



Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

# KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA PROIZVODA

Nastavnik: Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić

[egovor@fkit.unizg.hr](mailto:egovor@fkit.unizg.hr)

Asistent: mag.ing.cheming. Mario Meheš

[mmehes@fkit.unizg.hr](mailto:mmehes@fkit.unizg.hr)

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju  
(Savska cesta 16,3.kat lijevo)



Akad.god. 2023./2024.

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

$$dQ=dU+pdV$$

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 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**

**Toplinski kapacitet** : sposobnost materijala da absorbira 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 molaranom toplinskom kapacitetu pri stalnom tlaku ( $C_{p,m}$ ) i molaranom toplinskom kapacitetu pri stalnom volumenu ( $C_{v,m}$ ).

## Toplinsko širenje (ekspanzija)

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

$$\frac{l_f - l_0}{l_0} = \alpha_l (T_f - T_0)$$

ili

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

$l_0$  i  $l_f$ - početna i konačna dužina materijala pri početnoj temperaturi  $T_0$ , odnosno konačnoj temperaturi  $T_f$

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

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

**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:**

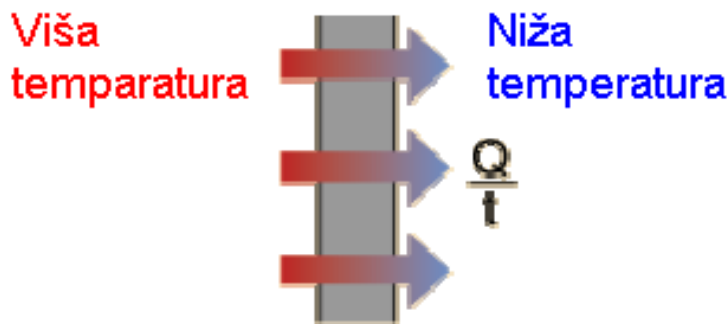
$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T$$

**$\Delta V$ -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,  $k_{\text{polimera}} < k_{\text{keramike ili stakla}} < k_{\text{metala}}$

Priroda  
materijala

Čisti

Kompozit

Mješavina

Aditivi

Punila, katalizatori

Omekšavala

Antioksidansi

Nečistoće

**Svojstva  
materijala**

Preradba

Toplinska obrada

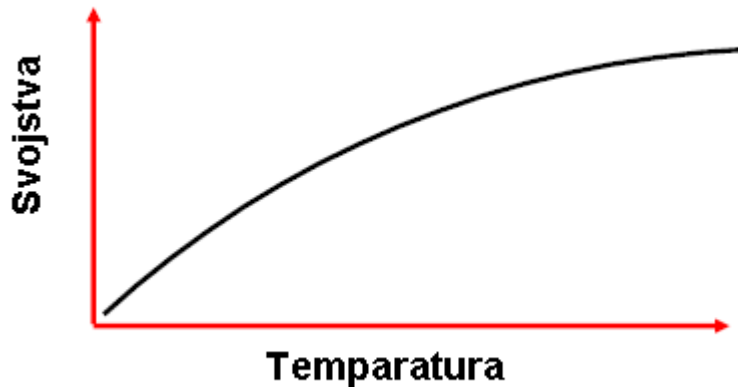
Mehaničko naprezanje

# Toplinska analiza

---

## ICTAC (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry)

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



# Tehnike toplinske analize

**Diferencijalna  
pretražna  
kalorimetrija  
(DSC,DTA)**

**$dH/dt$**

**Fizikalni i  
kemijski  
proces**

**Termogravimetrija  
(TG, DTG)**

**Masa,  $dm/dt$**

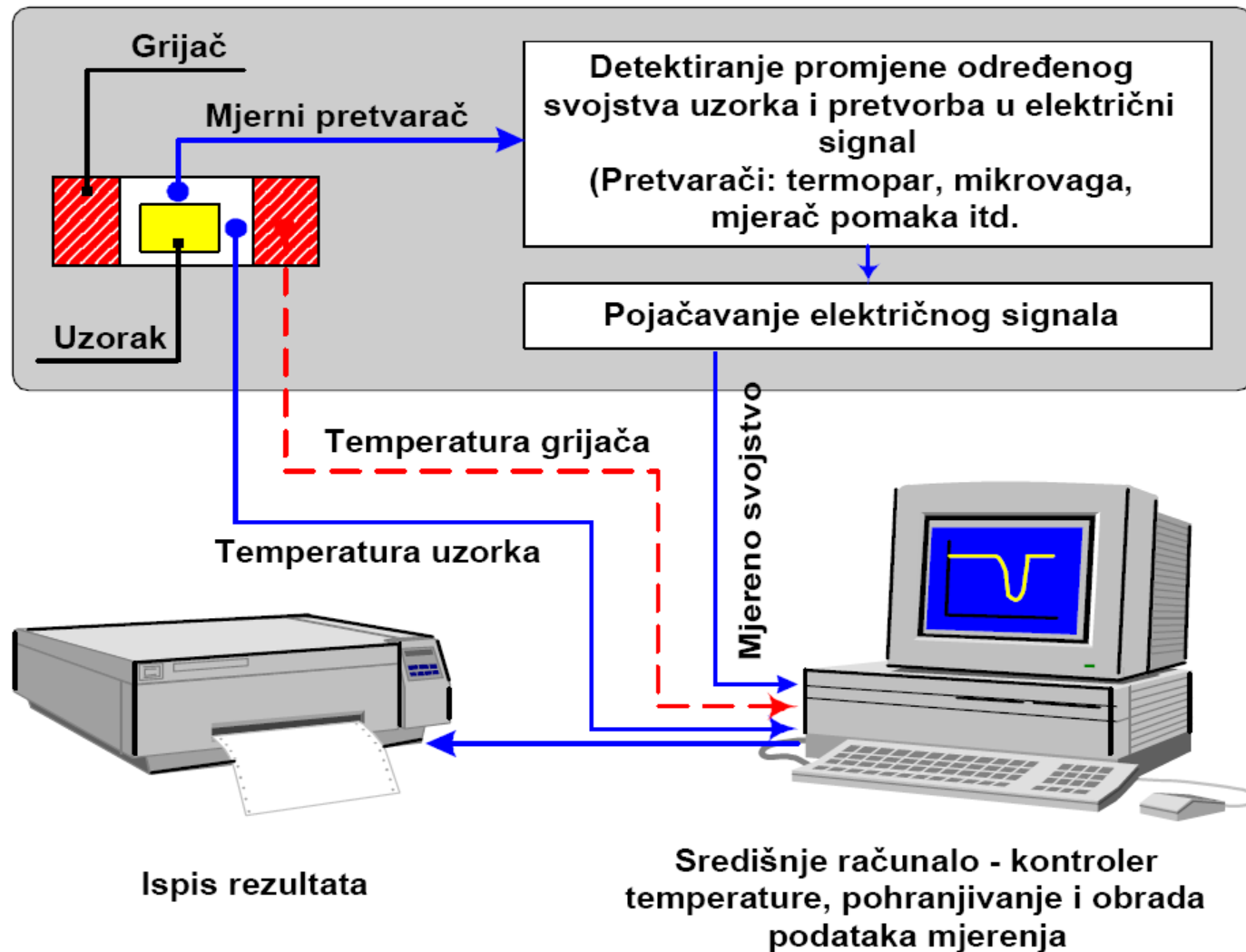
**Gubitak mase,  
Razgradnja,  
Oksidacija**

