

Karakterizacija materijala

TOPLINSKA ANALIZA

Prof.dr.sc.Emi Govorčin Bajsić

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku
tehnologiju

Datum	Predavanja	Vježbe	Kolokvij
23.04.2025.	10-12h		
25.04.2025.		12-15h	
30.04.2025.	10-12h		
30.04.2025.		14,30-17,30	
07.05.2025.	10-12h		
09.05.2025.		12-15h	
12.05.-15.05.			Pronaći termin i dvoranu

**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 topline, 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 (m²kg s⁻²) , 1cal=4.184J

$$dQ=dU+pdV$$

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 svojstva 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?

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

Toplotni kapacitet : sposobnost materijala da apsorbira toplotu 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 α predstavlja **linearni koeficijent toplinskog širenja (ekspanzije)** $(^{\circ}\text{C})^{-1}$

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

- 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

Koje su tipične vrijednosti α ? i u kojem području ?

Meki materijali $\longrightarrow$ Veliki α

Tvrđi materijali $\longrightarrow$ Mali α

• **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:

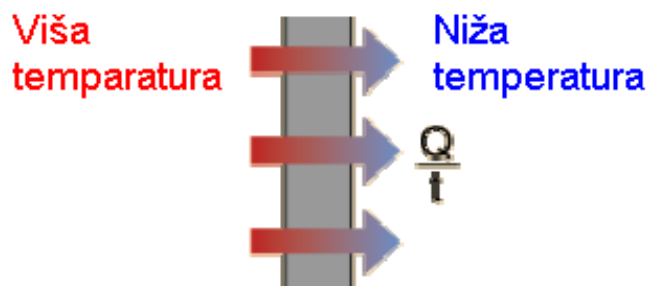
$$\frac{\Delta V}{V_0} = \alpha_v \Delta T$$

ΔV -promjena volumena u temperaturnom intervalu ΔT

V_0 -volumen uzorka pri temperaturi T_0

α_v - volumni koeficijent toplinskog širenja

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



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

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	Cp (J/kgK) ^a	α (°C) ⁻¹ ×10 ⁻⁶	K (W/mK) ^b
Metali			
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
Keramika			
Glinica Al ₂ O ₃	775	7,6	39
MgO	940	13,5	37,7
Magnezijev aluminat MgAl ₂ O ₄	790	7,6	39
Silika SiO ₂	740	0,4	1,4
Vapno	840	9,0	1,7
Borosilikatno staklo	850	3,3	1,4
Polimeri			
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

