



KARAKTERIZACIJA I IDENTIFIKACIJA PROIZVODA

Nastavnik: Prof.dr.sc. Emi Govorčin Bajsić, Zagrepčanka 2.kat
egovor@fkit.unizg.hr

Asistent: Mario Meheš, mag. ing. Cheming., HVU, Črnomerec
mmehes.fkit.unizg.hr



Akad.god. 2025./2026.

Toplina:

oblik energije proporcionalan kinetičkoj energiji gibanja molekula (premještanje , rotacija i vibracija molekula)

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

Jedinica: J (m²kgs⁻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 svojstva materijala

- Dobro određena svojstva materijala važna su za njegovu primjenu

- Svojstva materijala

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

Toplinska svojstva

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 toplotinska svojstva materijala

- Toplotinski kapacitet c
- Toplotinsko širenje (ekspanzija) α
- Toplotinska provodnost k

Toplinski kapacitet

spособnost 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 molarom toplinskom kapacitetu pri stalnom tlaku (**C_{p,m}**) i molarom 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 α predstavlja **linearni koeficijent toplinskog širenja (ekspanzije)** $(^{\circ}\text{C})^{-1}$

Toplinsko širenje (ekspanzija)

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

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 (ekspanzija)

Meki materijali $\longrightarrow$ Veliki α

Tvrđi materijali $\longrightarrow$ Mali α

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

Volumni koeficijent toplinskog širenja α_v

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

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

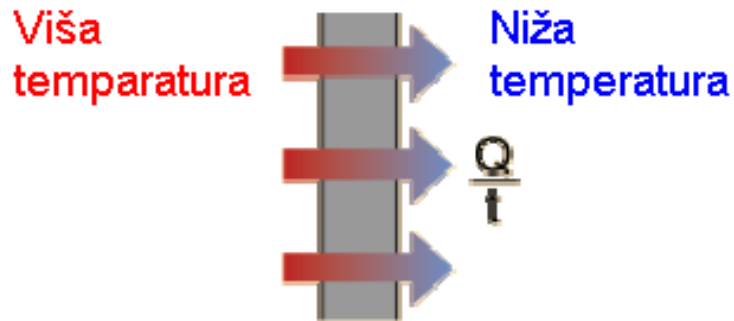
ΔV -promjena volumena u temperaturnom intervalu ΔT

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



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

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

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

Svojstva materijala

Priroda materijala

Čisti
Kompozit
Mješavina

Aditivi

Punila, katalizatori
Omekšavala
Antioksidansi
Nečistoće

Svojstva materijala

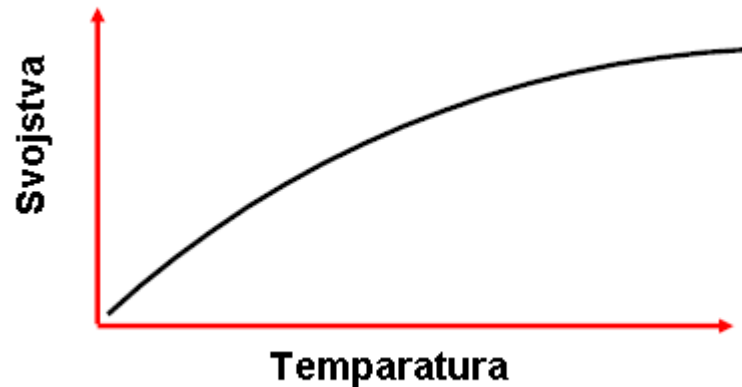
Preradba

Toplinska obrada
Mehaničko naprezanje

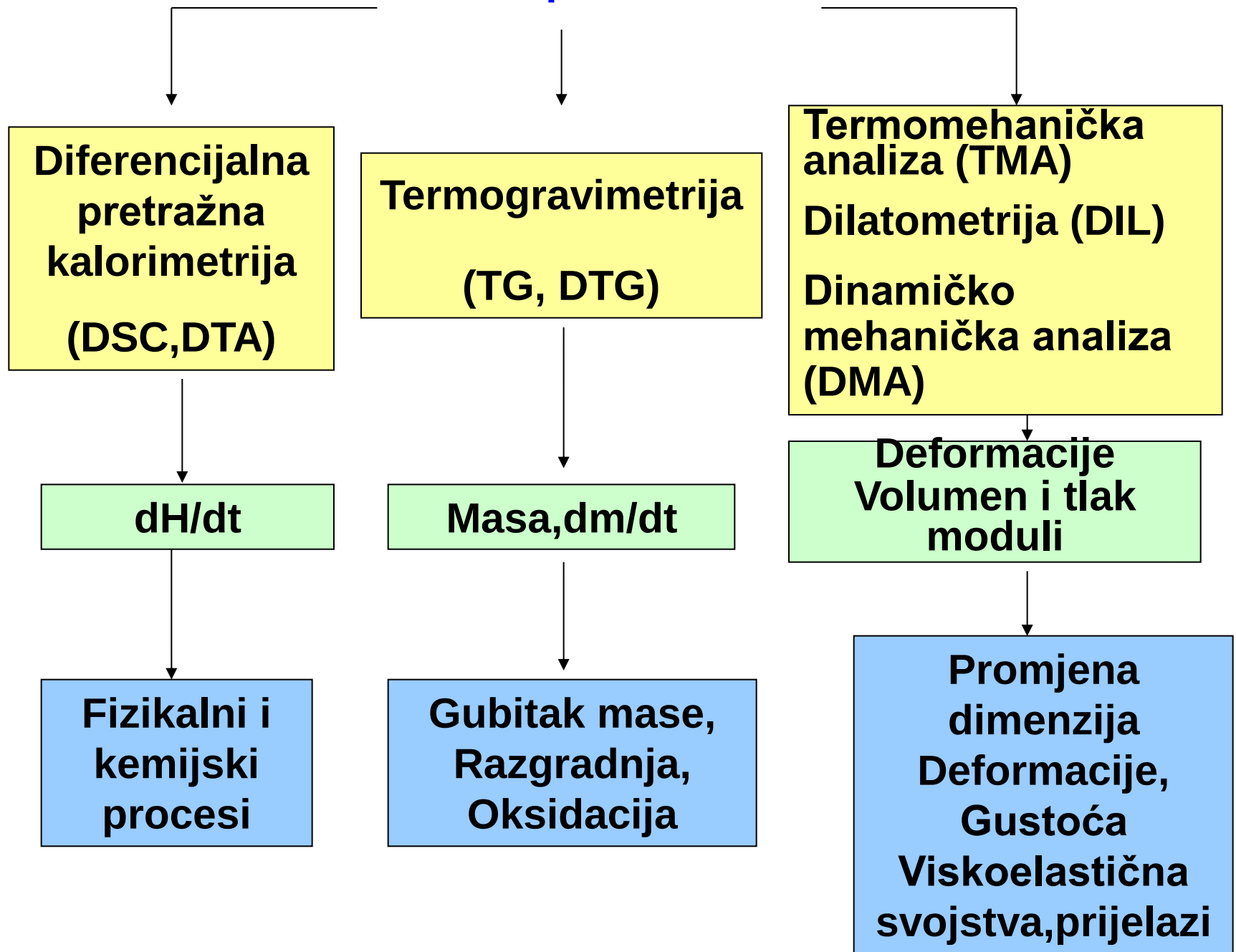
Toplinska analiza

ICTAC (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry)

