

# Karakterizacija materijala

## TOPLINSKA ANALIZA

Prof.dr.sc.Emi Govorčin Bajsić

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

---

**Molecules are friendly, willing to  
communicate; all you need to do is**

**Listen!!!**

Prof. Christopher Y.Li

A. Lavoisier (1789) from his book

## ELEMENTS OF CHEMISTRY

Translated by R. Kerr. Edinburgh, 1789, pages 4-6, about heat:

This substance, whatever it is, being the cause of heat, or, in other words, the sensation which we call *warmth* being caused by the accumulation of this substance, we cannot, in strict language distinguish it by the term *heat*; because the same name would then very improperly express both cause and effect....

... Wherefore, we have distinguished the cause of heat, or that exquisitely elastic fluid which produces it, by the term of *caloric*. Besides, that this expression fulfils our object in the system which we have adopted, it possesses this farther advantage, that it accords with every species of opinion, since, strictly speaking, we are not obliged to suppose this to be a real substance; it being sufficient, as will more clearly appear in the sequel of this work, that it be considered as the repulsive cause, whatever that may be, which separates the particles of matter from each other; so that we are still at liberty to investigate its effects in an abstract and mathematical manner.

**“Ova supstancija, što god to bilo, uzrokom je topline, drugim riječima, osjećaj koji nazivamo toplina uzrokovan je akumulacijom ove supstancije, međutim ne možemo to jasno definirati toplinom, jer će isto ime neprikladno izražavati oboje uzrok i utjecaj.”**

**Toplina:** oblik energije - 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

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

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

**Temperatura:** parametar topline

## Primjena :

- mjerenje fizikalnih svojstava materijala
- određivanje toplinske i mehaničke povijesti
- karakterizacija i dizajniranje procesa kod prerade materijala
- predviđanje životnog vijeka materijala u različitom okolišu

Promjenom temperature, u materijalu dolazi do fizikalnih i kemijskih promjena

Konačan rezultat ispitivanja materijala tehnikama toplinske analize je promjena nekog promatranog svojstva materijala u ovisnosti o temperaturi ili vremenu.

# Materijali

---



## Važnost svojstava materijala

- Dobro određena svojstva materijala važna su za njegovu primjenu

## Svojstva materijala

toplinska

mehanička

kemijska

električna

**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)  $\alpha$
- Toplotna provodnost  $k$

**Toplotni kapacitet** : sposobnost materijala da apsorbira toplinu iz okoline

$$c_p = \frac{dQ}{dT}$$

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

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

promjena dužine materijala uzrokovana promjenom temperature

$$\frac{l_k - l_0}{l_0} = \alpha (T_k - T_0) \quad \longrightarrow \quad \frac{\Delta l}{l_0} = \alpha \Delta T$$

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

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

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

Koje su tipične vrijednosti  $\alpha$ ? 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  $\alpha$  uslijed relativno jakih veza između atoma

- $\alpha$  anorganskog stakla ovisi o sastavu

•Polimeri  $50 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$  do  $400 \times 10^{-6} / ^\circ\text{C}$

-najveće vrijednosti  $\alpha$  za linearne i razgranate polimere uslijed slabih sekundarnih međumolekulskih veza, kod kojih je minimalno umreženje. Povećanjem umreženja  $\alpha$  se smanjuje



Meki materijali  $\longrightarrow$  Veliki  $\alpha$

Tvrđi materijali  $\longrightarrow$  Mali  $\alpha$

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

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

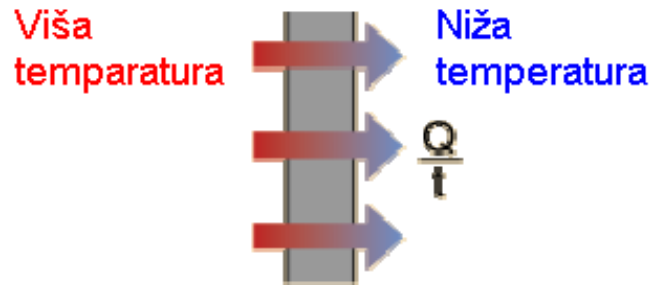
$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T$$

$\Delta V$  -promjena volumena u temperaturnom intervalu  $\Delta T$

$V_0$  -volumen uzorka pri temperaturi  $T_0$

$\alpha_v$  - volumni koeficijent toplinskog širenja

**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  $W \cdot m^{-1}K^{-1}$ .



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

$q$  – toplinski tok,  $k$ - toplinska provodnost,  $\partial T / \partial x$  – temperaturni gradijent kroz vodljivi medij

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

## Toplinska svojstva nekih materijala:

Materijal	C <sub>p</sub> (J/kgK) <sup>a</sup>	α (°C) <sup>-1</sup> ×10 <sup>-6</sup>	K (W/mK) <sup>b</sup>
<b>Metali</b>			
Aluminij	900	23,6	247
Bakar	386	17,0	398
Zlato	128	14,2	315
Željezo	448	11,8	80
Nikal	443	13,3	90
Srebro	235	19,7	428
Mesing(70 Cu-30 Zn)	375	20,0	120
<b>Keramika</b>			
Glinica Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	775	7,6	39
MgO	940	13,5	37,7
Magnezijev aluminat MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	790	7,6	39
Silika SiO <sub>2</sub>	740	0,4	1,4
Vapno	840	9,0	1,7
Borosilikatno staklo	850	3,3	1,4
<b>Polimeri</b>			
Polietilen visoke gustoće	1850	106-198	0,46-0,5
Polipropilen	1925	145-180	0,12
Polistiren	1170	90-150	0,13
Politetrafloretilen (Teflon)	1050	126-216	0,25
Fenolformaldehid	1590-1760	122	0,15
Poliamid 6,6	1670	144	0,24
Poliisopren (guma)	-	220	0,14

<sup>a</sup> za pretvorbu u cal/gK množi se s  $2,39 \times 10^{-4}$

<sup>b</sup> za pretvorbu u cal/s cm K množi se s  $2,39 \times 10^{-3}$

# SVOJSTVA MATERIJALA

---

Ovise o:

## **Prirodi materijala**

Čisti

Kompozit

Mješavina

## **Dodanim aditivima**

Punila

Katalizatori

Omekšavala

Antioksidansi

## **Postupku prerade**

Toplinska obrada

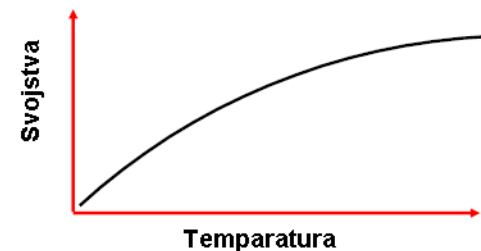
Mehaničko naprezanje

Skladištenje i primjena

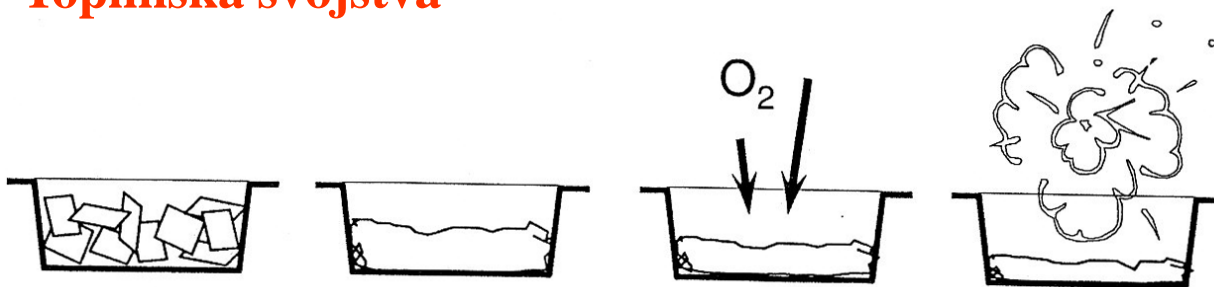
# Toplinska analiza

ICTAC (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry)