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

^b 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

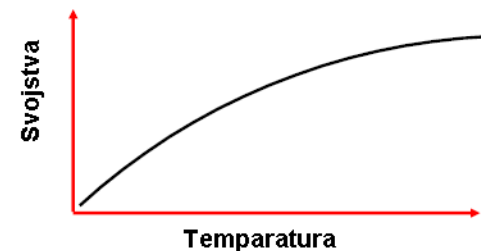
Mehaničko
naprezanje

Skladištenje i
primjena

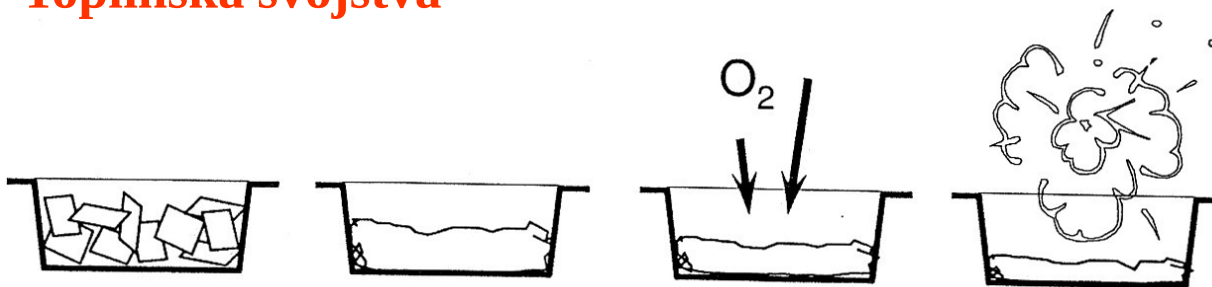
Toplinska analiza

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

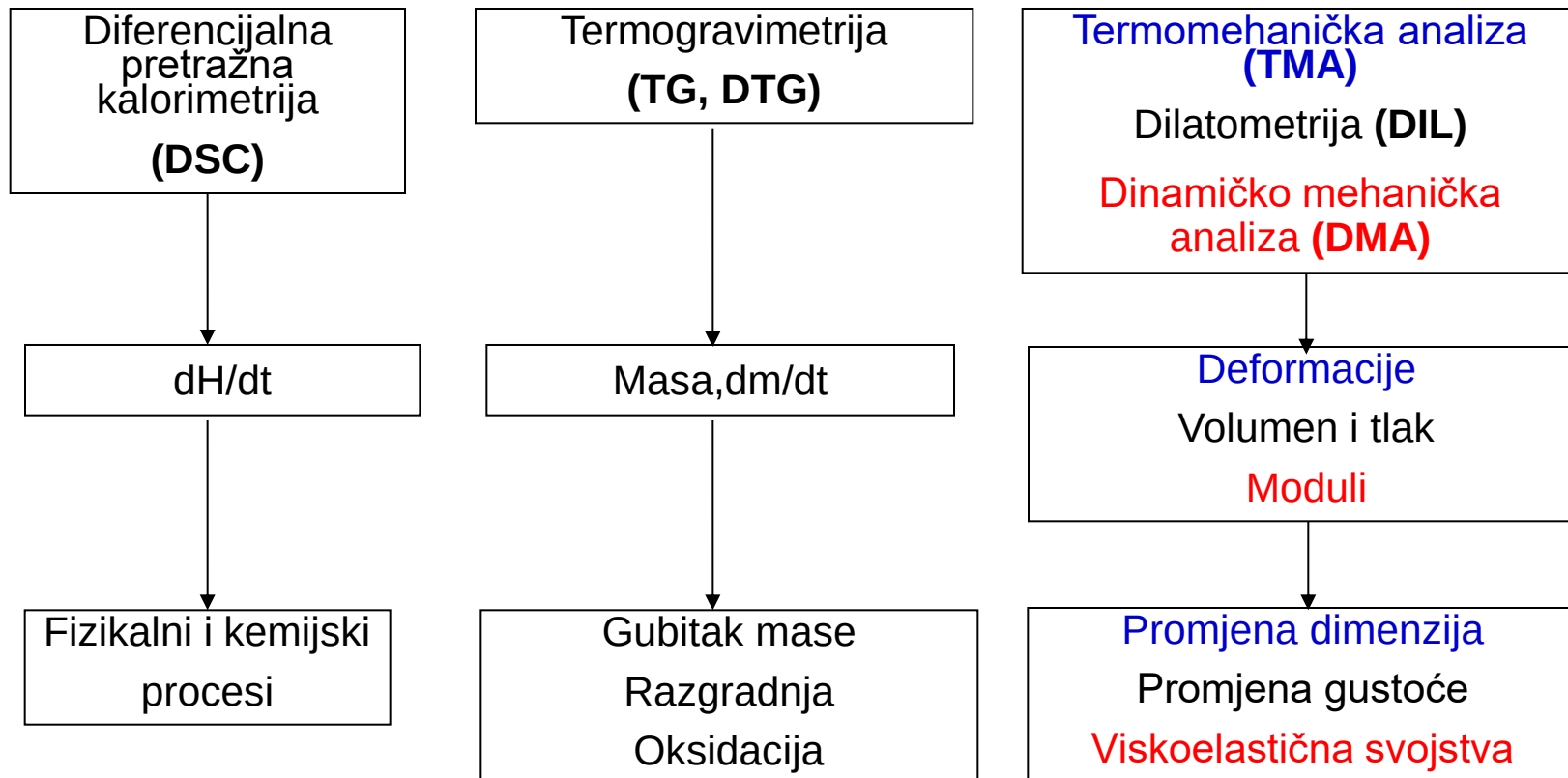
OIT
Stabilizatori
Gorenje

Razgradnja

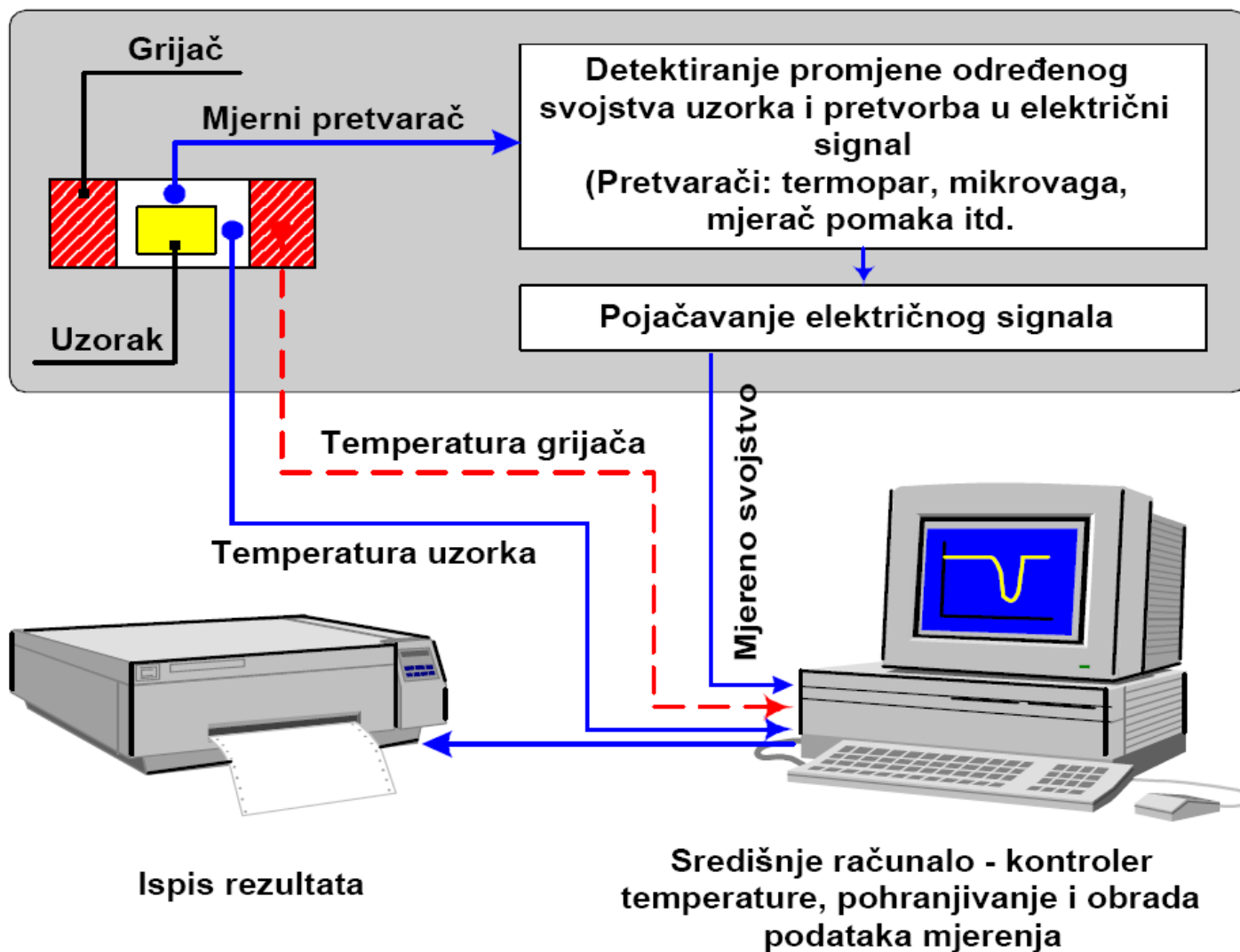
Temperatura
Sastav
Kinetika

Temperatura

TEHNIKE TOPLINSKE ANALIZE



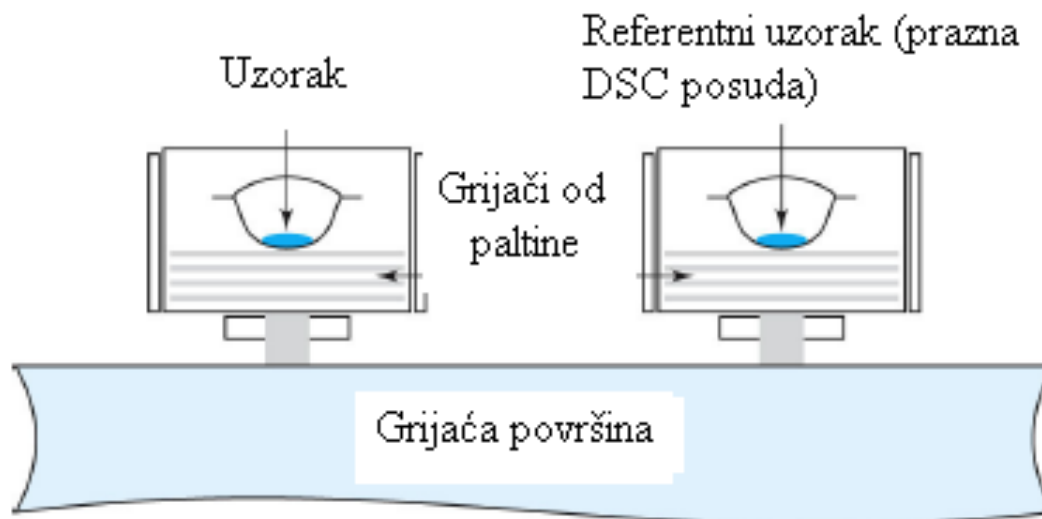
ŠTO JE TOPLINSKI ANALIZATOR?



- 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 INSTRUMENATA

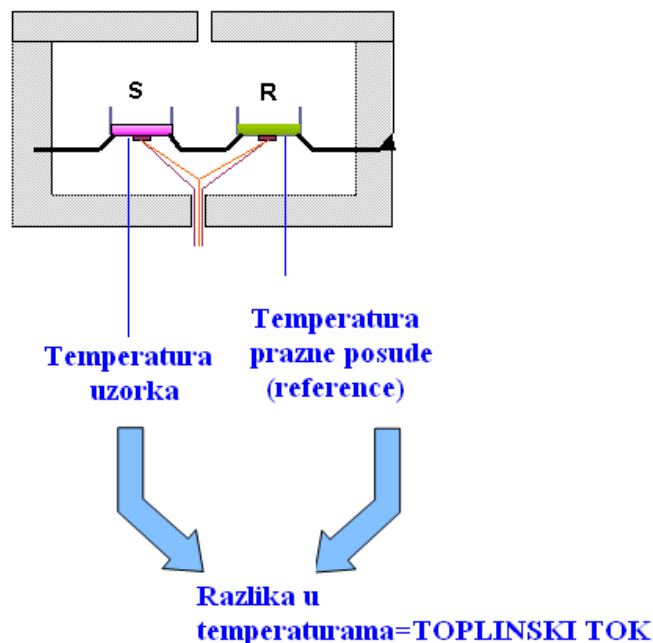
DSC s mogućnošću kompenzacije snage



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 senzorima.