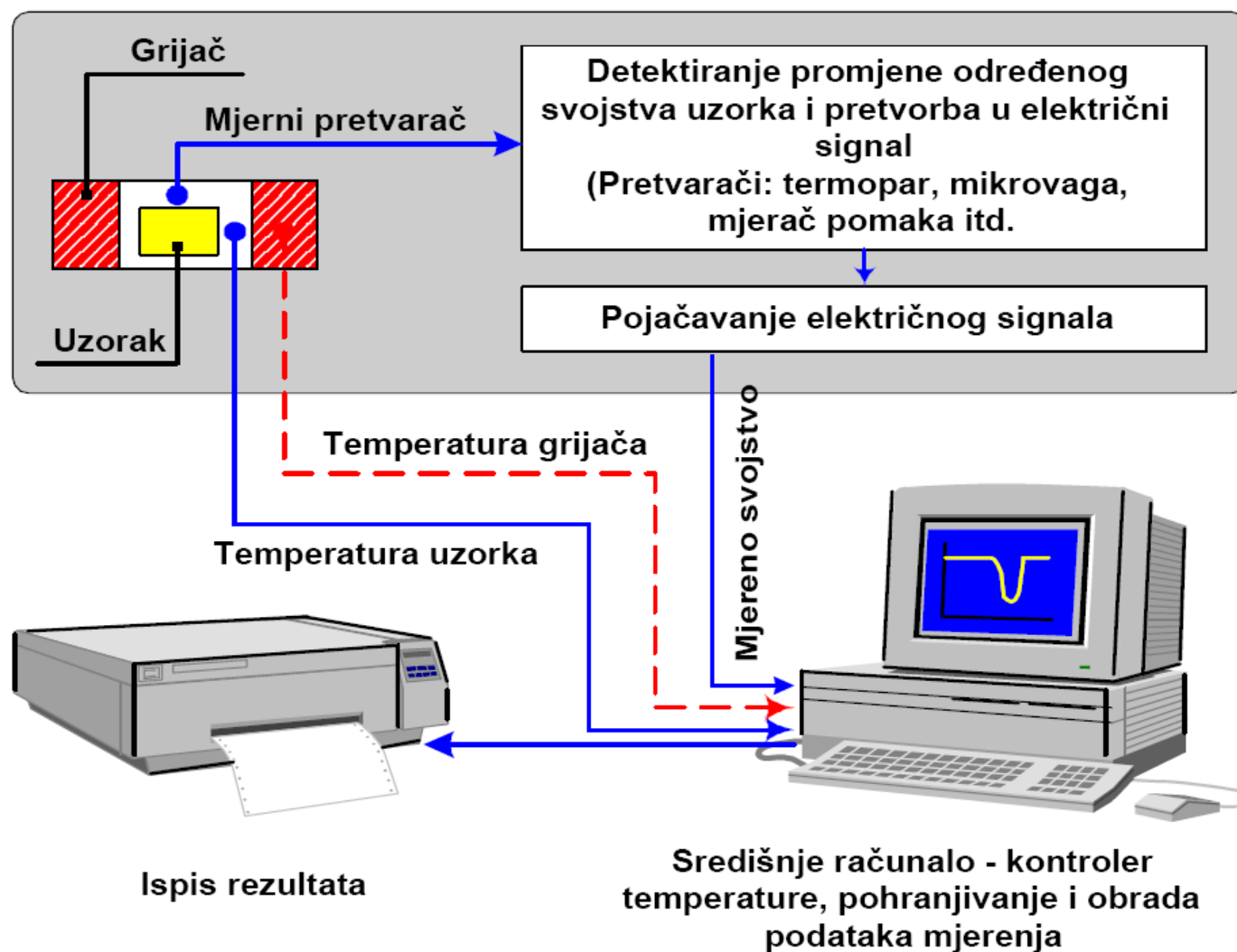
“grupa tehnika u kojima se svojstva materijala mjere u funkciji temperature”



Tehnike toplinske analize



Što je toplinski analizator?



Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC

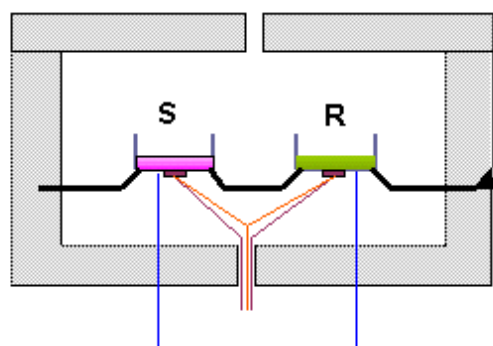
DSC je najviše korištena toplinska tehnika toplinske analize

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

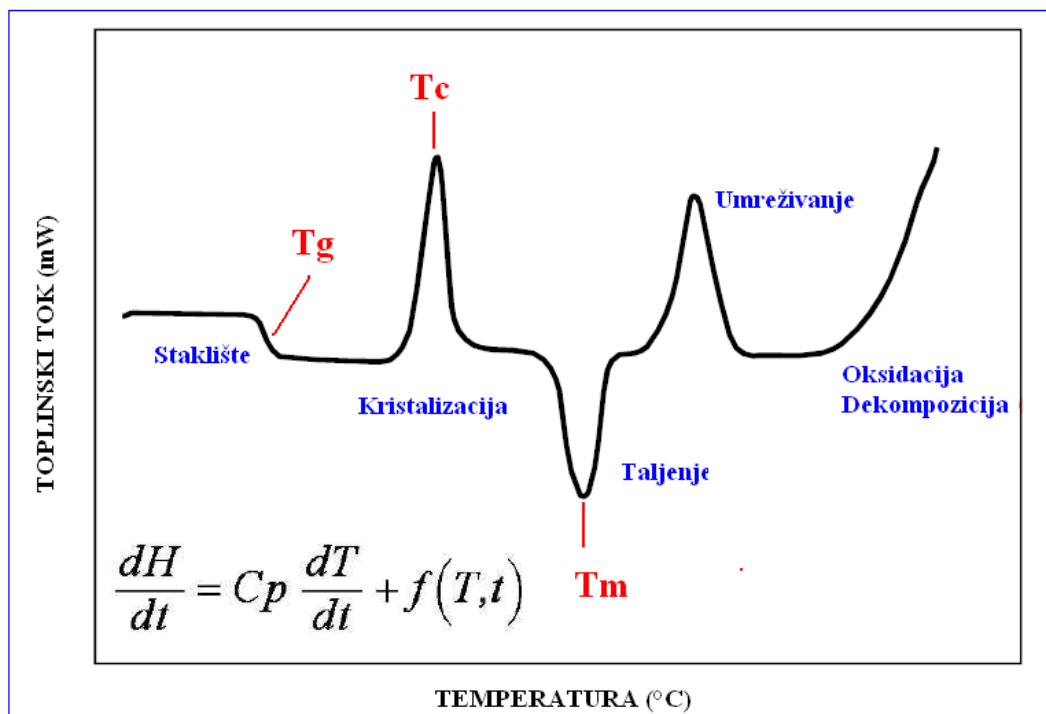
Temperatura
prazne posude
(reference)



