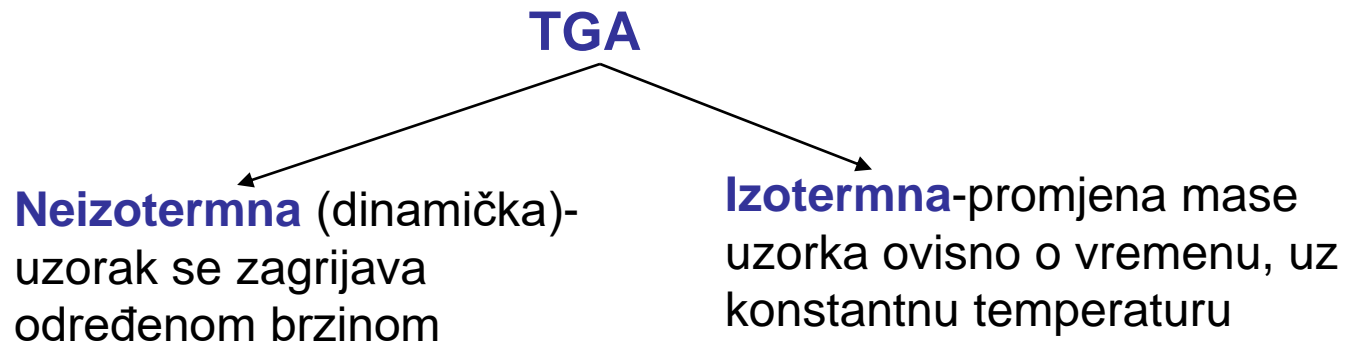


TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)



FKITMCMXIX

TGA je tehnika kojom se prati **promjena mase uzorka u ovisnosti o temperaturi /ili vremenu**, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere (dušik, zrak, kisik)



TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

OPĆENITO

Za komercijalni TGA područje temperature je od 25 do 1000 °C.
Koriste se inertni plinovi: dušik, argon ili helij; oksidirajući plinovi: zrak ili kisik.

TGA tehnikom može se registrirati gubitak mase vezan za:

- lako hlapive komponente (apsorbirana vlaga ili voda)
- zaostalo otapalo ili aditivi niske molekulske mase
- oligomeri

Između
25 i 300°C

- produkti koji nastaju nakon reakcije umrežavanja fenolnih ili amino smola (voda i formaldehid)

Između
100 i 250°C

- razgradni produkti koji nastaju pucanjem lanca polimera

iznad 200 ne
više od 800°C

TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

OPĆENITO

Koje informacije o materijalu se mogu dobiti TGA tehnikom?

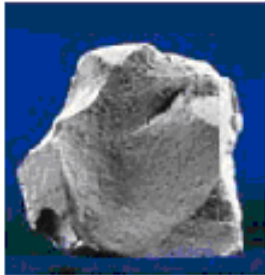
- sastav
- udio organske komponente
- udio anorganske komponente
- udio dodataka (aditiva)

Nadalje:

- stupanj umreženja
- toplinska postojanost → preko toplinskih i termooksidativnih procesa
- kinetika preko odgovarajućih modela
- životni vijek materijala



Organski spojevi
Kemikalije



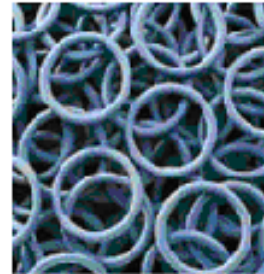
Anorganski spojevi
Minerali
Keramike
Metali



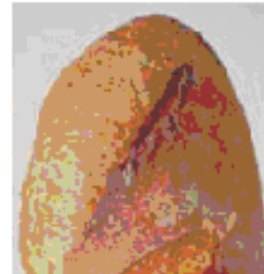
Farmacija
Lijekovi



Petrokemija
Ulja
Masti
Bitumeni



Polimeri
Termoplasti
Elastomeri



Prehrana
Masti
Proteini
Ugljikohidrati



Materijali
Kompoziti
Aditivi
Premazi

KALIBRACIJA I STANDARDI ZA KALIBRACIJU

U tablici su prikazani uobičajeni materijali za temperaturnu kalibraciju TGA instrumenta.

Materijal	Temperatura taljenja °C
Indij	156,6
Kositar	231,9
Olovo	327,5
Cink	419,5
Aluminji	660,3
Srebro	961,8

OSMIŠLJAVANJE I PROVOĐENJE TGA MJERENJA



Termogravimetrijska analiza omogućuje kontinuirano praćenje promjene mase uzorka u funkciji temperature i / ili vremena.

Prije provedbe TGA eksperimenta treba odabrati:

- posudicu za mjerenje
- masu uzorka
- temperaturni program
- atmosferu (inertnu ili oksidativnu)

OSMIŠLJAVANJE I PROVOĐENJE TGA MJERENJA

Posudice za mjerenje

Za karakterizacija polimernih materijala obično se koriste posudice od:

- **Platine** koje podnose temperature do 800°C i više
- **Aluminijske** se koriste na temperaturama nižim od 660 °C (temperatura taljenja Al)
- **Keramičke** se koriste se za mjerenje na temperaturama iznad 900 °C

Primjer komercijalnih TGA posudica:

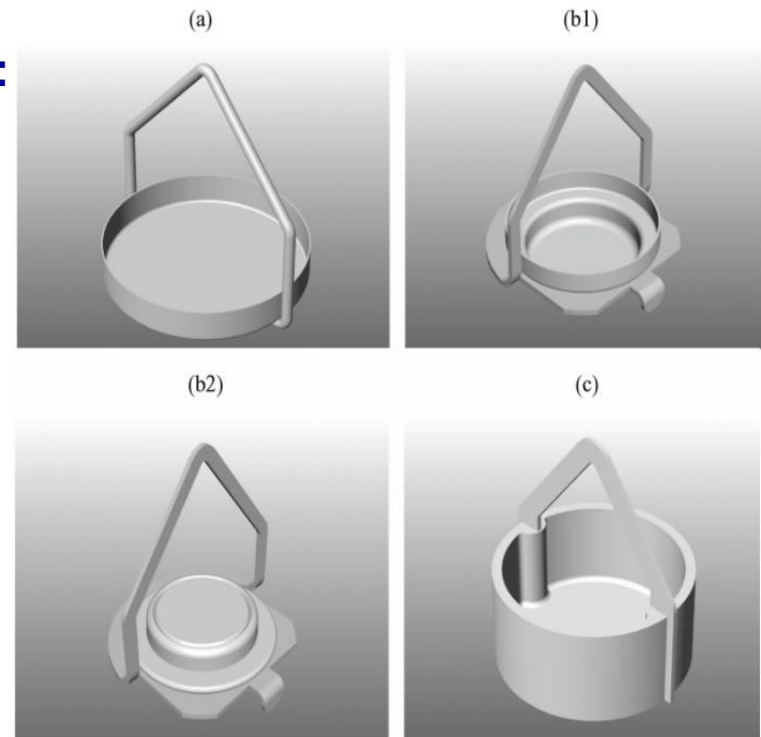
(a) platinasta 50 i 100 μ L

(b) aluminijska 80 μ L

(b1) otvorena

(b2) zatvorena

(c) keramička 250 μ L



Temperature koje se koriste kod TGA mjerenja ovise o vrsti materijala:

- tekućine 100 – 300 °C
- polimeri 500 – 600 °C
- punila i toplinski postojani polimeri 650 – 1000 °C