**Termomehanička  
analiza (TMA)  
Dilatometrija (DIL)  
Dinamičko mehanička  
analiza (DMA)**

**Deformacije  
Volumen i tlak  
moduli**

**Promjena dimenzija  
Deformacije,  
Gustoća  
Viskoelastična  
svojstva, prijelazi**

# Što je toplinski analizator?



# Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC

---

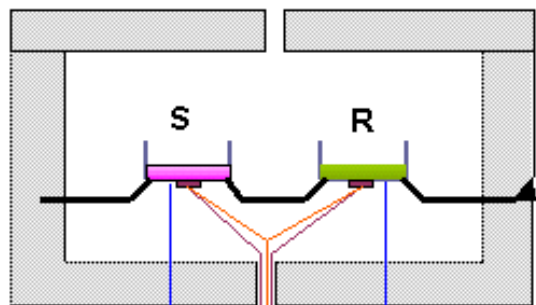
**DSC je najviše korištena toplinska tehnika toplinske analize**

**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.**

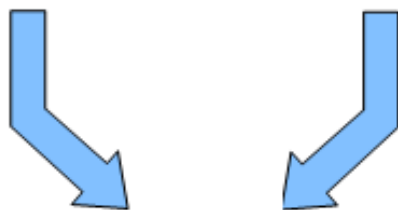
**Prijelazi koji se mjere uključuju: T<sub>g</sub>, T<sub>m</sub>, T<sub>k</sub>, % kristalnosti, očvršćivanje (curing), kompatibilnost, toplinska stabilnost, OIT, razgradnja**





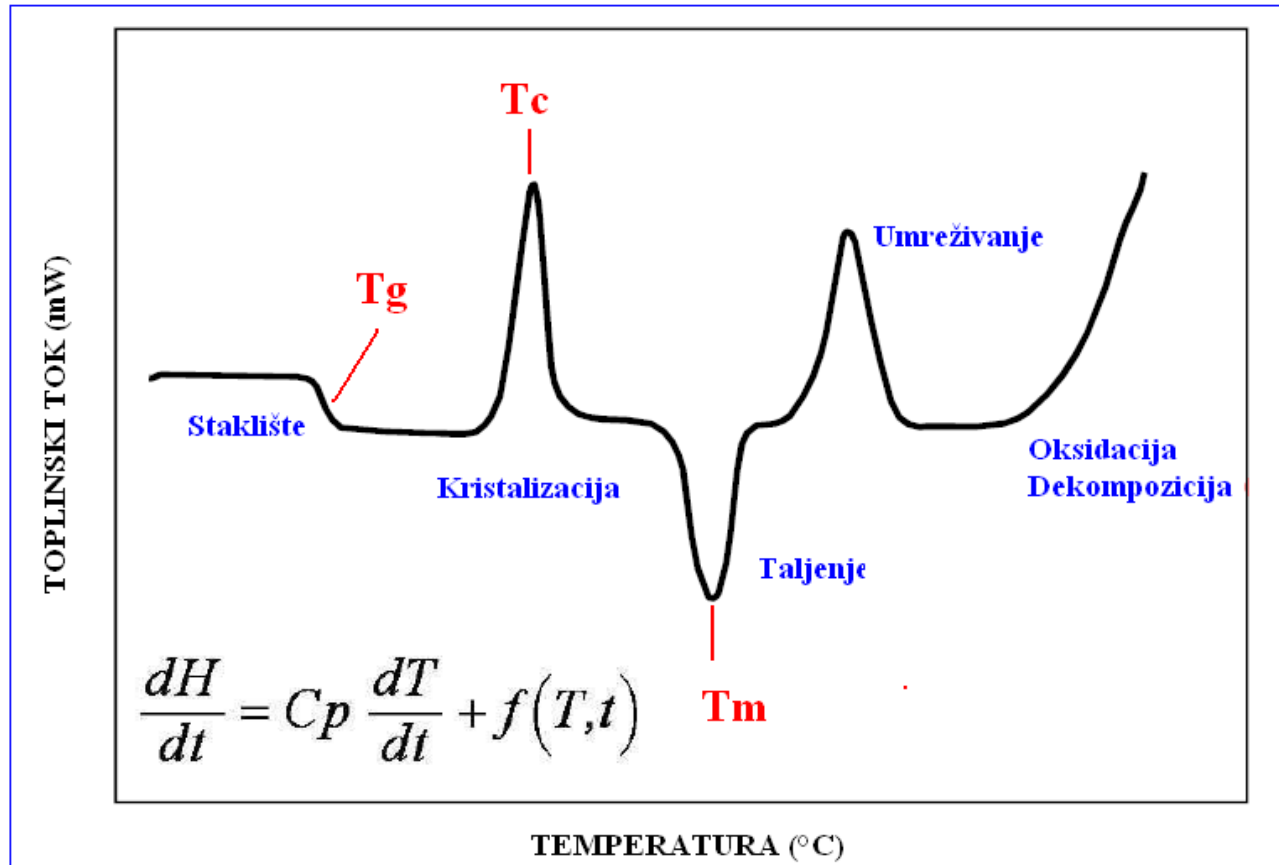
**Temperatura uzorka**

**Temperatura prazne posude (reference)**



**Razlika u temperaturama=TOPLINSKI TOK**





Staklište

$T_g$

Kristalište

$T_c$

Talište

$T_m$

Promjena entalpije

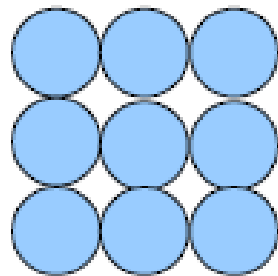
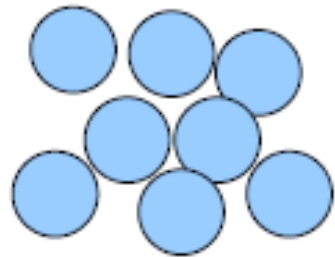
$\Delta H_m$