Razlika u
temperaturama=TOPLINSKI TOK



Diferencijalna pretražna kalorimetrija DSC



Staklišće

Tg

Kristalište

Tc

Talište

Tm

Promjena entalpije

ΔH_m

Kristalnost

$\chi_c(\%)$

Nadmolekulska struktura

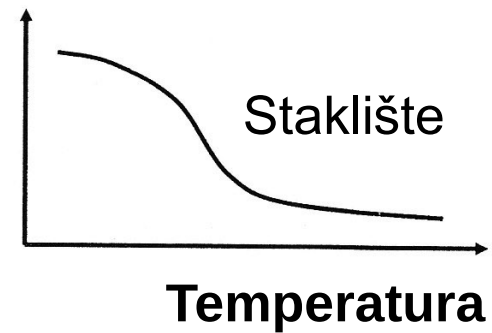
Polimeri:

- Amorfni
- Kristalni

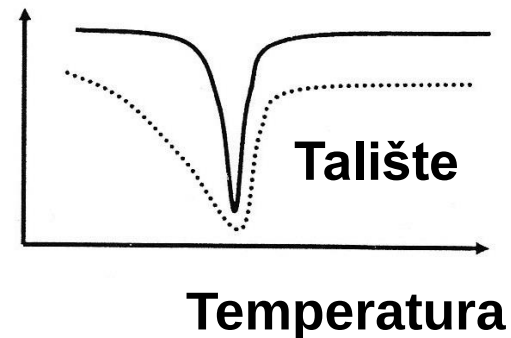


Krutina $\longrightarrow$ Talina

Amorfno



Kristalno



Nadmolekulska struktura

Djelomično kristalan polimer



Kristalna faza

- Zagrijavanjem se tali i kod DSC tehnike imamo endotermni pik

Amorfna faza

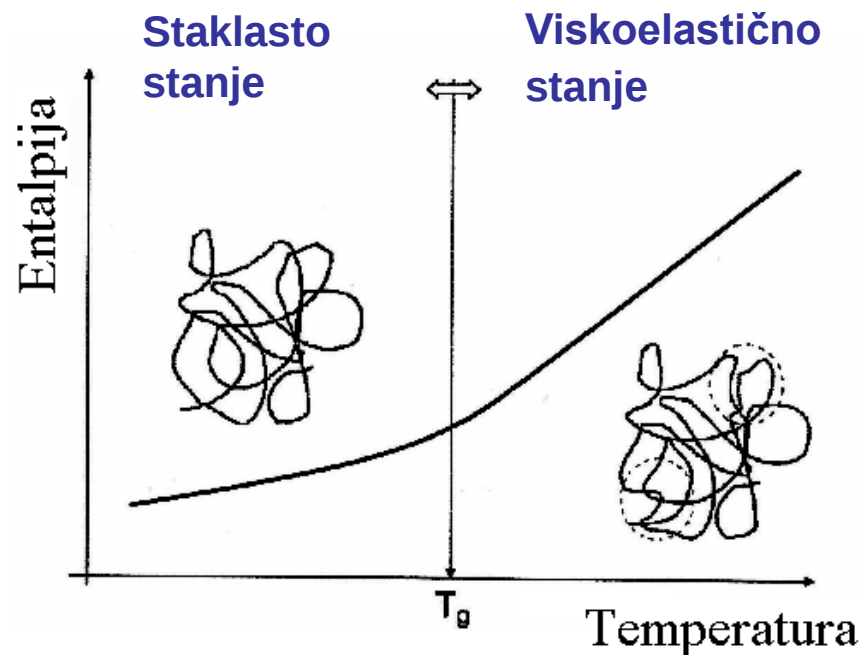
- T_g

Temperatura staklastog prijelaza (staklište) T_g

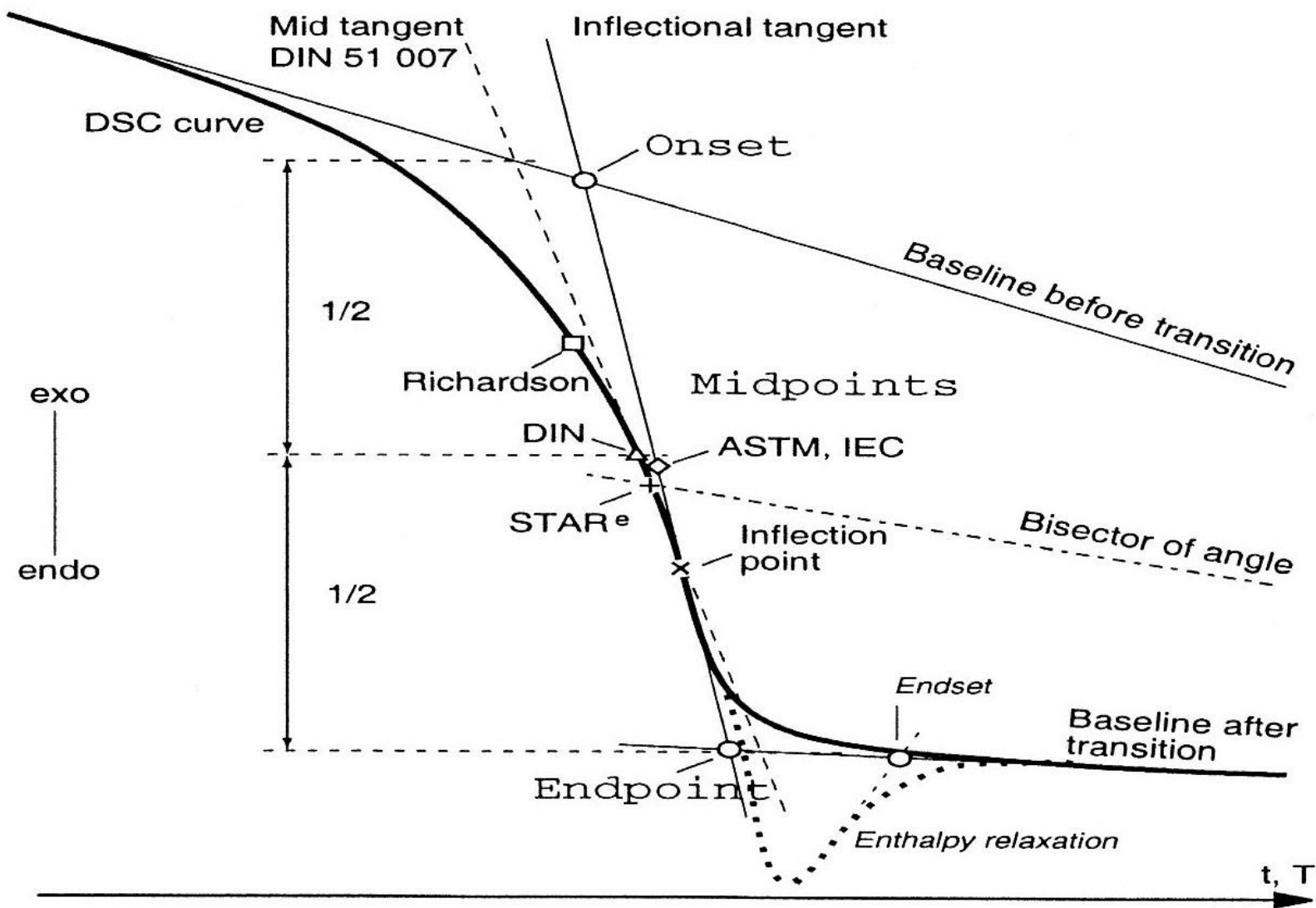
- Svojstvo amorfni materijala, termodinamički **prijelaz II reda**
- U staklastom stanju ($T < T_g$), molekule su zamrznute. Mogu samo neznatno vibrirati, ali se ne pokreću
- U viskoelastičnom stanju ($T > T_g$) polagano pokretanje molekula
- **Staklište** je mjera promjene toplinskog kapaciteta