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



## Toplinska svojstva



### Zagrijavanje

Toplinski kapacitet  
Ekspanzija  
Yangov modul

### Taljenje

Talište  
Kristalnost  
Omekšavanje

### Oksidacija

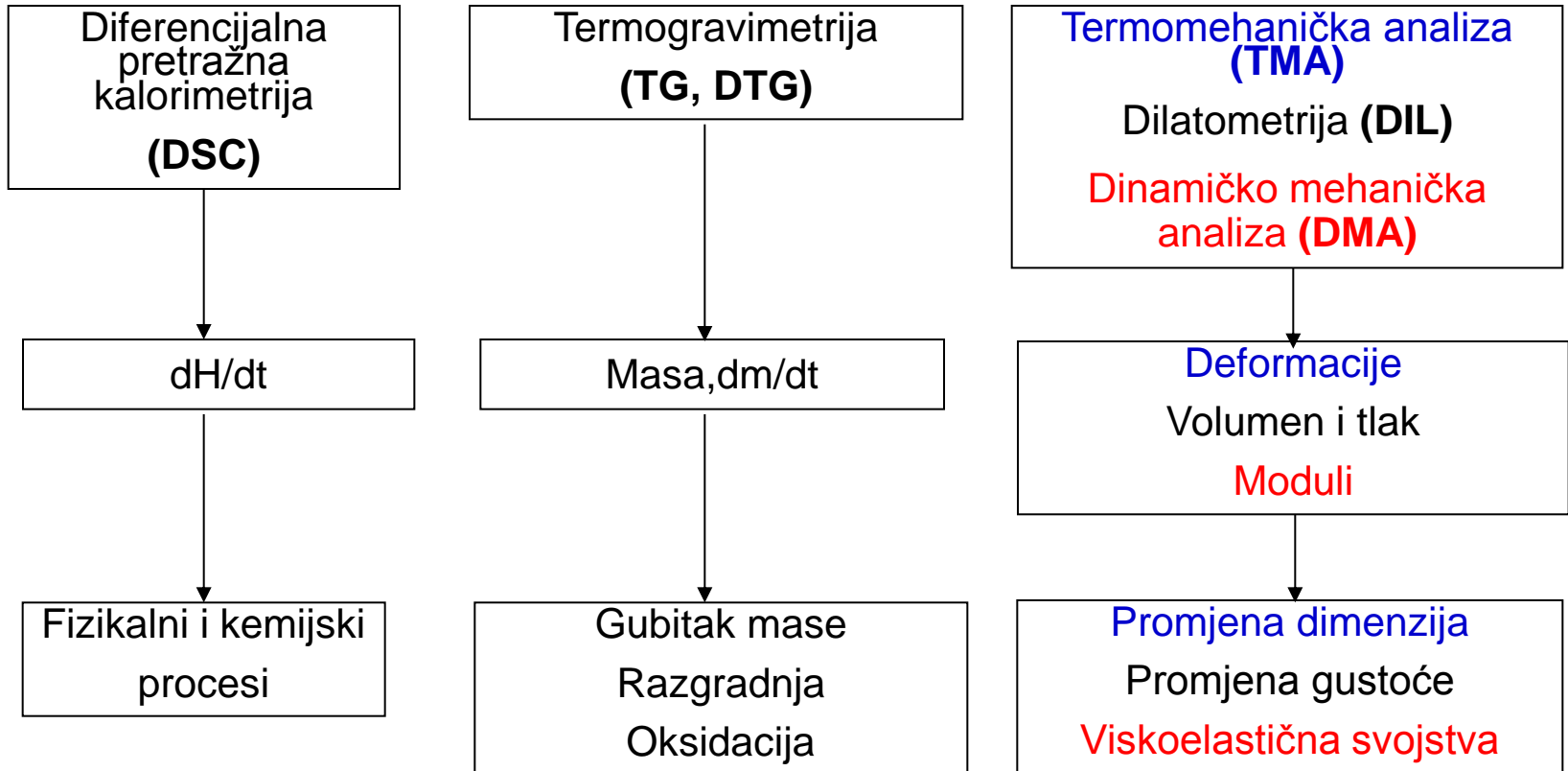
OIT  
Stabilizatori  
Gorenje

### Razgradnja

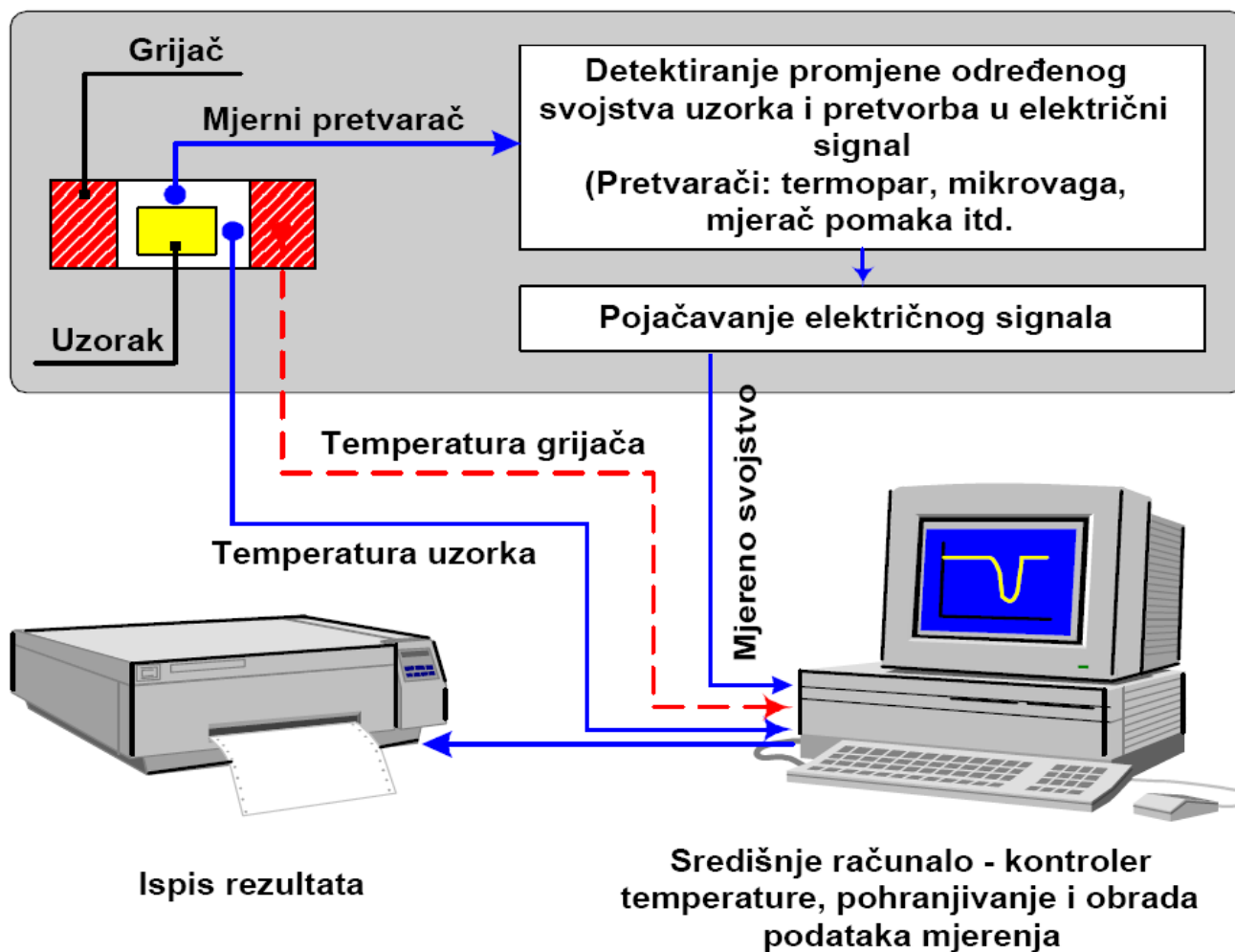
Temperatura  
Sastav  
Kinetika

Temperatura

# TEHNIKE TOPLINSKE ANALIZE



# ŠTO JE TOPLINSKI ANALIZATOR?



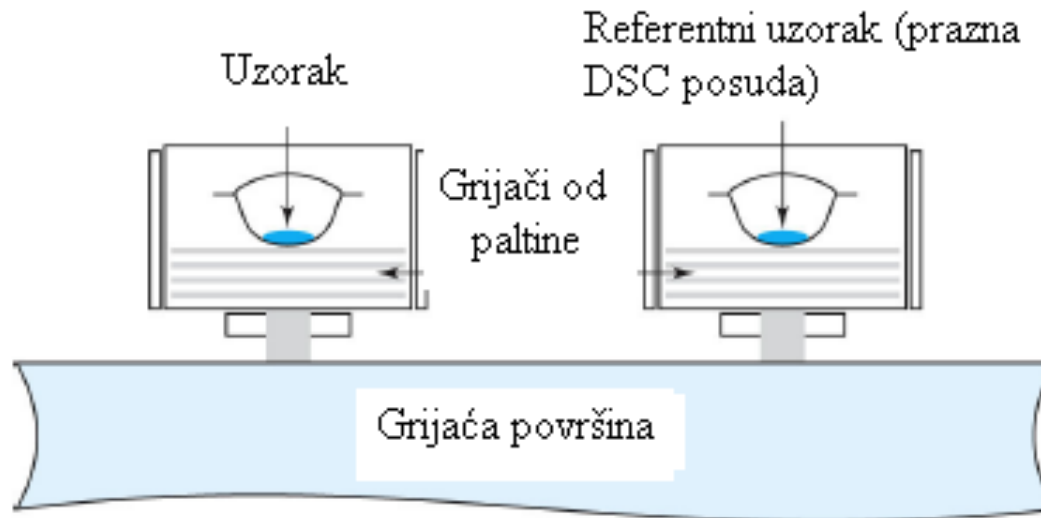
## DSC-DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA

- mjeri toplinski tok povezan sa strukturom (amorfna i kristalna) i strukturnim promjenama (prijelazi) materijala
- Toplinski tok-funkcija vremena i temperature
- Sve promjene uključuju apsorpciju ili otpuštanje topline
- Kvantitativna i kvalitativna informacija o fizikalnim i kemijskim promjenama materijala
- Kontrolirana atmosfera
- Linearni temperaturni program



# TIPOVI DSC INSTRUMENTATA

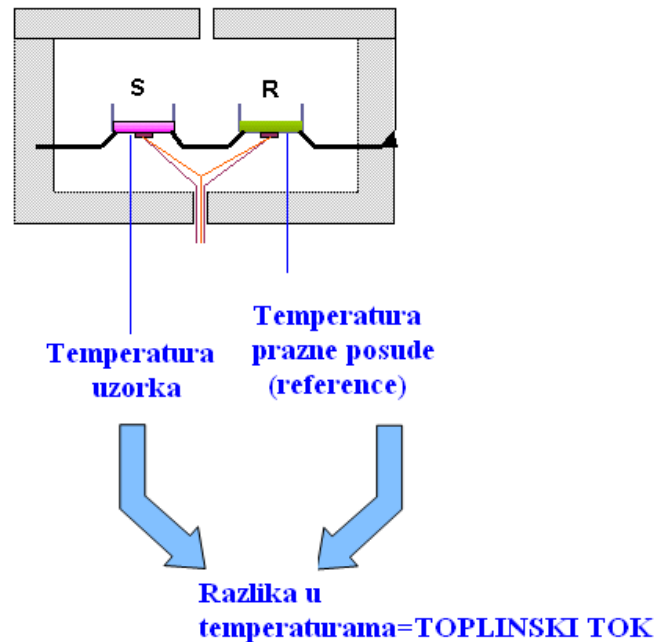
## DSC s mogućnošću kompenzacije snage



Mjeri se **razlika u snazi** koja je potrebna za održavanje uzorka i reference na istoj temperaturi pri kontroliranom temperaturnom programu. Obje ćelije zagrijavaju se odvojeno prema zadanom temperaturnom programu, te se njihove temperature mjere odvojenim sensorima.

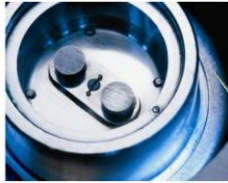
# TIPOVI DSC INSTRUMENTATA

## DSC s toplinskim tokom

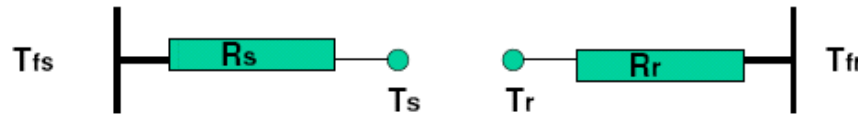


ima jedan grijač kojim se povisuje temperatura obiju ćelija. Male razlike temperature nastale zbog egzotermnih/endotermnih utjecaja u ispitivanom uzorku bilježe se u funkciji temperature.

# DSC s toplinskim tokom



Prikaz DSC instrumenta (Mettler toledo DSC 823 e)



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

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

$$\Delta Q = Q_s - Q_r$$

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

Toplinski tok

Brzina zagrijavanja

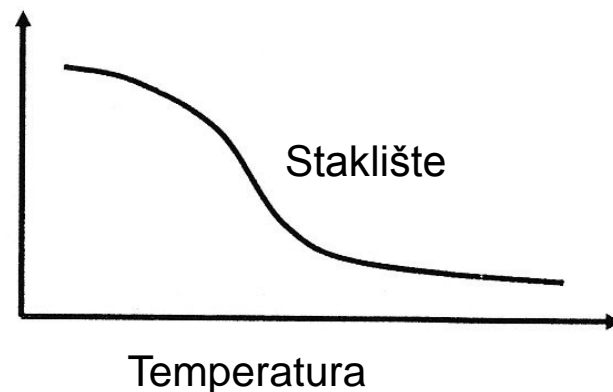


## Procesi koji se proučavaju DSC tehnikom

PROCES	EGZOTERMAN	ENDOTERMAN
prijelaz čvrsto-čvrsto	✓	✓
kristalizacija	✓	
taljenje		✓
isparavanje		✓
sublimacija		✓
adsorpcija	✓	
desorpcija		✓
sušenje		✓
dekompozicija	✓	✓
reakcija krutina-krutina	✓	✓
reakcija kapljevina- tekućina	✓	✓
reakcija krutina-plin	✓	✓
umrežavanje	✓	
polimerizacija	✓	
katalitička reakcija	✓	

# TEMPERATURA STAKLASTOG PRIJELAZA (STAKLIŠTE) $T_g$

- Svojstvo amorfnih materijala, termodinamički prijelaz II reda
- U staklastom stanju ( $T < T_g$ ), molekule su zamrznute. Mogu samo neznatno vibrirati, ali se ne pokreću
- U viskoelastičnom stanju ( $T > T_g$ ) polagano pokretanje molekula
- Staklište je mjera promjene toplinskog kapaciteta