Kristalnost

$\chi_c(\%)$

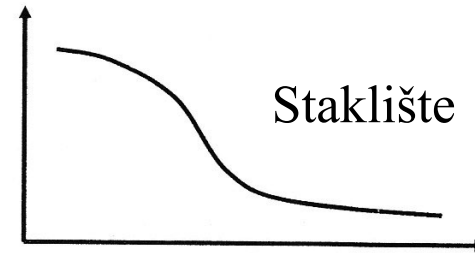
# Polimeri:

- Amorfni
- Kristalni



**Krutina** → **Talina**

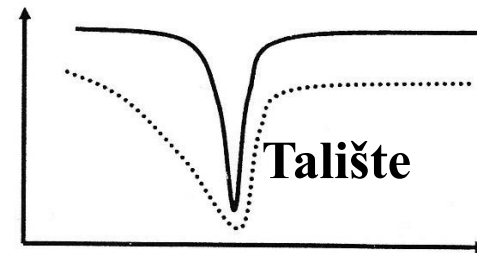
**Amorfno**



**Amorfno**

**Temperatura**

**Kristalno**



**Amorfno**

**Temperatura**

## Djelomično kristalan polimer



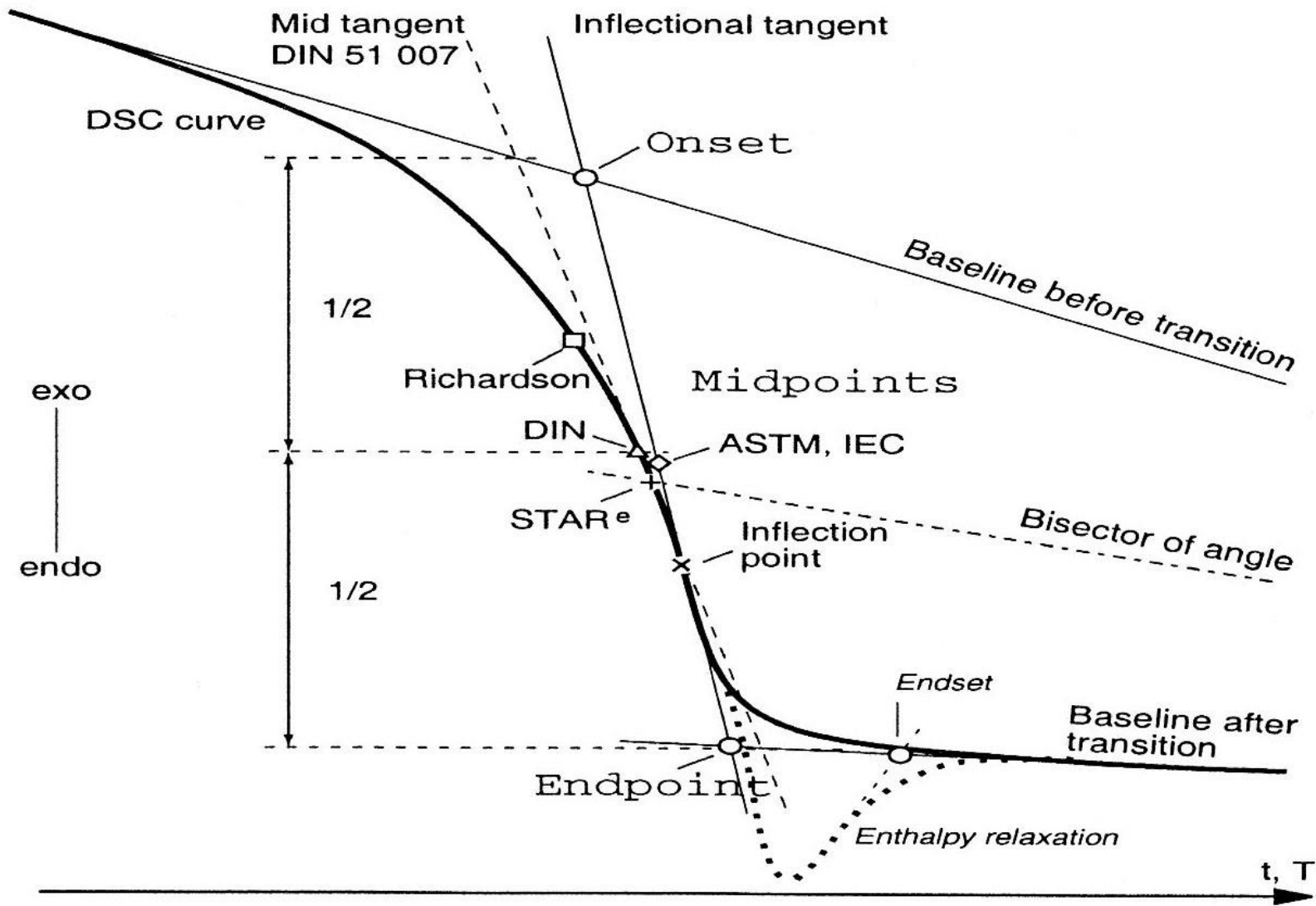
### Kristalna faza

- Zagrijavanjem se tali i kod DSC tehnike imamo endotermni pik