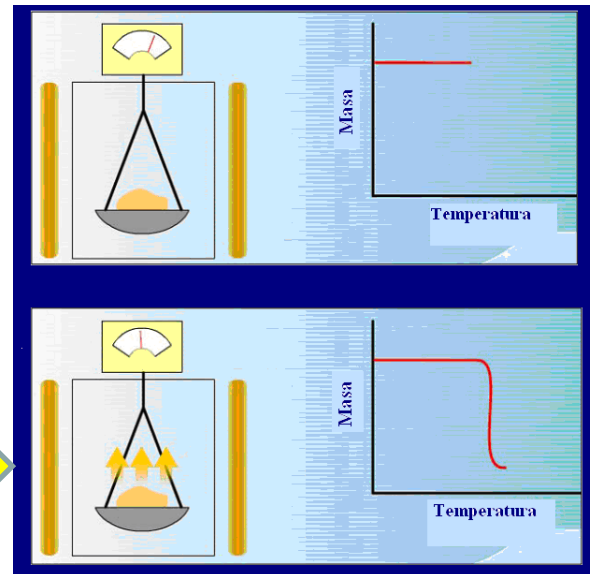
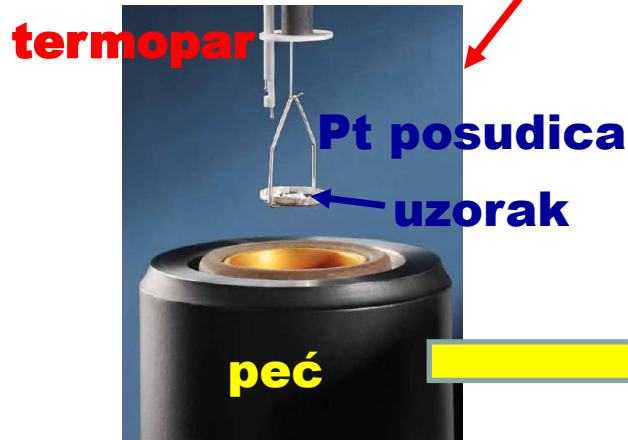
Brzine zagrijavanja obično su u području od 5 – 20 °C /min

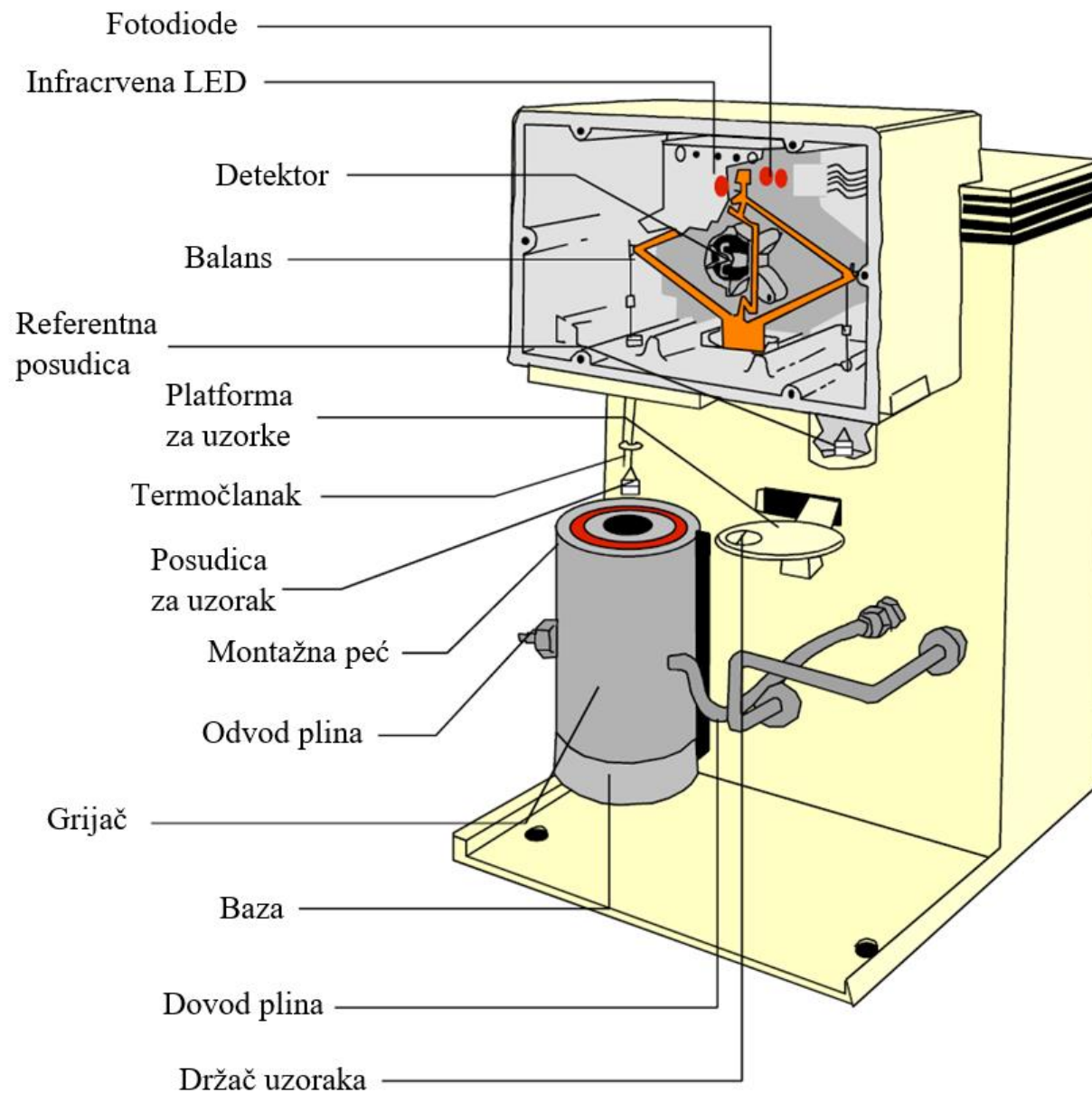
Protok plina kroz peć čija je vrijednost prema preporukama proizvođača 50 mL/min

OSMIŠLJAVANJE I PROVOĐENJE TGA MJERENJA

Kako početi TGA mjerenje:

- 1) Tariranje prazne posudice
- 2) Postavljanje uvjeta mjerenja:
 - temperaturno područje
 - brzina zagrijavanja
 - protok plina
- 3) Postavljanje uzorka u posudicu
- 4) Zatvaranje peći
- 5) Pokretanje eksperimenta