TIPOVI DSC INSTRUMENATA

DSC s toplinskim tokom

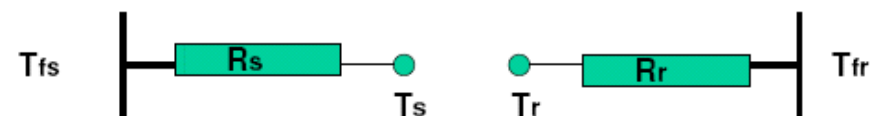


ima jedan grijač kojim se povisuje temperatura obiju ćelija. Male razlike temperature nastale zbog egzotermnih/endotermnih utjecaja u ispitivanom uzorku bilježe se u funkciji temperature.

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

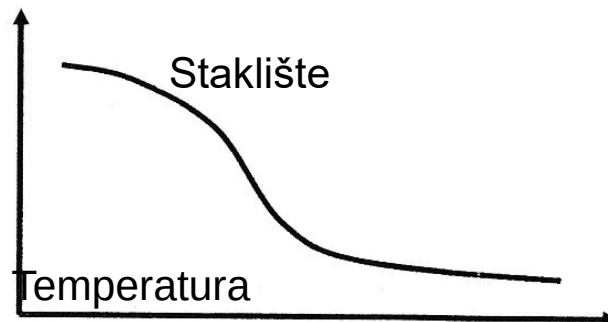
Brzina zagrijavanja

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	✓	

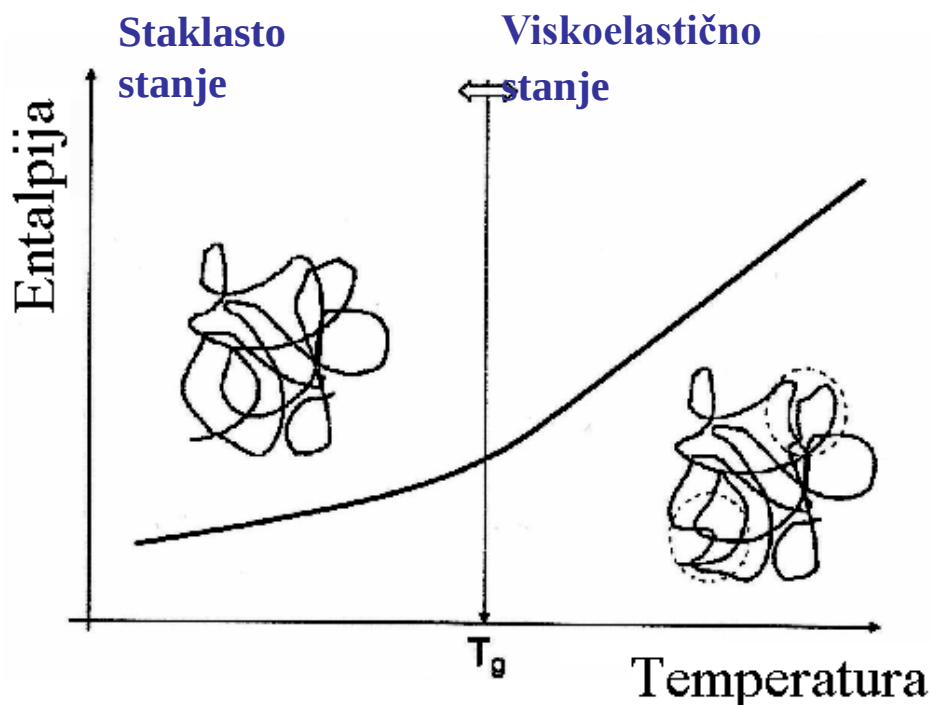
TEMPERATURA STAKLASTOG PRIJELAZA (STAKLIŠTE) T_g

- Svojstvo amorfni 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

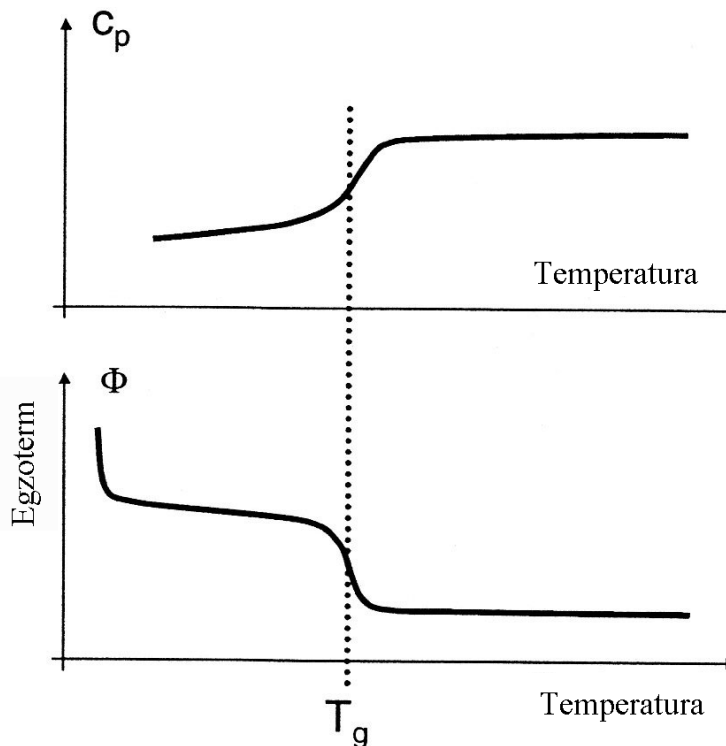
Temperatura staklastog prijelaza, staklište, T_g , je prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje.



