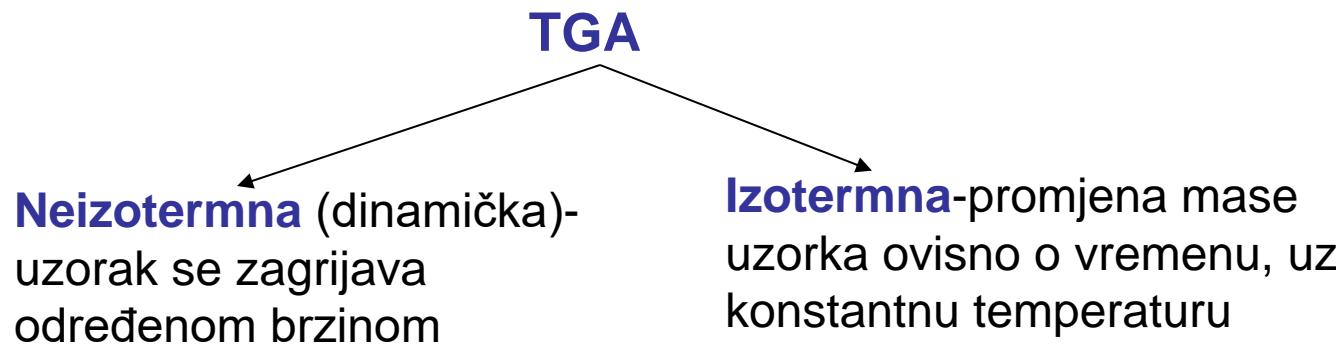


TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

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 vлага 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?

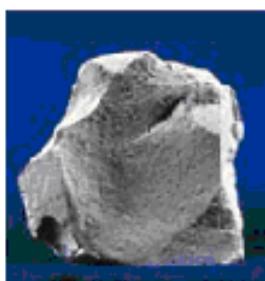
- sastav
- udio organske komponente
- udio anorganske komponente
- udio dodataka (aditiva)

Nadalje:

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



Organiski spojevi Kemikalije



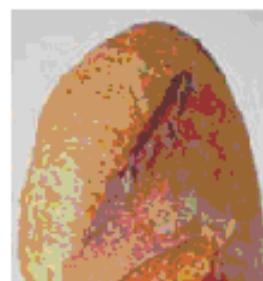
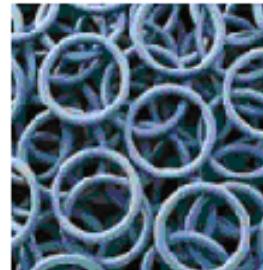
Anorganski spojevi Minerali Keramike Metali



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 odabrat:

- posudicu za mjerjenje
- masu uzorka
- temperturni program
- atmosferu (inertnu ili oksidativnu)

OSMIŠLJAVANJE I PROVOĐENJE TGA MJERENJA

Posudice za mjerjenje

Za karakterizacija polimernih materijala obično se koriste posudice od:

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

Primjer komercijalnih TGA posudica:

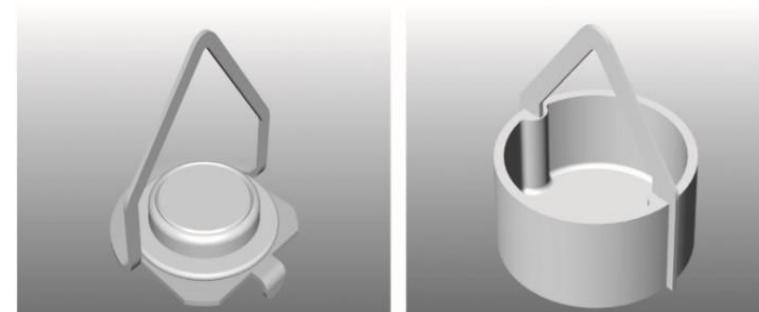
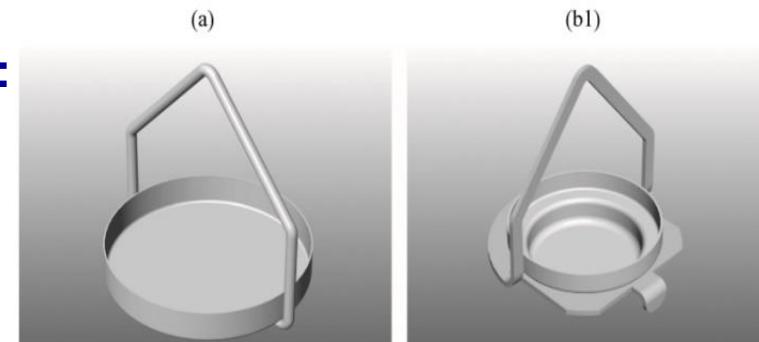
(a) platinasta 50 i $100\ \mu\text{L}$