Temperatura staklastog prijelaza (staklište) T_g

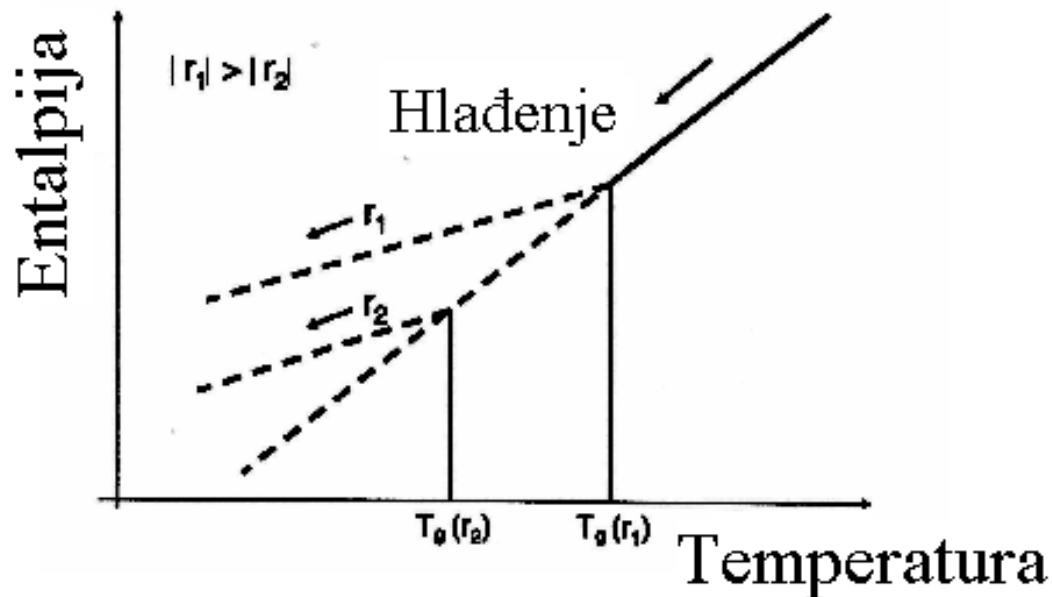
Temperatura staklastog prijelaza, staklište, T_g , je prijelaz iz staklastog u viskoelastično stanje.



