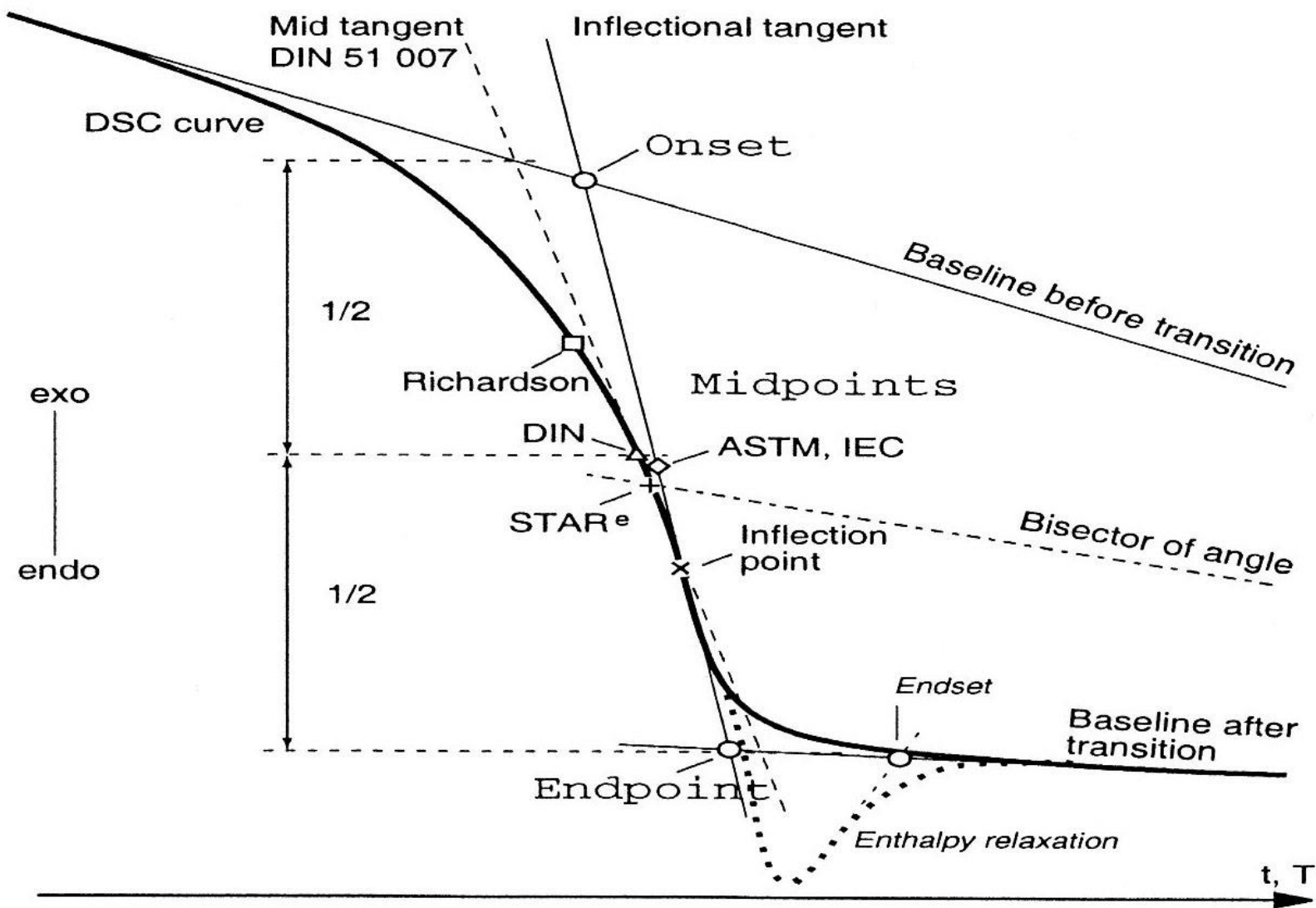
Kristalna faza

- Zagrijavanjem se tali i kod DSC tehnike imamo endotermni pik

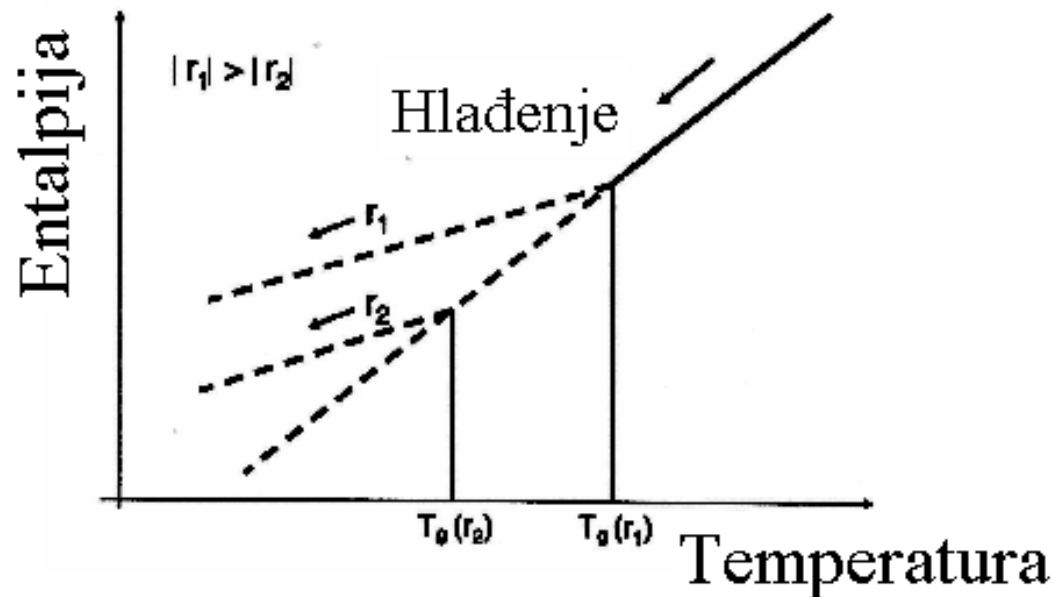