Određivanje Tg-a DSC tehnikom

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

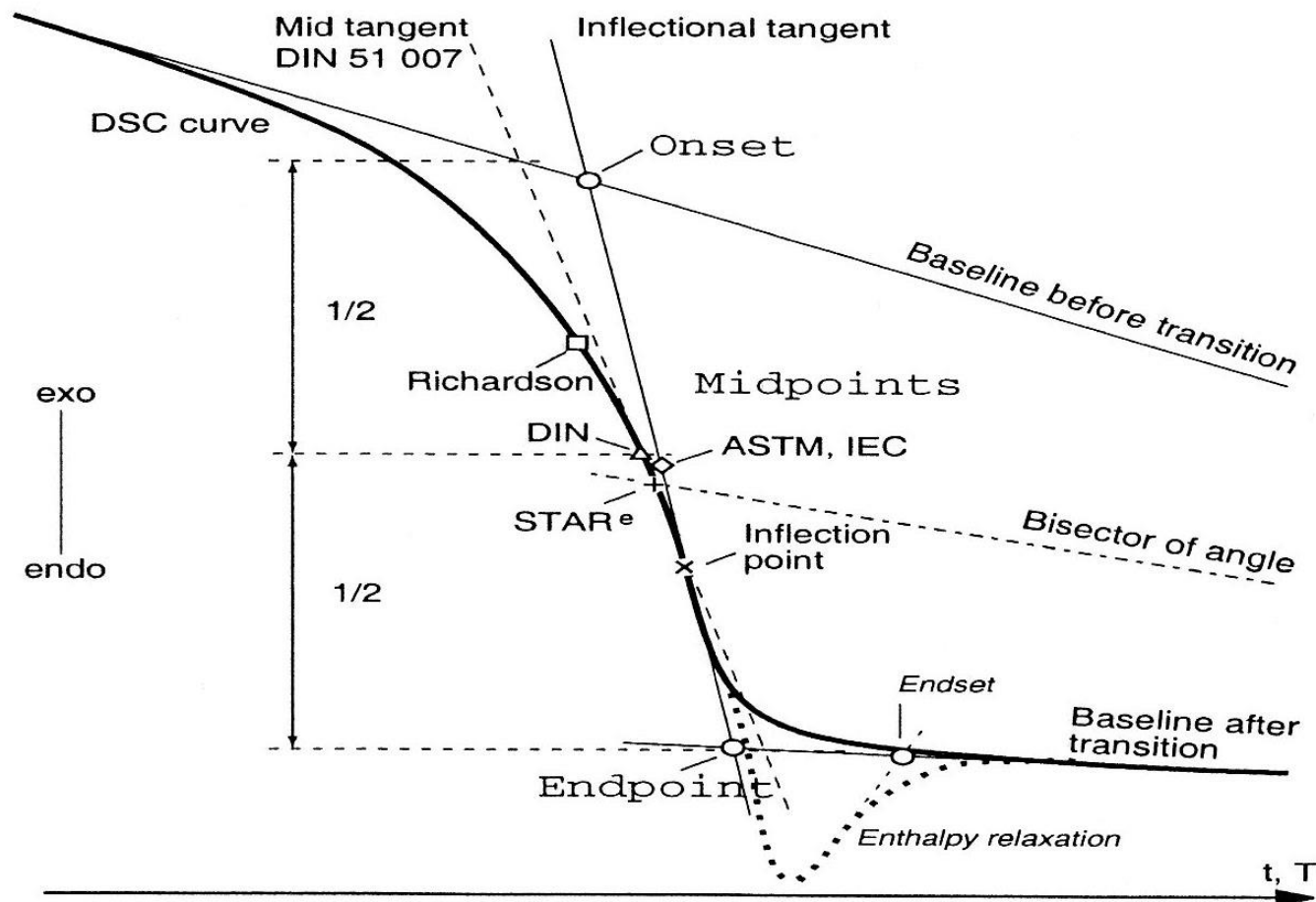
$$\Phi = m \cdot c_p \cdot \beta$$



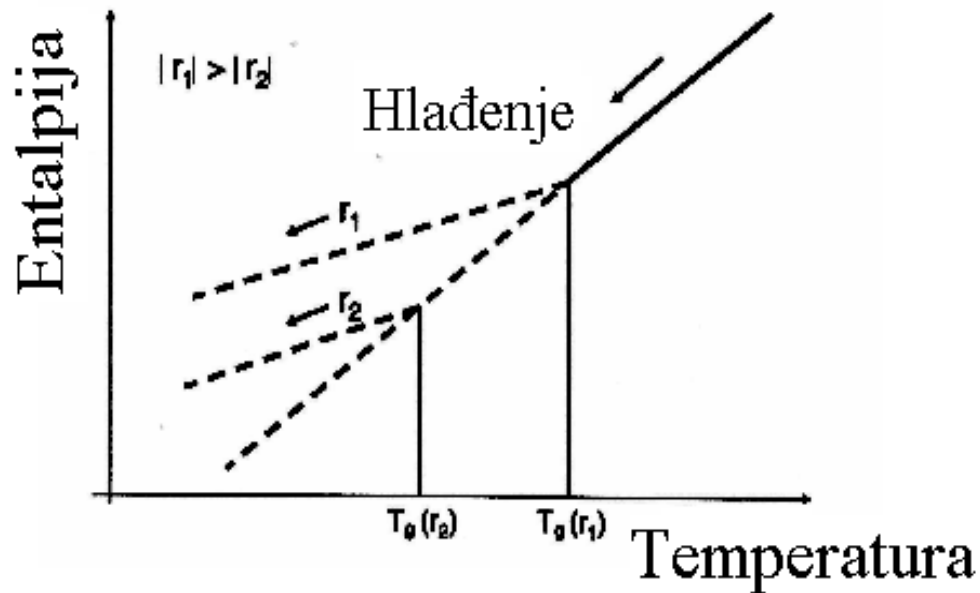
Φ -rezolucija

β - brzina zagrijavanja

Određivanje Tg-a DSC tehnikom



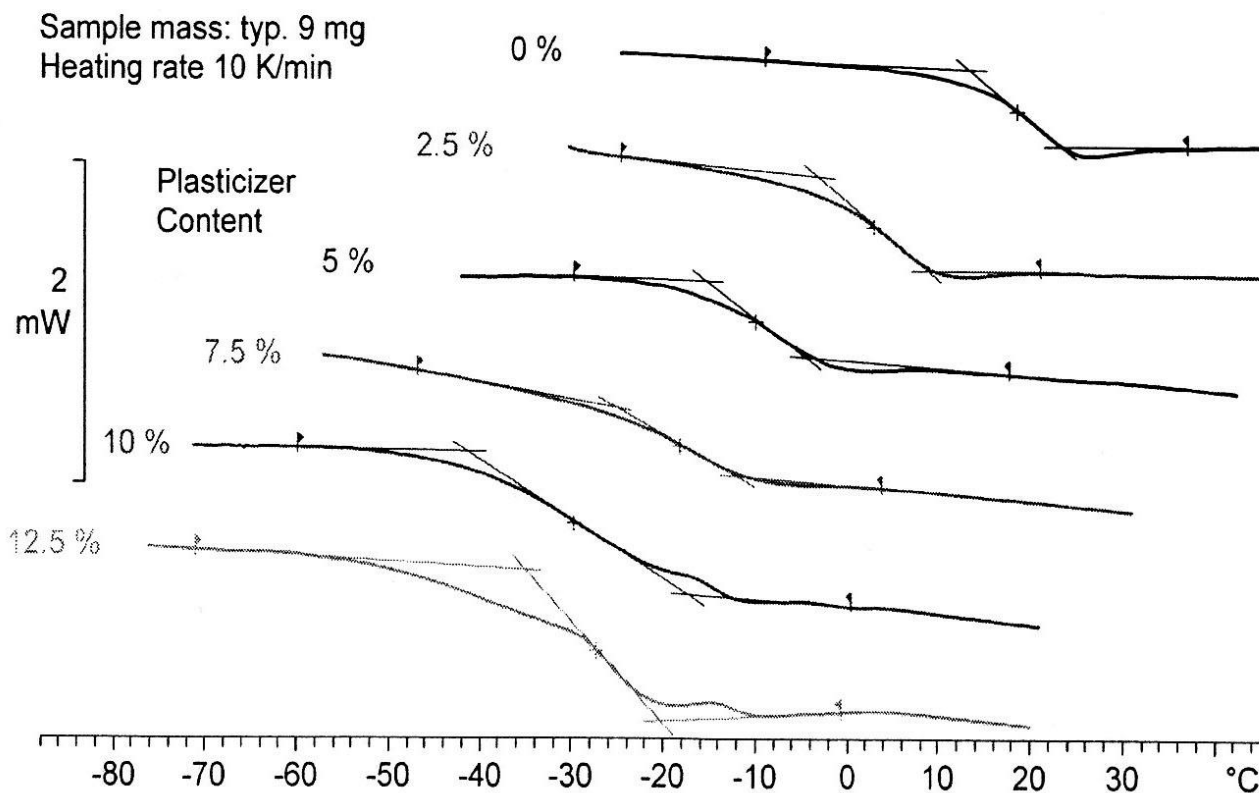
Utjecaj brzine hlađenja na T_g



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

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

Utjecaj omekšavala na T_g



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

TEMPERATURA TALJENJA (TALIŠTE) T_m

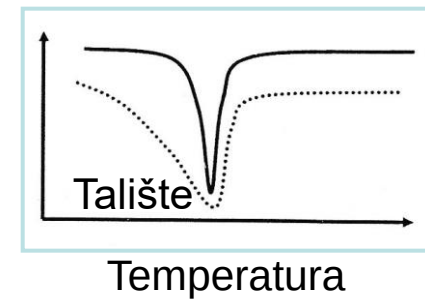
fazni prijelaz I. reda

U talištu T_m , čvrsta i tekuća faza su međusobno u termodinamičkoj ravnoteži. Tada su njihove slobodne entalpije jednake :