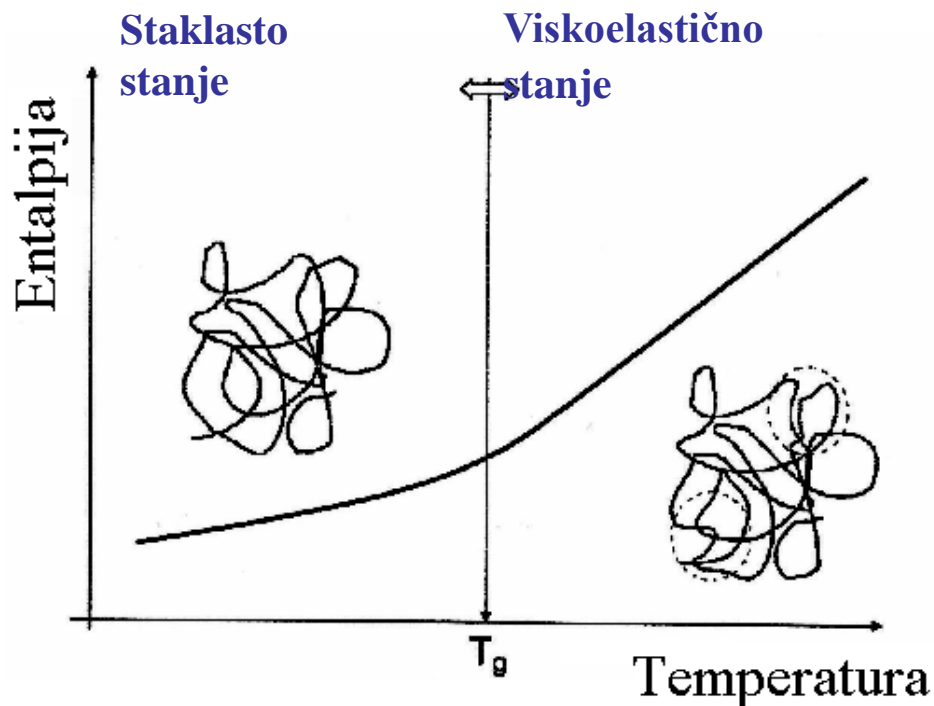


# TEMPERATURA STAKLASTOG PRIJELAZA (STAKLIŠTE) $T_g$



FKITMCMXIX

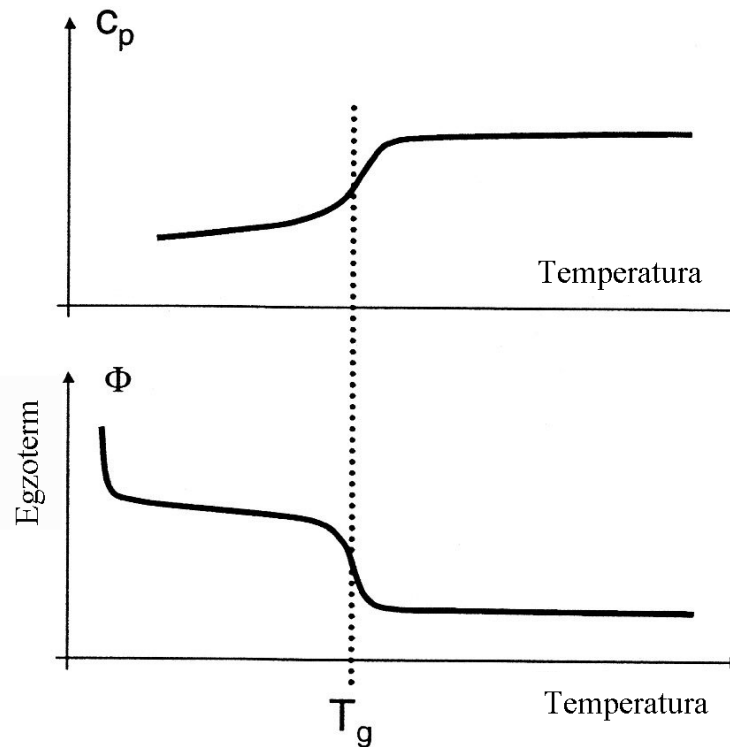
Temperatura staklastog prijelaza, staklište,  $T_g$ , je prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje.



