



FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Prof.dr.sc.Emi Govorčin Bajsić

egovor@fkit.unizg.hr

Asistent: mag.cheming. Mario Meheš

mmehes@fkit.unizg.hr



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

Prof. Christopher Y. Li

TOPLINSKA ANALIZA:

- jedna od najznačajnijih metoda za istraživanje i kontrolu kvalitete kod razvoja i proizvodnje materijala kao i u industriji koje uključuju ove materijale u njihove proizvode
- skupina tehnika kojima se prate **promjene fizikalnih i kemijskih svojstava** materijala u ovisnosti o vremenu ili temperaturi, pri čemu je materijal podvrgnut programiranoj promjeni temperature u kontroliranoj atmosferi

Mjerenja se mogu provoditi **izotermno**, praćenjem ponašanja ispitivanog materijala ovisno o vremenu izlaganja stalnoj temperaturi, ili **dinamički**, zagrijavanjem ili hlađenjem materijala stalnom brzinom do konačne temperature

TOPLINSKA ANALIZA

Primjena :

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

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

$$dQ=dU+pdV$$

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

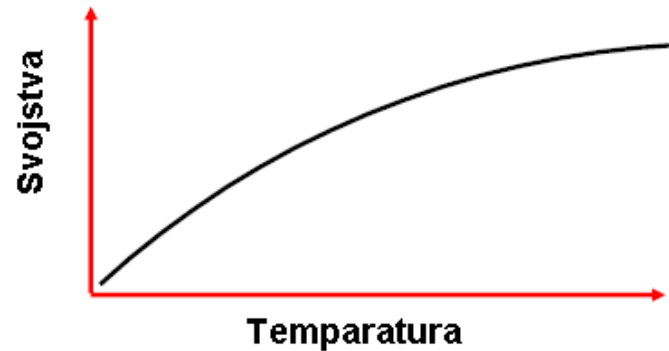
Jedinica: J (m²kgs⁻²) , 1cal=4.184J

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

TOPLINSKA ANALIZA

Prema **ICTAC** (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry) **toplinska analiza je:**

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



SVOJSTVA MATERIJALA

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.**

➤ dobro određena svojstva materijala važna su za njegovu primjenu

Svojstva materijala:

- toplinska
- mehanička
- kemijska
- električna

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 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 toplinska svojstva materijala

- **C_p** - toplinski kapacitet
- **α** - toplinsko širenje (ekspanzija)
- **k** - toplinska provodnost

TOPLINSKI KAPACITET:

spособnost materijala da apsorbira toplinu iz okoline

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

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 (EKSPANZIJA):

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)** $(^\circ\text{C})^{-1}$

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

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

- **Staklo** α ovisi o njegovom 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.

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

Koje su tipične vrijednosti α i u kojem području ?

Općenito:

Meki materijali \longrightarrow Veliki α

Tvrđi materijali \longrightarrow Mali α

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

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

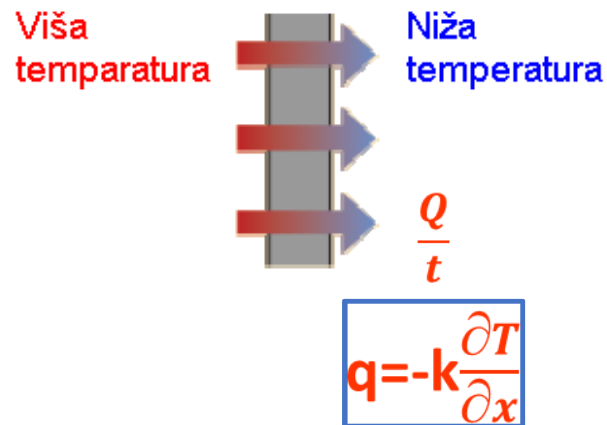
ΔV -promjena volumena u temperaturnom intervalu ΔT

V_0 -volumen uzorka pri temperaturi T_0

α_v - volumni koeficijent toplinskog širenja

TOPLINSKA PROVODNOST (k):

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 – toplinski tok, k - toplinska provodnost, $\frac{\partial T}{\partial x}$ – temperaturni gradijent kroz vodljivi medij

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

Toplinska svojstva nekih materijala:

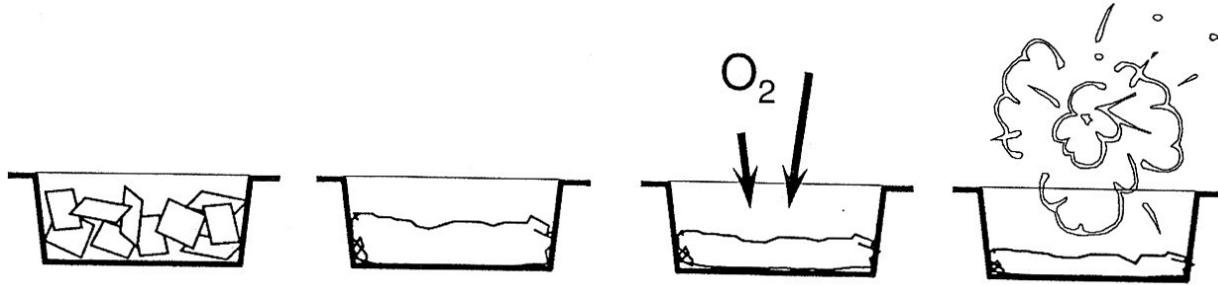
Materijal	Cp (J/kgK) ^a	α (°C) ⁻¹ ×10 ⁻⁶	K (W/mK) ^b
	Metali		
Aluminij	900	23,6	247
Bakar	386	17,0	398
Zlato	128	14,2	315
Željezo	448	11,8	80
Nikal	443	13,3	90
Srebro	235	19,7	428
Mesing(70 Cu-30 Zn)	375	20,0	120
	Keramika		
Glinica Al ₂ O ₃	775	7,6	39
MgO	940	13,5	37,7
Magnezijev aluminat MgAl ₂ O 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
Politetrafluoretilen (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 $2,39 \times 10^{-3}$

TOPLINSKA SVOJSTVA MATERIJALA

Porastom temperature u materijalu dolazi do slijedećih promjena:



Zagrijavanje

Toplinski kapacitet
Ekspanzija
Yangov modul

Taljenje

Talište
Kristalnost
Omekšavanje

Oksidacija

OIT
Stabilizatori
Gorenje

Razgradnja

Temperatura
Sastav
Kinetika



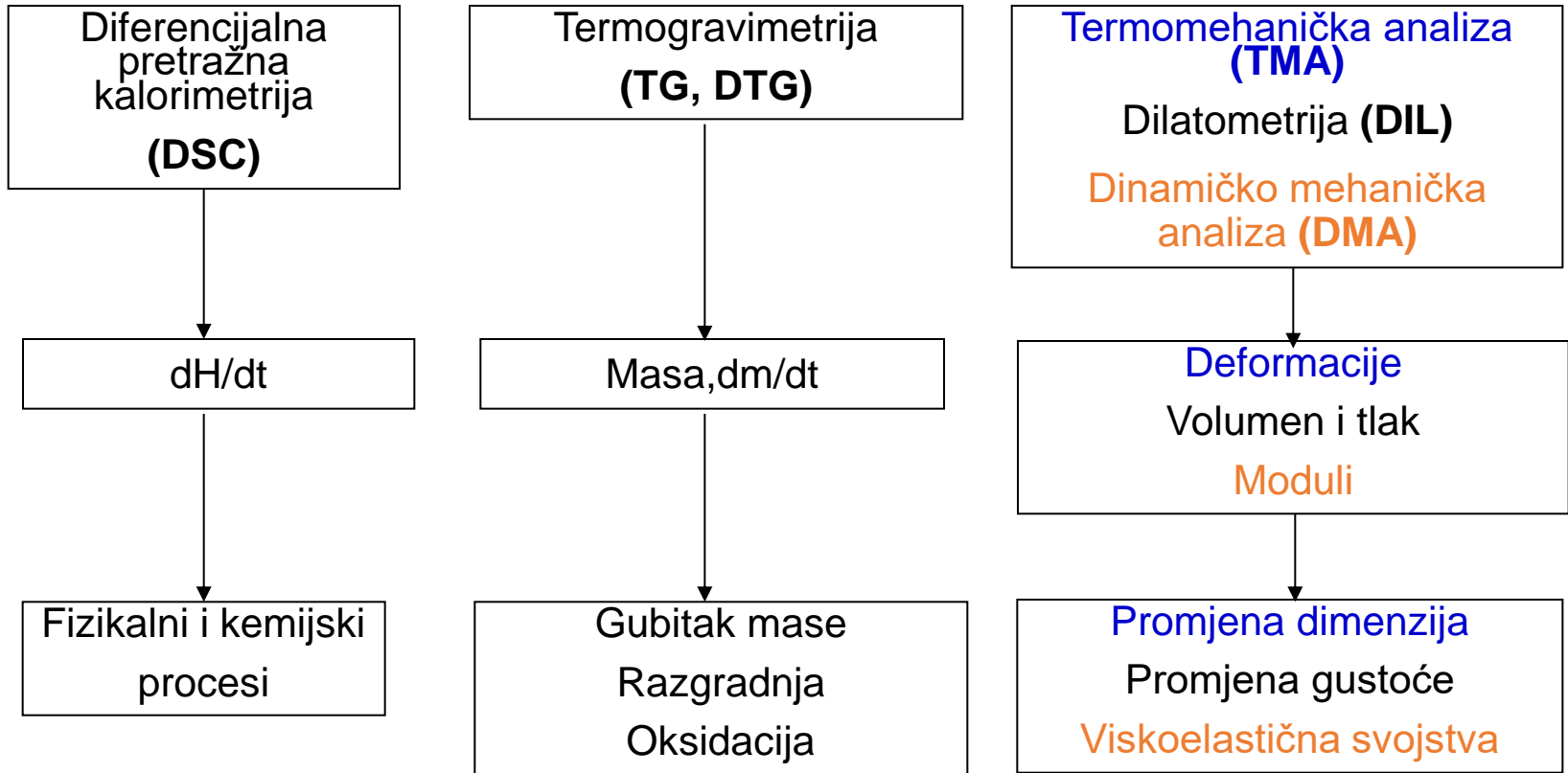
Temperatura

TEHNIKE TOPLINSKE ANALIZE

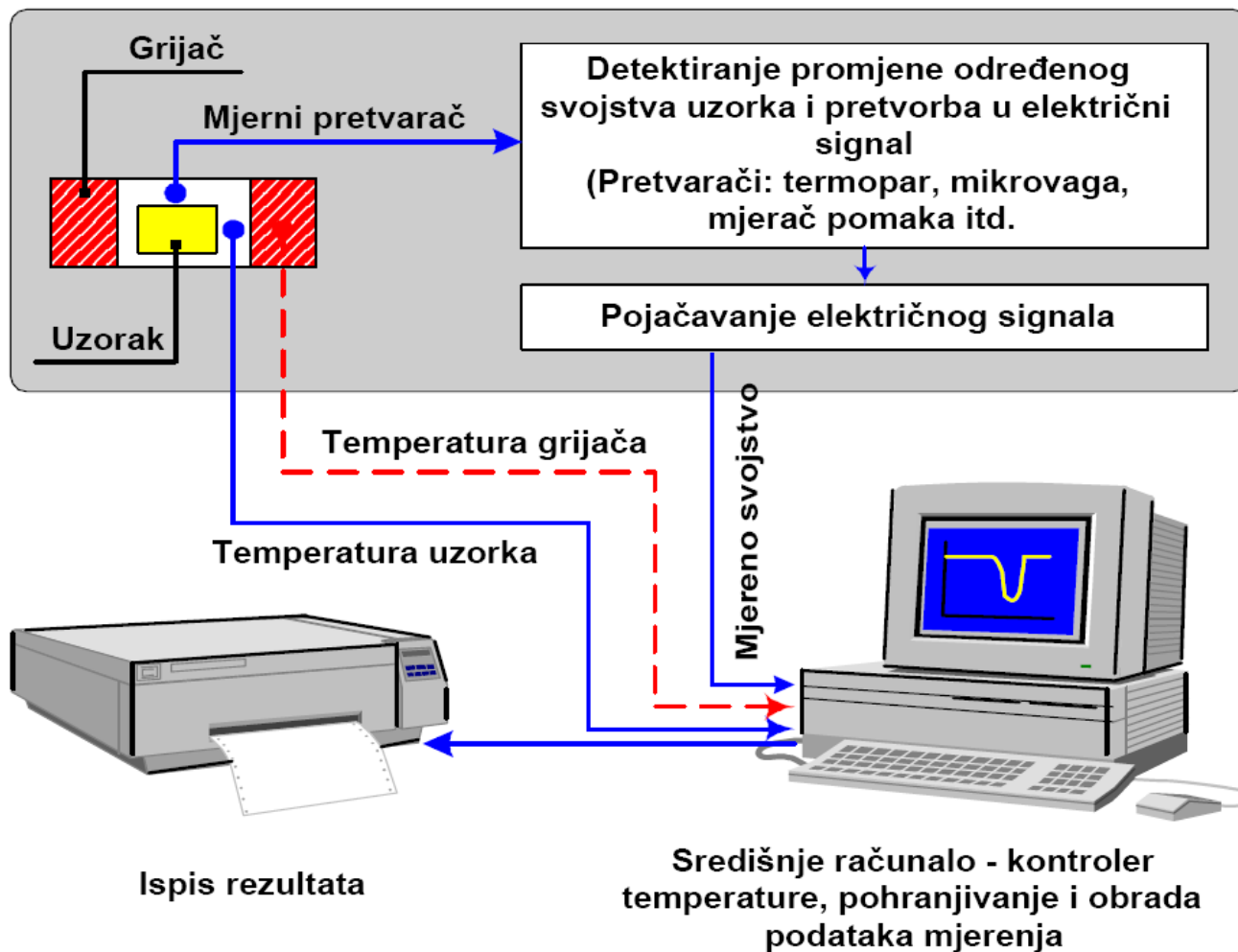
Komercijalni instrumenti koji se koriste u toplinskoj analizi (TA) relativno su novi. Masovna **proizvodnja TA instrumenata** započinje **u ranim 50-tim**, od tad do 1970. godine proizvedeni su mnogi TA instrumenti i neki od njih se još proizvode i usavršavaju do danas.

Ovisno o fizikalnom svojstvu koje se mjeri u funkciji temperature razvijene su brojne tehnike toplinske analize, neke od najčešćih su diferencijalna pretražna kalorimetrija (**DSC**), diferencijalna toplinska analiza (**DTA**), termogravimetrijska analiza (**TGA**) te dinamička mehanička analiza (**DMA**).

TEHNIKE TOPLINSKE ANALIZE



ŠTO JE TOPLINSKI ANALIZATOR?



DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

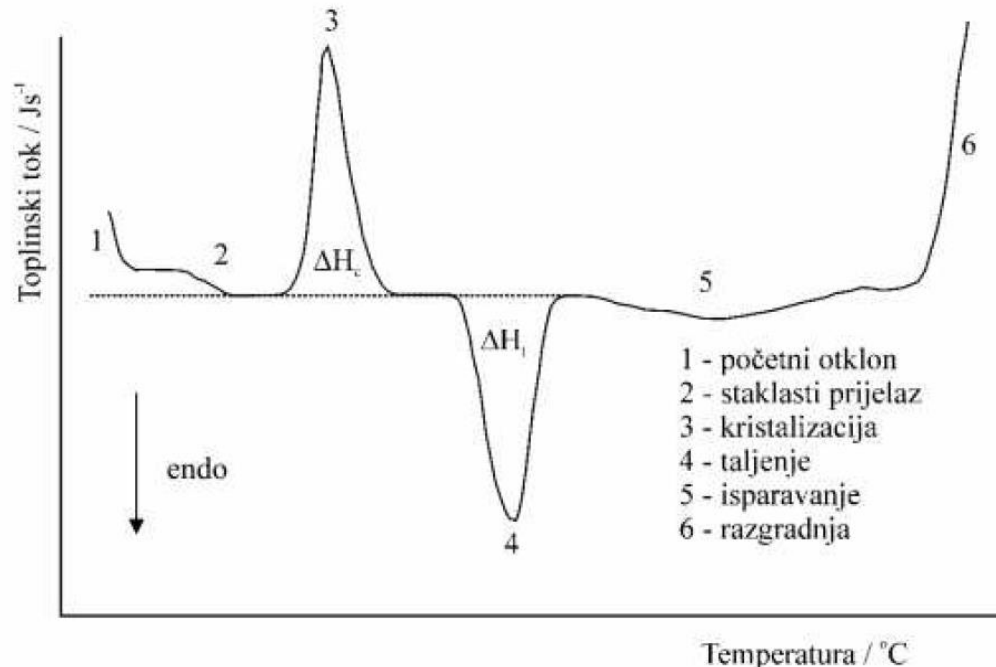
DSC je najviše korištena tehnika toplinske analize.

1963. godine firma Perkin -Elmer stavila je na tržište prvi DSC instrument (DSC – 1). Prema standardu ASTM E473 DSC je tehnika kojom se **mjeri razlika toplinskog toka između mjernog uzorka i reference** u ovisnosti o temperaturi ili vremenu pri programiranom zagrijavanju.

DSC se primjenjuje pri karakterizaciji polimernih, organskih materijala, metala, keramike te anorganskih materijala.

DIFERENCIJALNA PRETRAŽNA KALORIMETRIJA (DSC)

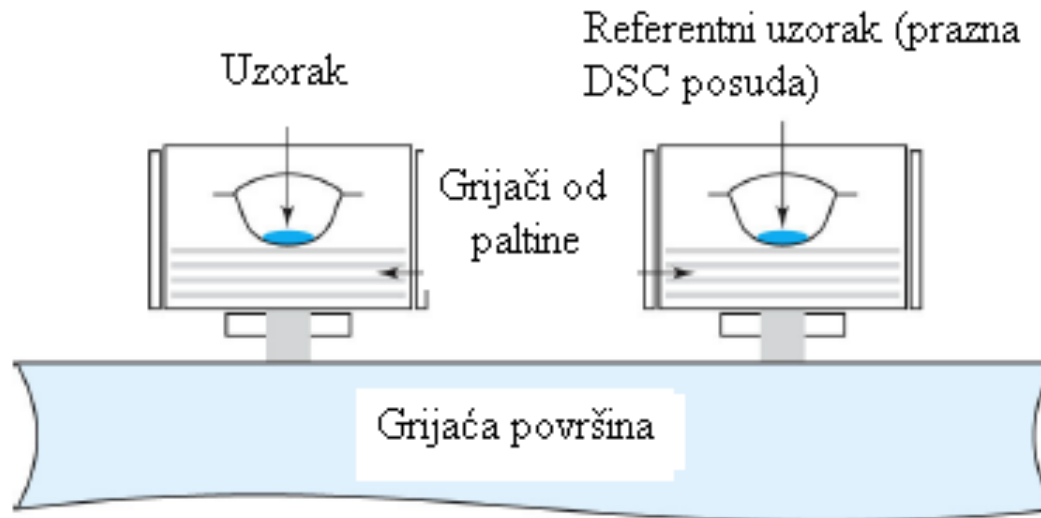
Izlaganjem materijala kontroliranom temperaturnom programu i kontroliranoj atmosferi, DSC analizom može se brzo i jednostavno odrediti temperatura staklastog prijelaza (T_g), temperatura taljenja (T_m) i kristalizacije (T_c), entalpiju zagrijavanja i hlađenja (ΔH), moguće je odrediti kinetiku toplinske i termooksidativne razgradnje te kinetiku kristalizaci