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

To dovodi do jednostavnog izraza za temperaturu taljenja:

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



ΔH je razlika entalpije između kristalne i tekuće faze odnosno toplina taljenja, to je energija potrebna za razrušavanje kristalne rešetke.

ΔS je razlika entropije između kristalne i tekuće faze i povezan je s povećanjem nereda kad se kristalna faza tali.

MODULACIJSKI DSC (MDSC)

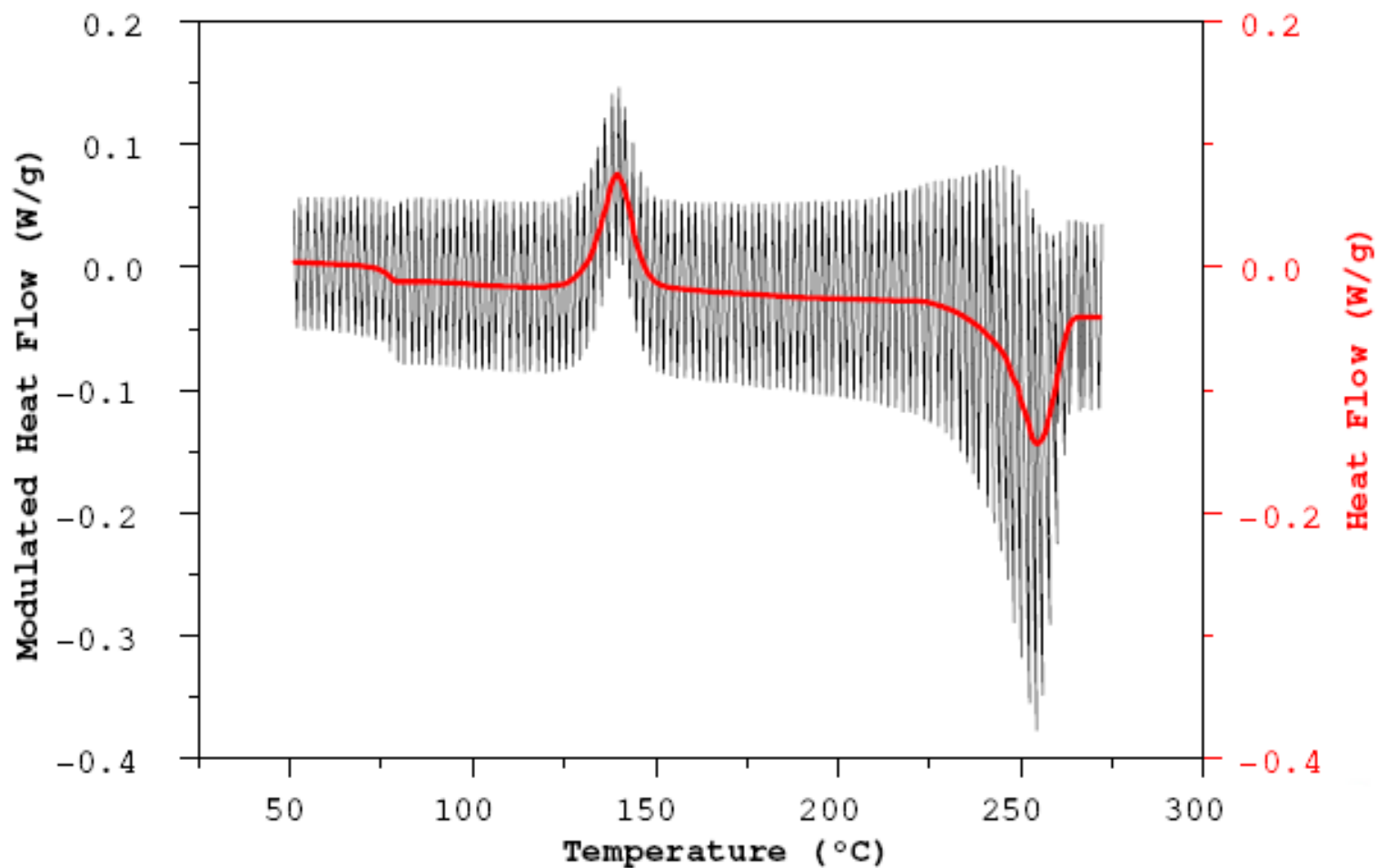
Kod **modulacijskog DSC**, u odnosu na standardnu DSC tehniku, primjenjuje se **sinusoidalna (modulacijska) brzina zagrijavanja** umjesto uobičajenog linearnog temperaturnog programa, s ciljem dobivanja informacija o toplinskim svojstvima materijala.