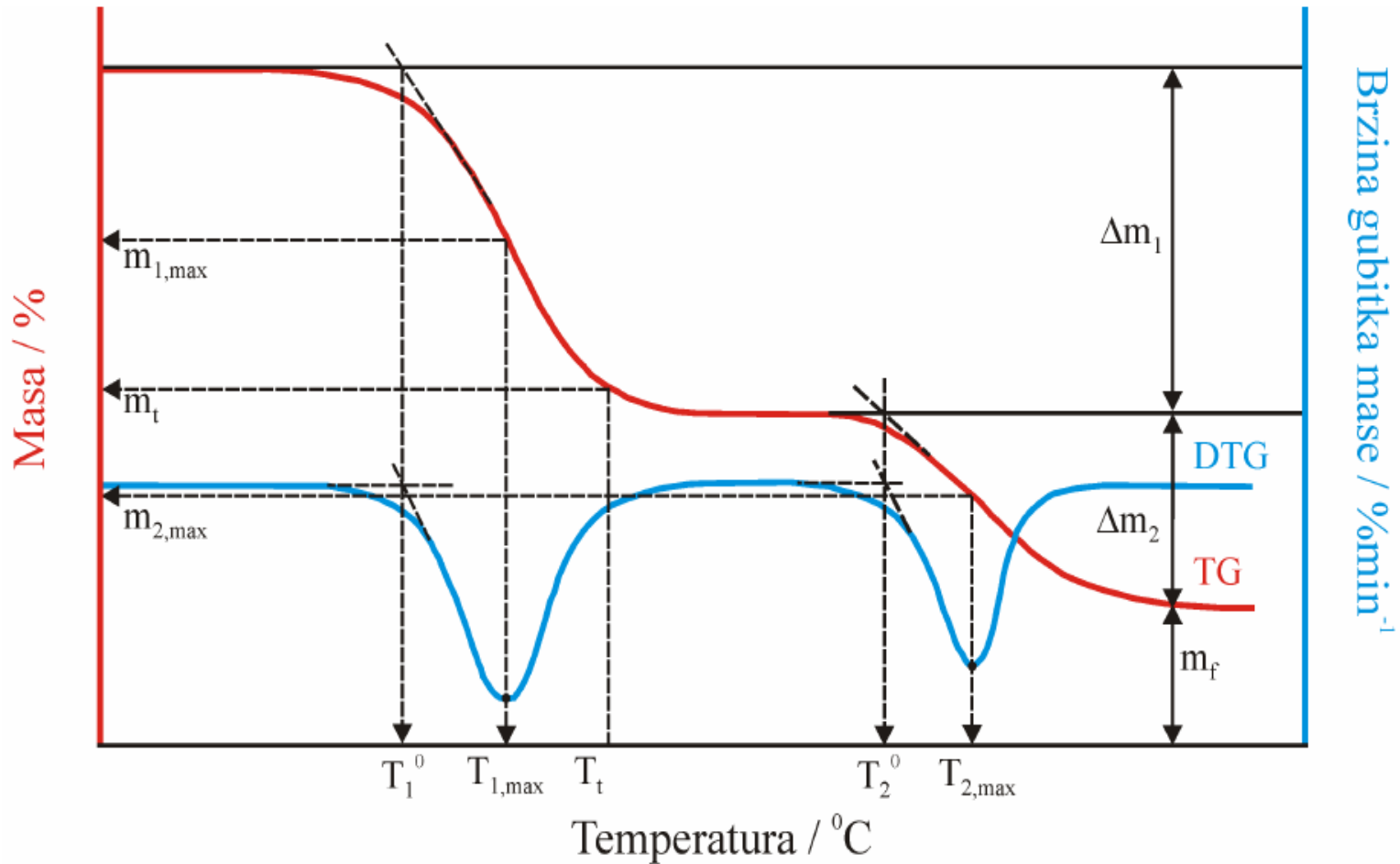




Shematski prikaz elemenata **TGA** uređaja TA Instruments Q500

REZULTAT TGA MJERENJA

TG krivulja
DTG krivulja



REZULTAT TGA MJERENJA

Očitano iz TG i DTG krivulje:

T° - temperatura početka razgradnje (onset) - određuje se kao sjecište tangenti povučenih uz baznu liniju i uz silazni dio TG krivulje u točki minimuma (°C)

T_{\max} - temperatura pri maksimalnoj brzini razgradnje - određuje se kao temperatura maksimuma DTG krivulje (°C)

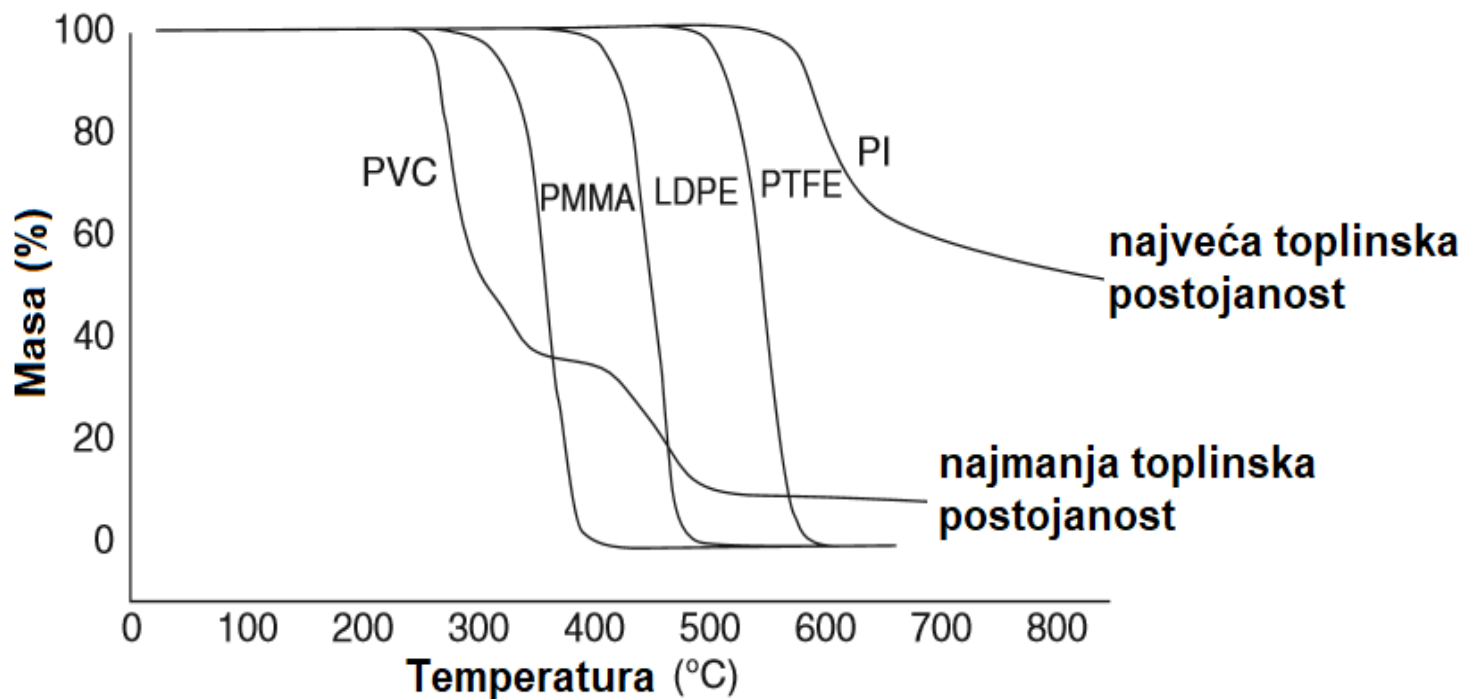
m_p – početak gubitka mase uzorka (%)

m_f - konačna masa uzorka (%)

Δm - promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje

TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA

Kako odrediti toplinsku postojanost više polimera?



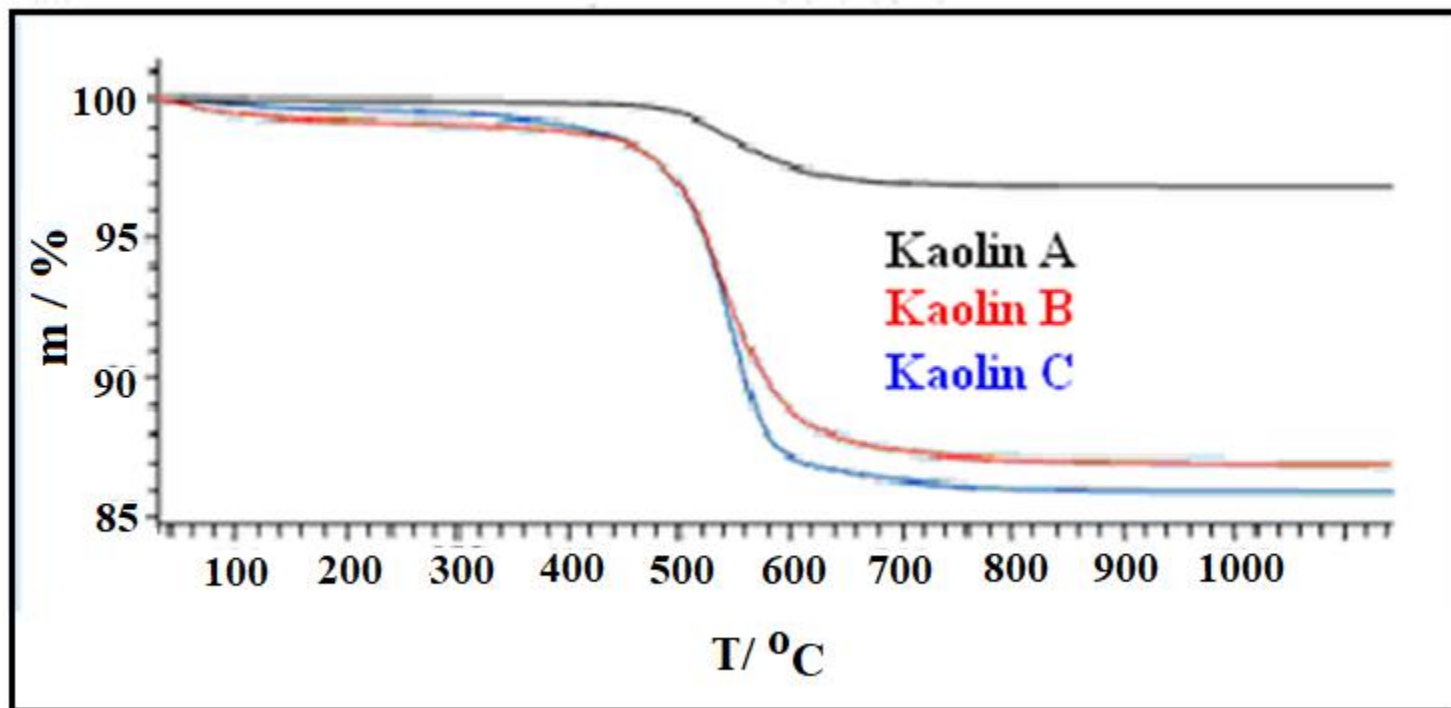
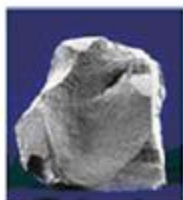
TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA

Općenito, polimeri se razgrađuju radikalskim mehanizmom, koji počinje pucanjem veza na temperaturi razgradnje, a ovisan je o jakosti veza i strukturi polimera.

Ovaj mehanizam može se podjeliti u tri skupine:

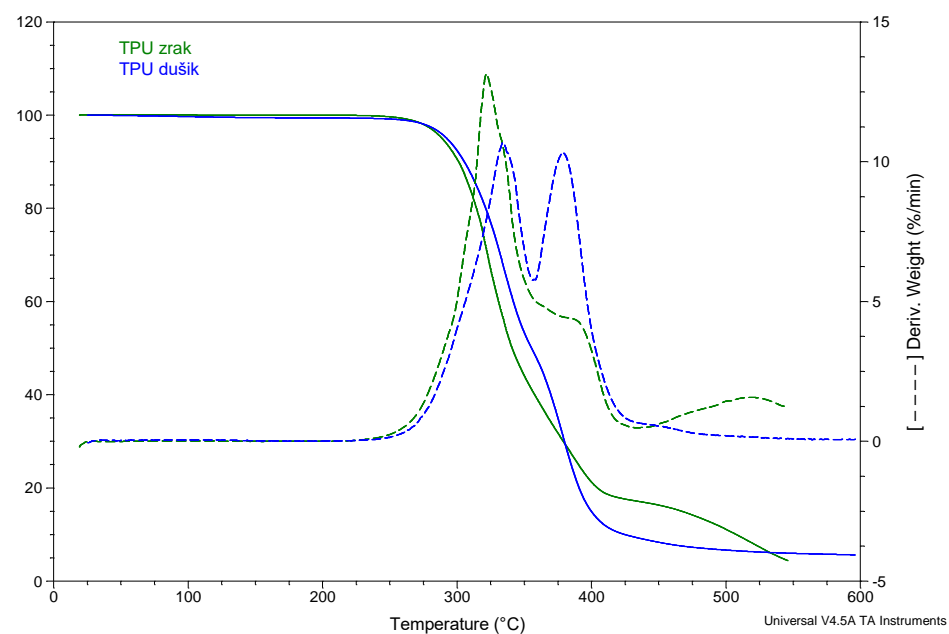
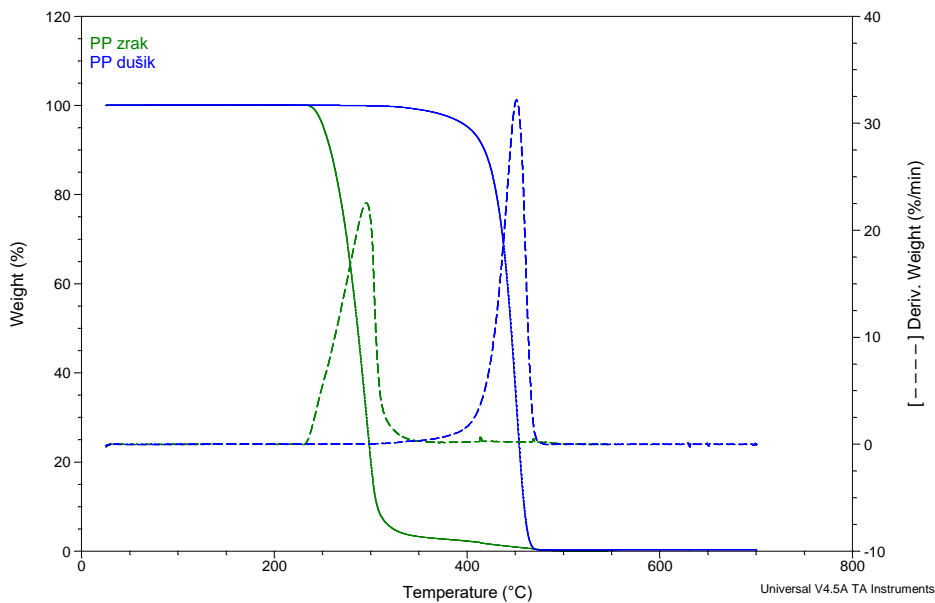
- nasumično pucanje lanca (primjer razgradnja polietilena)
- diocijacija do monomera (npr.razgradnja PMMA ili polioksi metilena (POM))
- uklanjanje bočnih skupina (npr. razgradnja PVC-a (HCl skupine))

TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA



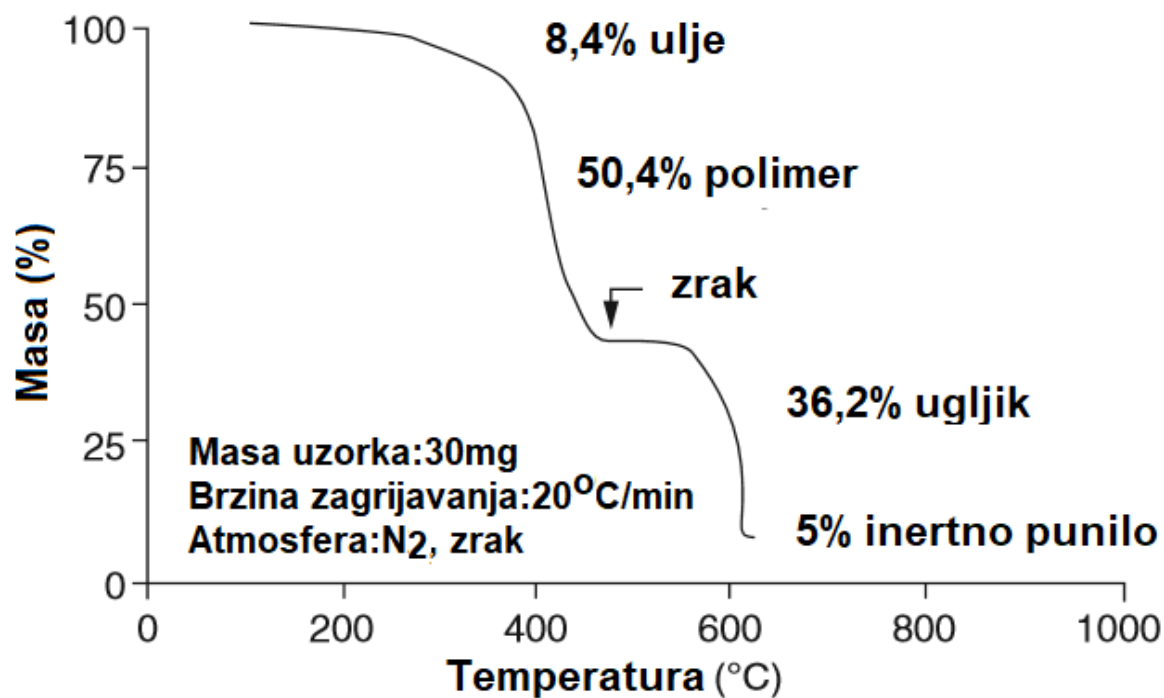
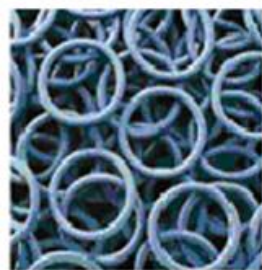
TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA

Termooksidativna razgradnja

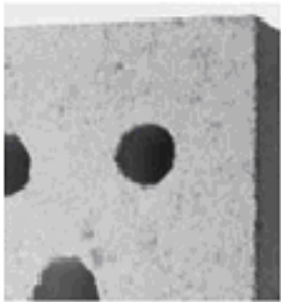


ODREĐIVANJE SASTAVA TGA TEHNIKOM

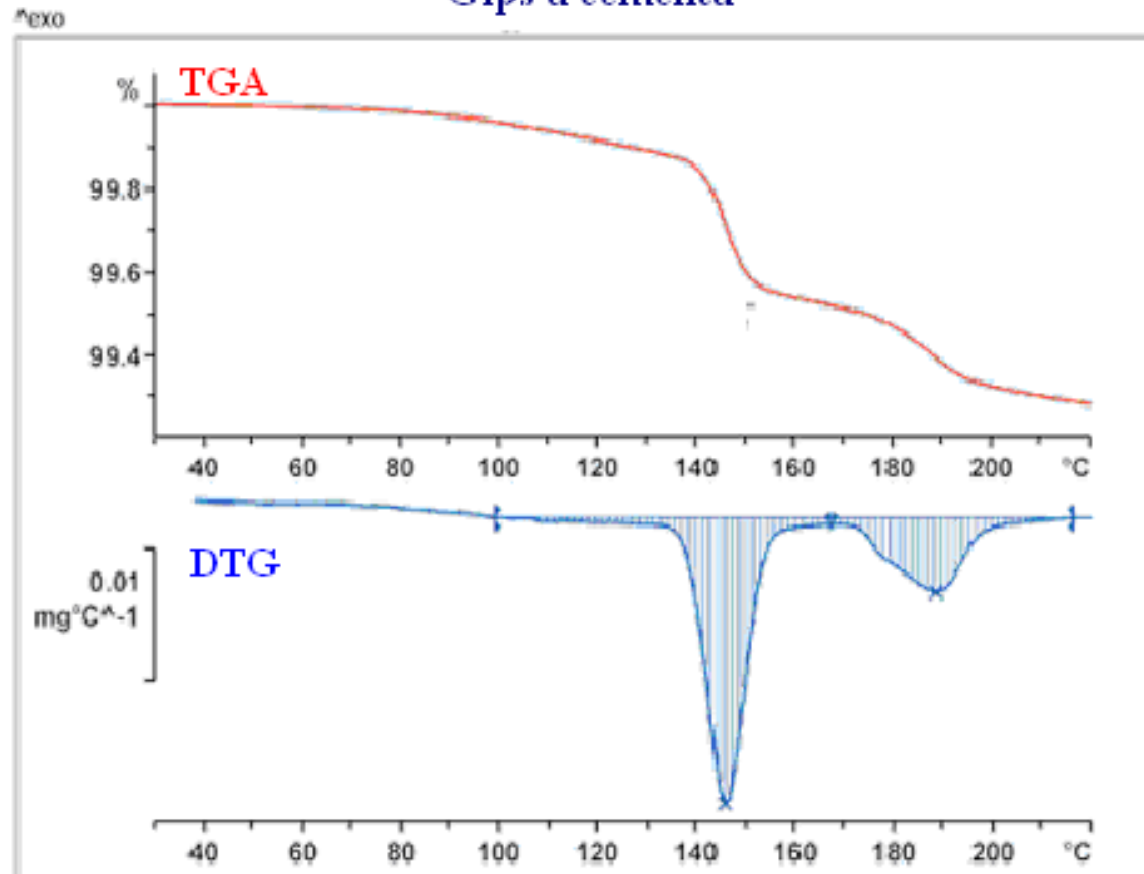
Određivanje sastava gume s TGA



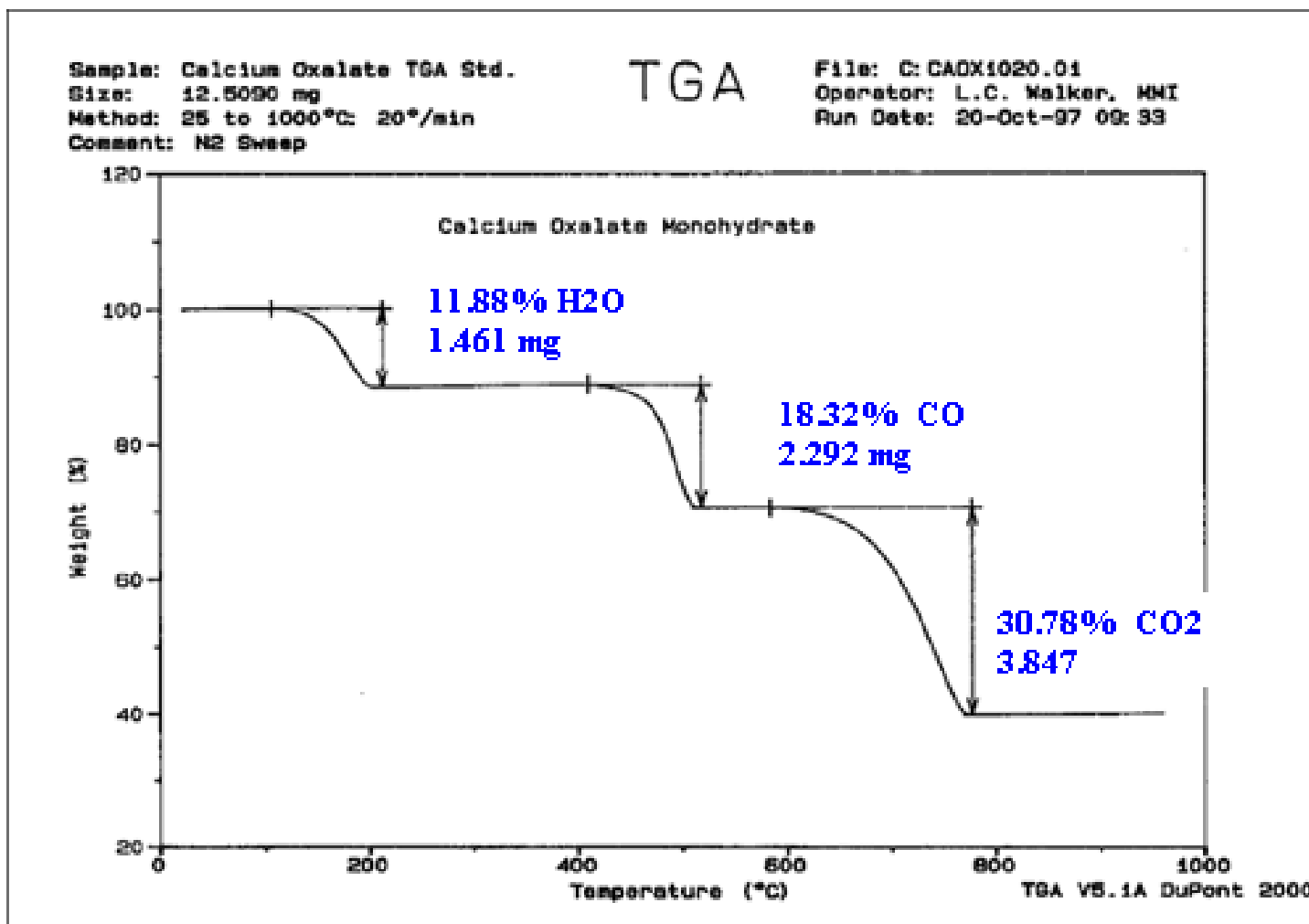
ODREĐIVANJE SASTAVA TGA TEHNIKOM



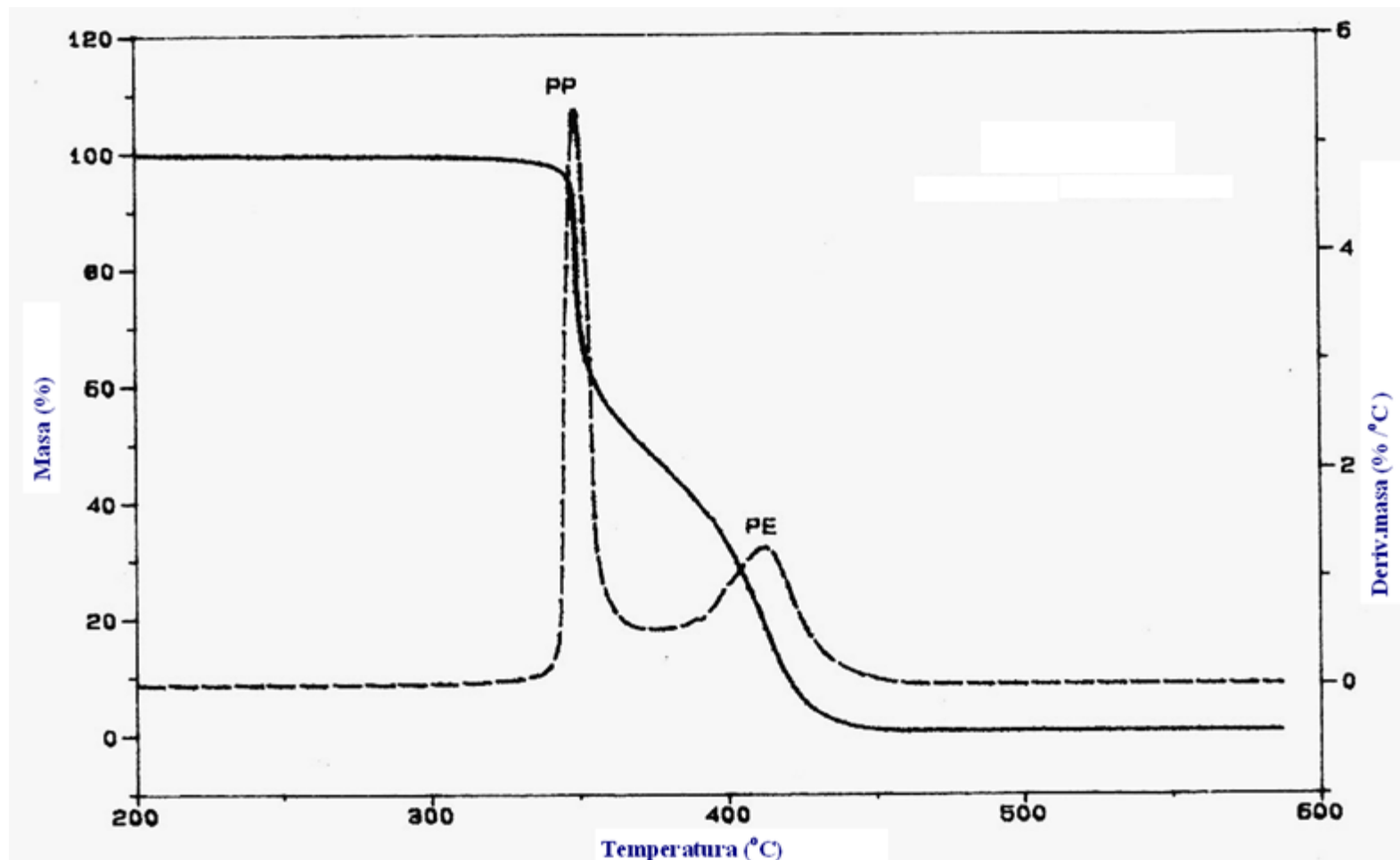
Gips u cementu



ODREĐIVANJE SASTAVA TGA TEHNIKOM



Određivanje toplinske razgradnje polimernih mješavina



ODREĐIVANJE KINETIKE TGA TEHNIKOM

Iz eksperimentalnih TG podataka dobivenih pri različitim brzinama zagrijavanja moguće je pratiti **kinetiku toplinske razgradnje**.

Kinetička analiza: neizotermnu brzinu konverzije ($d\alpha/dt$), linearnu funkcijsku ovisnost temperature o konstanti brzine kemijske reakcije (k) i $f(\alpha)$ temperaturno neovisnu funkcijsku ovisnost o konverziji (α), što se može opisati izrazom za **jednostupanjsku reakciju**:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad (1)$$

Za konstantu brzine reakcije pretpostavlja se da slijedi Arrheniusovu ovisnost prema jednadžbi:

$$k(T) = A_r \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (2)$$

ODREĐIVANJE KINETIKE TGA TEHNIKOM

gdje je: A – predeksponencijski faktor, min^{-1}

E_a – energija aktivacije, J/mol

R – opća plinska konstanta, J/Kmol

Uvrštavanjem jednadžbe (2) u (1) dobije se opća kinetička jednadžba:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A_r \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

TG analiza provodi se zagrijavanjem uzorka pri konstantnoj brzini zagrijavanja ($\beta = dT/dt$) pri čemu dolazi do njegove postupene razgradnje koja se ovisno o brzini zagrijavanja, opisuje kao brzina konverzije ($d\alpha/dt$). Stoga se opća kinetička jednadžba (3) može napisati kao:

ODREĐIVANJE KINETIKE TGA TEHNIKOM

$$\frac{d\alpha}{dt} = \beta \frac{d\alpha}{dt} = A_r \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