DSC termogram

TIPOVI DSC INSTRUMENTATA

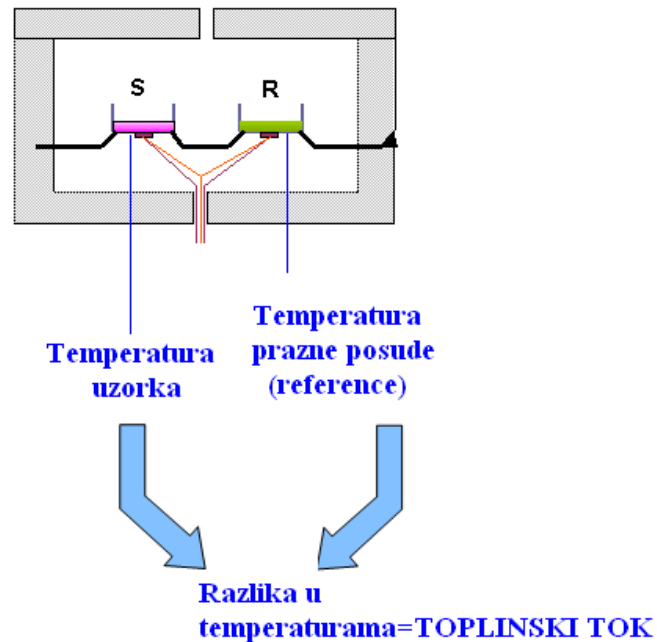
DSC s mogućnošću kompenzacije snage



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

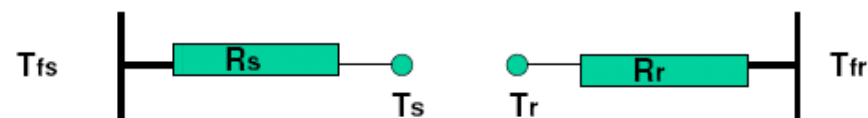


ima jedan grijač kojim se povisuje temperatura obiju ćelija. Male razlike temperature nastale zbog egzotermnih/endotermnih utjecaja u ispitivanom uzorku bilježe se u funkciji temperature.

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

Princip rada DSC instrumenta

Mali ravni uzorci stavljaju se u plitke Al posude s ciljem da se postigne dobar toplinski kontakt između uzorka, posude i metala za prijenos topline.

Simetrično grijanje nosača S (ispitivanog uzorka) i R (referentnog materijala – prazna DSC posuda) postignuto je konstrukcijom grijaćeg bloka (peć) od materijala s visokom toplinskom provodnošću.

Pri zagrijavanju uzorka prema utvrđenom programu, mjeri se temperaturna razlika između uzorka i reference.

Princip rada DSC instrumenta

Mjerni signal odgovara razlici toplinskog toka. Za kontrolu grijaćeg bloka, dobivanje signala, pohranu podataka i analizu koristi se računalo.

Primarni signali iz ćelije, za temperaturu su reda veličine mV, a za ΔT μV . Pojačala niskog šuma i visokog pojačanja potrebna su za pojačavanje signala prije pohrane podataka.

Reproducibilnost rezultata je postignuta varijancijama u osjetljivosti na temperaturu i toplinski tok, te pogreške se ispravljaju softverski, čime nam je omogućena konstantna osjetljivost na cijelom radnom području.

Kalibracija DSC, posudice, plinovi

Temperaturna kalibracija se provodi sa standardnim materijalima, obično s vrlo čistim metalima s poznatom temperaturom taljenja kao što je **In**.

Najčešće se koriste **posudice** od **Al**, za materijale koji reagiraju s Al, ili za rad pri vrlo visokim temperaturama, posudice mogu biti od **zlata**, **grafita**, **silicija** ili **platine**.

Inertni plinovi koji se obično koriste su **helij** i **dušik**. Helij se može upotrebljavati za učinkovitiji prijenos topline i uklanjanje hlapivih sastojaka. **Argon** se upotrebljava kao inertan plin pri mjerenju uzoraka koji reagiraju s dušikom, eksperiment se može provesti i u **vakuumu** i pod visokim tlakom koristeći instrumente dizajnirane za takve uvjete.

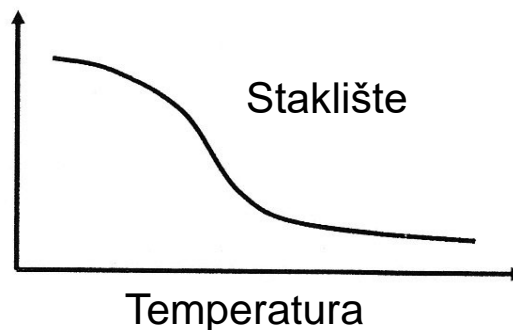


Procesi koji se proučavaju DSC tehnikom

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

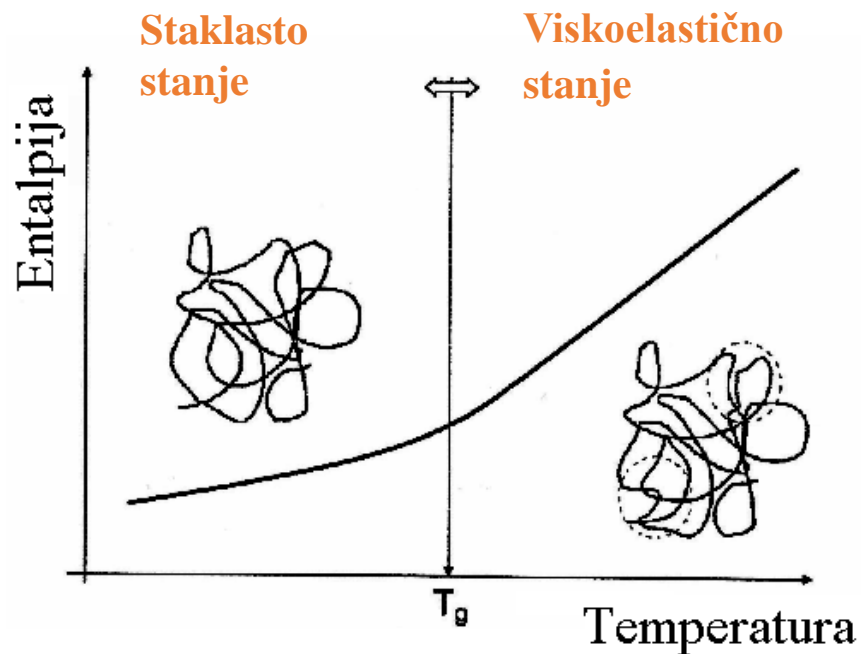
TEMPERATURA STAKLASTOG PRIJELAZA (STAKLIŠTE) T_g

- 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

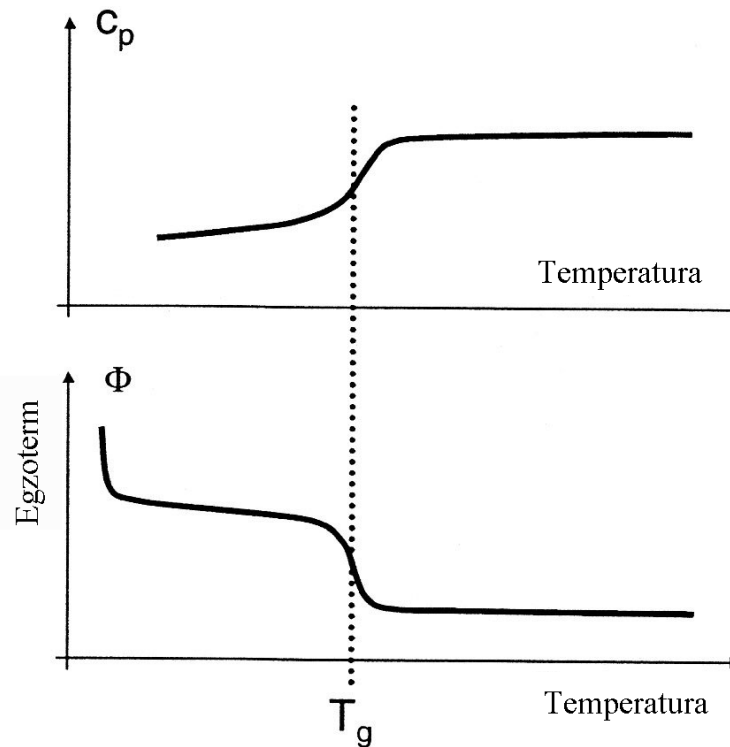
Temperatura staklastog prijelaza, staklište, T_g , je prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje.