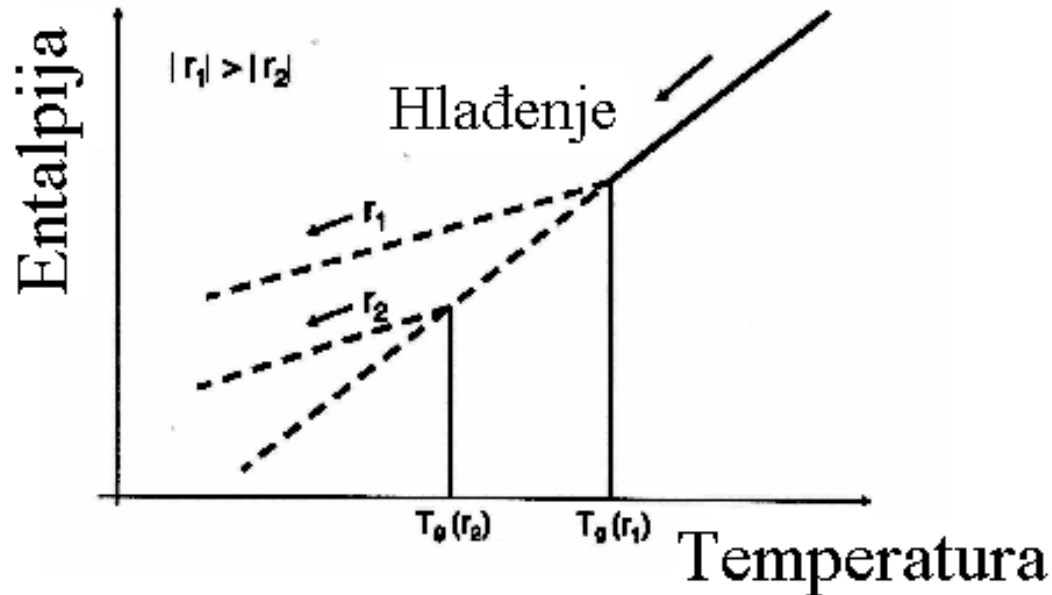
### Amorfna faza

-  $T_g$

# Određivanje Tg-a , DSC analiza



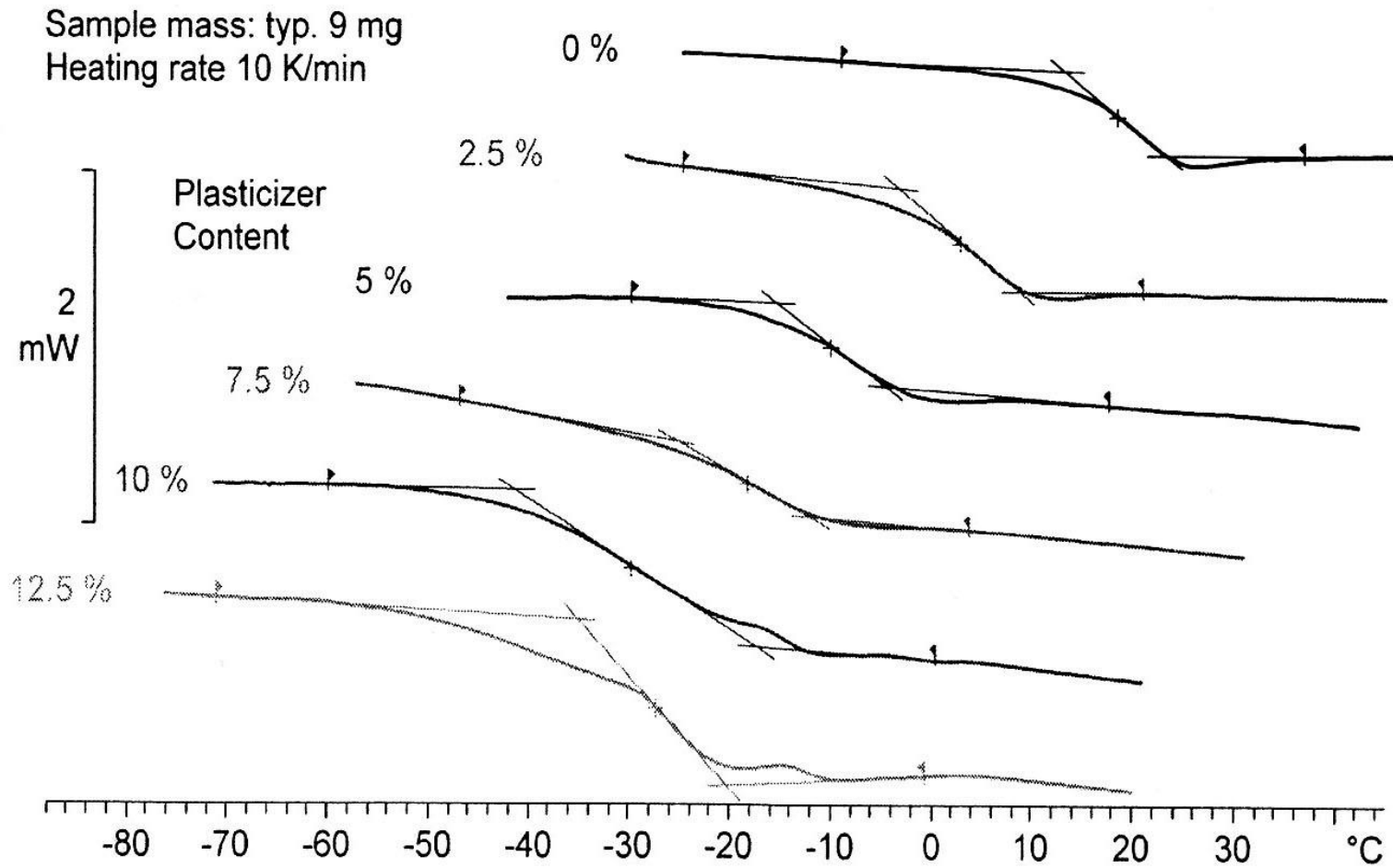
# Utjecaj brzine hlađenja na $T_g$



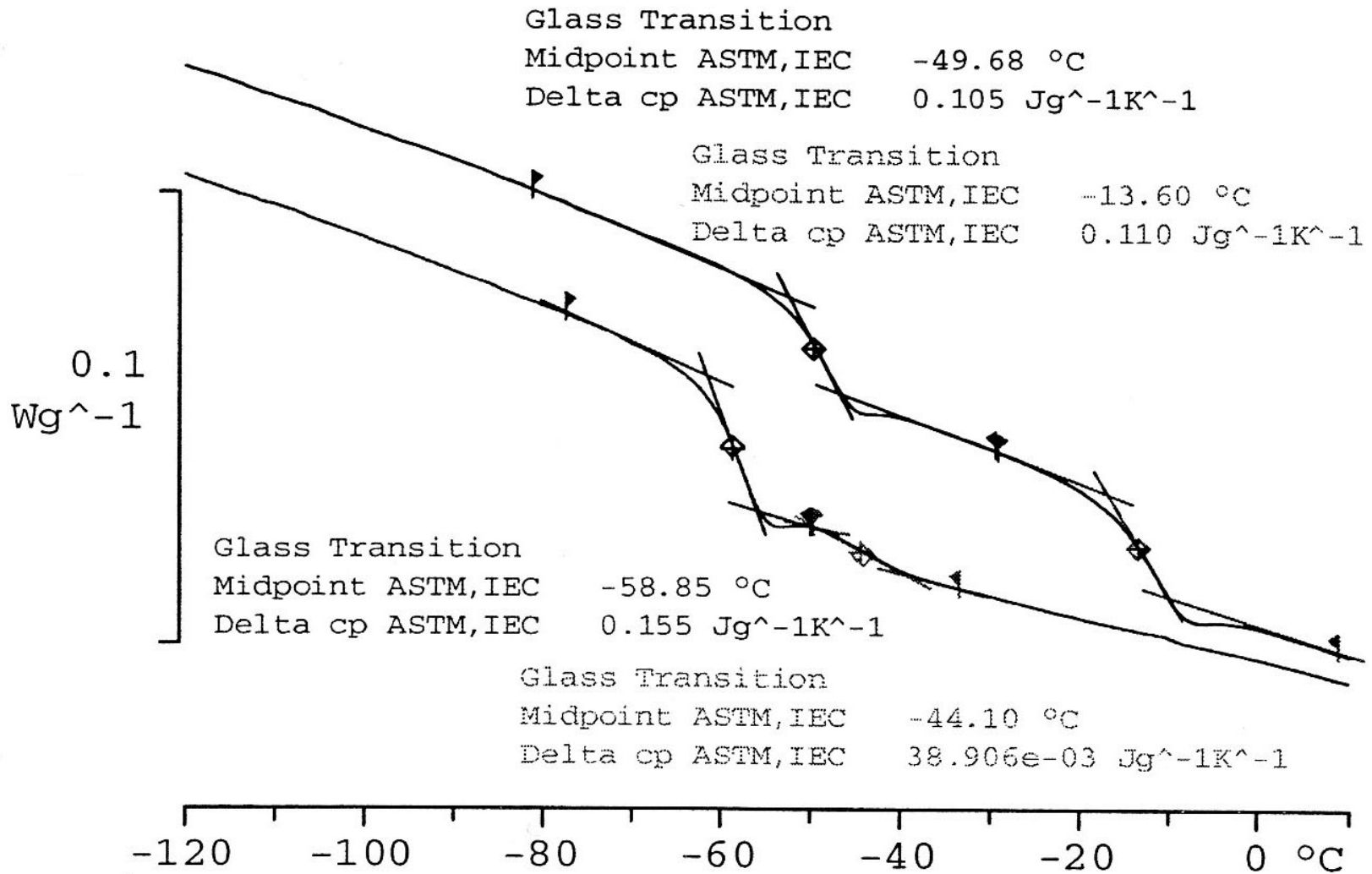
**Sporo hlađenje:** molekule polimernog lanca imaju više vremena za orijentaciju i kristalizaciju  $\implies$  **veća kristalnost**