(b) aluminijска $80\mu\text{L}$

(b1) otvorena

(b2) zatvorena

(c) keramička $250\ \mu\text{L}$



OSMIŠLJAVANJE I PROVOĐENJE TGA MJERENJA

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

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

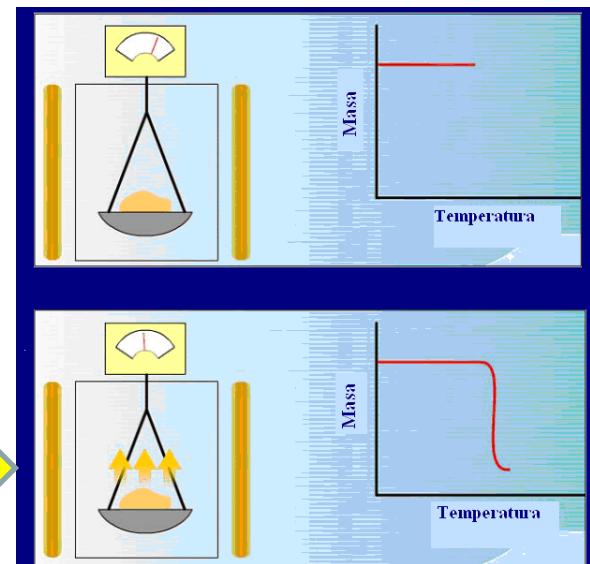
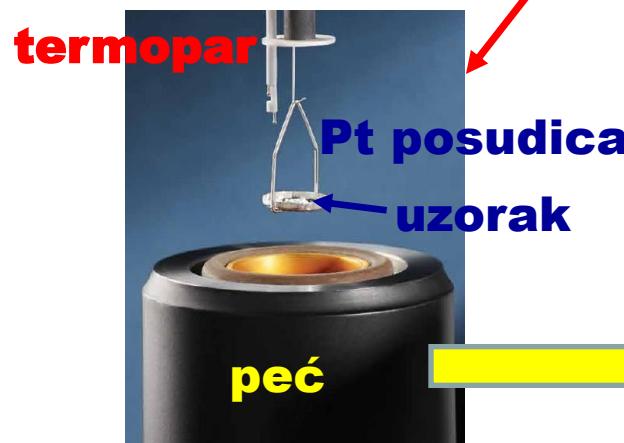
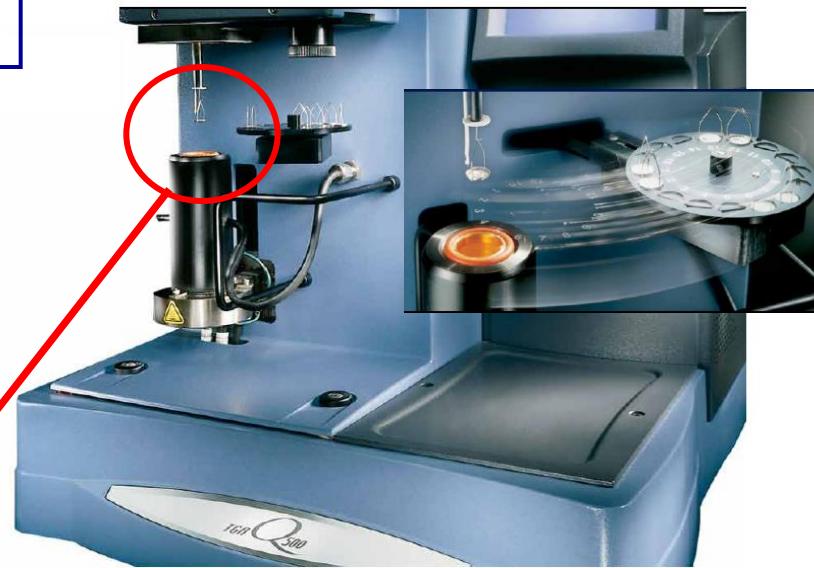
Brzine zagrijavanja obično su u području od 5 – 20 °C /min

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

OSMIŠLJAVANJE I PROVOĐENJE TGA MJERENJA

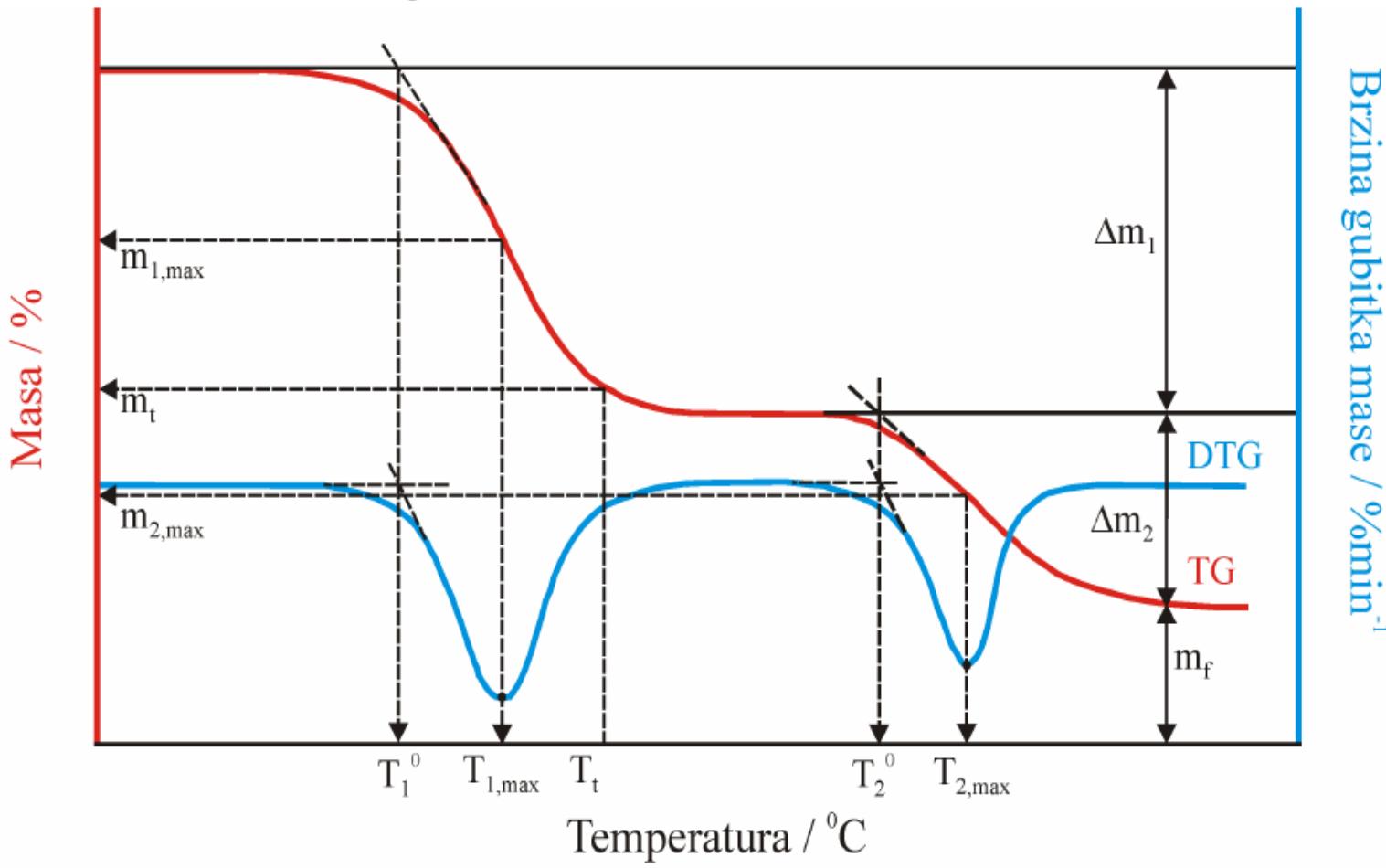
Kako početi TGA mjerjenje:

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



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)

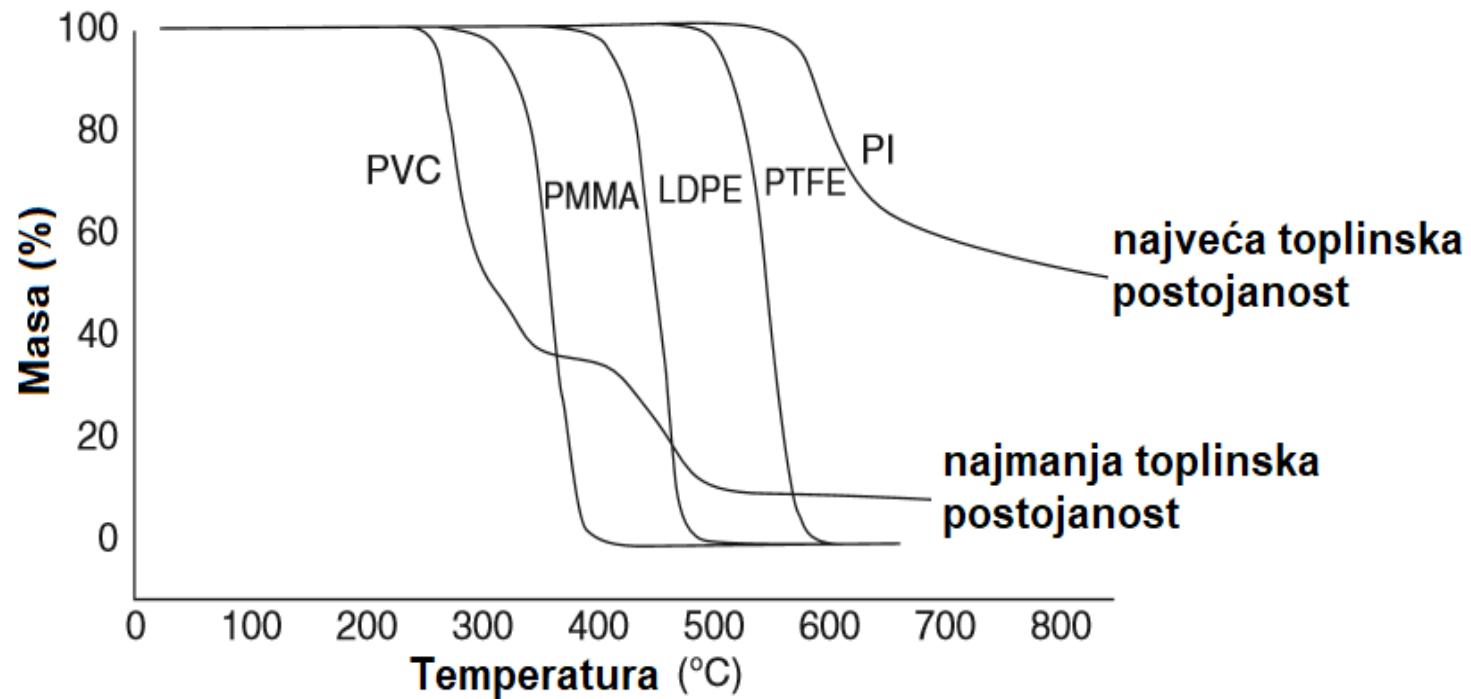
m_p – početak gubitka mase uzorka (%)

m_f - konačna masa uzorka (%)

Δm- promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje

TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA

Kako odrediti toplinsku postojanost više polimera?