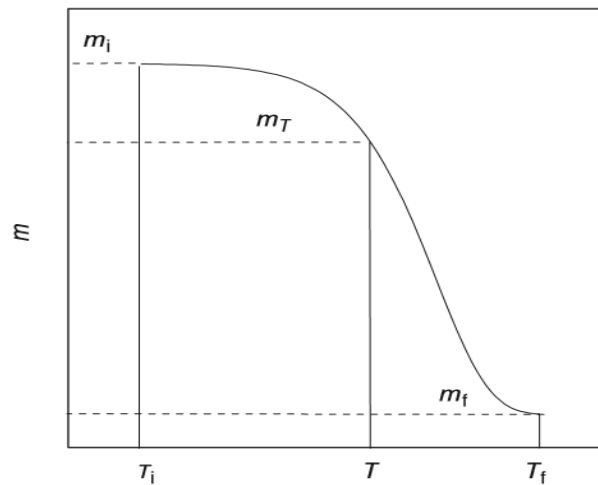
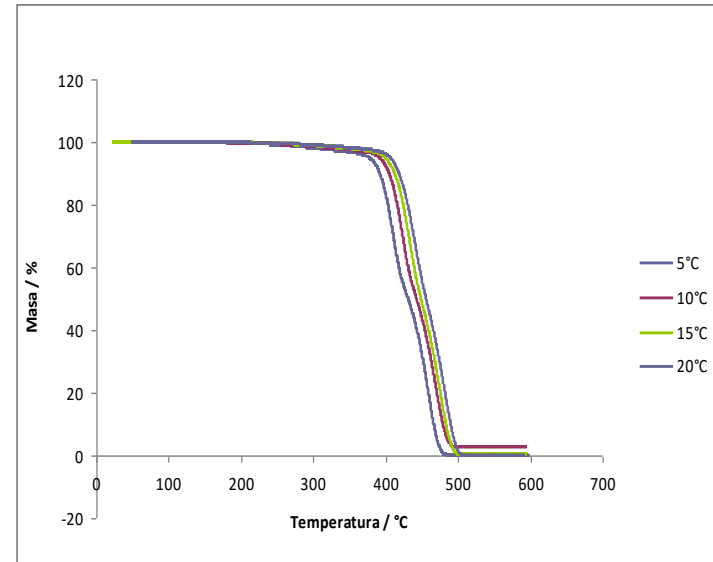
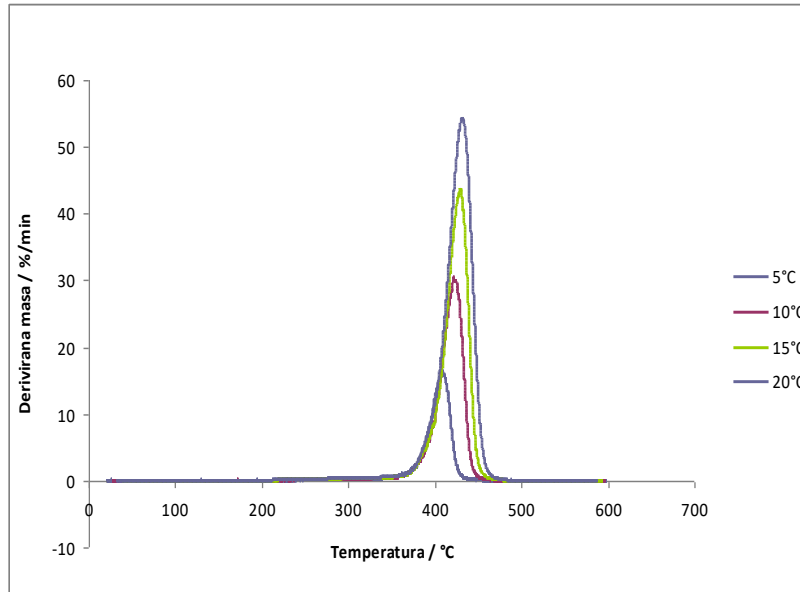
U integralnom obliku:

$$g(\alpha) = \int \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A_r}{\beta} \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) dT \quad (5)$$

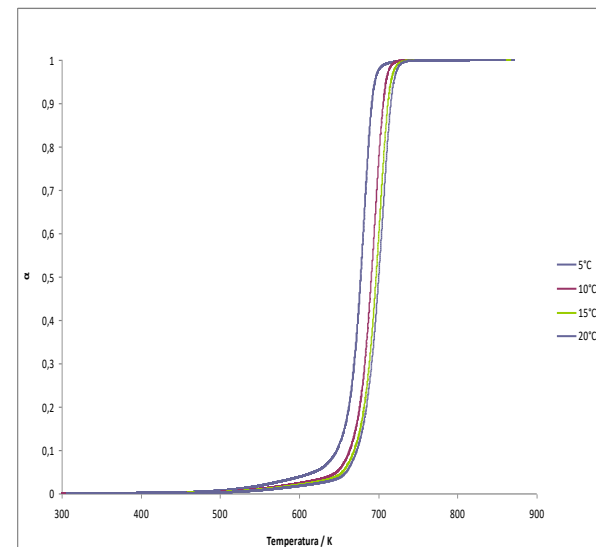
ODREĐIVANJE KINETIKE TGA TEHNIKOM



FKIT MCMXIX



$$\alpha = \frac{m_i - m_T}{m_i - m_f}$$



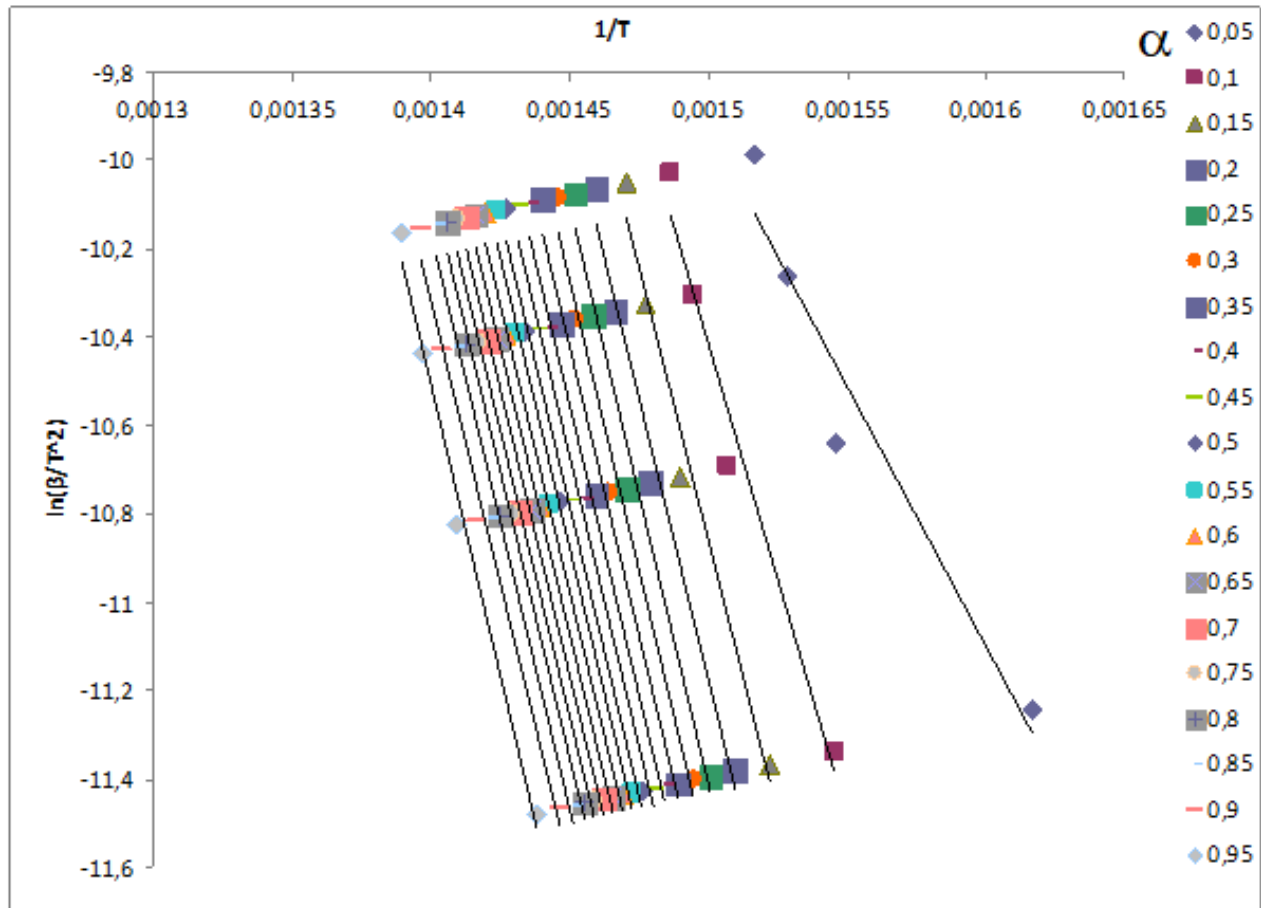
Jednadžba (5) je osnovni izraz za izračunavanje kinetičkih parametara na osnovi TG podataka koji se baziraju na stupnju konverzije (α) i na brzini zagrijavanja (β).