# Određivanje T<sub>g</sub>-a DSC tehnikom

$$c_p = \frac{1}{m} \cdot \frac{dH}{dT}$$

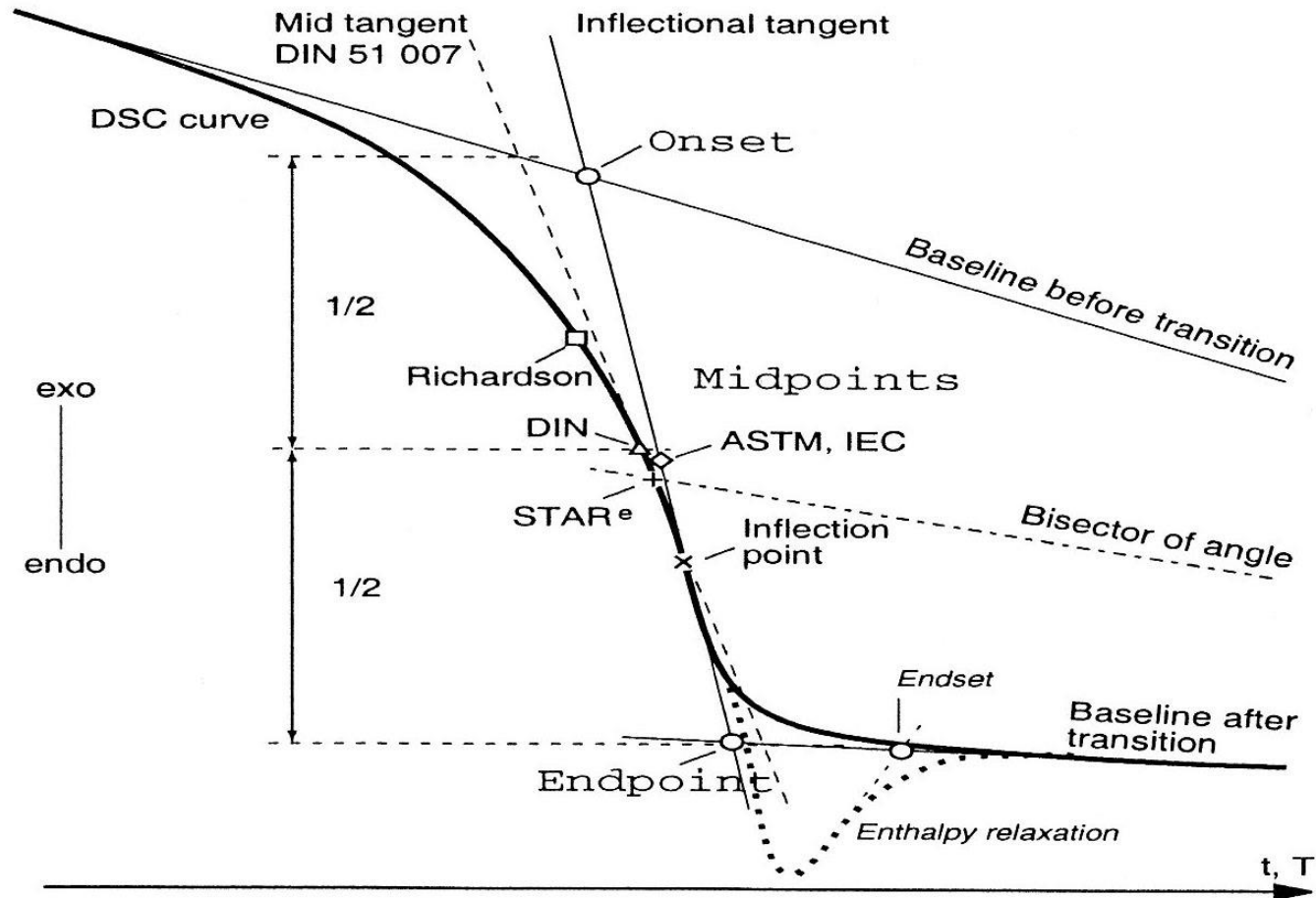
$$\Phi = m \cdot c_p \cdot \beta$$



$\Phi$  - rezolucija

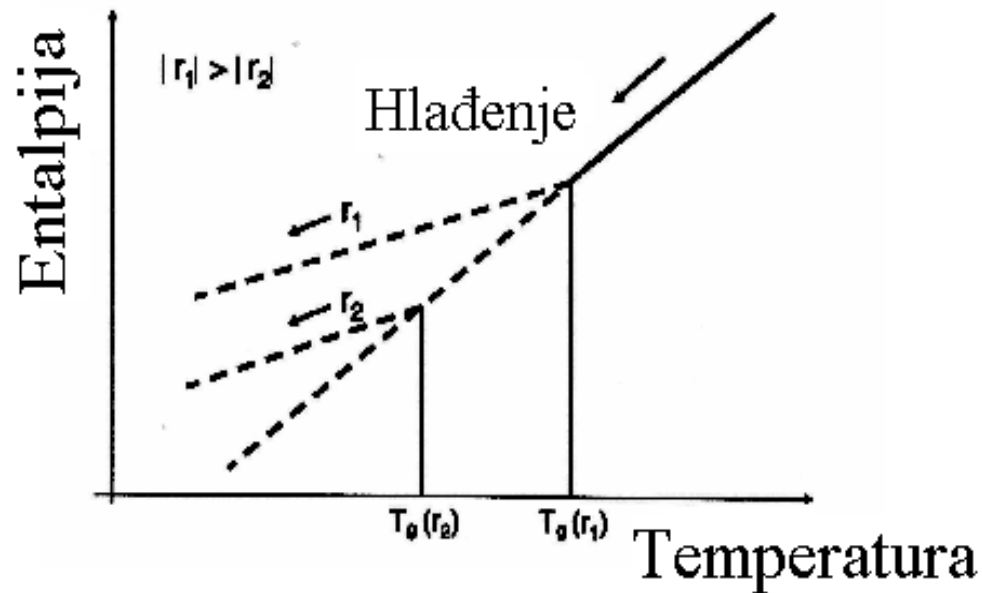
$\beta$  - brzina zagrijavanja

# Određivanje Tg-a DSC tehnikom





## Utjecaj brzine hlađenja na $T_g$

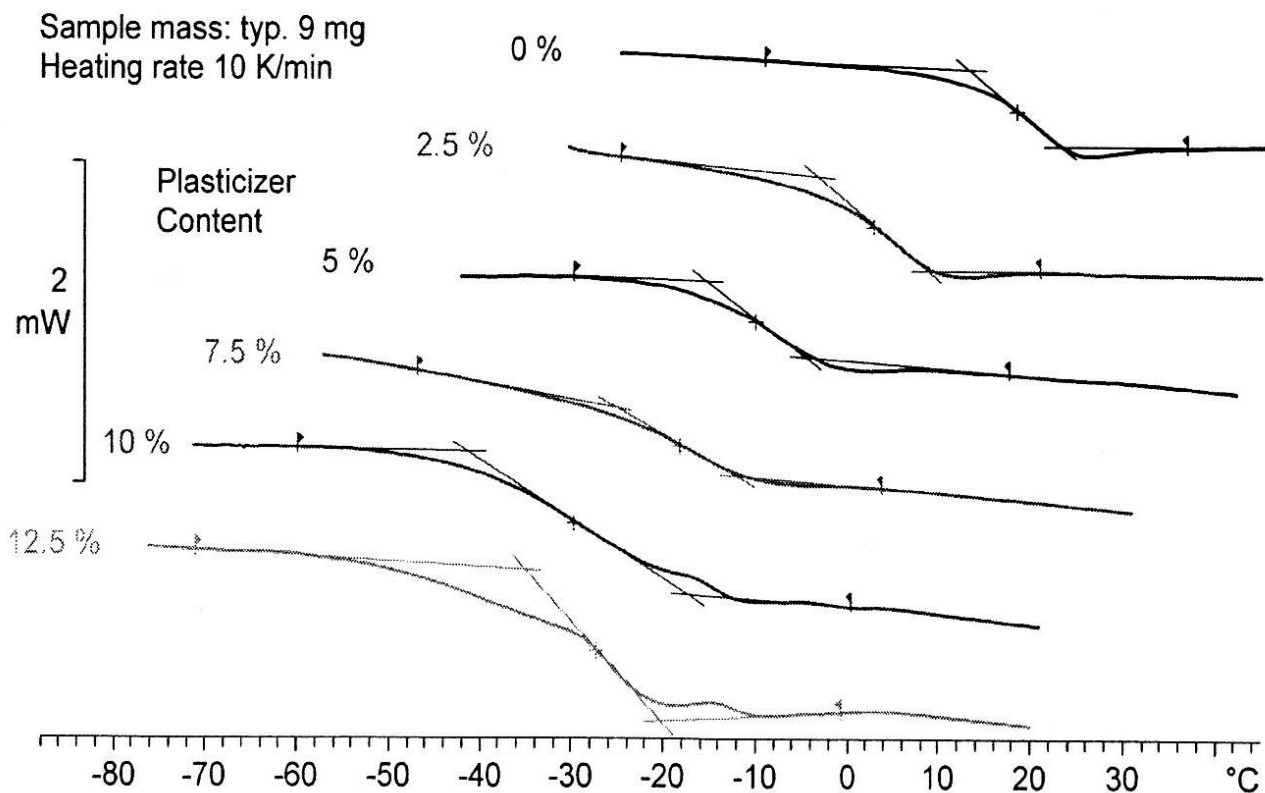


**Sporo hlađenje:** molekule polimernog lanca imaju više vremena za orijentaciju i kristalizaciju : **kristalnost**  $\implies$  **veća**

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



## Utjecaj omekšavala na Tg



Povećanjem udjela omekšavala Tg pada, zbog većeg udjela amorfne faze.

# TEMPERATURA TALJENJA (TALIŠTE) $T_m$

## fazni prijelaz I. reda

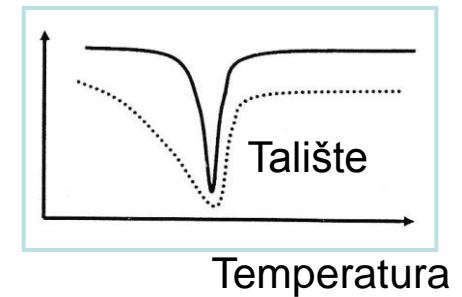
U talištu  $T_m$ , čvrsta i tekuća faza su međusobno u termodinamičkoj ravnoteži.