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

# Utjecaj omekšavala na Tg



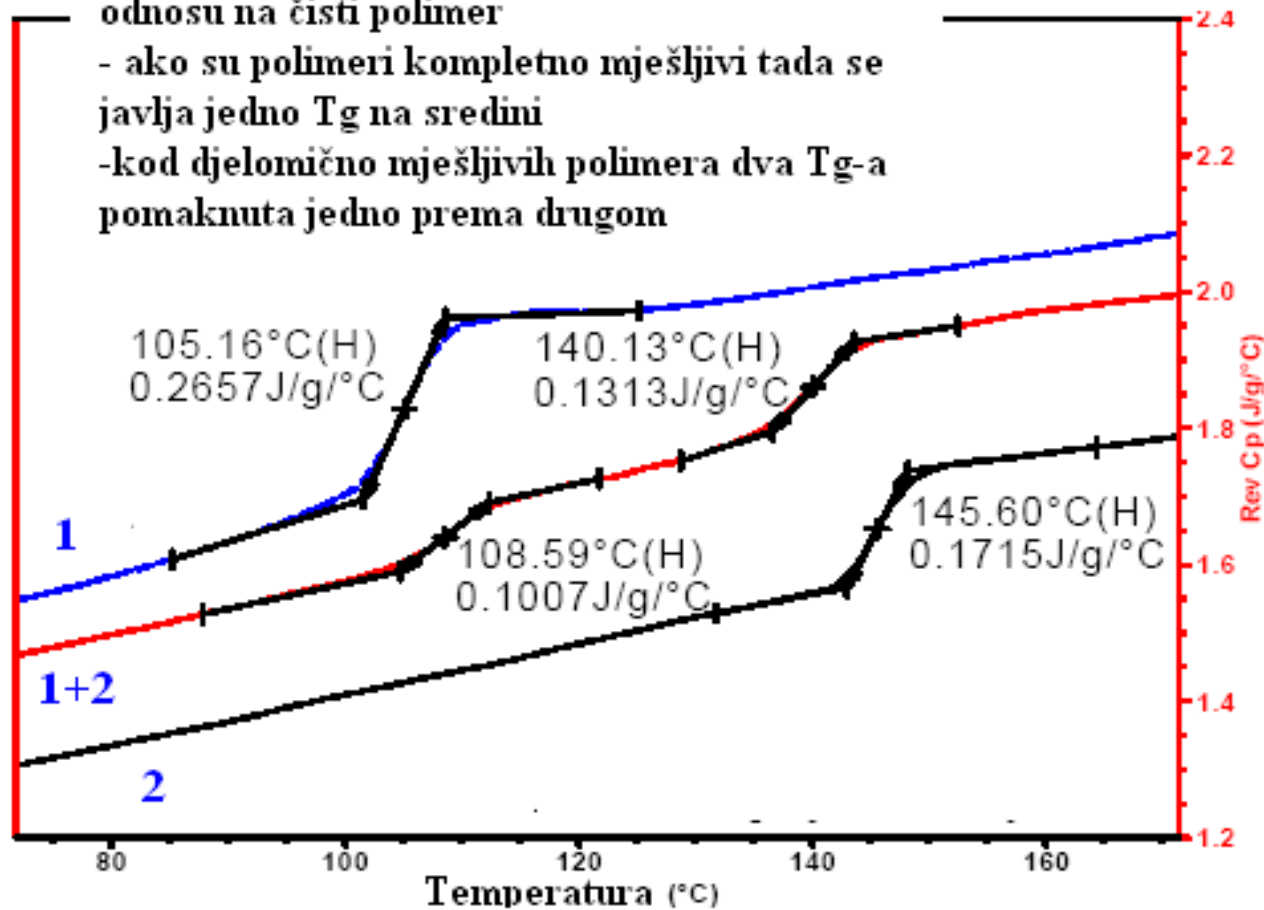
# Tg nemješljivih mješavina



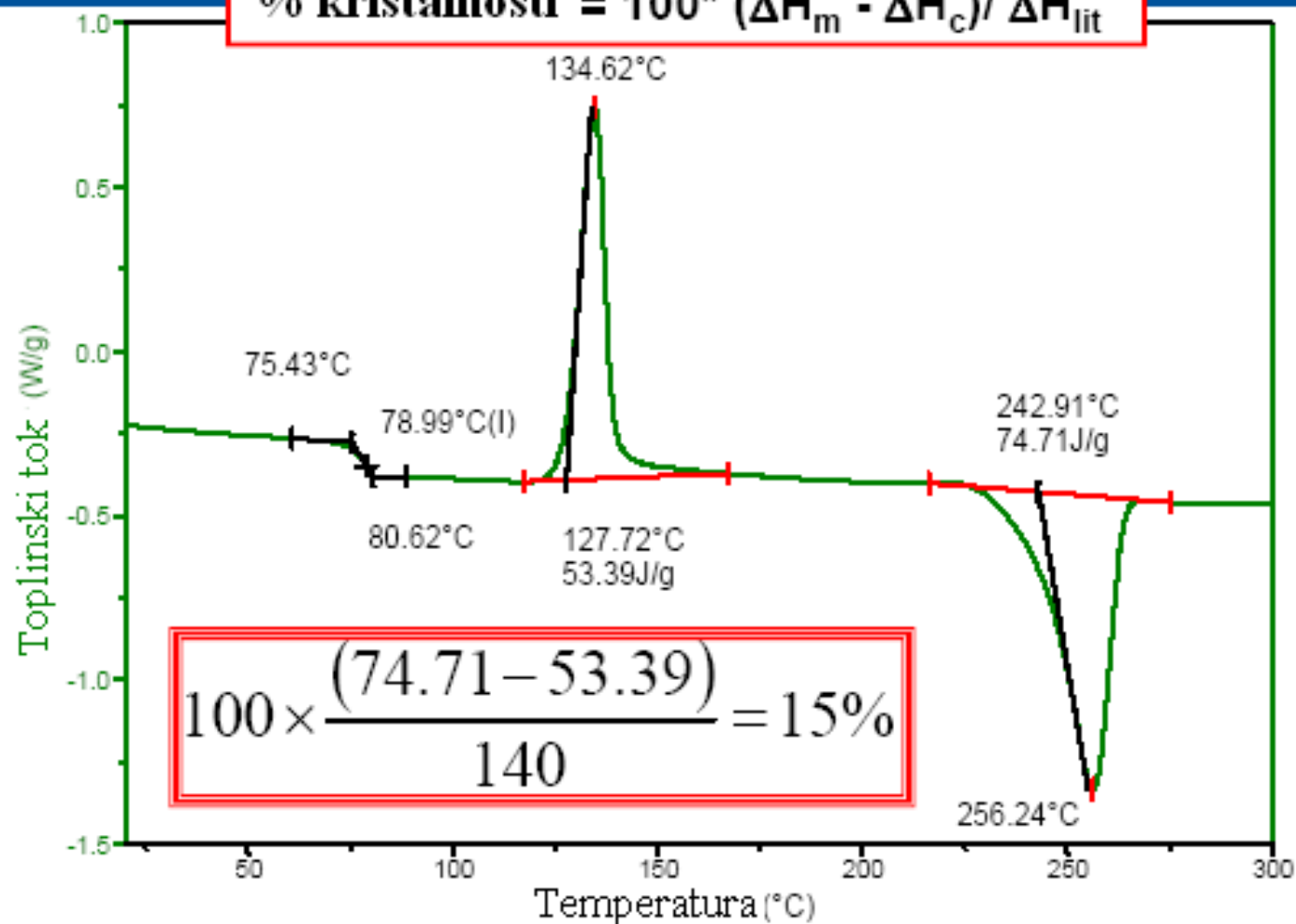


## Djelomično mješljivi amorfni polimeri

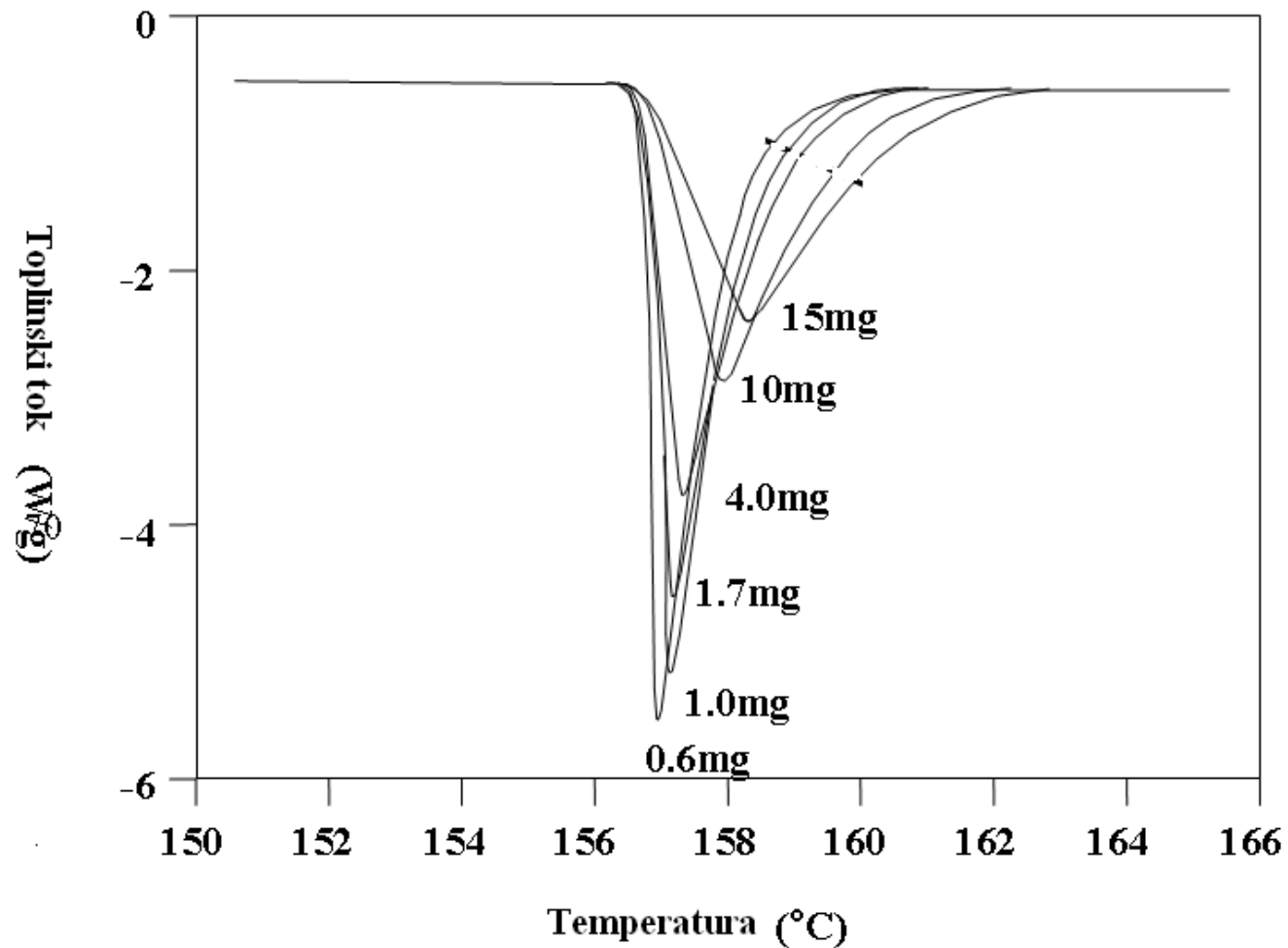