Amorfna faza

- T_g

Određivanje Tg-a , DSC analiza



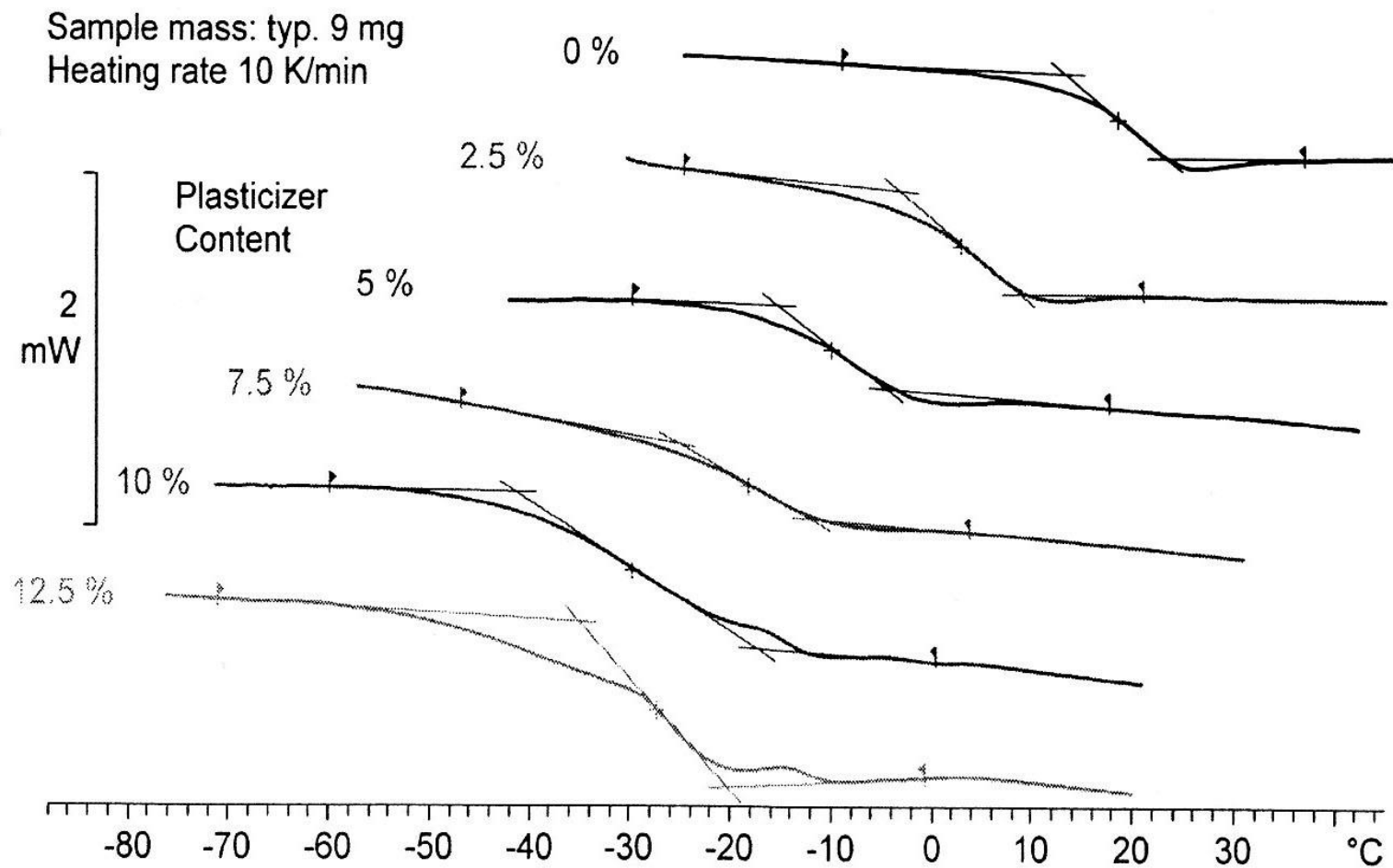
Utjecaj brzine hlađenja na T_g