Određivanje Tg-a , DSC analiza



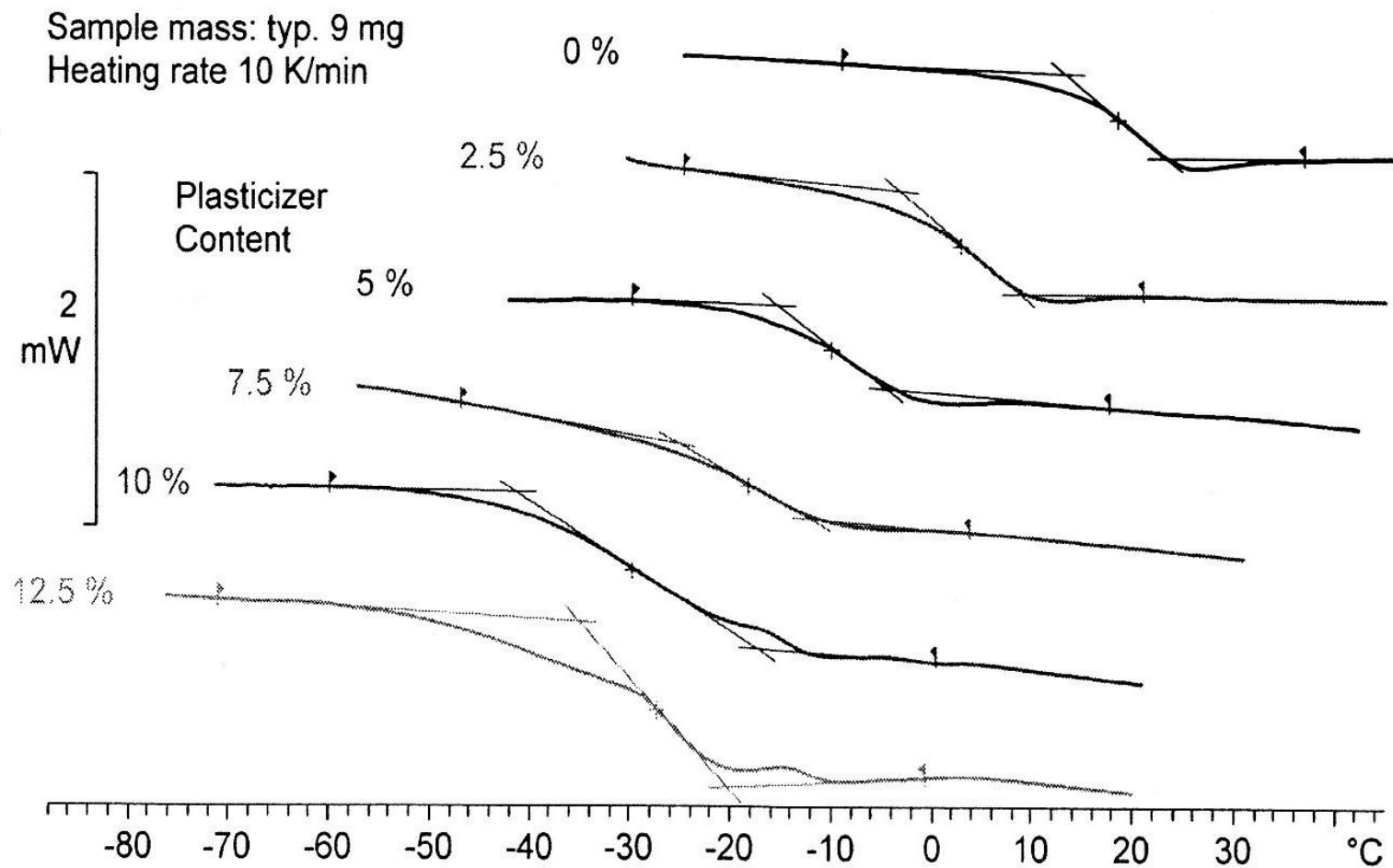
Utjecaj brzine hlađenja na T_g



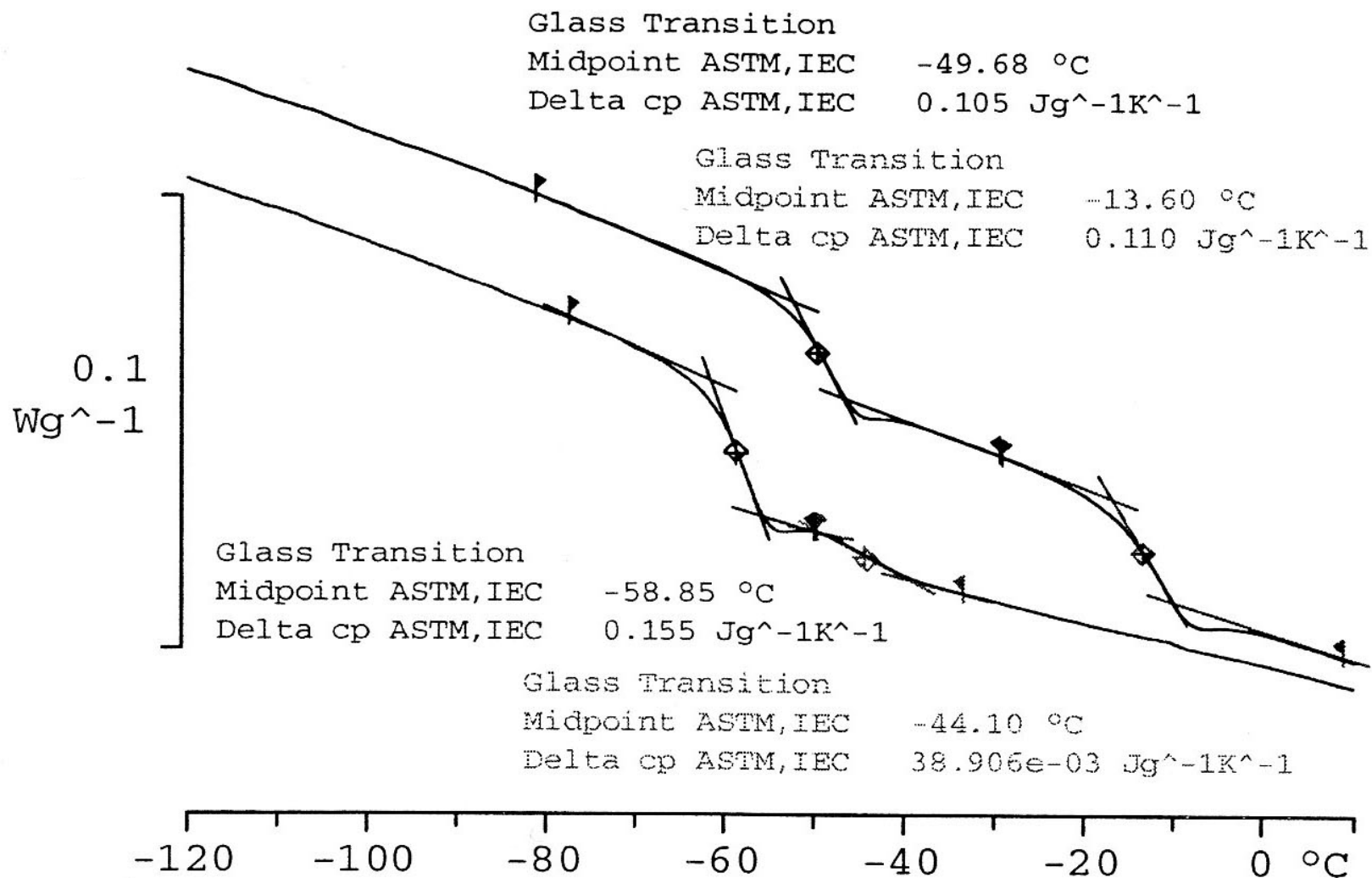
Sporo hlađenje: molekule polimernog lanca imaju više vremena za orijentaciju i kristalizaciju $\implies$ **veća kristalnost**