Određivanje T_g-a DSC tehnikom

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

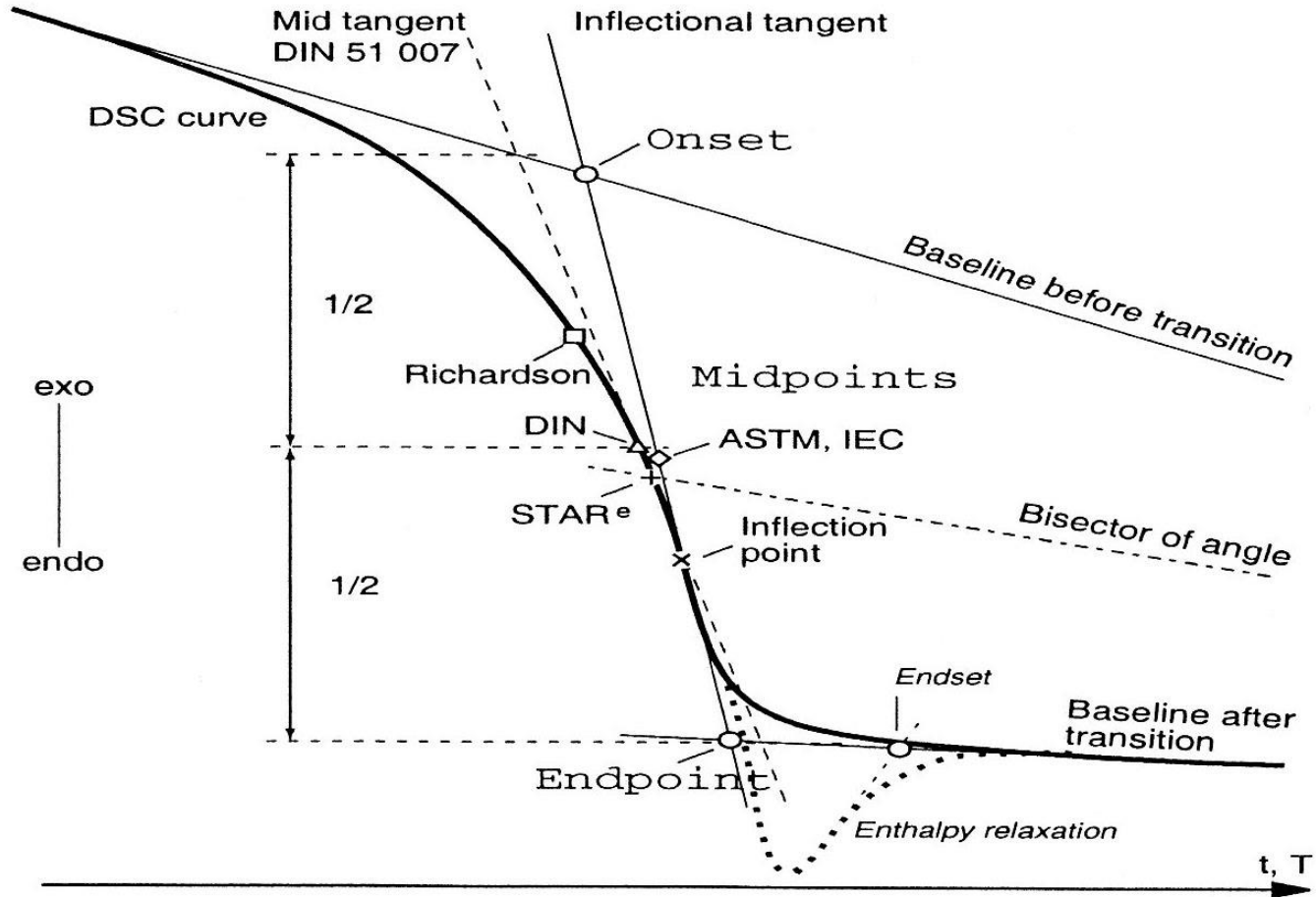
$$\Phi = m \cdot c_p \cdot \beta$$



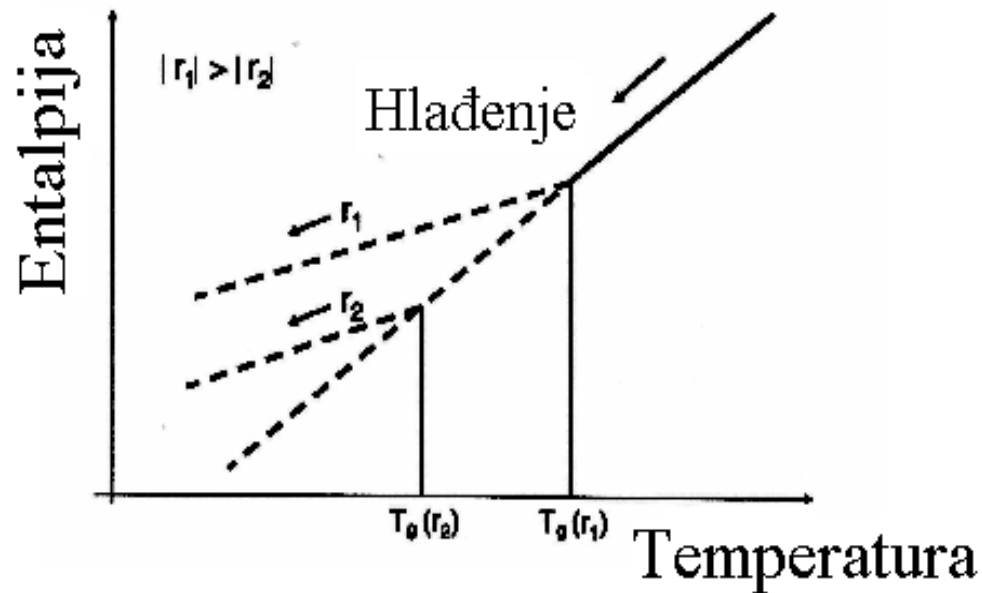
Φ - rezolucija

β - brzina zagrijavanja

Određivanje Tg-a DSC tehnikom



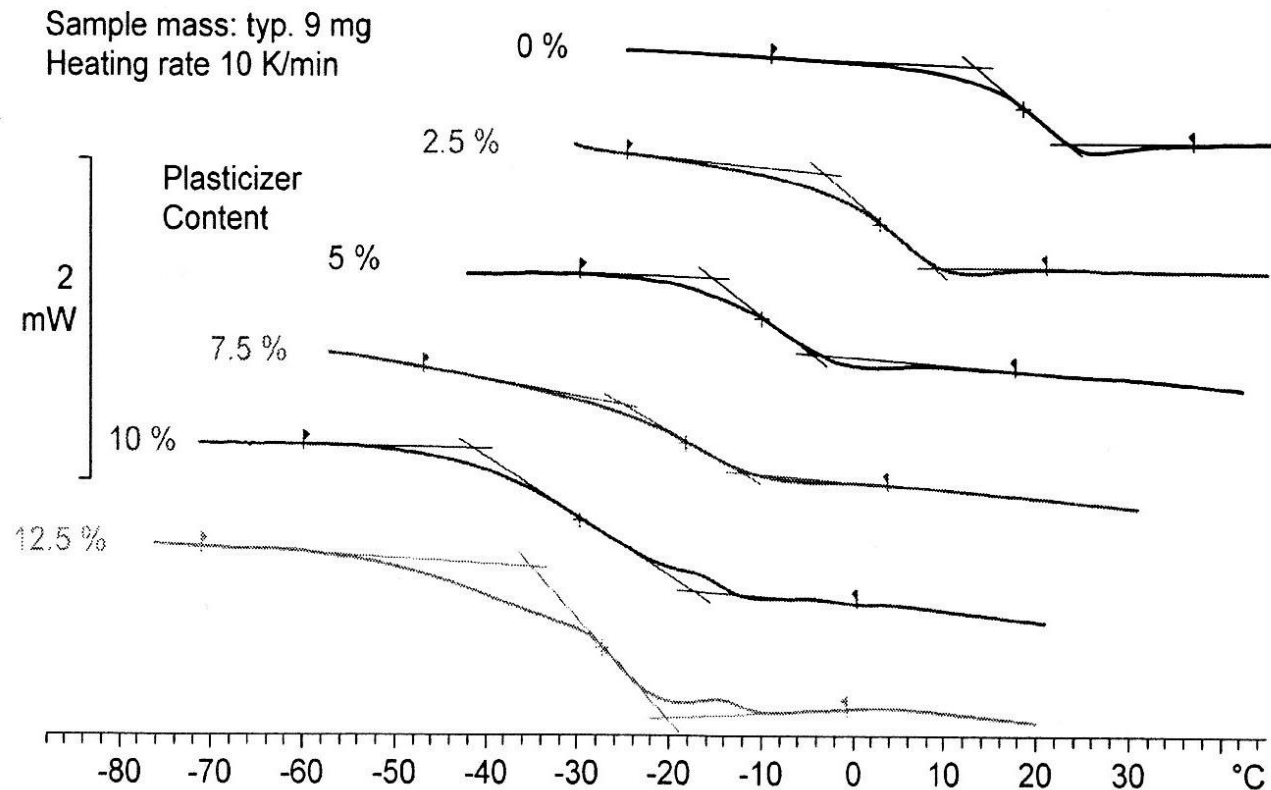
Utjecaj brzine hlađenja na T_g



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

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

Utjecaj omekšavala na T_g



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

Dalje parametri koji utječu na Tg:

Toplinsko gibanje i privlačne sile između lanaca. Toplinsko gibanje ovisi o slobodi gibanja lanca koji je izložen promjenama konformacije.

Kad je toplina veća, lanac je podvrgnut većem toplinskom gibanju nego lanac koji je zbog rotacijskih smetnji više krut. Stoga **krutost lanca** ima važnu ulogu.