Tada su njihove slobodne entalpije jednake :

$$G_2 = G_1 \quad H_2 - TS_2 = H_1 - TS_1$$

To dovodi do jednostavnog izraza za temperaturu taljenja:

$$T_m = \frac{H_2 - H_1}{S_2 - S_1} = \frac{\Delta H}{\Delta S}$$



$\Delta H$  je razlika entalpije između kristalne i tekuće faze odnosno toplina taljenja, to je energija potrebna za razrušavanje kristalne rešetke.

$\Delta S$  je razlika entropije između kristalne i tekuće faze i povezan je s povećanjem nereda kad se kristalna faza tali.

## MODULACIJSKI DSC (MDSC)

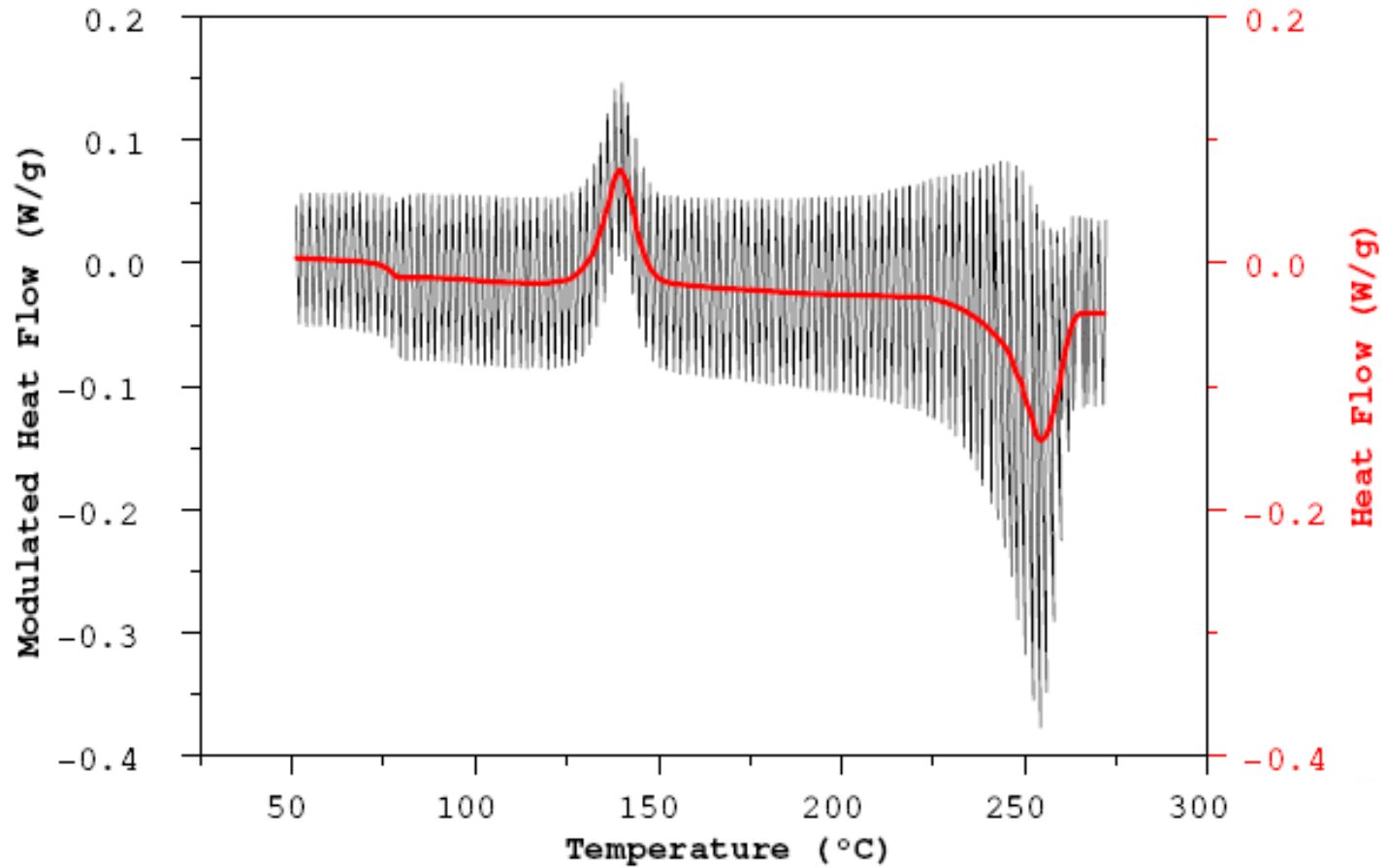
---

Kod **modulacijskog DSC**, u odnosu na standardnu DSC tehniku, primjenjuje se **sinusoidalna (modulacijska) brzina zagrijavanja** umjesto uobičajenog linearnog temperaturnog programa, s ciljem dobivanja informacija o toplinskim svojstvima materijala.