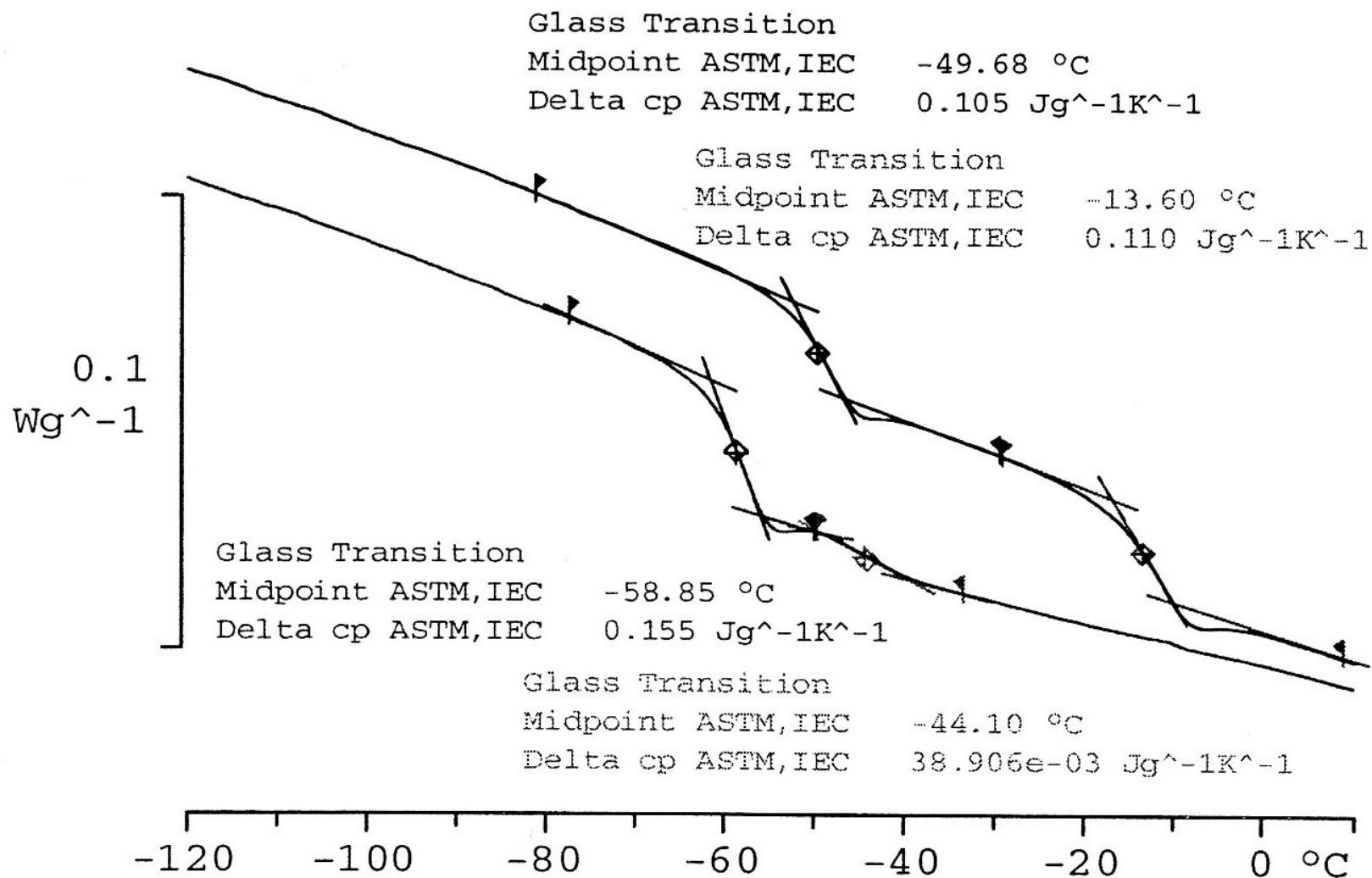
Sporo hlađenje: molekule polimernog lanca imaju više vremena za orijentaciju i kristalizaciju $\Rightarrow$ **veća kristalnost**