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

Utjecaj omekšavala na T_g



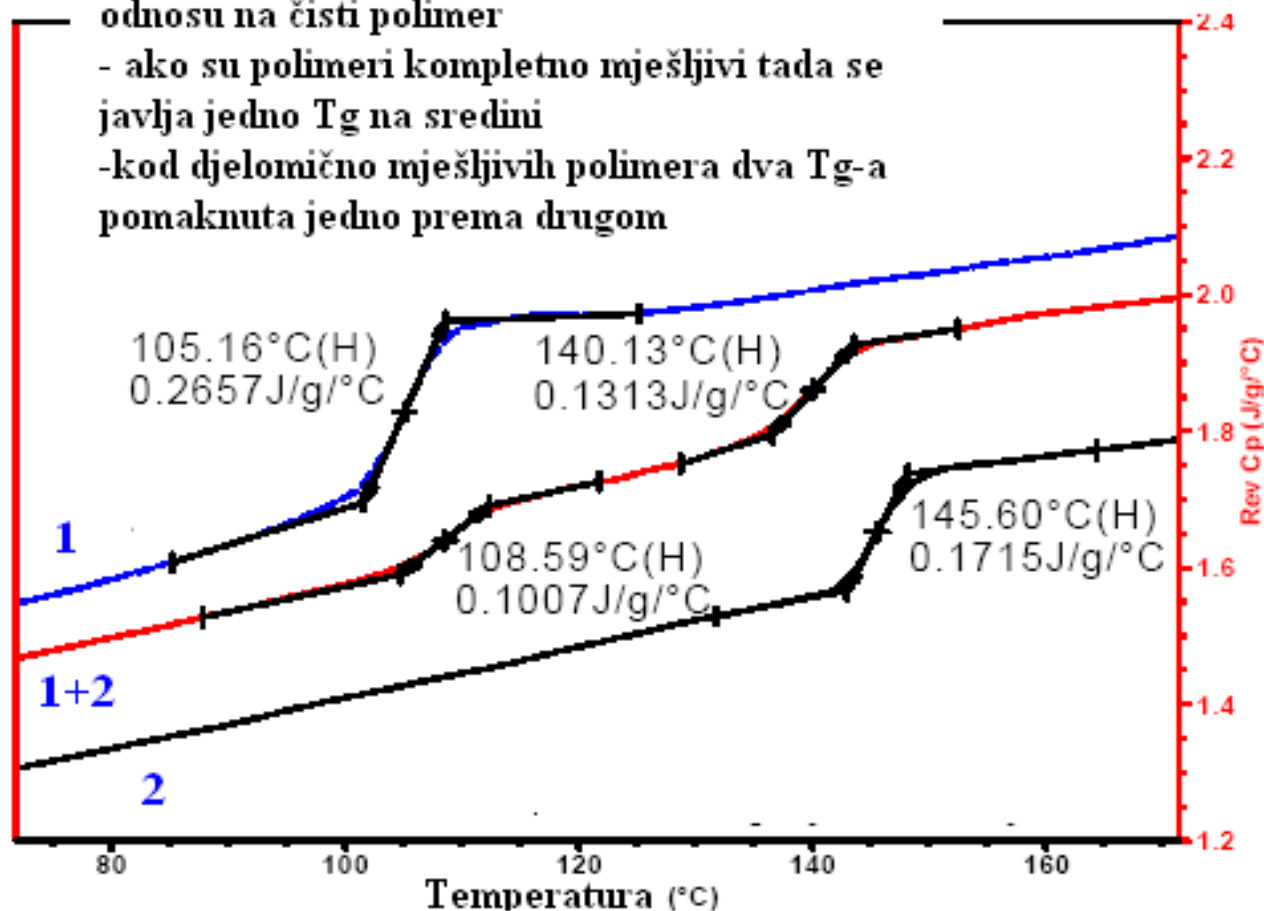
Tg nemješljivih mješavina



Tg djelomično mješljivih mješavina

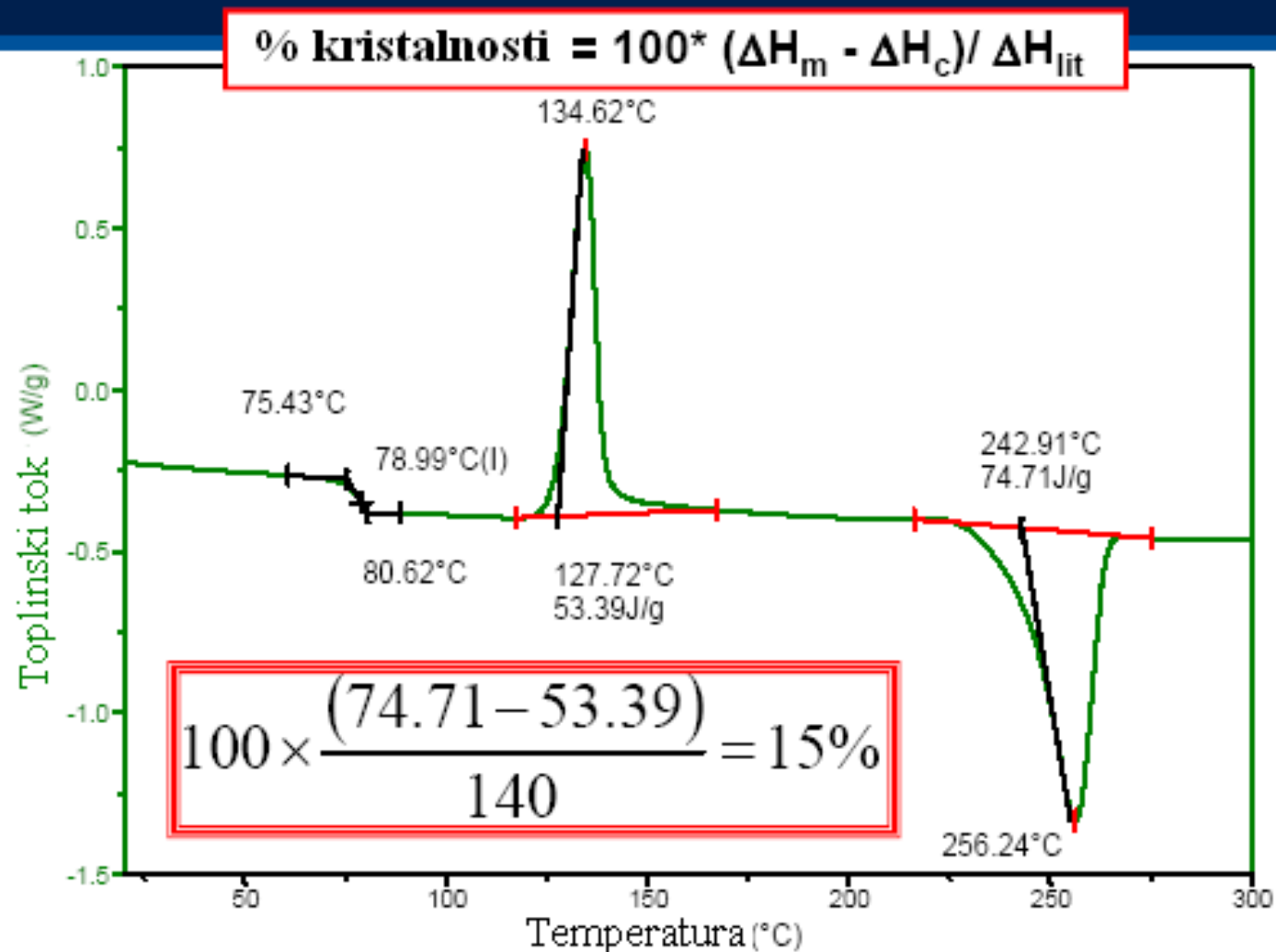
Djelomično mješljivi amorfni polimeri

- 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



Određivanje stupnja kristalnosti

PET



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 Gibbs-ove slobodne entalpije jednake :