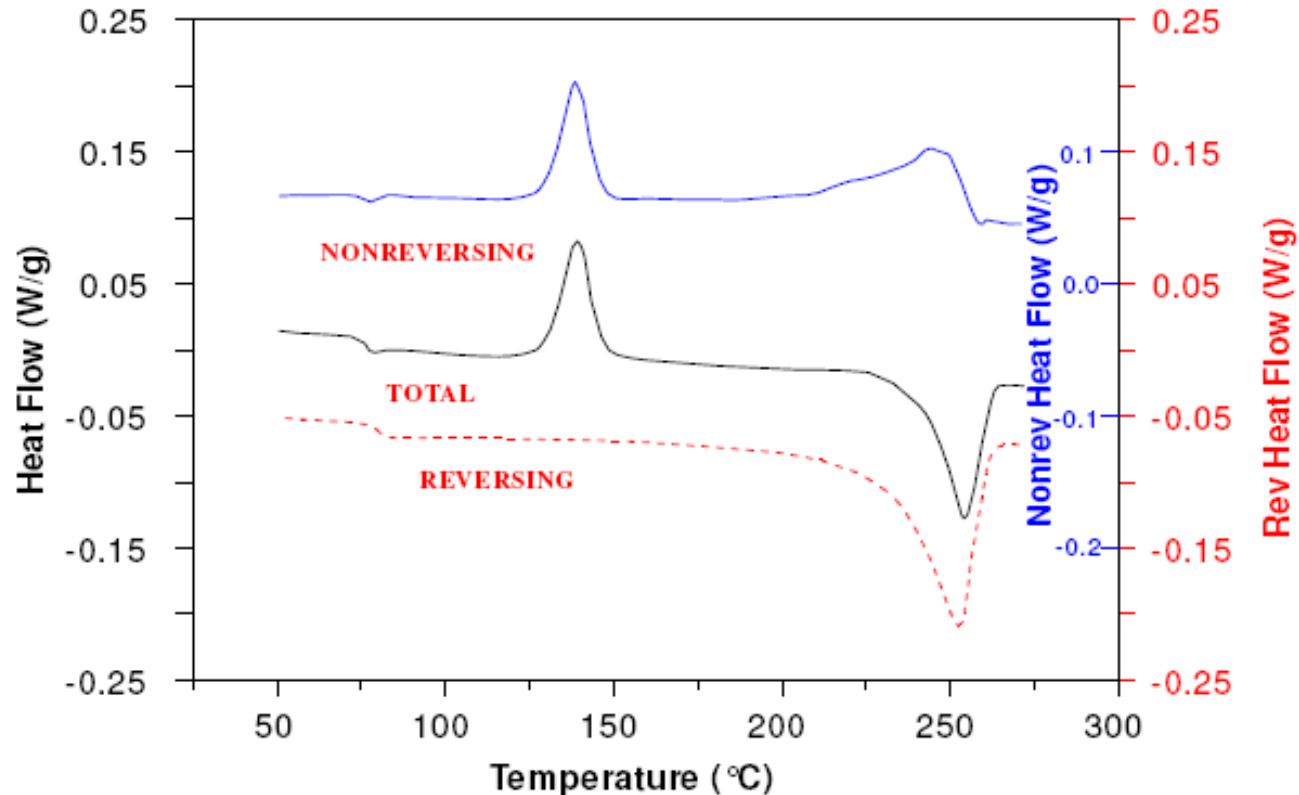
Signal s DSC aparata (toplinski tok) odjeljuje se u dvije komponente, jedna komponenta je tzv. «**povrativa**», u **fazi** s primijenjenom sinusnom pobudom, dok je druga «**nepovrativa**», **izvan faze**. Ukupni toplinski tok ( $dQ/dt$ ) zbroj je dvaju tokova.

Temperaturni program kod MDSC karakteriziraju **brzina zagrijavanja, period modulacije i temperaturna amplituda modulacije.**

# MODULACIJSKI DSC (MDSC)



# MODULACIJSKI DSC (MDSC)



Reversible Transitions (povrativi prijelazi)

- Staklište
- Talište

Non-reversible (nepovrativi prijelazi)

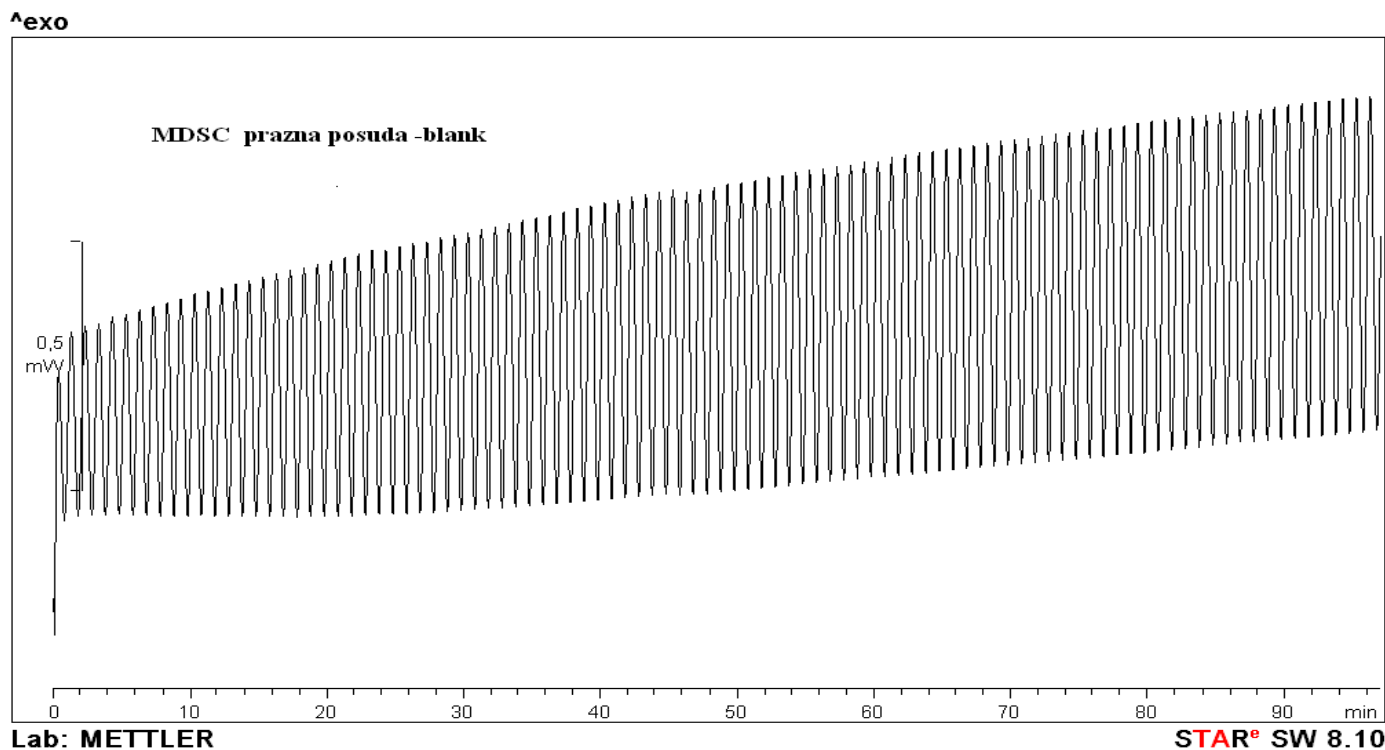
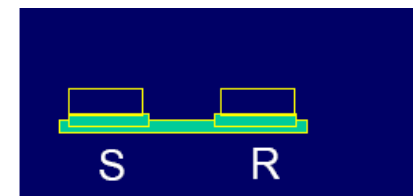
- Kristalizacija
- Umrežavanje (curing)
- Oksidacija/degradacija

# MODULACIJSKI DSC (MDSC)

## KAKO POČETI MJERENJE?

Prvo se napravi mjerenje s **praznom DSC posudicom** (bez ispitivanog uzorka), pri čemu su obje posudice nepoklopljene.