Brzo hlađenje: molekule polimernog lanca imaju manje vremena za orijentaciju i kristalizaciju $\Rightarrow$ **manja kristalnost**

Utjecaj omekšavala na T_g

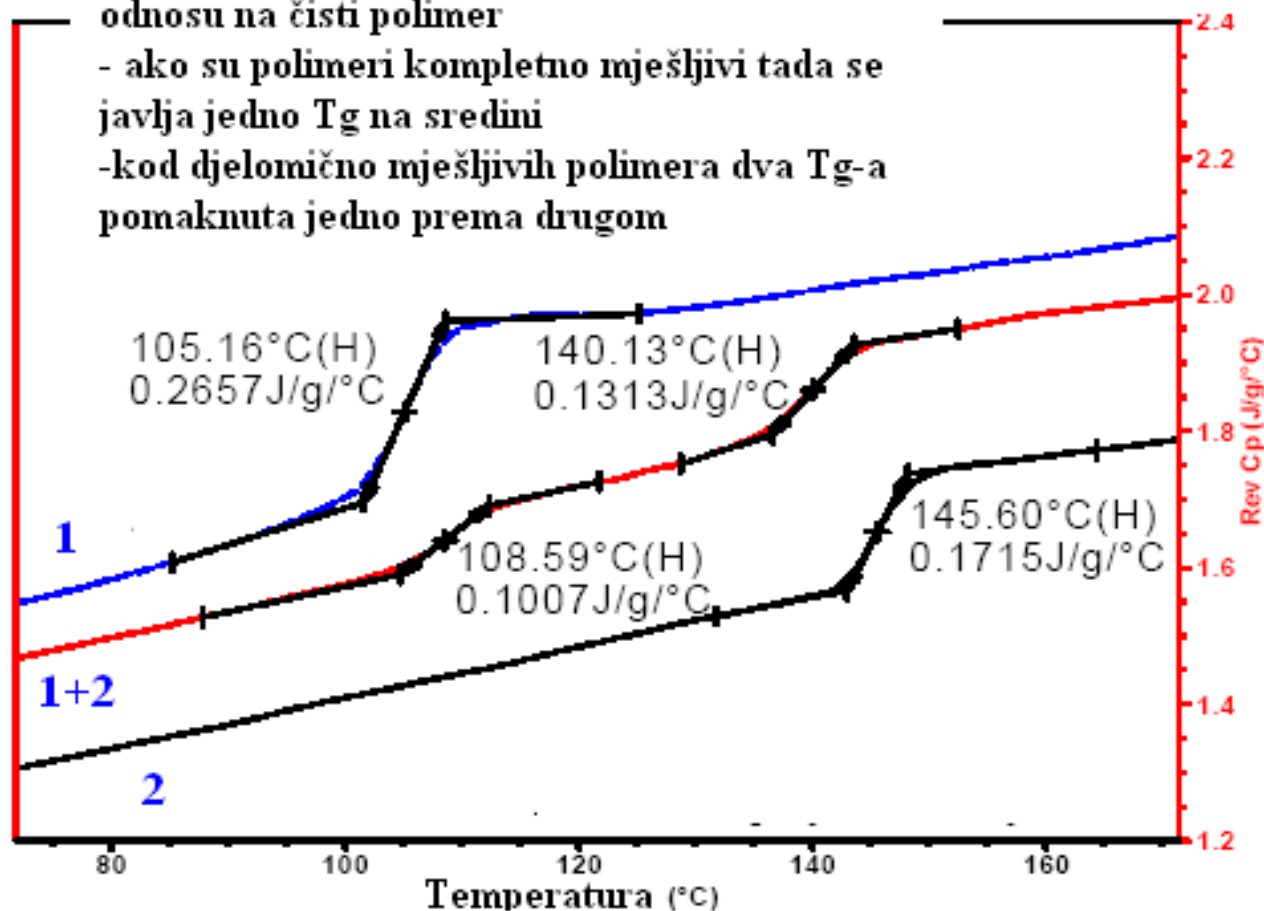