- ako polimeri nisu mješljivi Tg se ne pomiče u odnosu na čisti polimer
- ako su polimeri kompletno mješljivi tada se javlja jedno Tg na sredini
- kod djelomično mješljivih polimera dva Tg-a pomaknuta jedno prema drugom



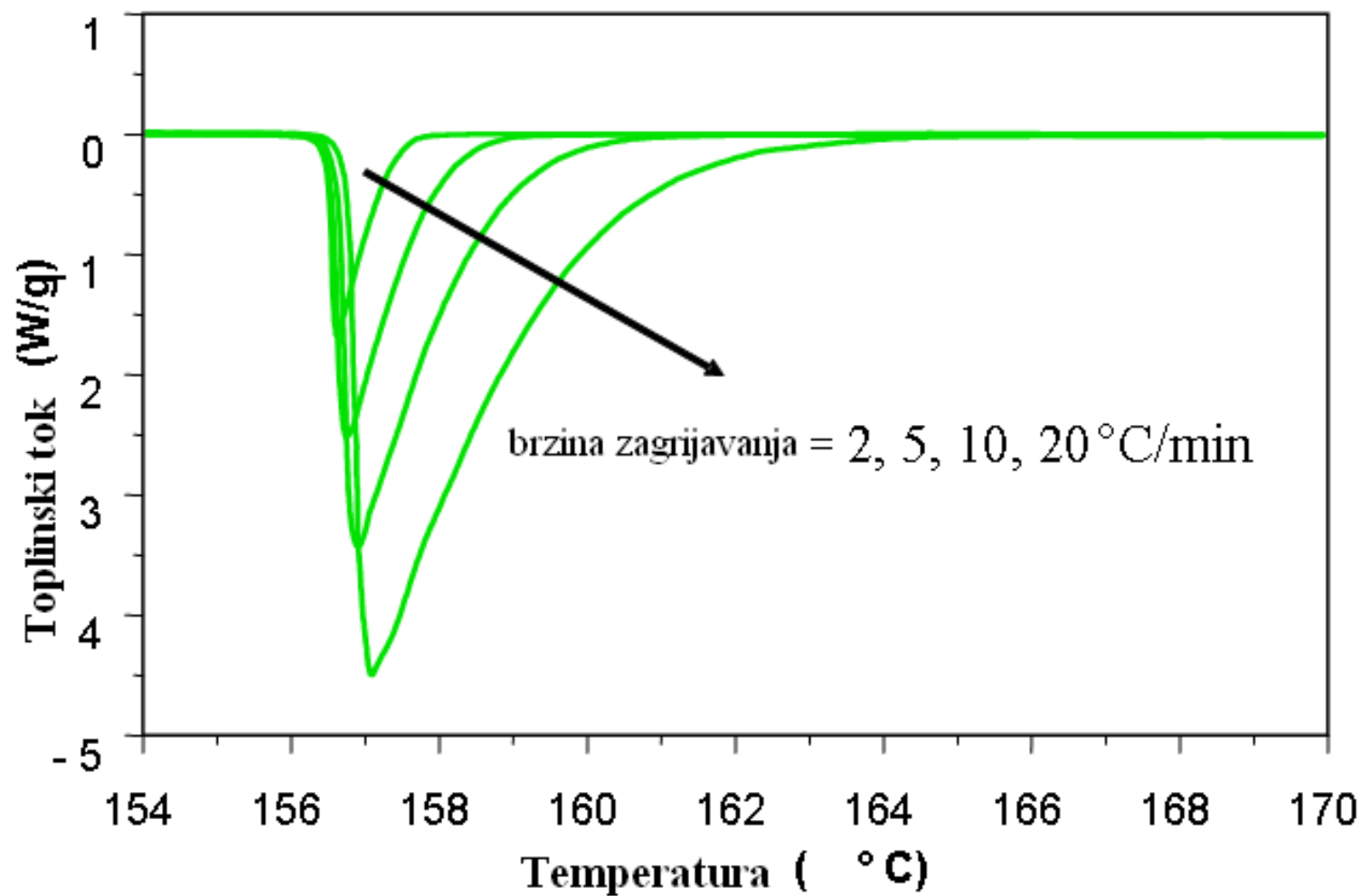
$$\% \text{ kristalnosti} = 100 \times (\Delta H_m - \Delta H_c) / \Delta H_{lit}$$



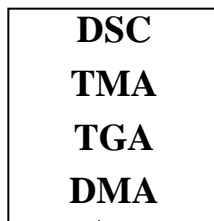
## Utjecaj mase uzorka na talište



## Utjecaj brzine zagrijavanja na talište



## Odabir tehnike:

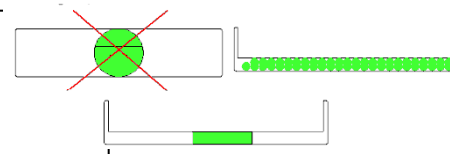


Koje informacije se očekuju?