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

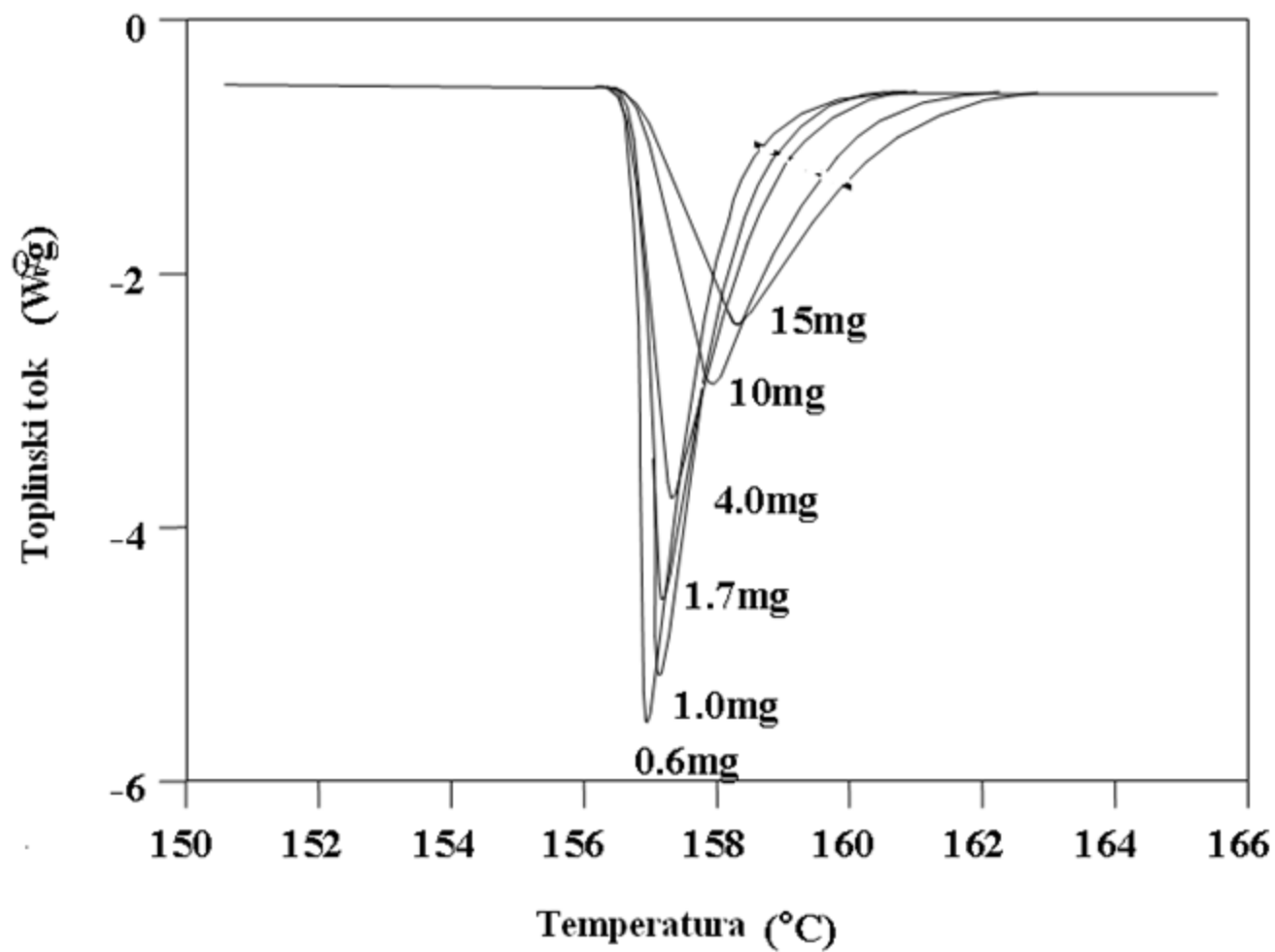
To dovodi do jednostavnog izraza za temperaturu taljenja:

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

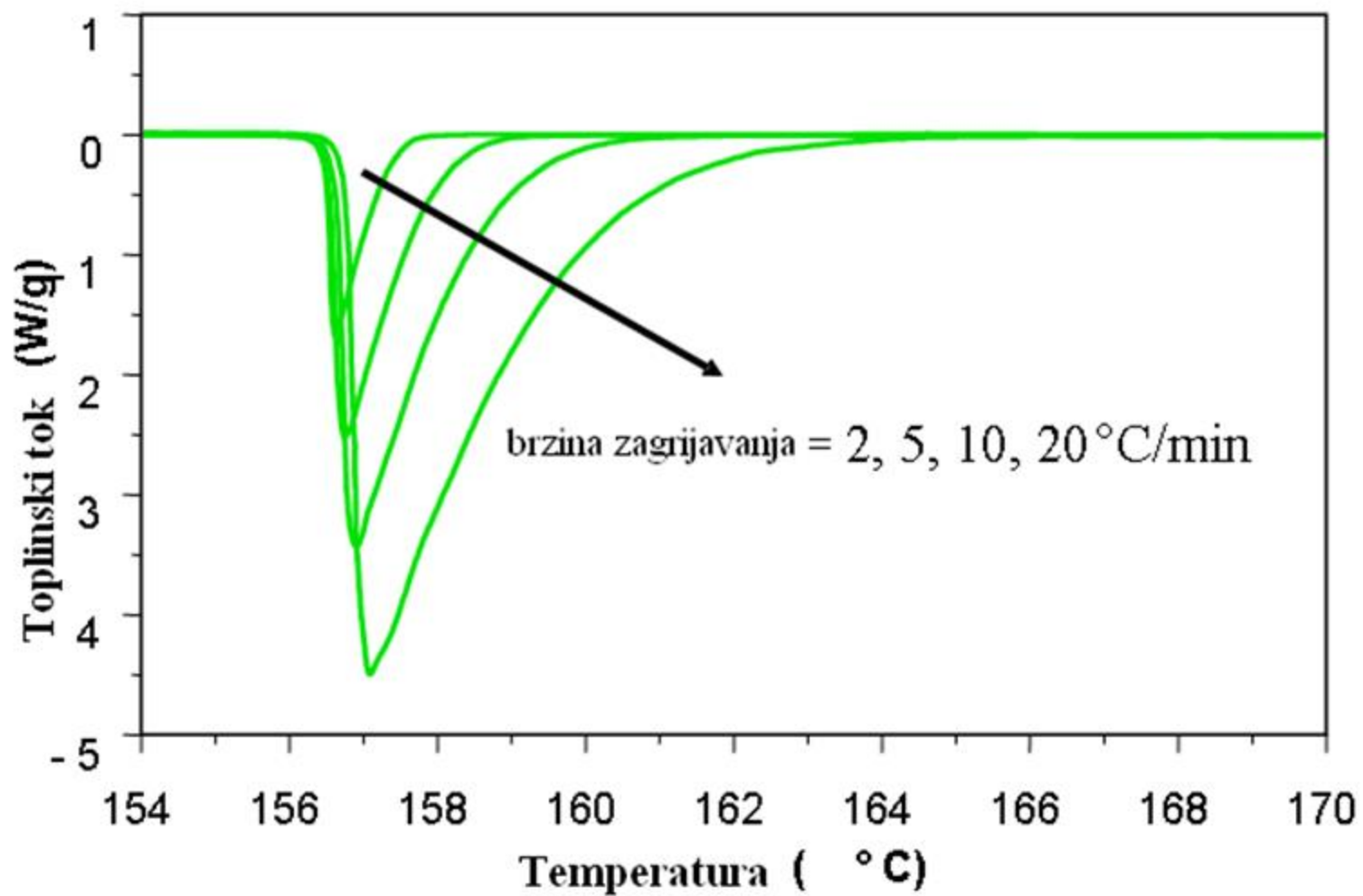
ΔH je razlika entalpije između kristalne i tekuće faze odnosno toplina taljenja, to je energija potrebna za razrušavanje kristalne rešetke.