Tg nemješljivih mješavina

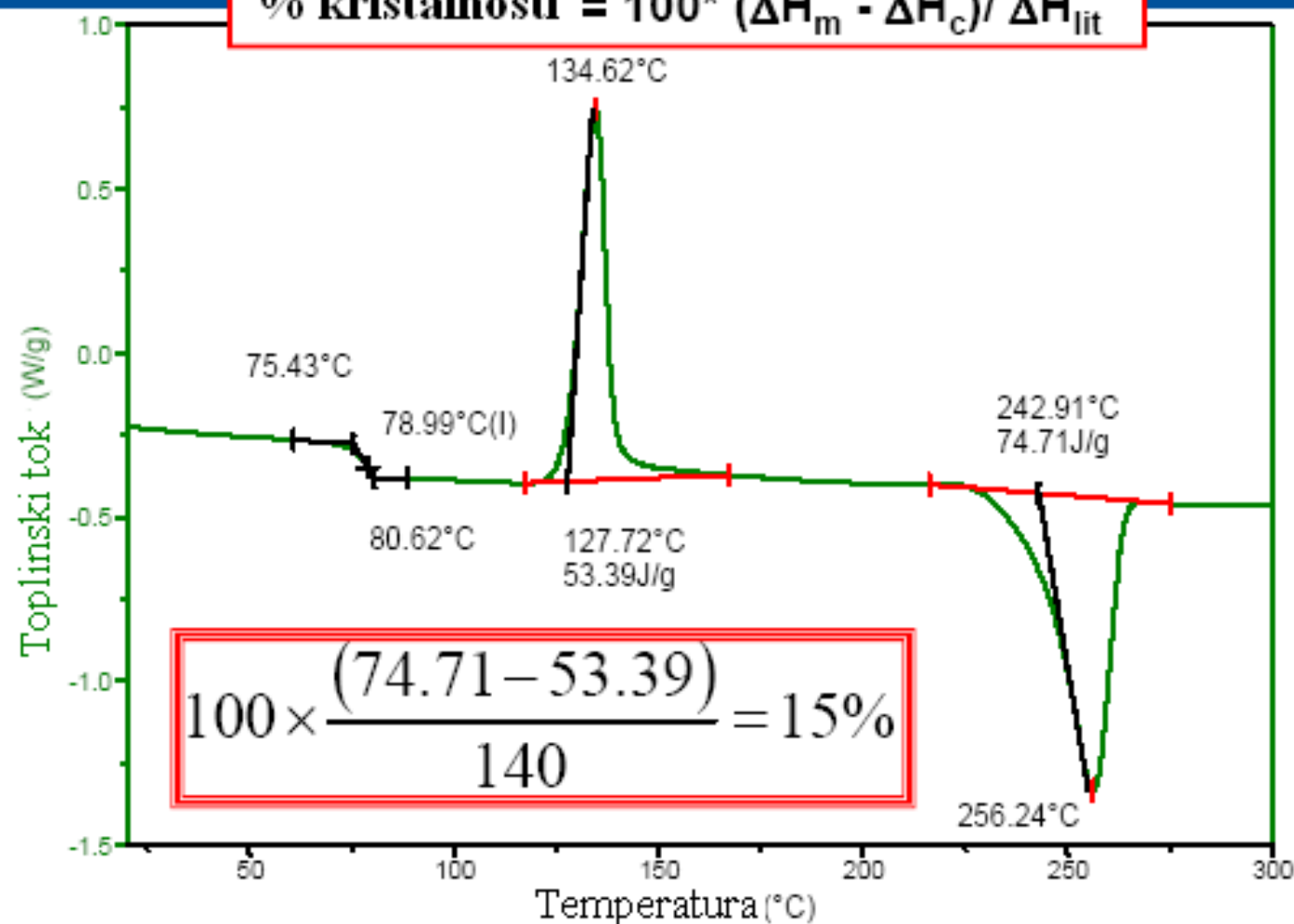


Djelomično mješljivi amorfni polimeri

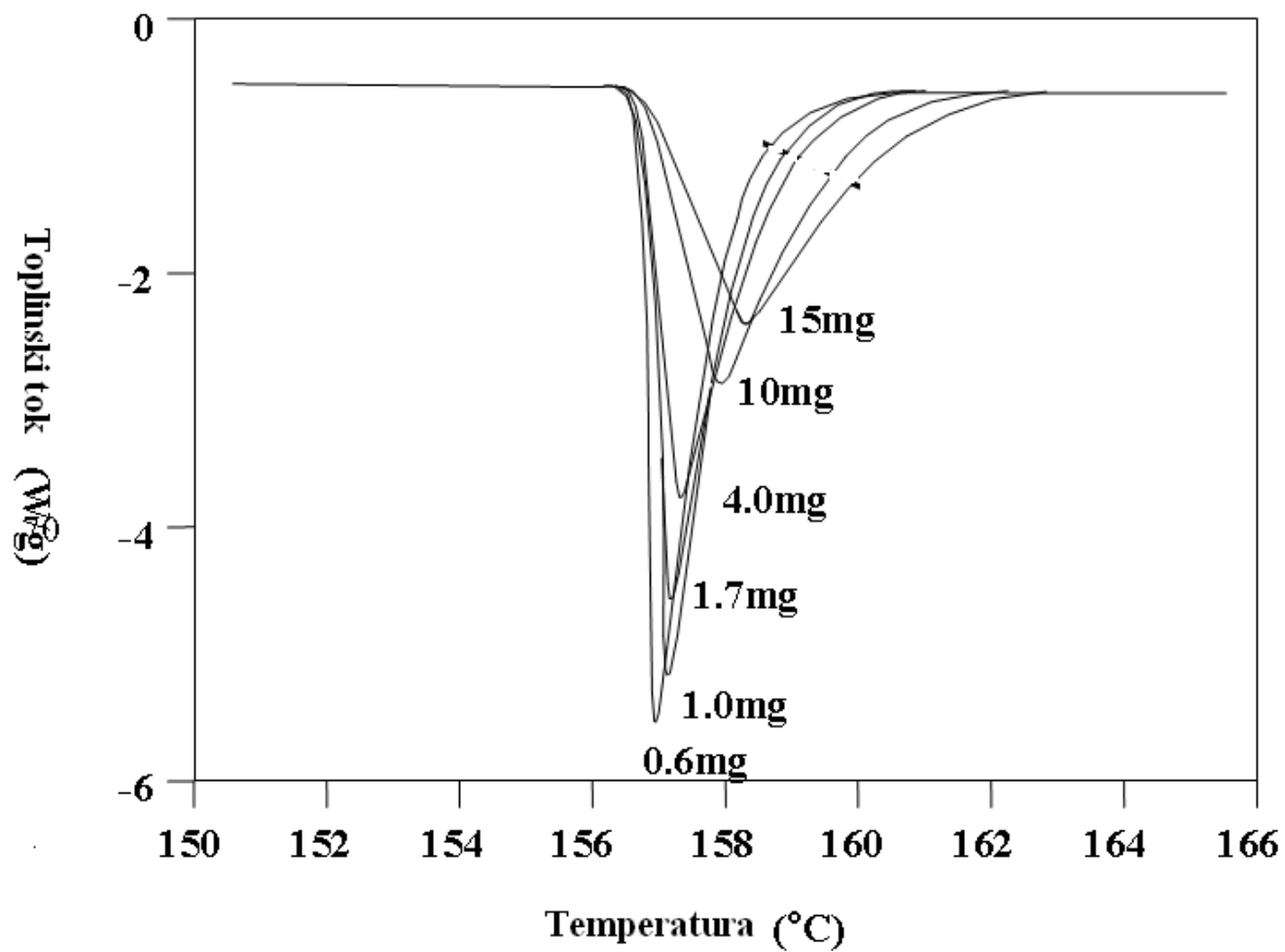
- ako polimeri nisu mješljivi Tg se ne pomiče u odnosu na čisti polimer
- ako su polimeri kompletno mješljivi tada se javlja jedno Tg na sredini
- kod djelomično mješljivih polimera dva Tg-a pomaknuta jedno prema drugom