Primarni uvjeti su:

- pokretljivost lanca
- interakcije lanca

Pokretljivost lanca

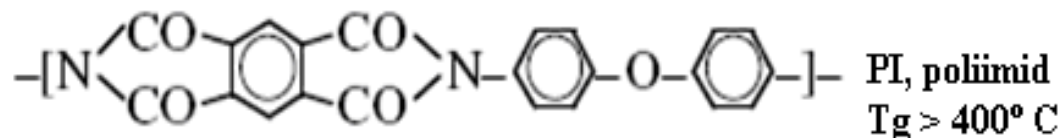
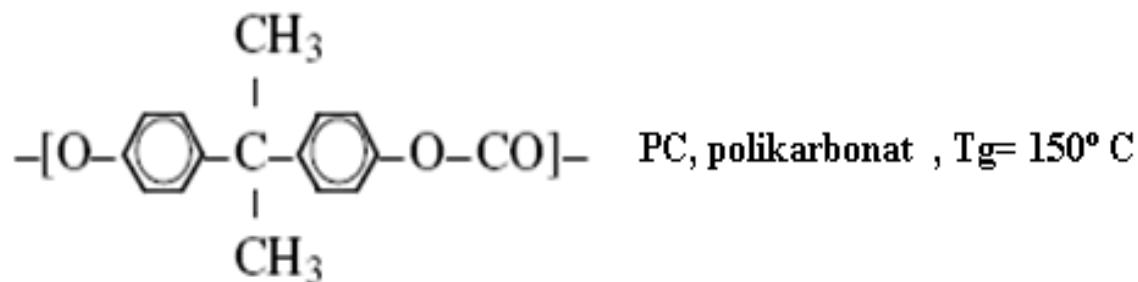
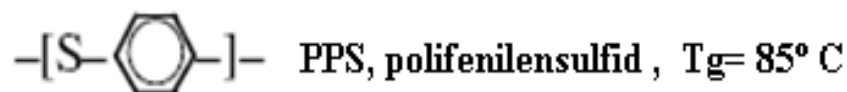
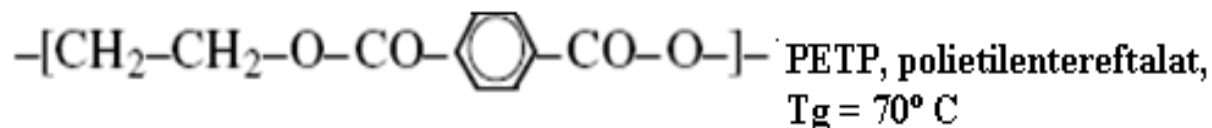
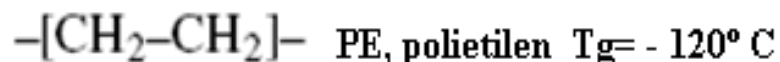
Veća krutost lanca rezultira malim brojem konformacija, a to može biti uzrokovano:

- većom krutošću glavnog lanca
 - većim bočnim skupinama
 - umreženjem
- **Povećanje broja bočnih skupina** utječe na smanjenje pokretljivosti lanca i **povećanje T_g** .
- **Umreženja** ograničavaju pokretljivost makromolekulnog lanca što dovodi do **povećanja T_g** .
- Mala koncentracija umreženja nema značajan utjecaj na pokretljivost lanca, tj. T_g .

Pokretljivost lanca

- bočne skupine utječu na pokretljivost ili interakcije

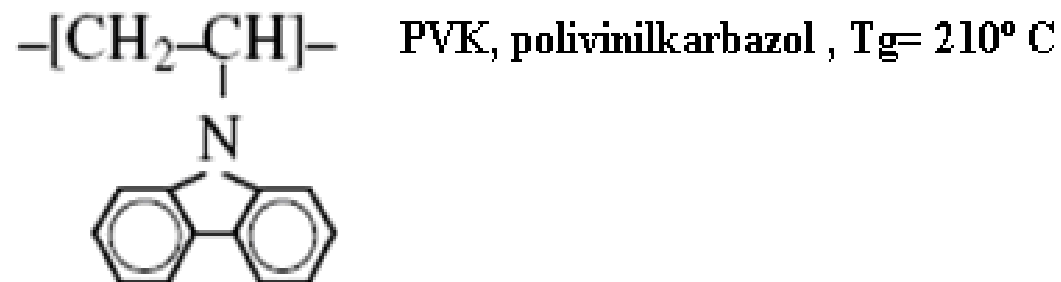
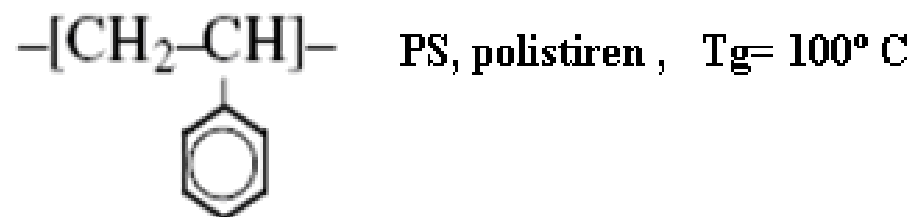
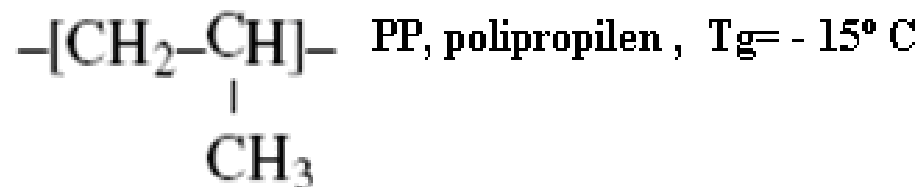
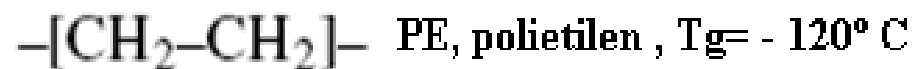
Primjeri:



Pokretljivost lanca

- utjecaja bočnih skupina na fleksibilnost lanca

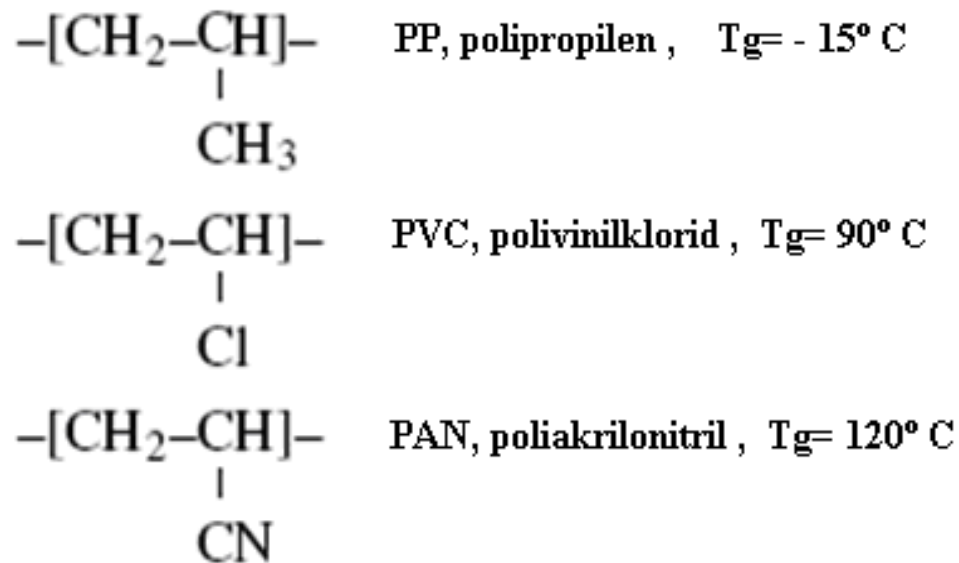
Primjeri:



Interakcije između lanaca

Najjače sile koje djeluju između lanaca su **dipolne sile**.

Njihov utjecaj na T_g prikazan je na primjeru PP, PVC i PAN kod kojih se pokretljivost lanca teško mijenja jer su bočne skupine otprilike jednake veličine, pa se u spomenutom nizu dipolne interakcije povećavaju.



Interakcije između lanaca

Interakcije se mogu **smanjiti** na način da se **poveća udaljenost između lanaca** , npr. dugim bočnim granama koje snizuju T_g .

Primjeri:



TEMPERATURA TALJENJA (TALIŠTE) T_m

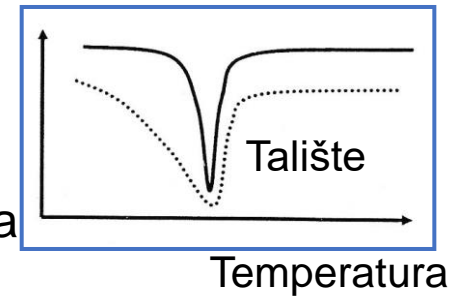
fazni prijelaz I. reda

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

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



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**

TEMPERATURA TALJENJA (TALIŠTE) T_m

Boltzmannov izraz za entropiju

$$\Delta S = k \ln \frac{W_2}{W_1}$$

$$S = k \ln W \quad (W = \text{vjerojatnost, konformacija})$$

S → entropija (mjera “nereda” ili neuređenosti sustava)

k → Boltzmannova konstanta ($\approx 1.38 \times 10^{-23}$ J/K)

W → broj mogućih mikroskopskih stanja sustava (konformacija)

mali W → manja entropija (S)- u **krutom stanju**

W jako raste → entropija (S) raste- **pri taljenju**

Na ΔS utječe porast broja konformacija lanaca pri taljenju odnosno fleksibilnost lanca.

veća fleksibilnost → veći W → veći porast entropije (ΔS)

Utjecaj interakcija i fleksibilnosti na talište, veće interakcije više T_m

Primjeri:	PP	$T_m = 170^\circ \text{ C}$
	PVC	$T_m = 280^\circ \text{ C}$ (sindiotaktni)
	PAN	$T_m = 320^\circ \text{ C}$

TEMPERATURA TALJENJA (TALIŠTE) T_m

Povećanje krutosti lanca rezultira nižom ΔS i tako višom T_m :

Primjeri:

PE	$T_m = 135^\circ \text{C}$
PS	$T_m = 240^\circ \text{C}$ (izotaktni)
PTFE	$T_m = 325^\circ \text{C}$

Fleksibilnost $\uparrow \rightarrow \Delta S \uparrow \rightarrow T_m \downarrow$