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

Utjecaj mase uzorka na talište



Utjecaj brzine zagrijavanja na talište



Odabir tehnike:

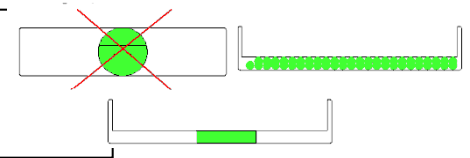
DSC
TMA
TGA
DMA

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

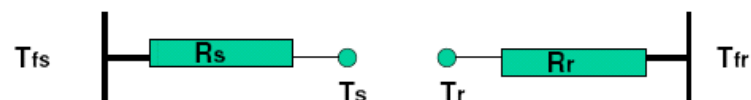
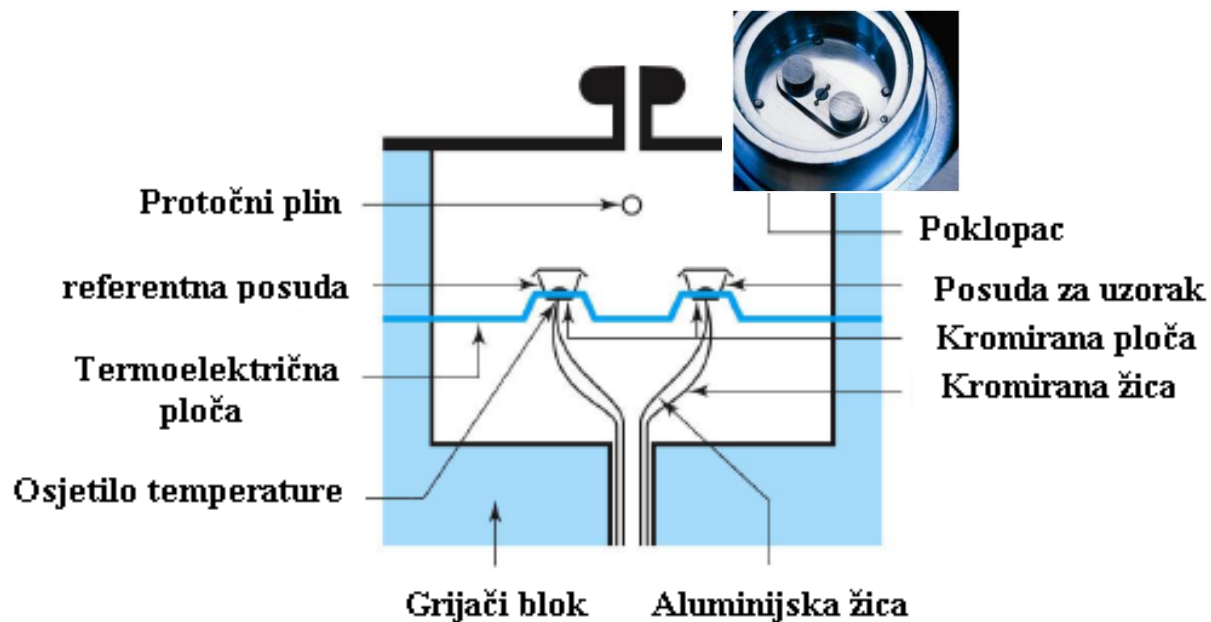
- inertna atmosfera, kisik, zrak (DSC, TGA)

NAKON MJERENJA

- gubitak mase (TGA)
- morfologija
- boja

KARAKTERIZACIJA

DSC s toplinskim tokom



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

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

$$\Delta Q = Q_s - Q_r$$

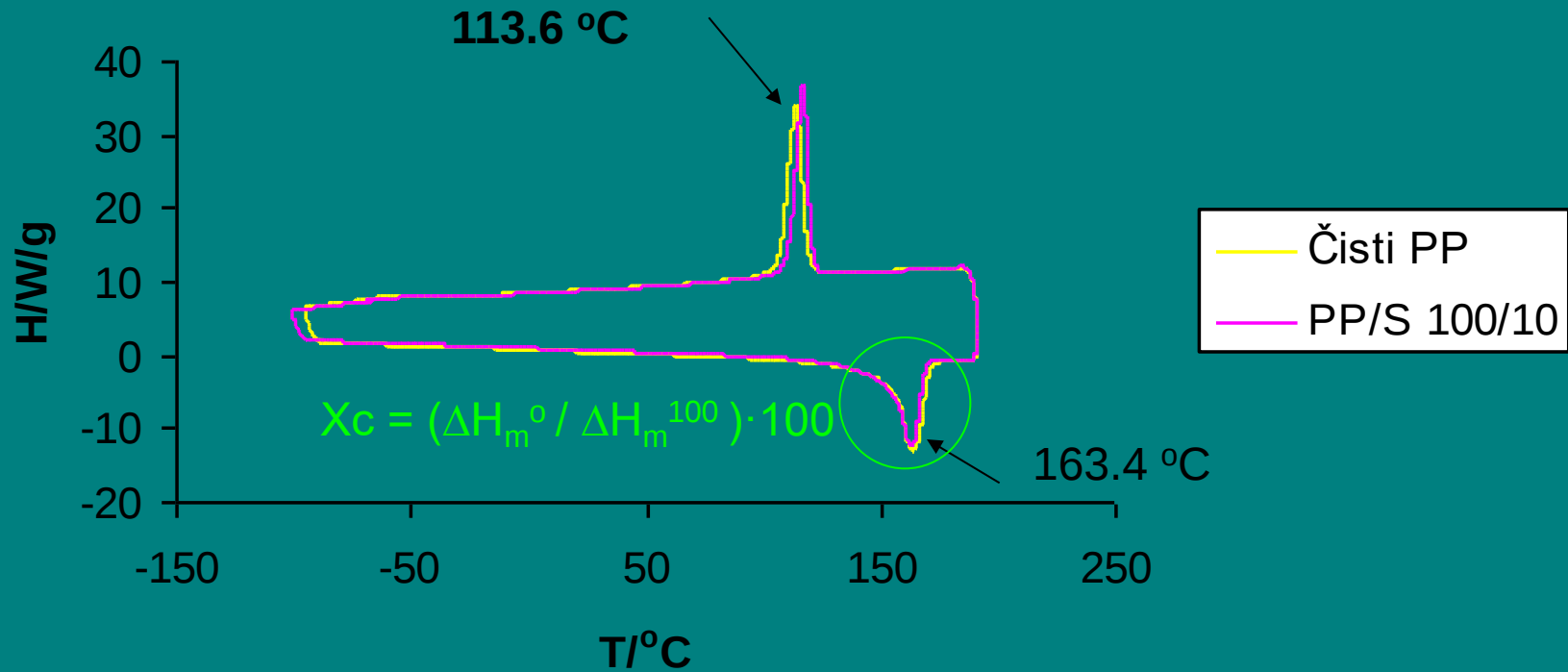
Mjeri se razlika toplinskog toka između uzorka i reference pri kontroliranom temperaturnom programu

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

Toplinski tok

Brzina zagrijavanja

DSC za čisti PP i PP sa silikom



ΔH_m 100 % PP = 165 J/g

X_c PP = 62 %

HVALA NA PAŽNJI

PITANJA?