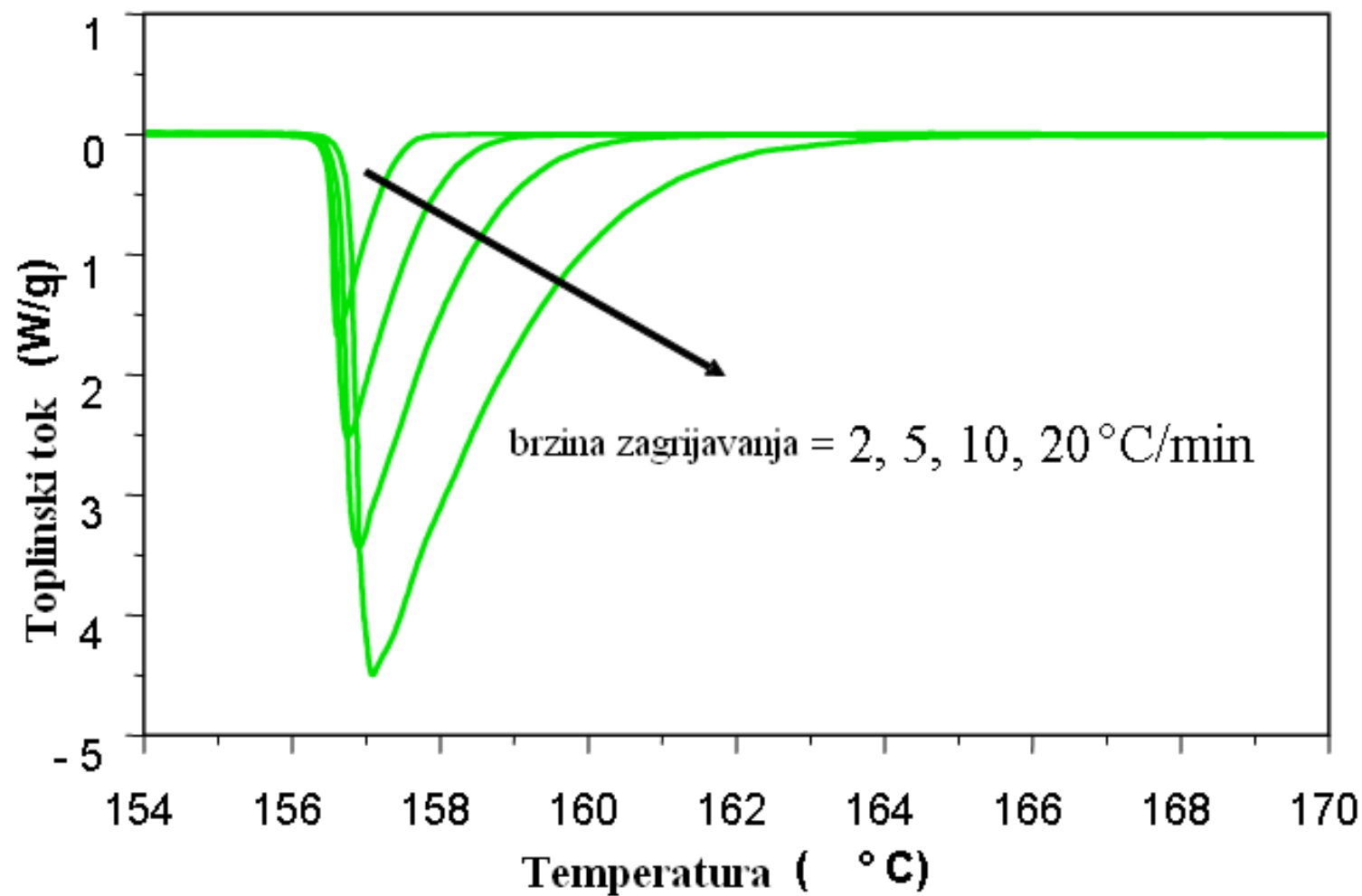
$$\% \text{ kristalnosti} = 100 \times (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_{\text{lit}}$$



Utjecaj mase uzorka na talište



Utjecaj brzine zagrijavanja na talište



Odabir tehnike:

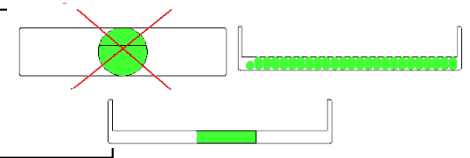
DSC
TMA
TGA
DMA

Koje informacije se
očekuju?

Priprema uzorka

- veličina i oblik uzorka,
- kontakt s posudom (DSC, TMA)

Ravan i tanak uzorak-kako bi se smanjio
toplinski gradijent i radi boljeg i većeg
toplinskog kontakta s posudicom



Odabir posude

- izrađene su od inertnih materijala koji ne reagiraju s uzorkom (aluminij, platina, keramika i sl.)
- može se raditi u otvorenoj ili zatvorenoj posudi