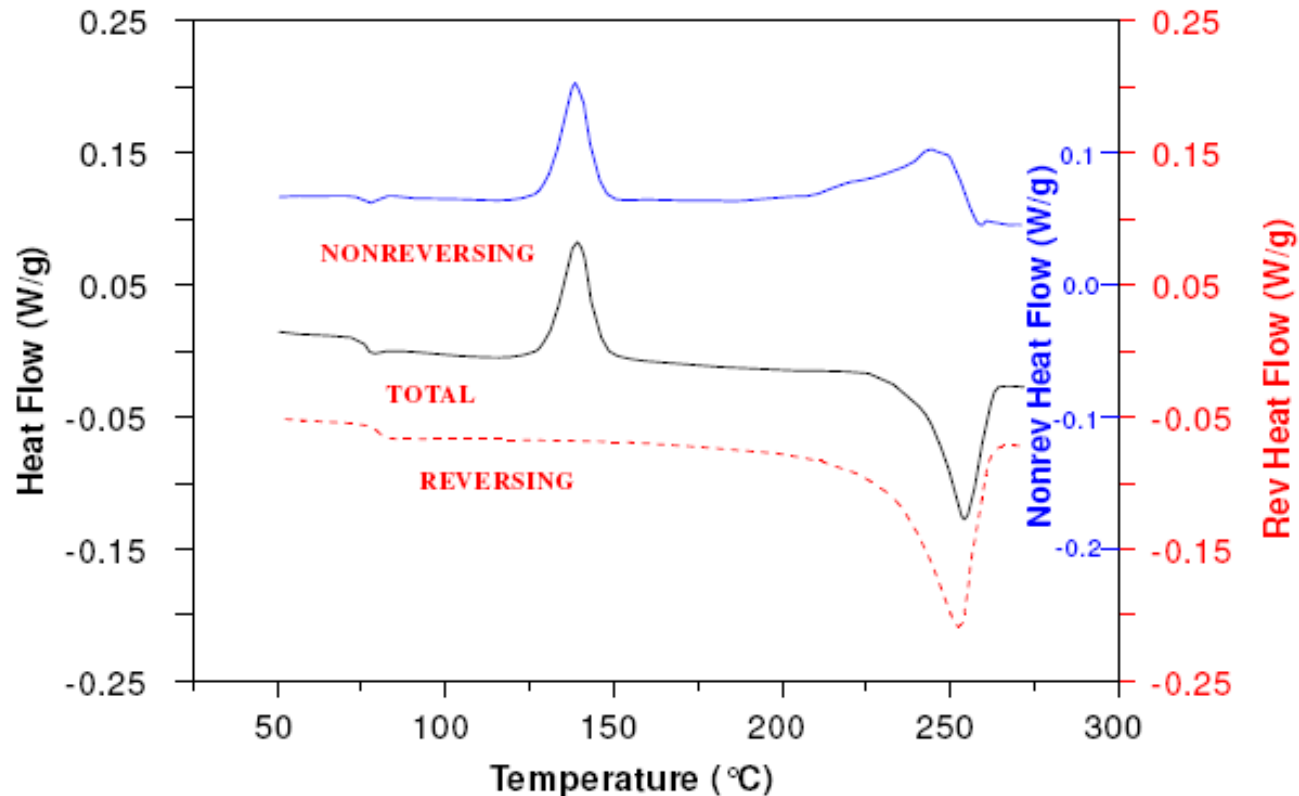
Signal s DSC aparata (toplinski tok) odjeljuje se u dvije komponente, jedna komponenta je tzv. **«povrativa»**, u fazi s **primijenjenom sinusnom pobudom**, dok je druga **«nepovrativa»**, izvan faze.

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)





Reversible Transitions (povrativi prijelazi)

- Staklište
- Talište

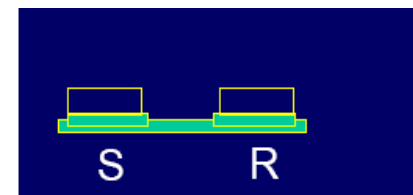
Non-reversible (nepovrativi prijelazi)

- Kristalizacija
- Umrežavanje (curing)
- Oksidacija/razgradnja

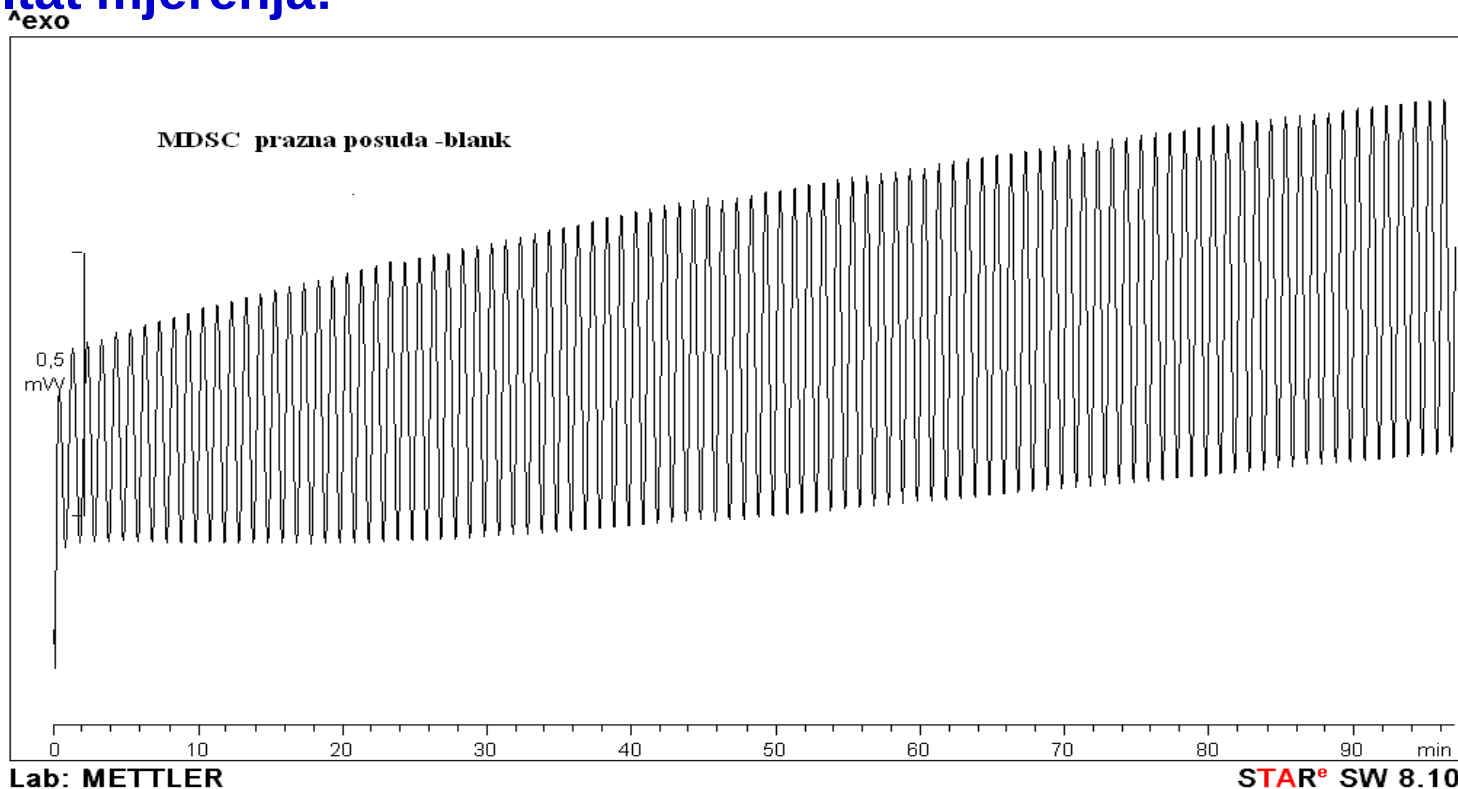
MODULACIJSKI DSC (MDSC)

KAKO POČETI MJERENJE?

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



Rezultat mjerenja:

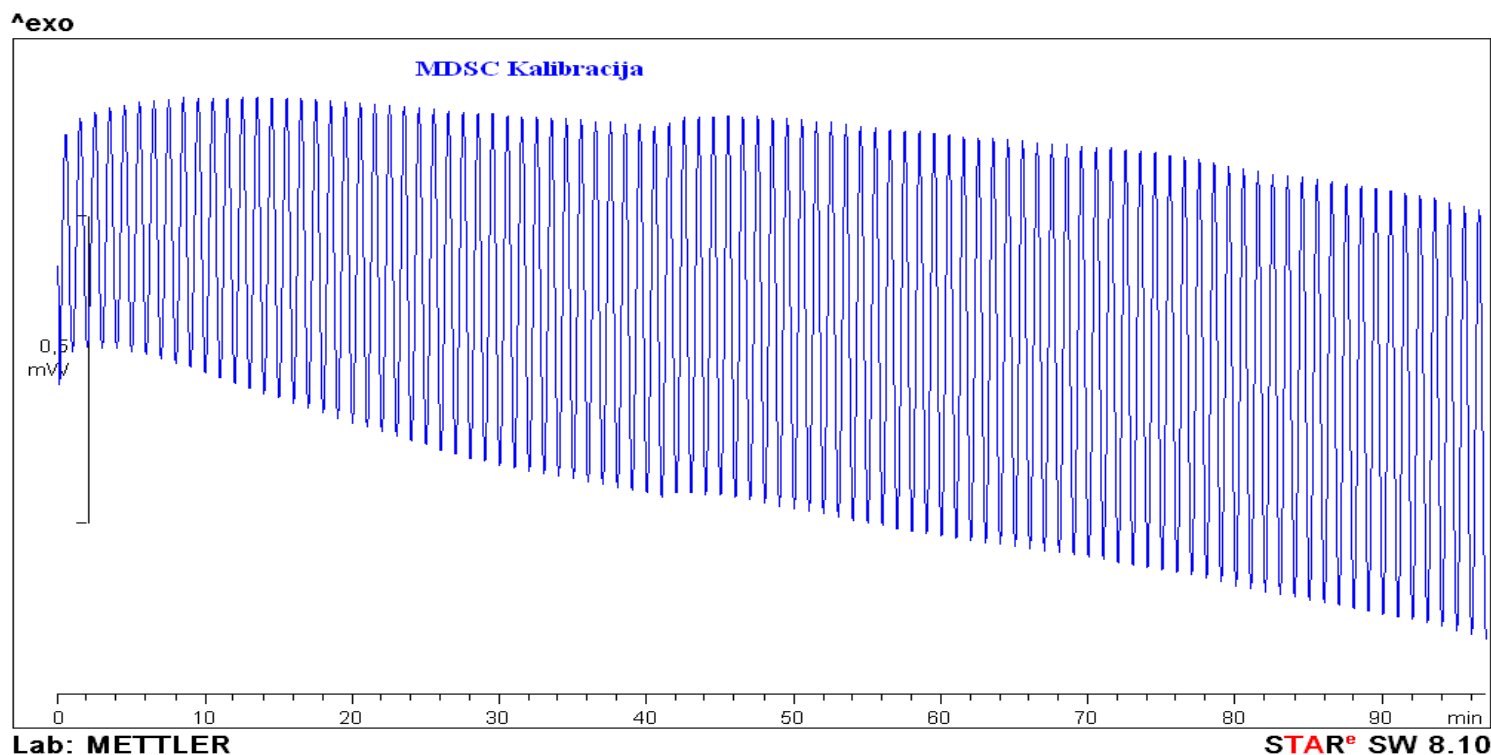
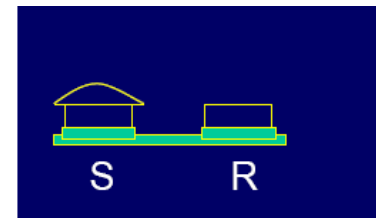


MDSC krivulja za praznu posudu

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.

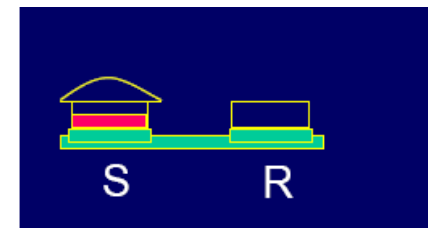
Rezultat mjerenja:



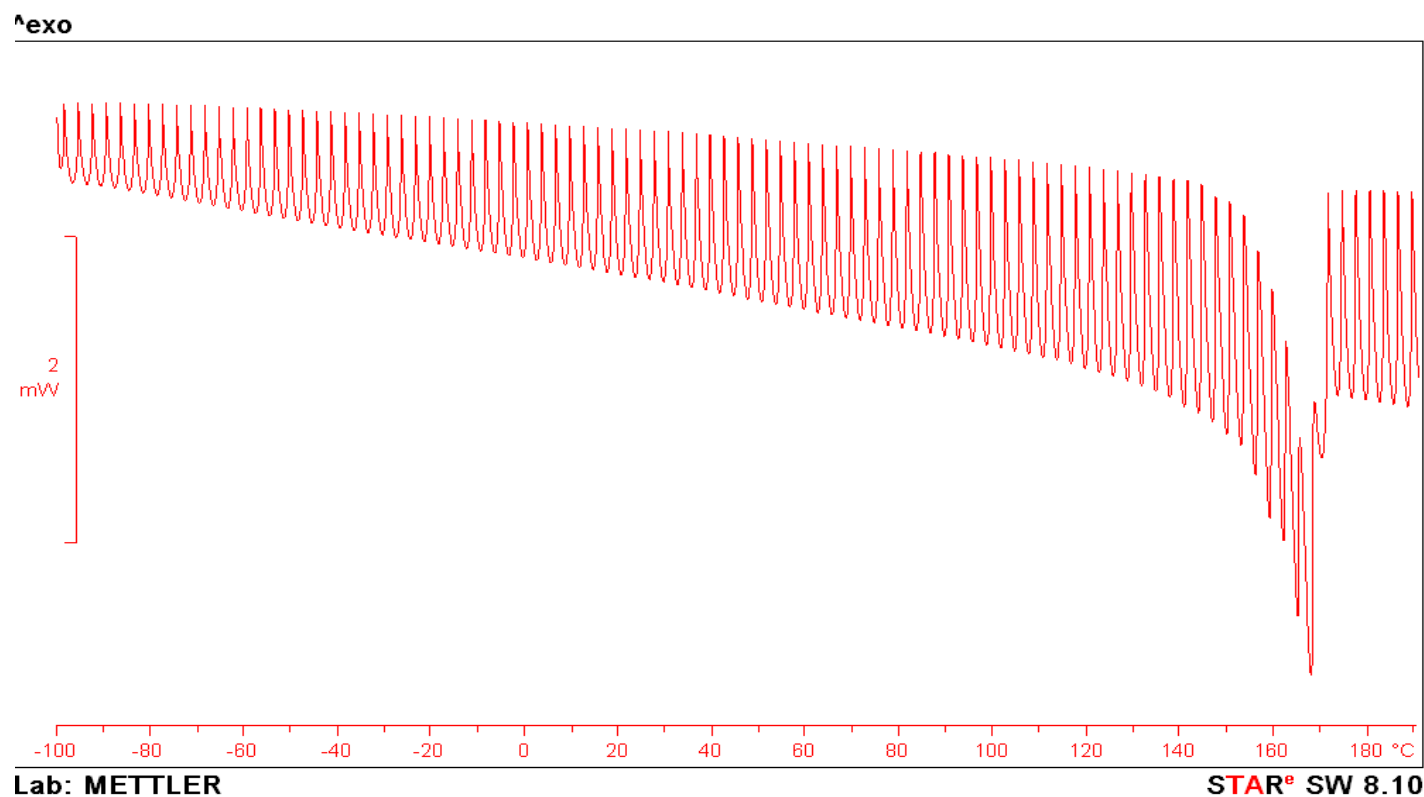
MDSC krivulja za kalibraciju

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.