Krutost $\uparrow \rightarrow \Delta S \downarrow \rightarrow T_m \uparrow$

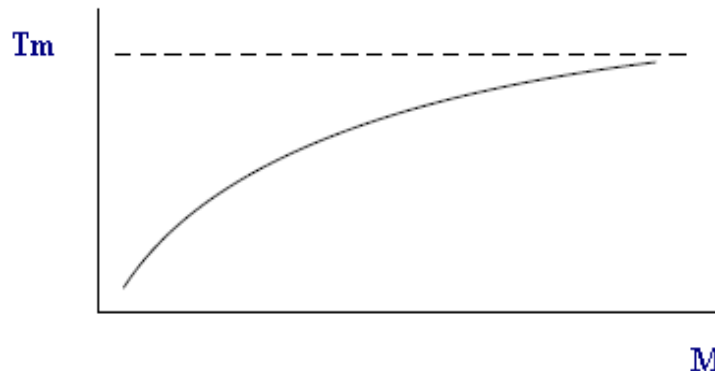
Na talište neznatno utječe dužina lanca prema jednadžbi:

$$\frac{1}{T_m} = a + \frac{b}{M}$$

a-predstavlja **graničnu temperaturu taljenja za beskonačno dugi lanac**

b-konstanta koja ovisi o:

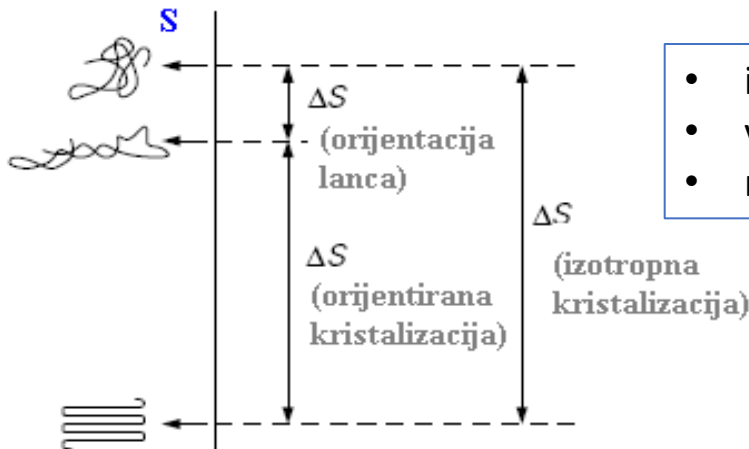
- energiji kristalizacije
- površinskoj energiji kristala



Utjecaj molekulne mase na talište

TEMPERATURA TALJENJA (TALIŠTE) T_m

Orijentacija lanca utječe na talište, kad je polimer istegnut u gumastoj fazi, njegova nesređenost se toliko smanjila da se ΔS smanjio



- istezanje → veća uređenost
- veća uređenost → manja entropija ($\Delta S \downarrow$)
- manji ΔS → potrebno više T za taljenje - **talište raste**

Nepravilnosti u lancu smanjuju talište zato što kristal postaje manje savršen, nesavršen kristal ima nižu ΔH .

- nepravilnosti → lošije pakiranje lanaca
- lošije pakiranje → slabije intermolekulske sile
- slabije sile → manji ΔH
- manji ΔH → **niže talište**

Talište je također ovisno o **veličini kristala**; osobito kad su kristali jako mali, T_m je niža.

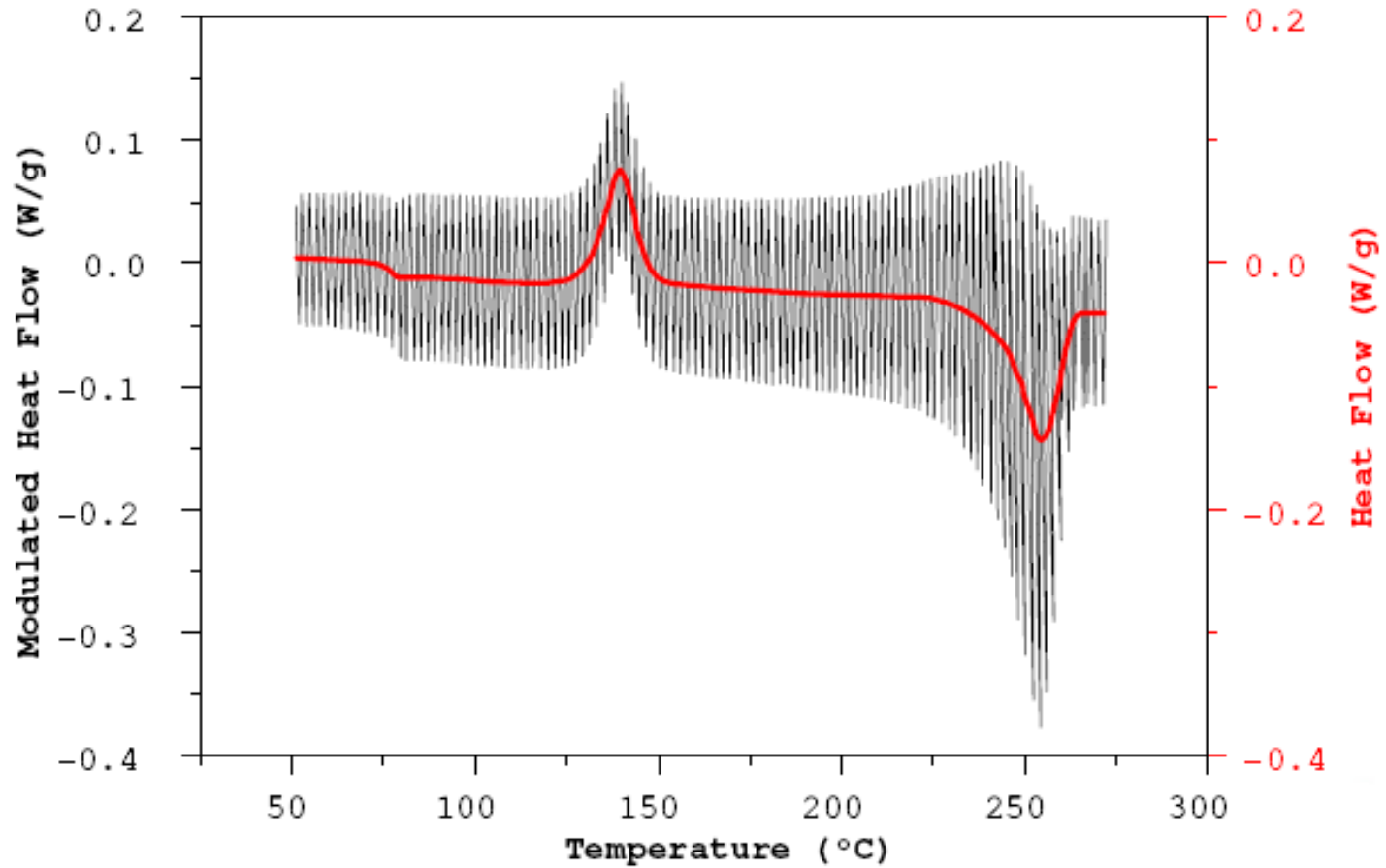
MODULACIJSKI DSC (MDSC)

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.

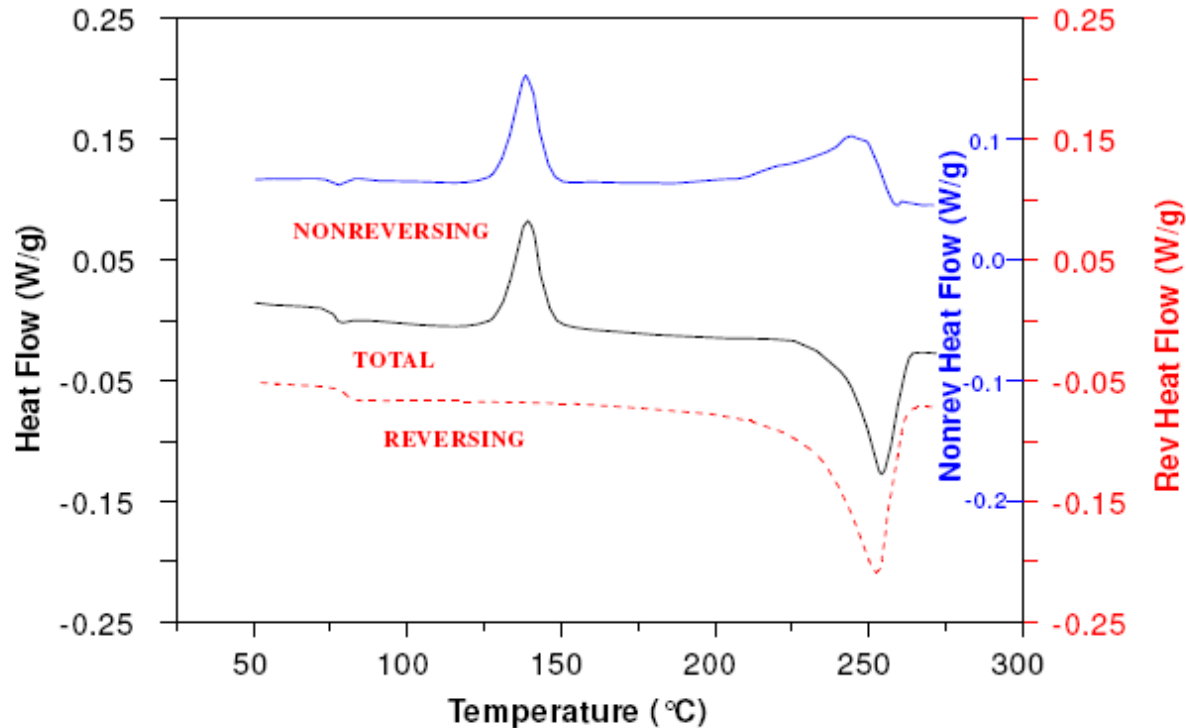
Signal s DSC aparata (toplinski tok) odjeljuje se u **dvije komponente**, jedna komponenta je tzv. «**povrativa**», u fazi s primijenjenom sinusnom pobudom, dok je druga «**nepovrativa**», **izvan faze**. **Ukupni toplinski tok (dQ/dt)** zbroj je dvaju tokova.