Odabir temperaturnog programa

- temperaturno područje
- brzina zagrijavanja

Odabir atmosfere

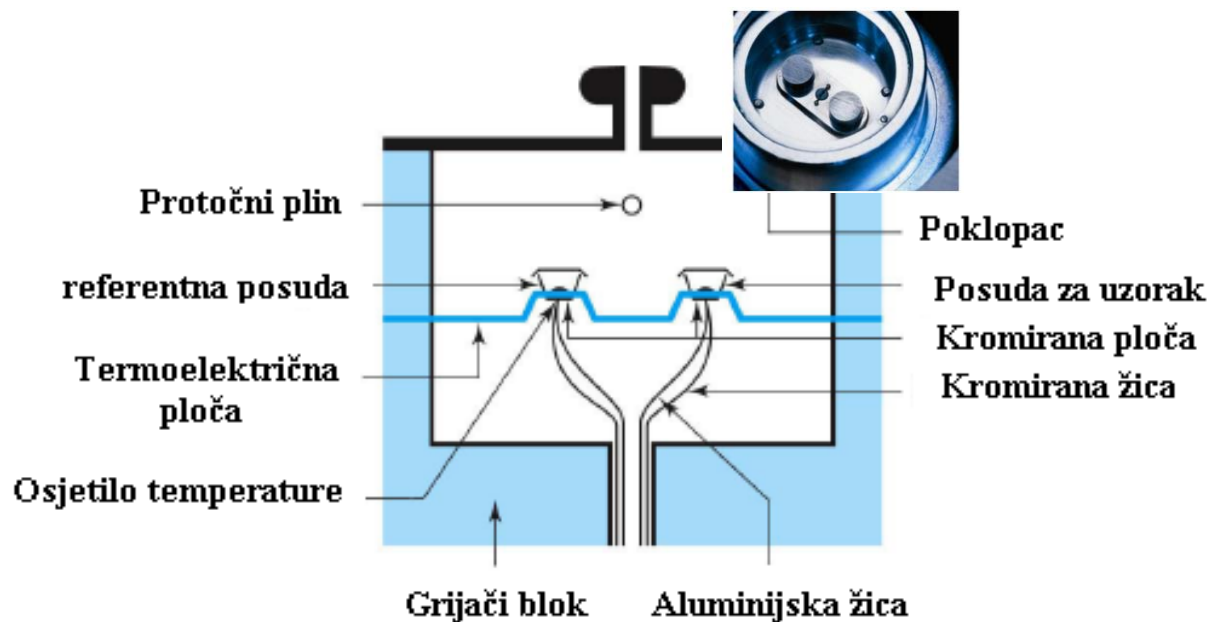
- inertna atmosfera, kisik, zrak (DSC, TGA)

NAKON MJERENJA

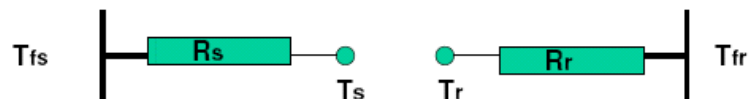
- gubitak mase (TGA)
- morfologija
- boja

KARAKTERIZACIJA

DSC toplinskoga protoka



Mjeri se razlika toplinskog toka između uzorka i reference pri kontroliranom temperaturnom programu



$$Q_s = \frac{T_s - T_{fs}}{R_s}$$

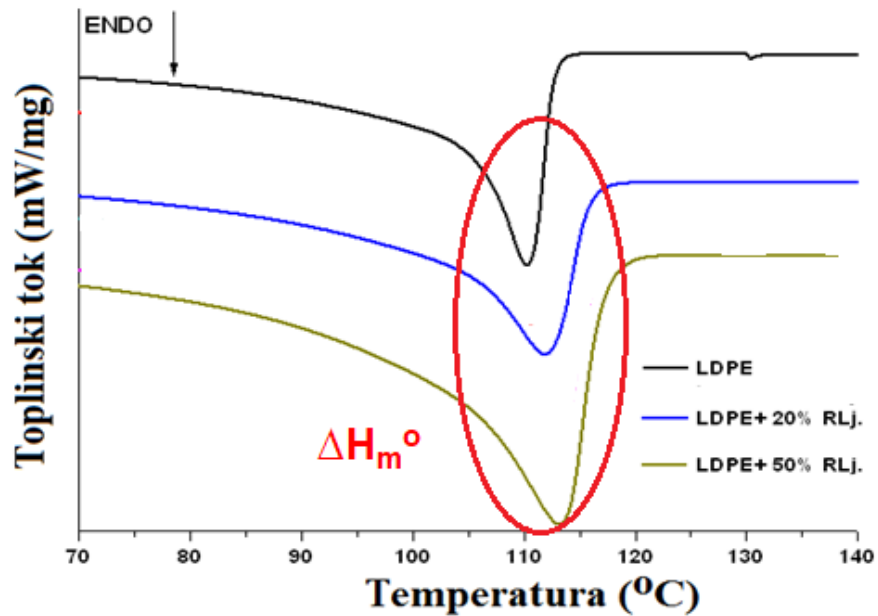
$$Q_r = \frac{T_r - T_{fr}}{R_r}$$

$$\Delta Q = Q_s - Q_r$$

$$\frac{dH}{dt} = C_p \frac{dT}{dt} + f(T, t)$$

Toplinski tok

Brzina zagrijavanja



$$\chi_c = \left(\frac{\Delta H_m^0}{\Delta H_m^{100} \times \left(1 - \frac{\%W_{\text{rižine ljuskice}}}{100} \right)} \right) \times 100$$

Uzorak	LDPE	LDPE+20%RLJ	LDPE+50%RLJ
ΔH_m (J/g)	110,1	102,0	78,0
χ_c (%)	37,9	44,0	53,8

$$\Delta H_m \text{ 100 \% LDPE } = 290 \text{ J/g}$$

HVALA NA PAŽNJI

PITANJA?