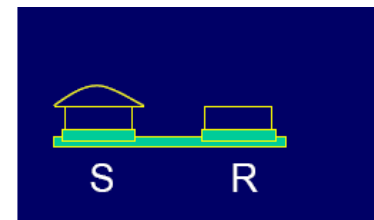
### Rezultat mjerenja:



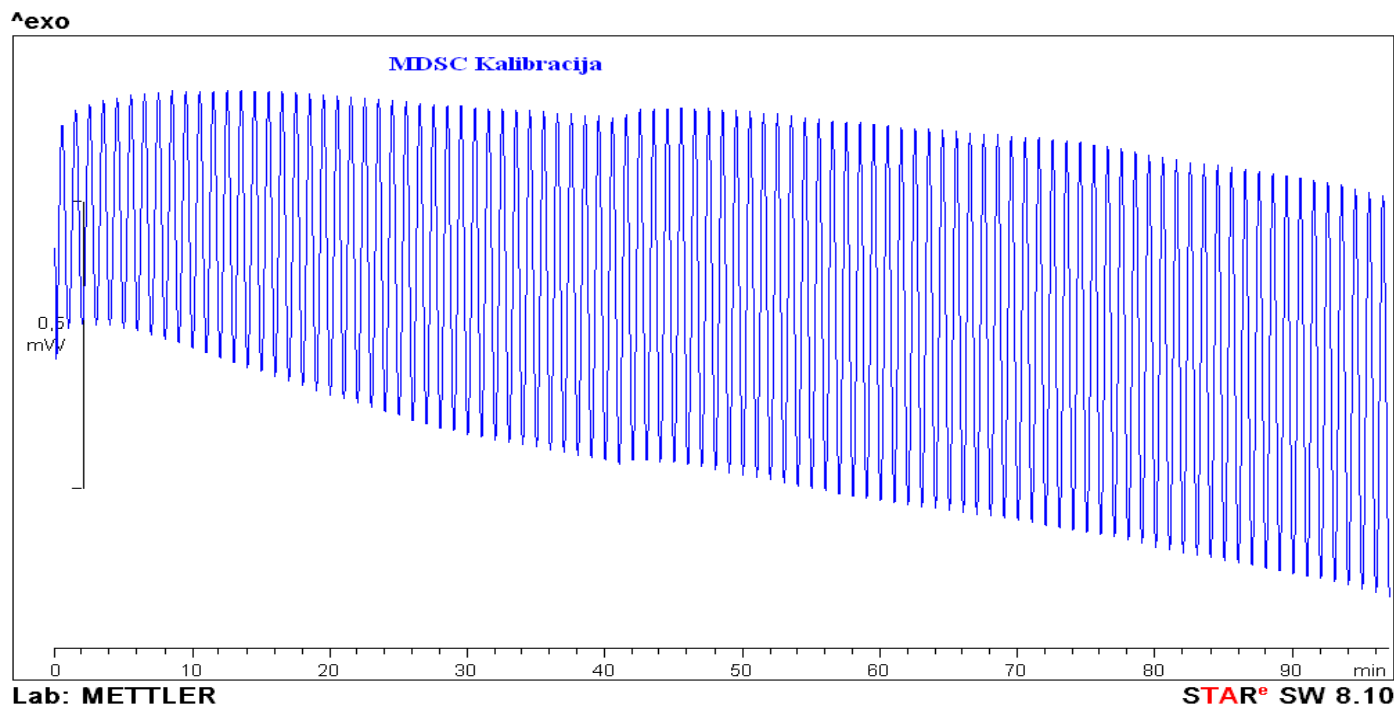
MDSC krivulja za praznu posudu

# MODULACIJSKI DSC (MDSC)

Zatim se provede **mjerenje kalibracije**, kod ovog mjerenja posudica u koju se stavlja uzorak je prazna i poklopljena, a referentna posudica nepoklopljena.



## Rezultat mjerenja:

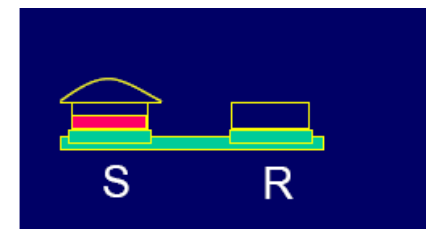


MDSC krivulja za kalibraciju

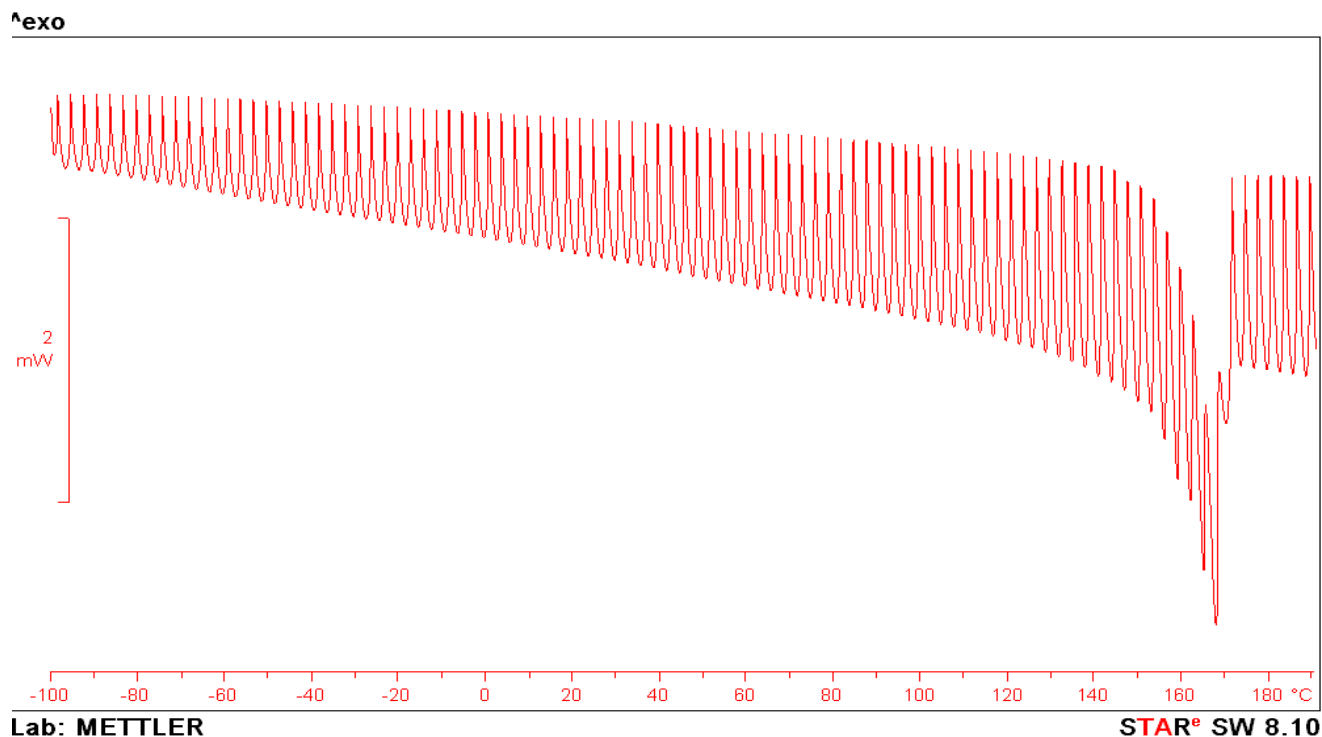


# MODULACIJSKI DSC (MDSC)

Na kraju se provede **mjerenje s ispitivanim uzorkom**, u posudicu se stavlja uzorak i poklopi se poklopcem, a referentna posudica je nepoklopljena.