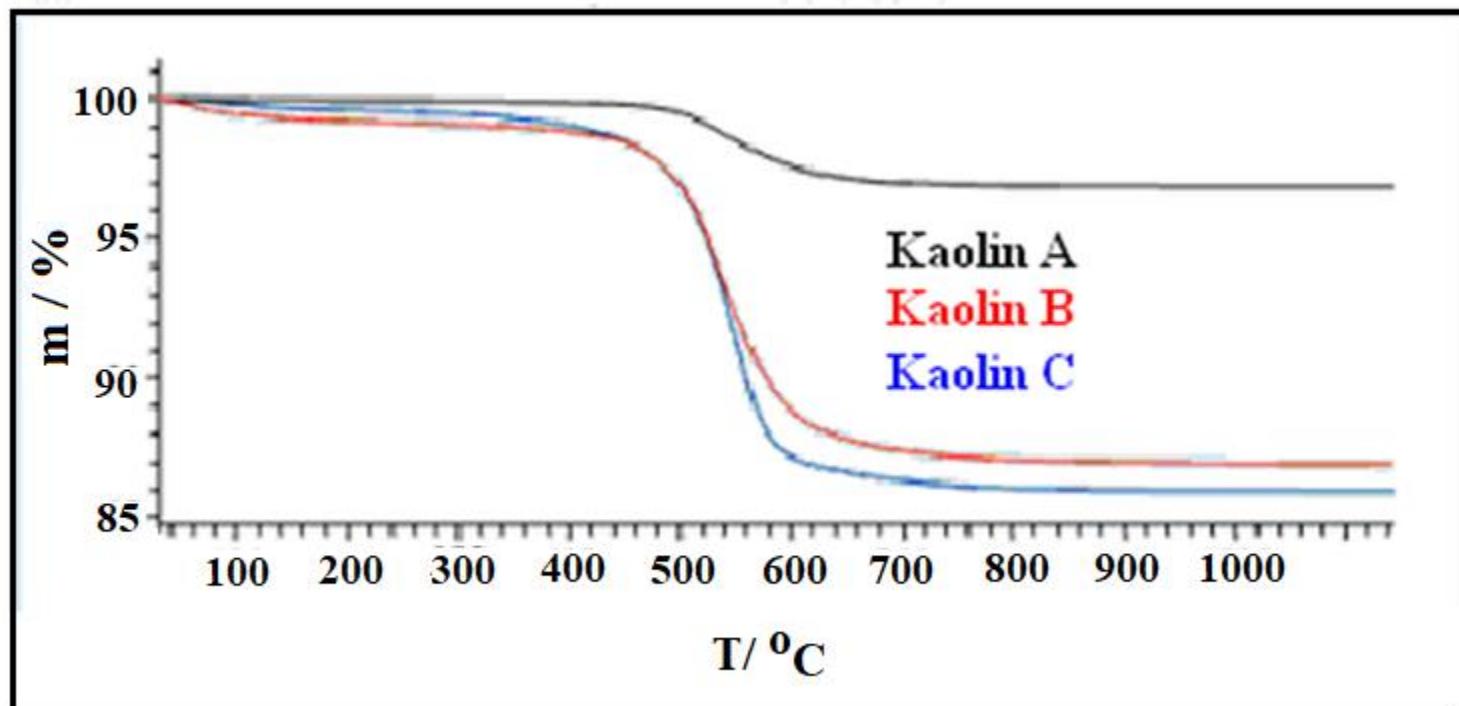
TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA

Općenito, polimeri se razgrađuju radikalским 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:

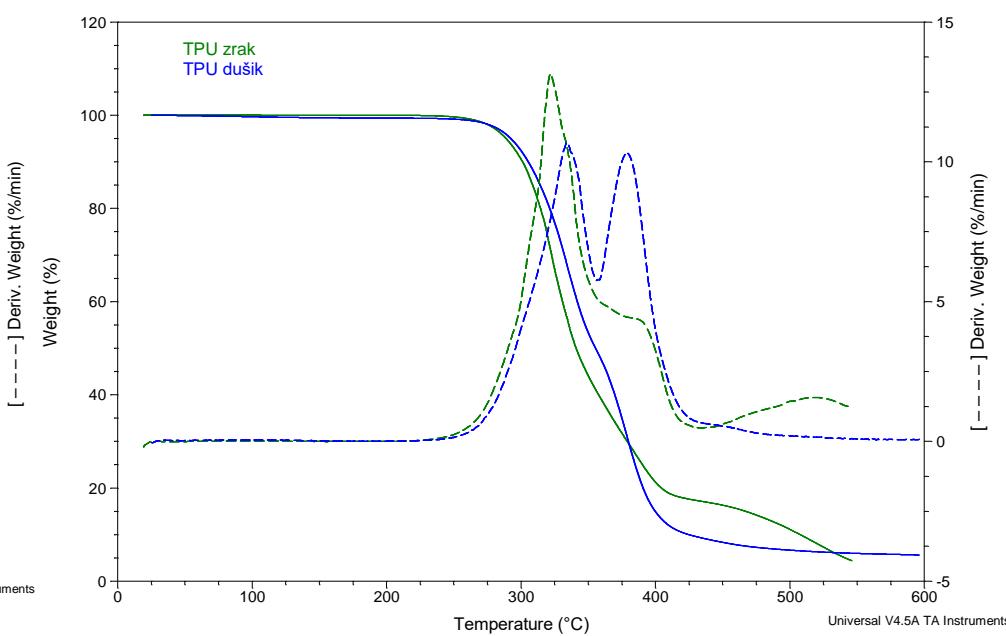
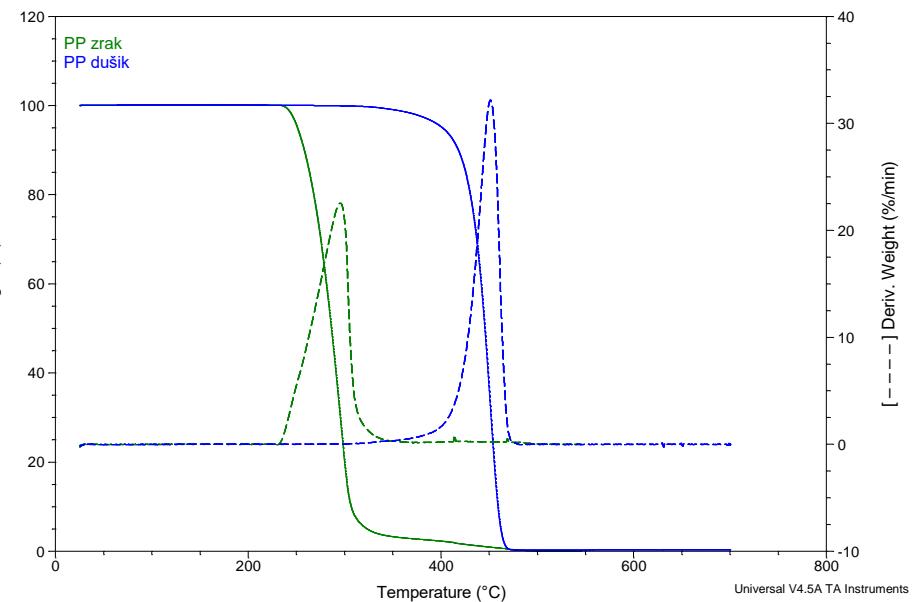
- nasumično pucanje lanca (primjer razgradnja polietilena)
- diocijacija do monomera (npr. razgradnja PMMA ili polioksi metilena (POM))
- uklanjanje bočnih skupina (npr. razgradnja PVC-a (HCl skupine))

TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA



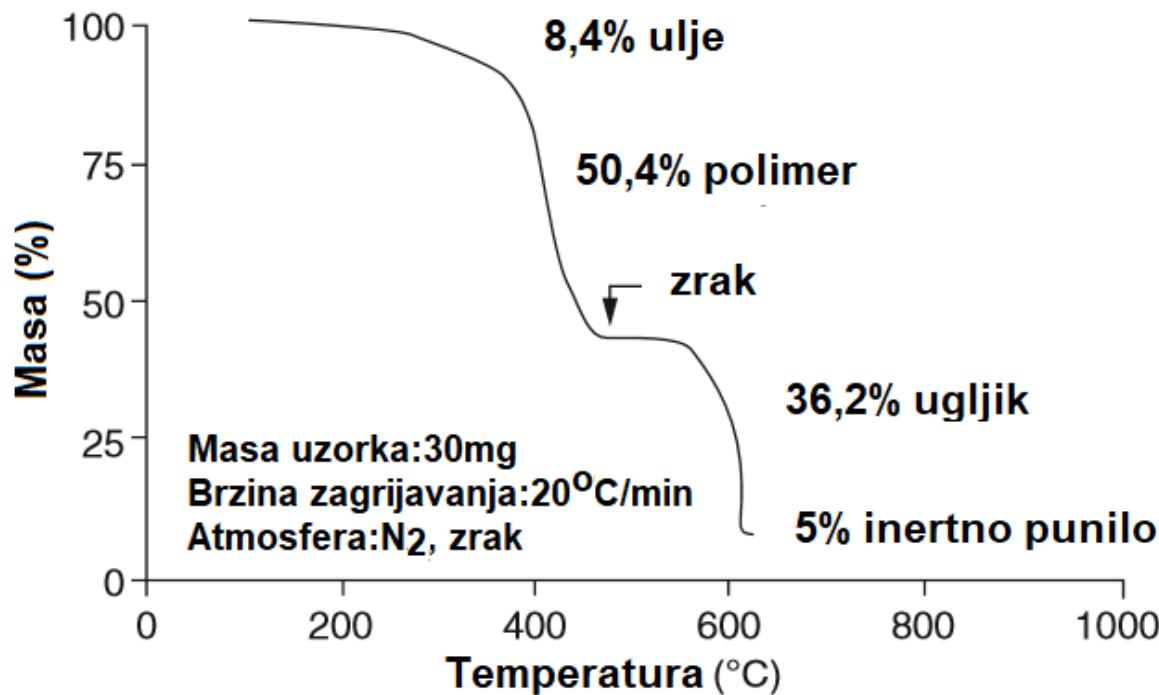
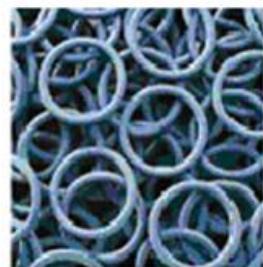
TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA

Termooksidativna razgradnja

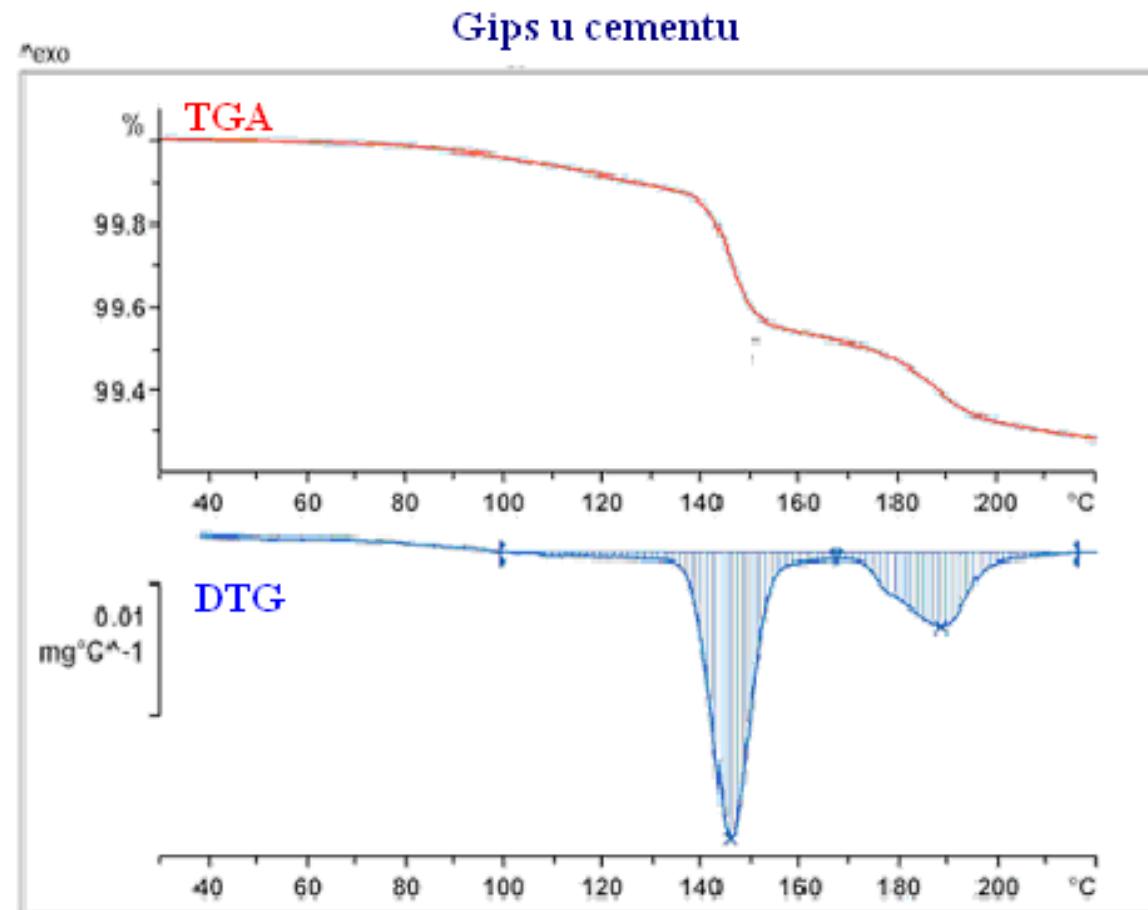
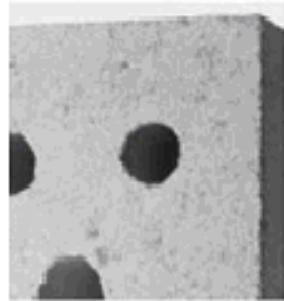