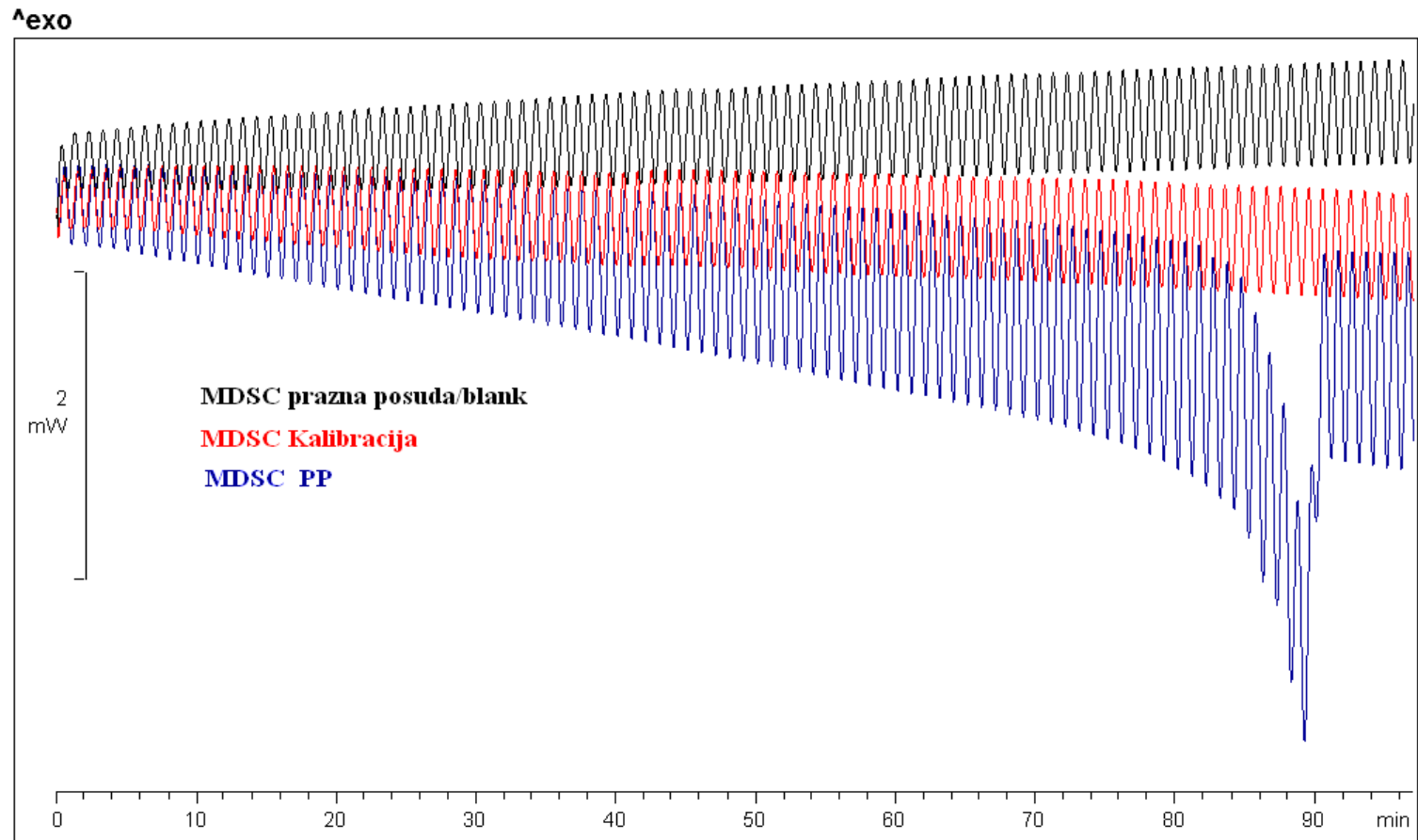
Rezultat mjerenja:



MDSC krivulja za uzorak

MODULACIJSKI DSC (MDSC)

- ✓ Krivulje dobivene iz tri navedena mjerenja se preklope



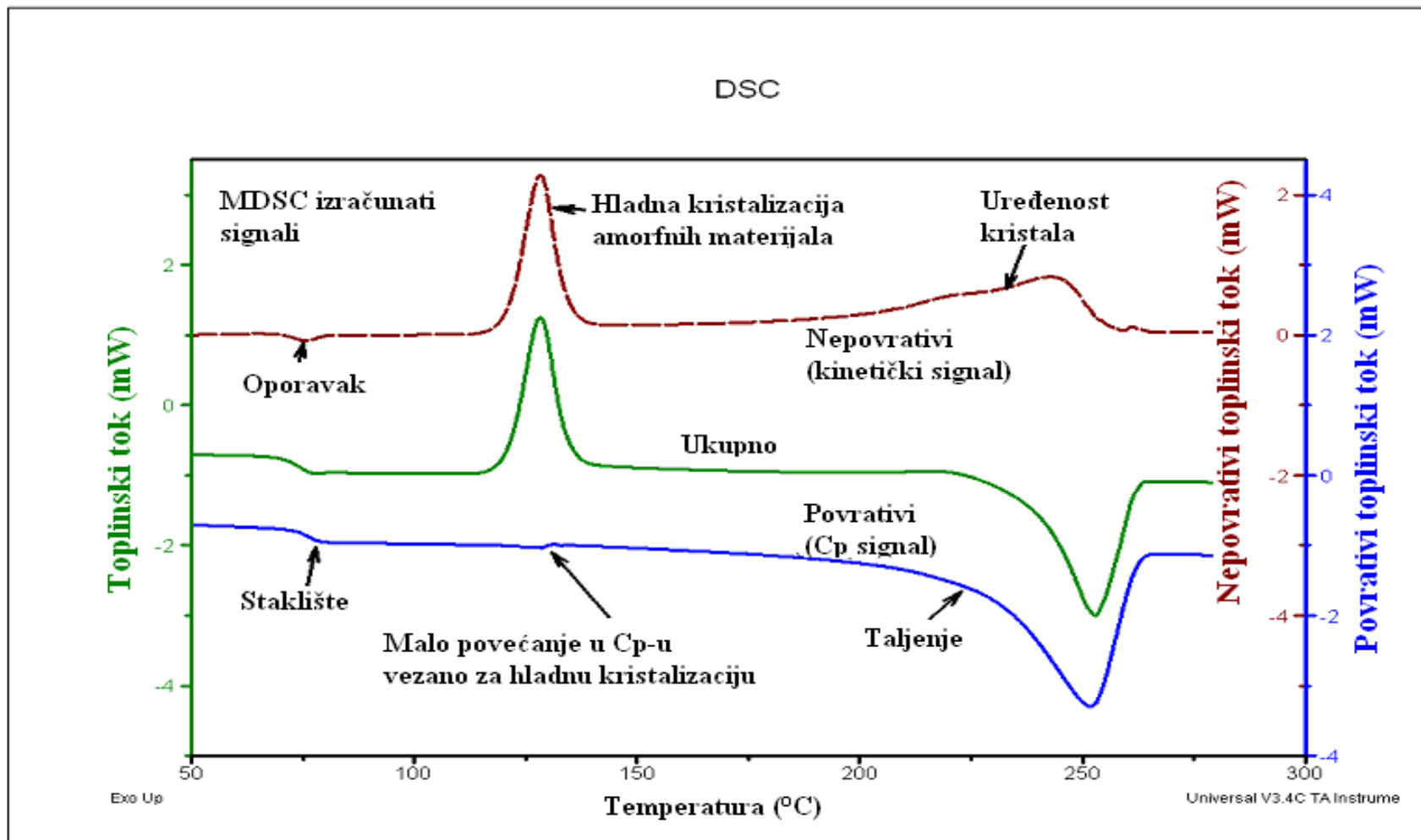
Lab: METTLER

STAR^e SW 8.10

Prikaz preklopljenih MDSC krivulja

MODULACIJSKI DSC (MDSC)

✓ I dobije se krivulje iz kojih se očitaju fazni prijelazi



HVALA NA PAŽNJI

PITANJA?