## Rezultat mjerenja:

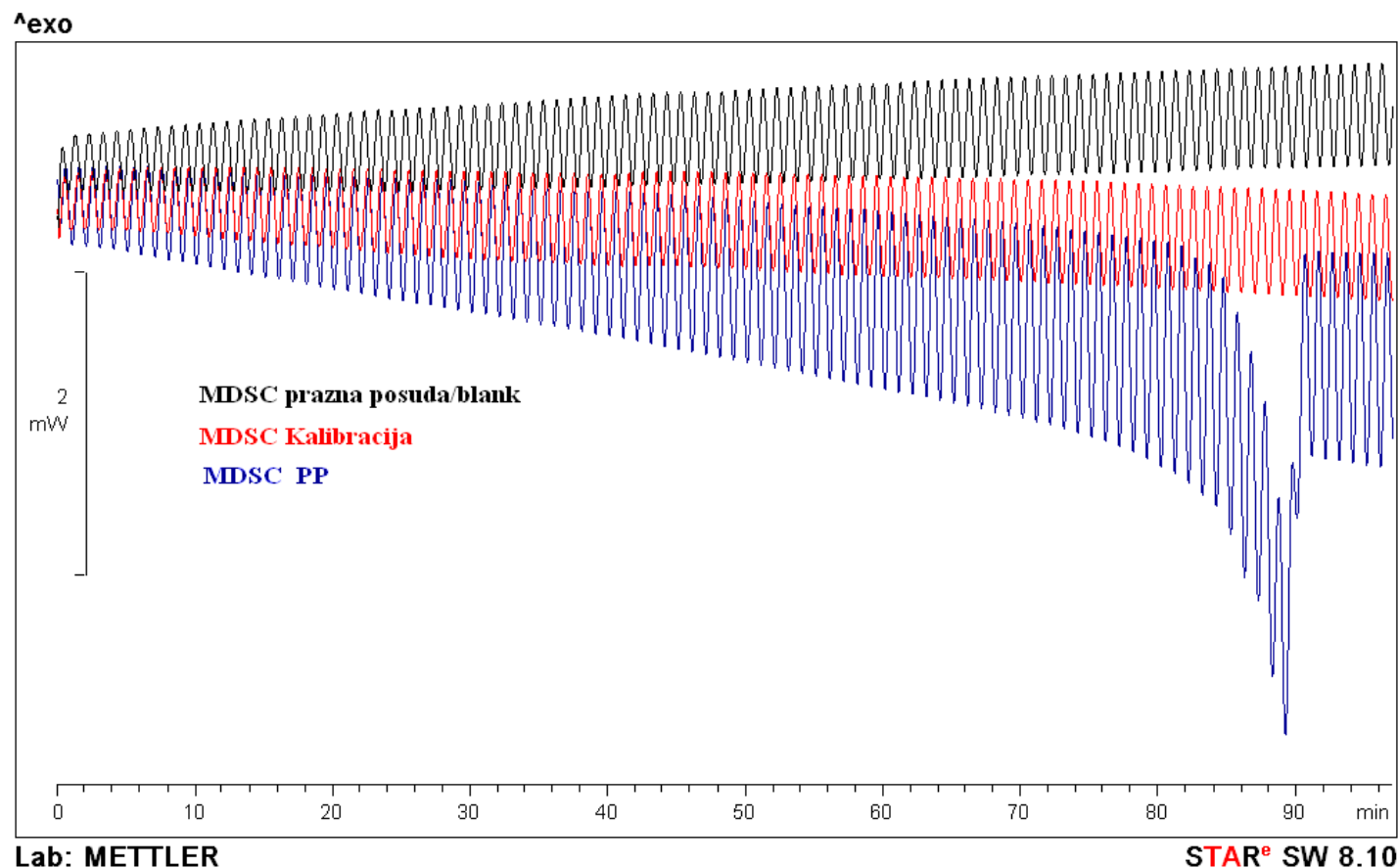


MDSC krivulja za uzorak



# MODULACIJSKI DSC (MDSC)

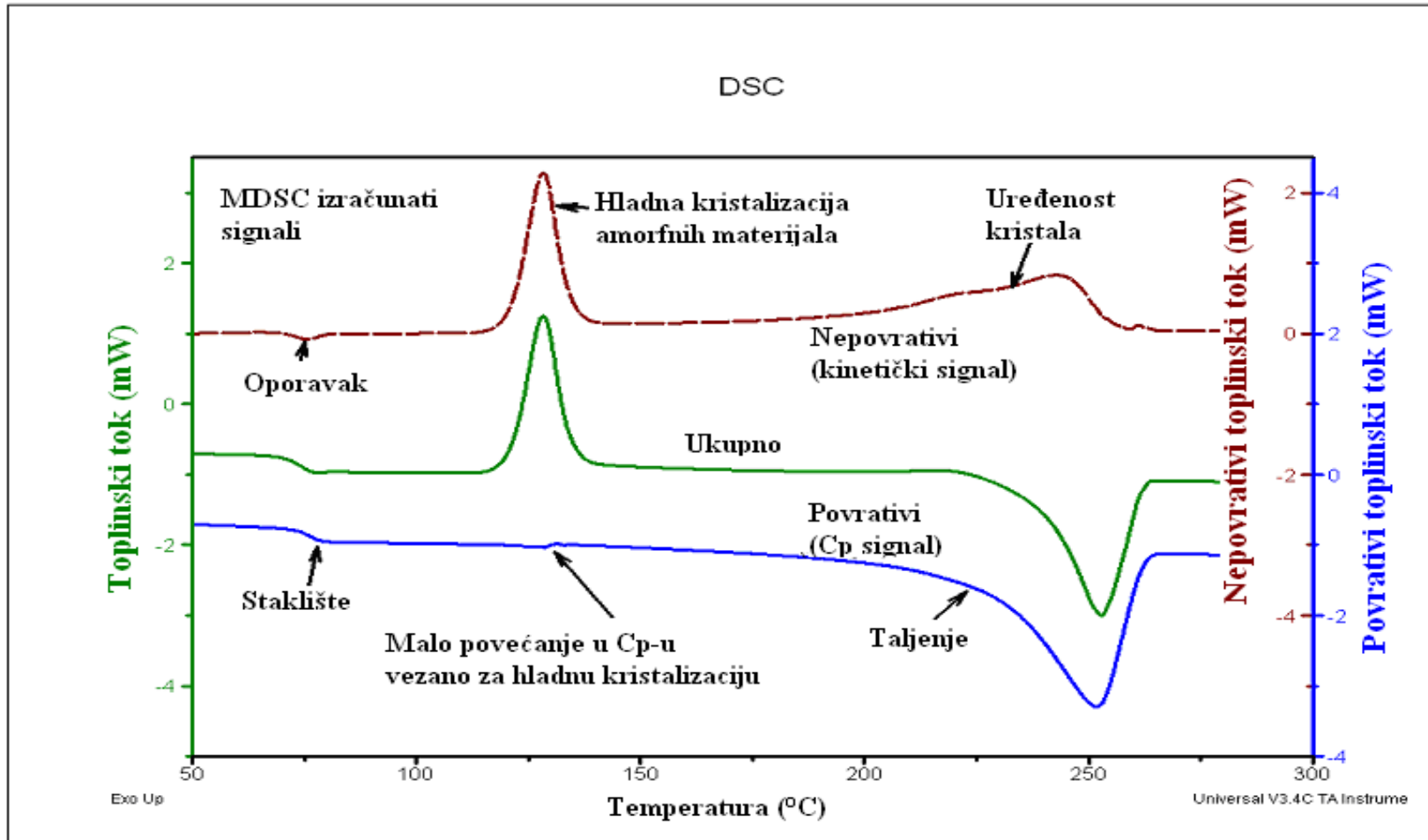
- ✓ Krivulje dobivene iz tri navedena mjerenja se preklope



Prikaz preklopljenih MDSC krivulja

# MODULACIJSKI DSC (MDSC)

✓ I dobije se krivulje iz kojih se očitaju fazni prijelazi



**HVALA NA PAŽNJI**

**PITANJA ?**