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)

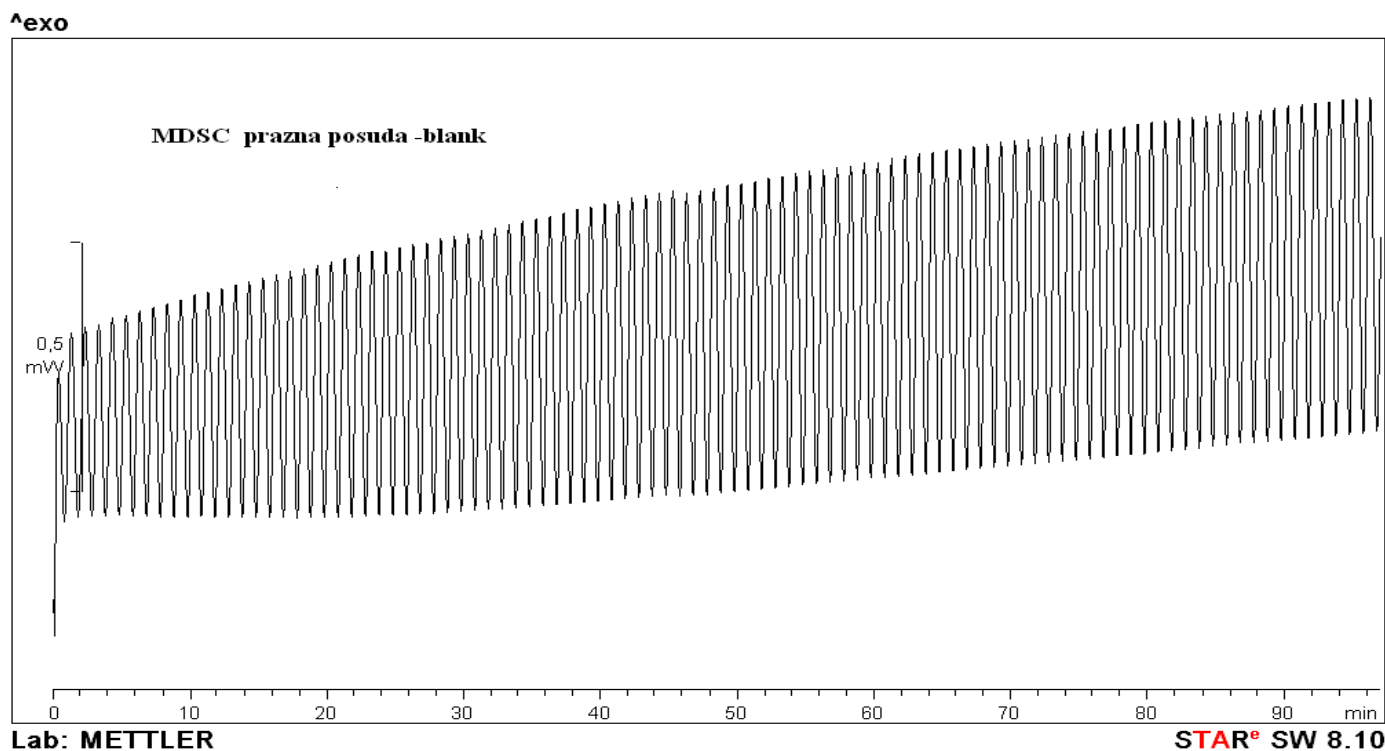
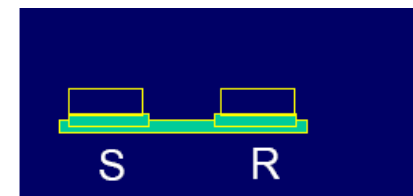
- Kristalizacija
- Umrežavanje (curing)
- Oksidacija/degradacija

MODULACIJSKI DSC (MDSC)

KAKO POČETI MJERENJE?

Prvo se napravi mjerenje s praznom DSC posudom (bez ispitivanog uzorka), pri čemu su obje posude nepoklopljene.

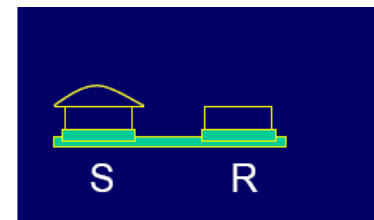
Rezultat mjerenja:



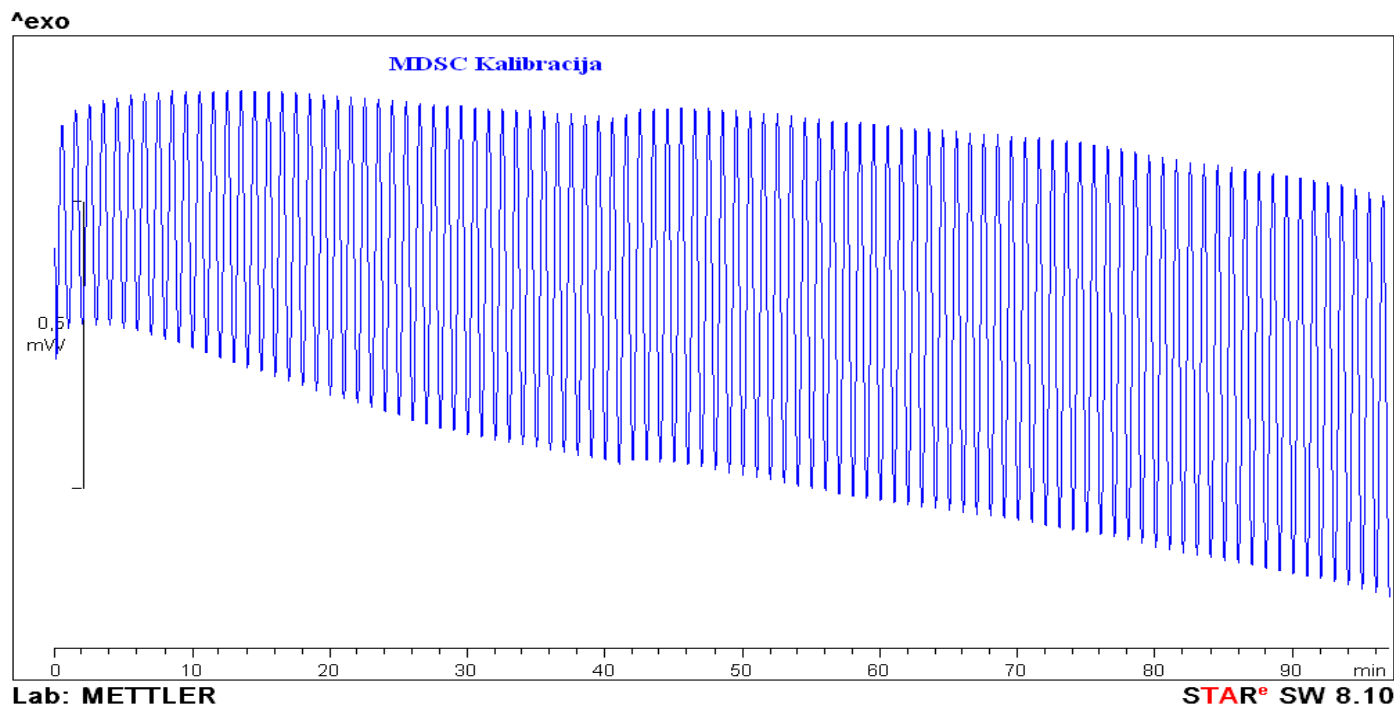
MDSC krivulja za praznu posudu

MODULACIJSKI DSC (MDSC)

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



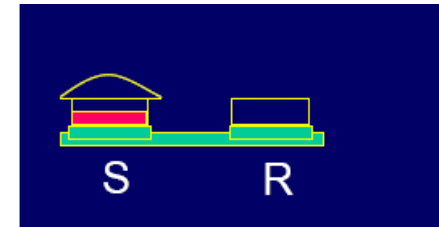
Rezultat mjerenja:



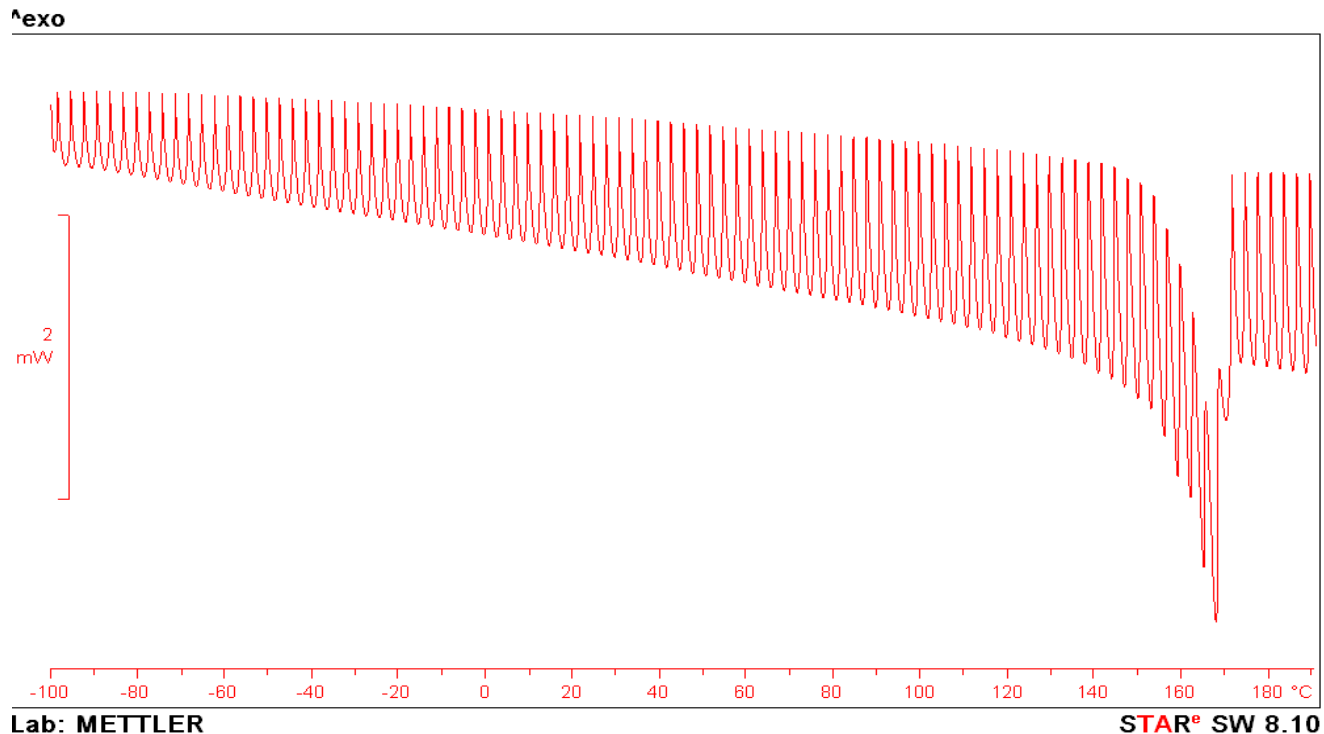
MDSC krivulja za kalibraciju

MODULACIJSKI DSC (MDSC)

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



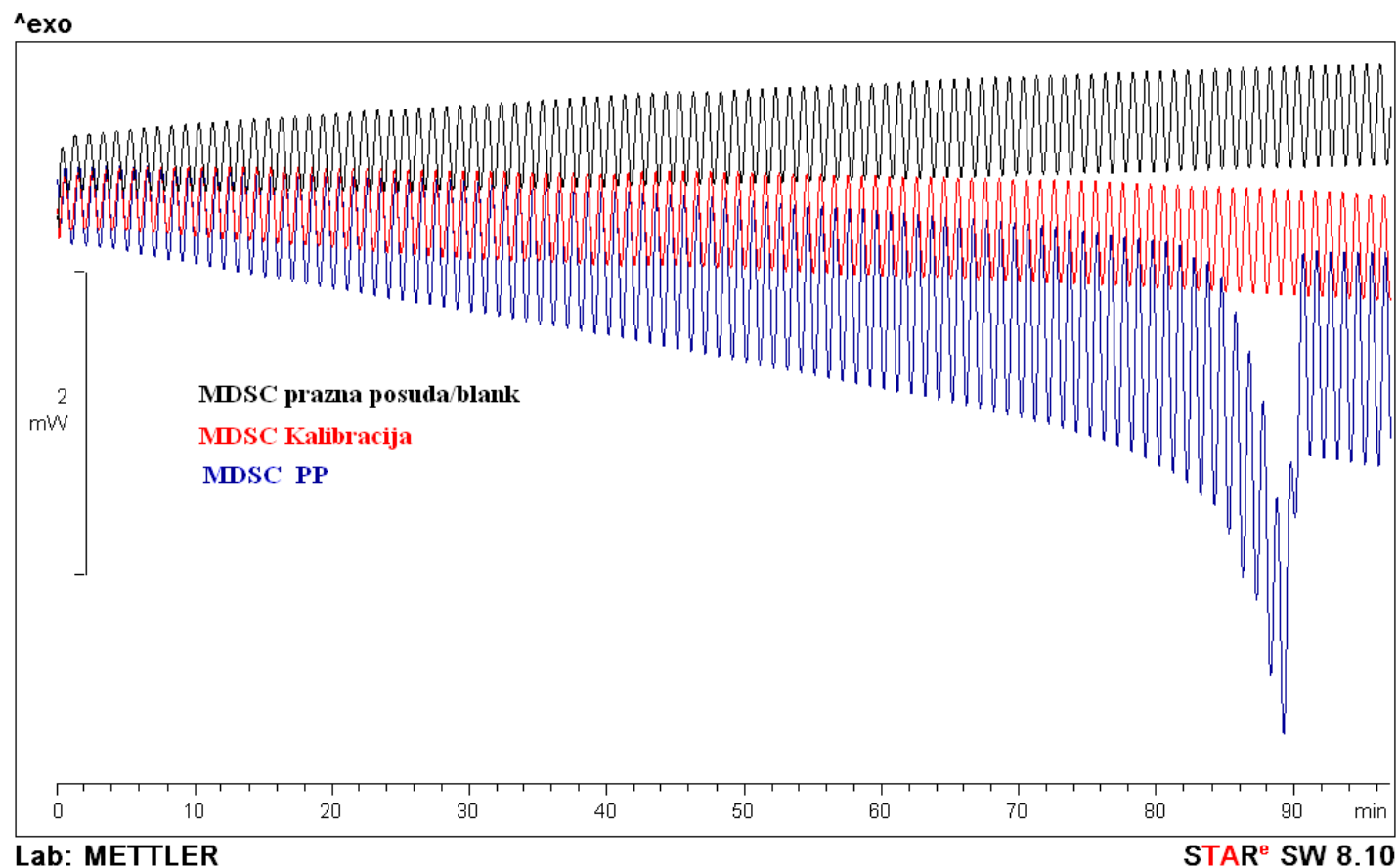
Rezultat mjerenja:



MDSC krivulja za uzorak

MODULACIJSKI DSC (MDSC)

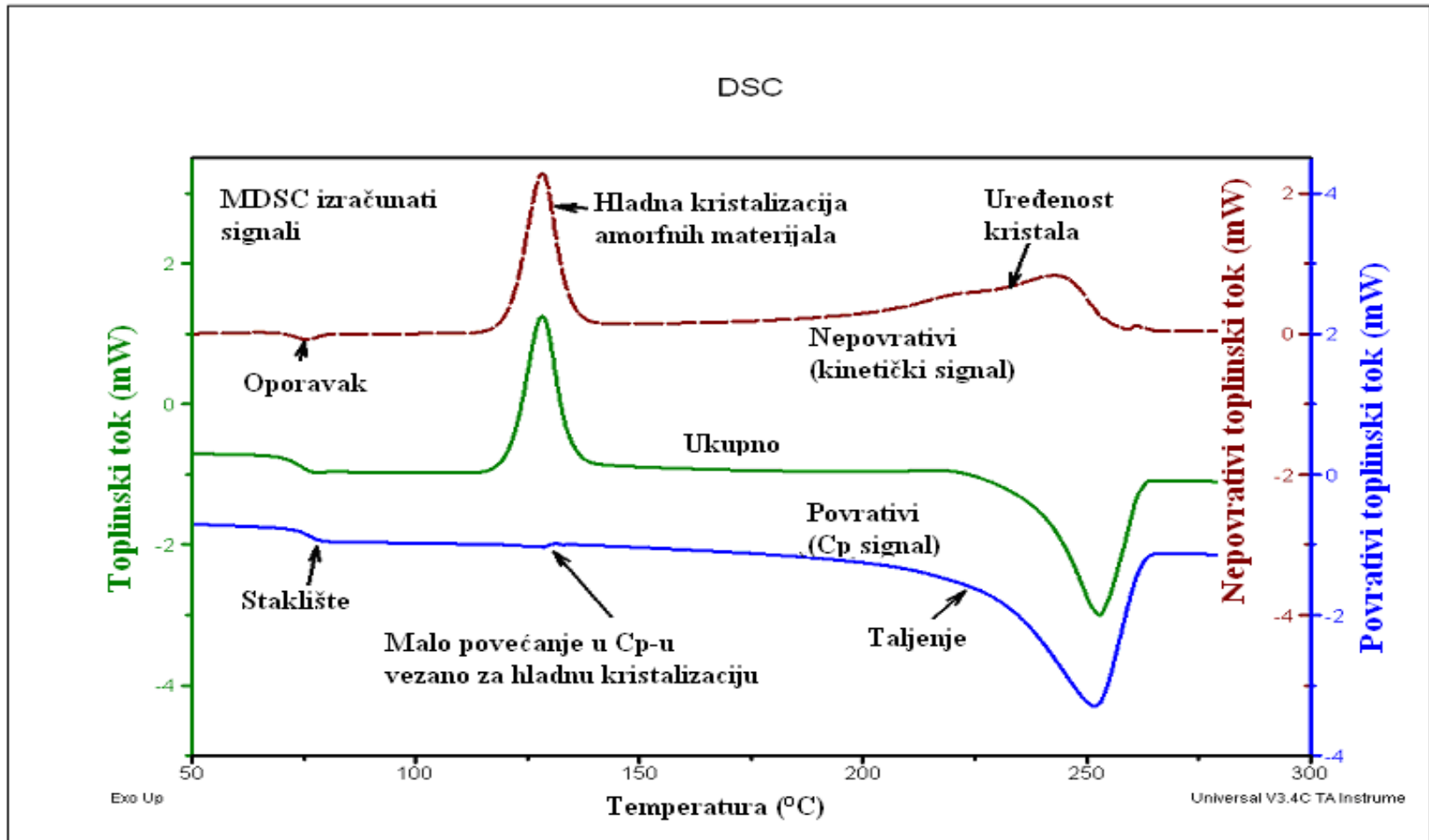
- ✓ Krivulje dobivene iz tri navedena mjerenja se preklope



Prikaz preklopljenih MDSC krivulja

MODULACIJSKI DSC (MDSC)

✓ I dobije se krivulje iz kojih se očitaju fazni prijelazi



HVALA NA PAŽNJI

PITANJA ?