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metoda

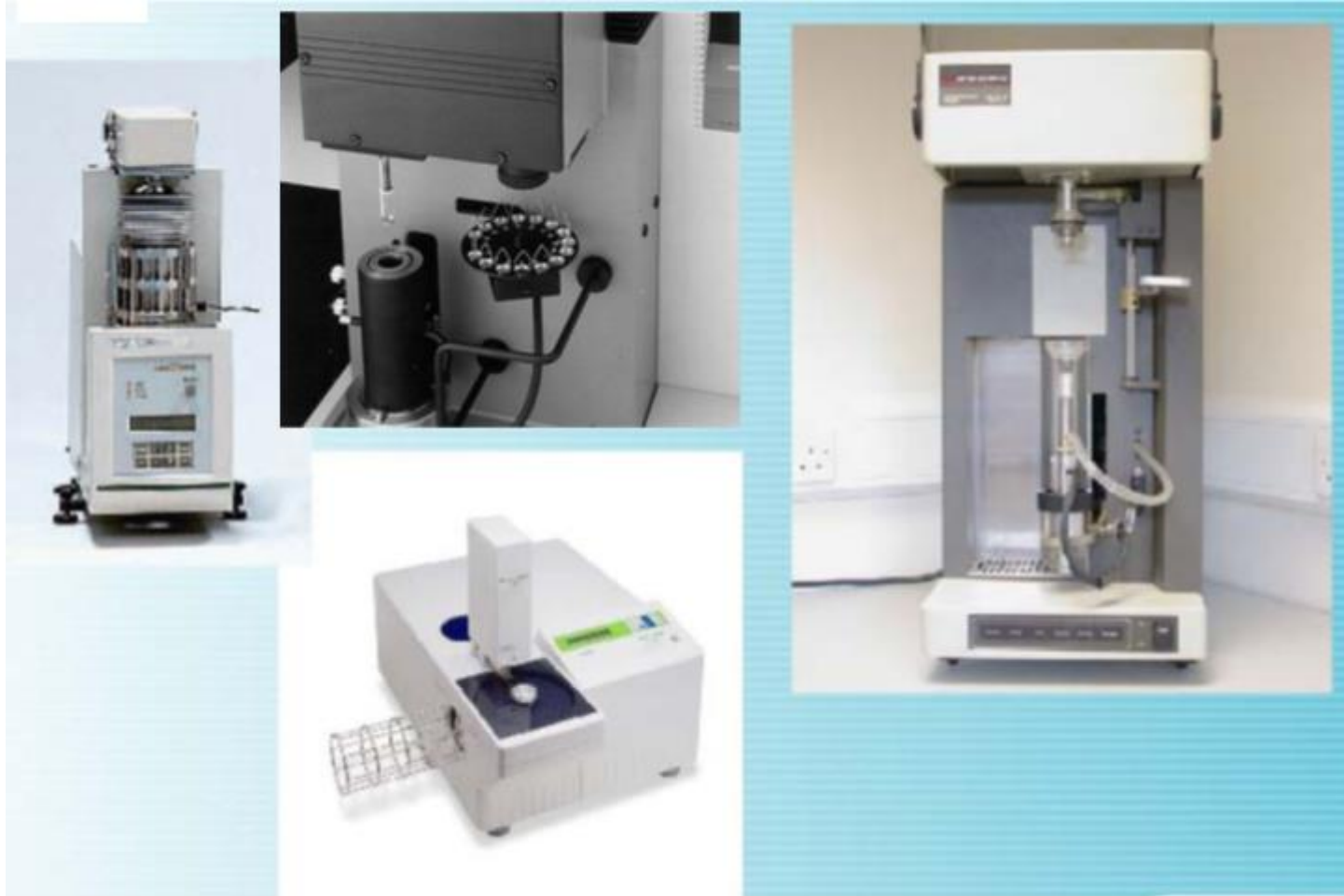
$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A_r R}{E_a(\alpha)}\right) - \frac{-E_a}{RT}$$

Grafičkim prikazivanjem ovisnosti $\ln(\beta/T^2)$ nasuprot $1/T$ za svaki α =konst. i primjenom linearne regresijske analize dobije se niz izokonverzijskih pravaca iz čijih se nagiba određuje energija aktivacije za određenu konverziju.

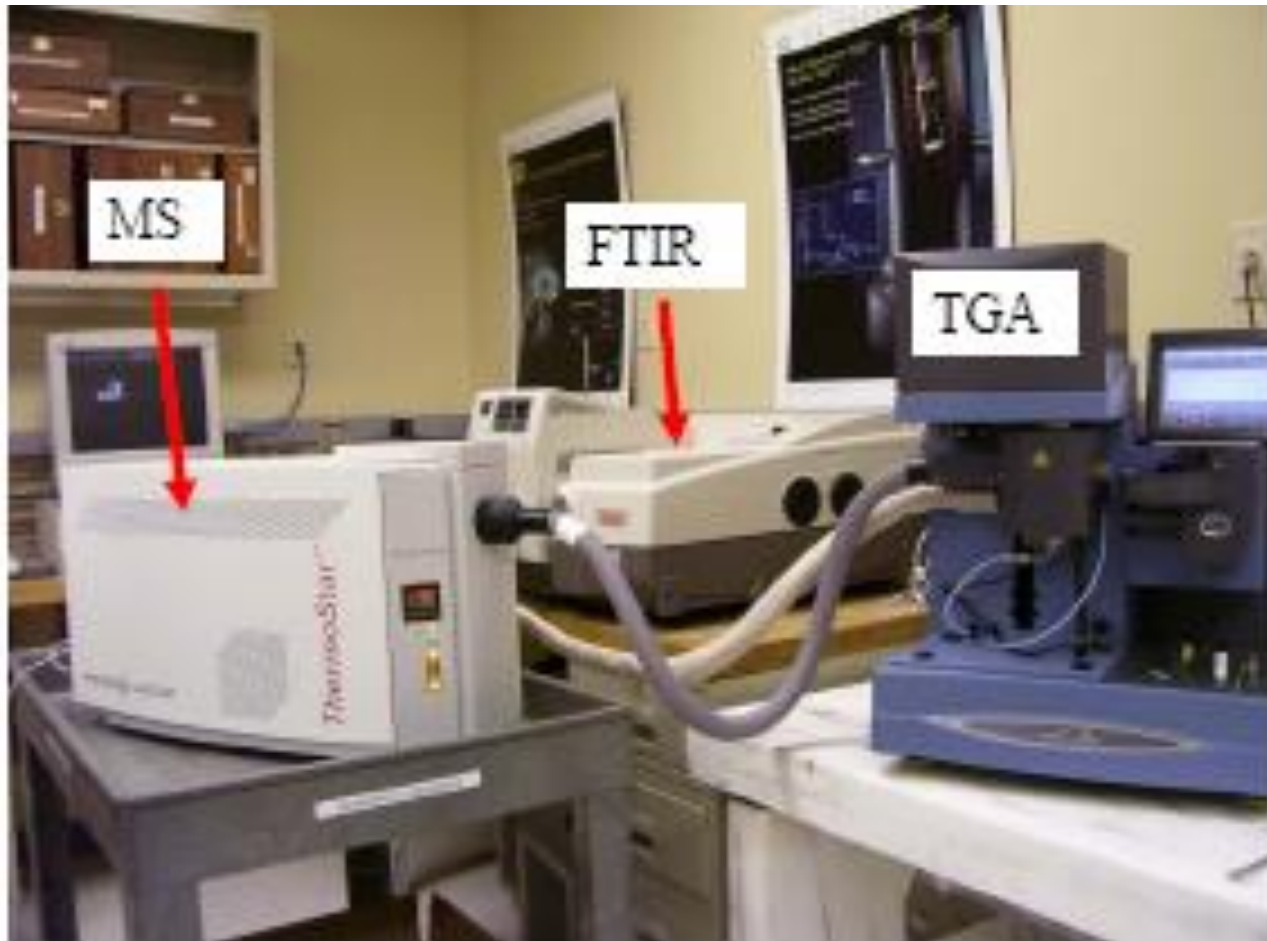
ODREĐIVANJE KINETIKE TGA TEHNIKOM



TIPOVI TGA INSTRUMENTATA



TGA INSTRUMENT + DRUGI INSTRUMENTI



HVALA NA PAŽNJI

PITANJA ?