## 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

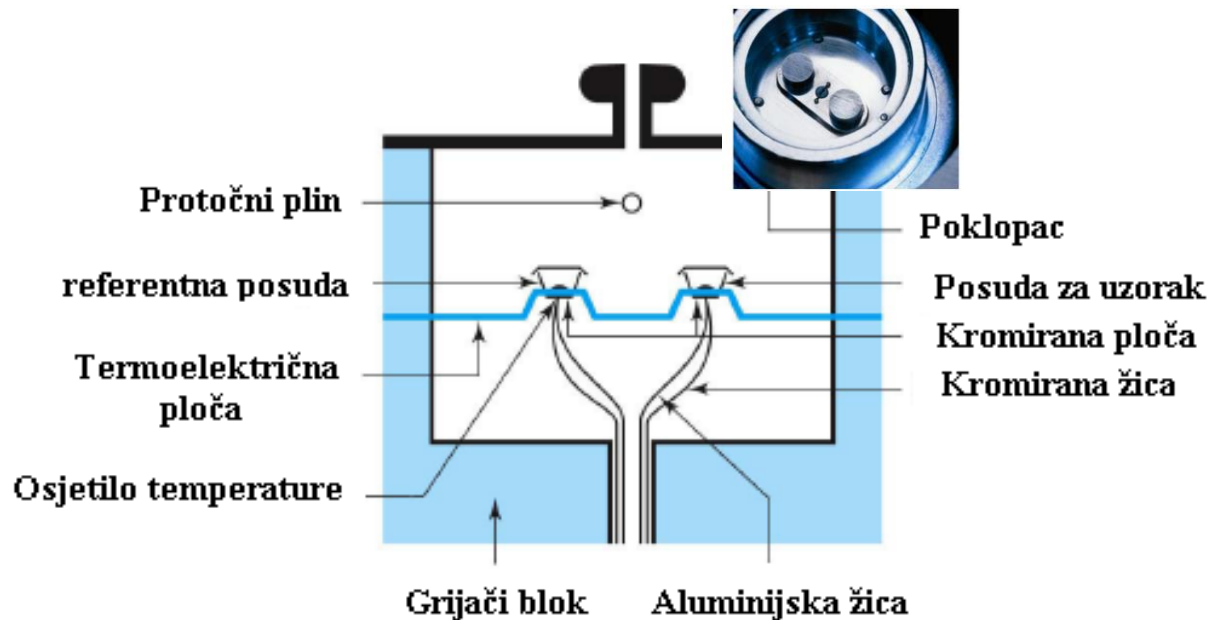
- inertna atmosfera, kisik, zrak (DSC, TGA)

## NAKON MJERENJA

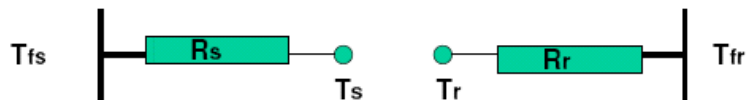
- gubitak mase (TGA)
- morfologija
- boja

KARAKTERIZACIJA

# DSC toplinskoga protoka



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



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

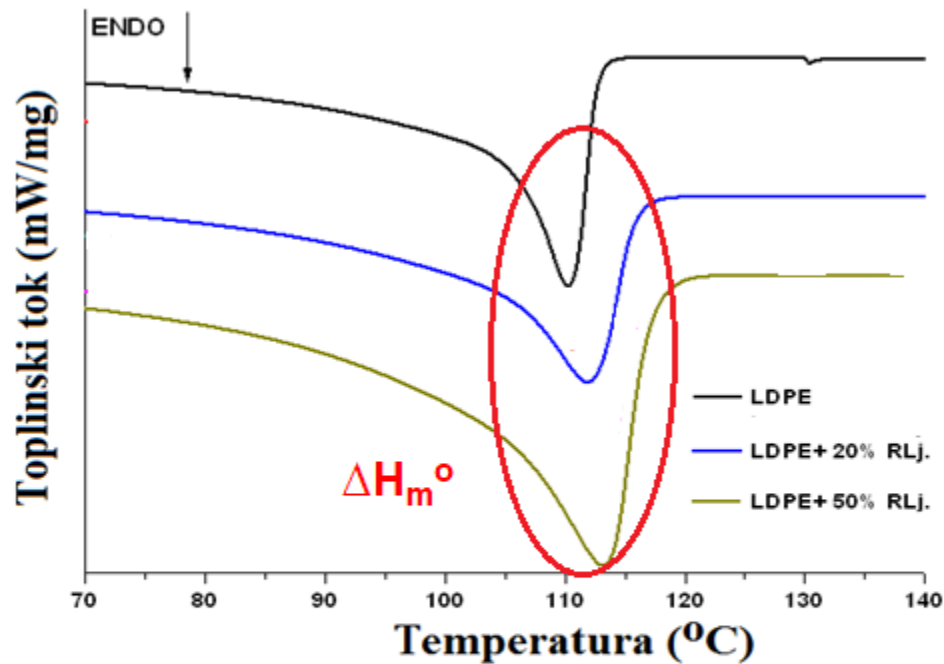
$$Q_r = \frac{T_r - T_{fr}}{R_r}$$

$$\Delta Q = Q_s - Q_r$$

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

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
$\Delta H_m$ (J/g)	110,1	102,0	78,0
$\chi_c$ (%)	37,9	44,0	53,8

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

**HVALA NA PAŽNJI**

**PITANJA ?**