ODREĐIVANJE SASTAVA SASTAVA TGA TEHNIKOM

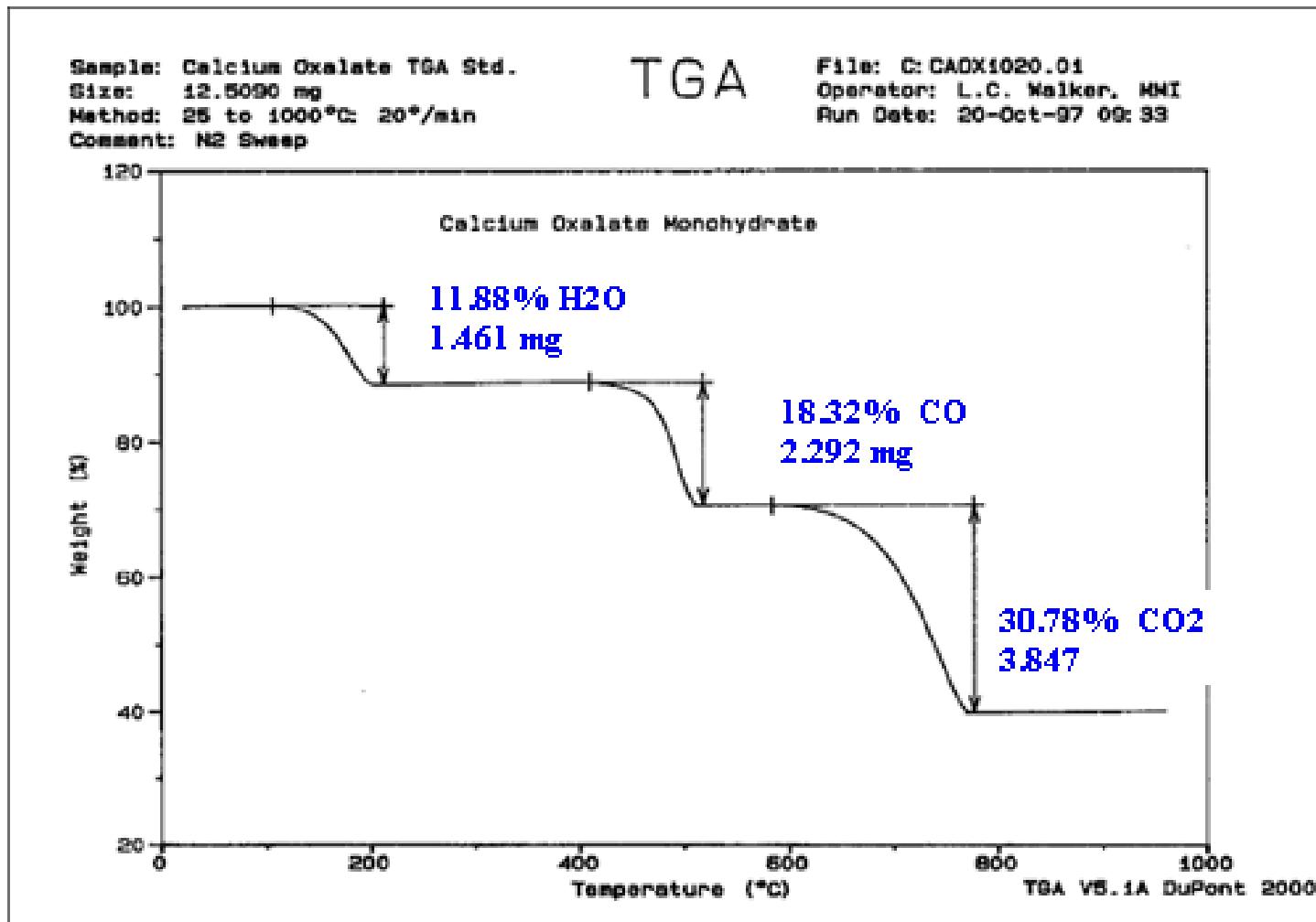
Određivanje sastava gume s TGA



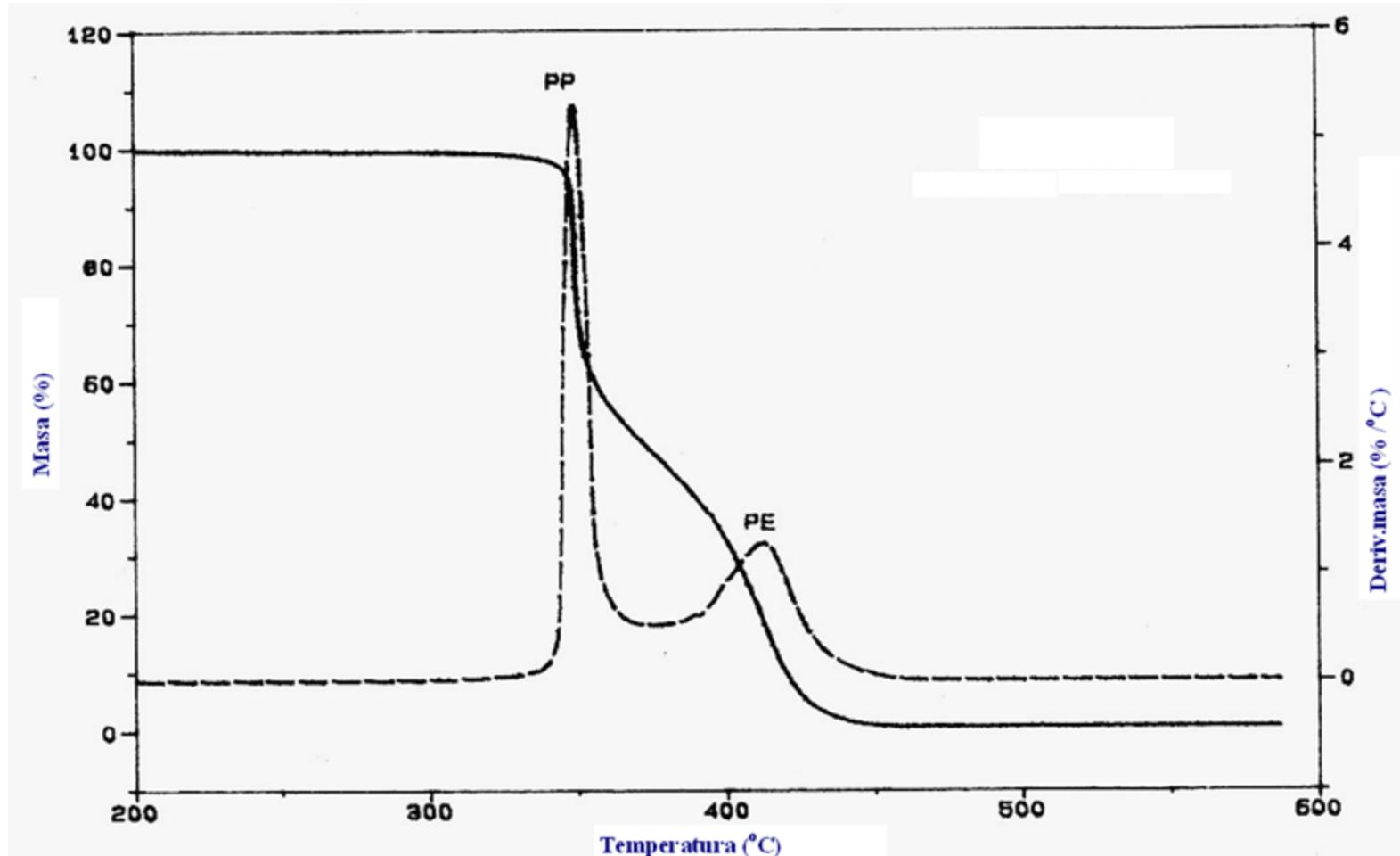
ODREĐIVANJE SASTAVA TGA TEHNIKOM



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 ($d\alpha/dt$), linearu funkciju ovisnost temperature o konstanti brzine kemijske reakcije (k) i $f(\alpha)$ temperaturno neovisnu funkciju 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:

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

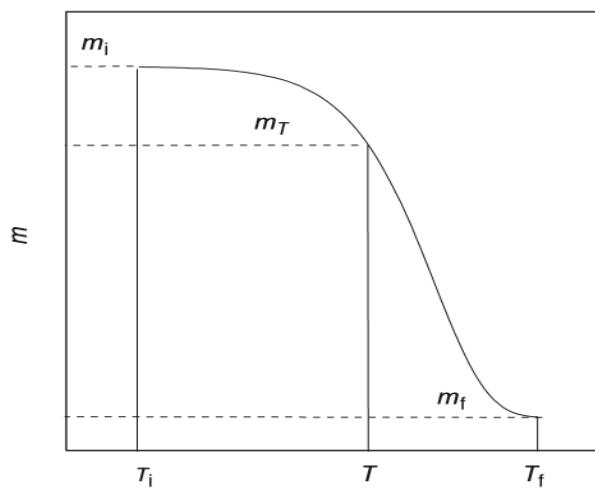
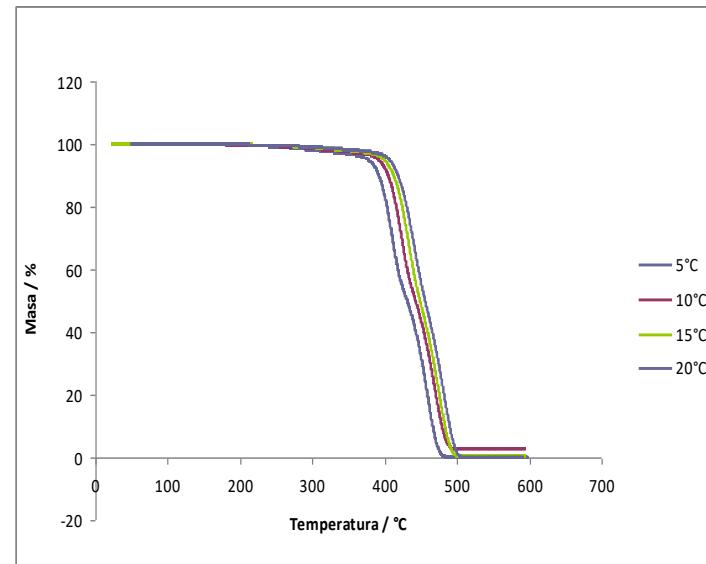
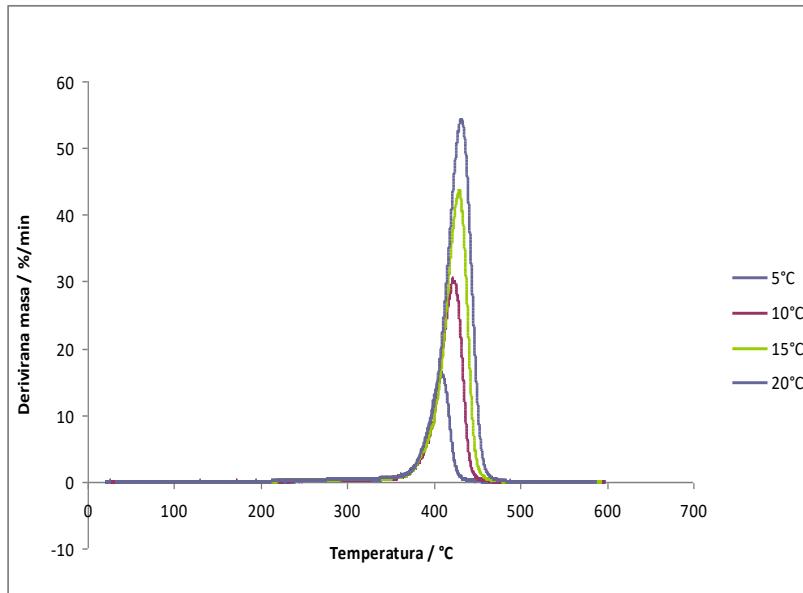
TG analiza provodi se zagrijavanjem uzorka pri konstantnoj brzini zagrijavanja ($\beta = dT/dt$) pri čemu dolazi do njegove postepene razgradnje koja se ovisno o brzini zagrijavanja, opisuje kao brzina konverzije ($d\alpha/dt$). Stoga se opća kinetička jednadžba (3) može napisati kao:

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

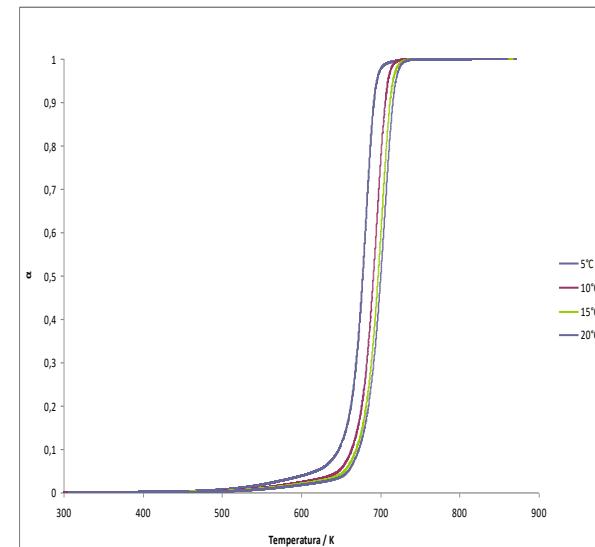
U integralnom obliku:

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

ODREĐIVANJE KINETIKE TGA TEHNIKOM



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



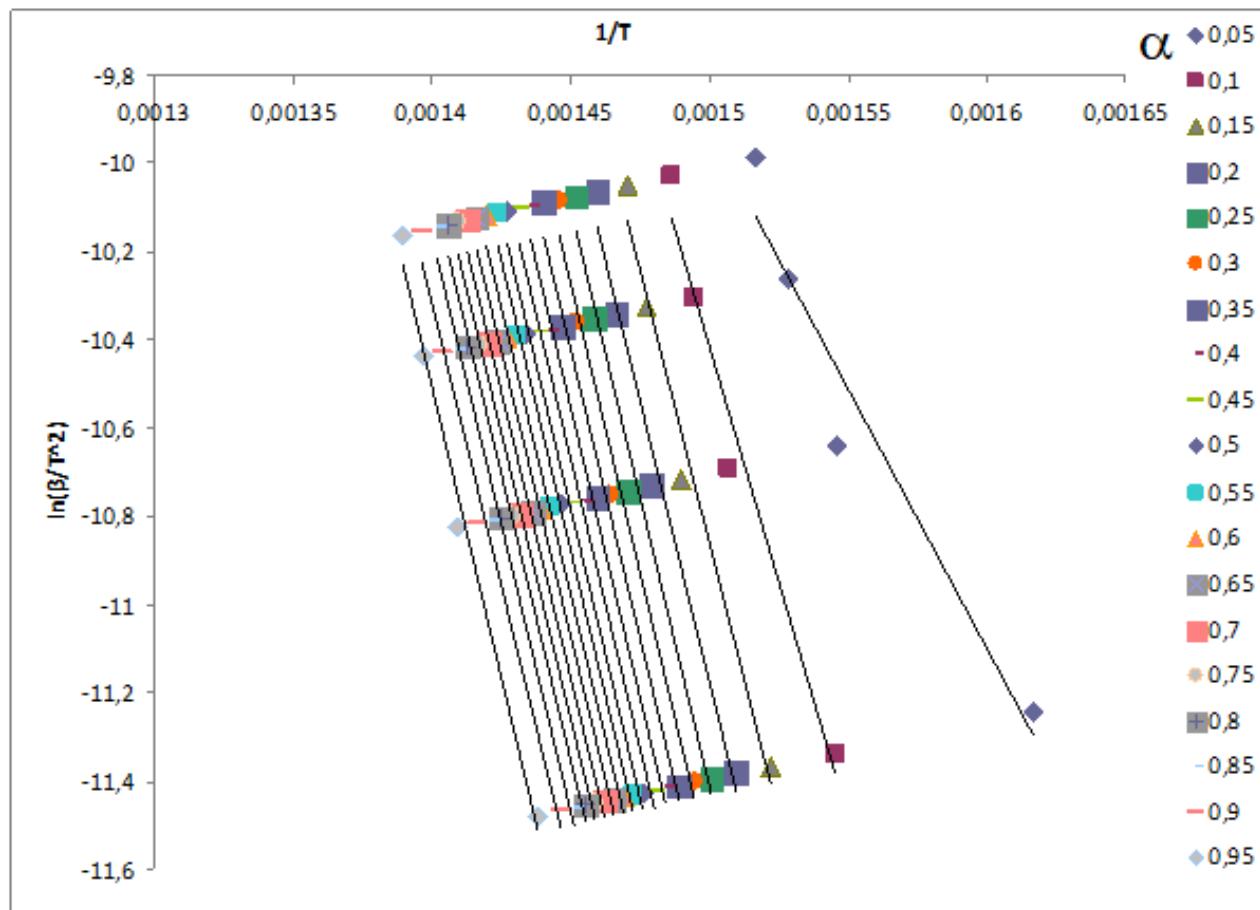
Jednadžba (5) je osnovni izraz za izračunavanje kinetičkih parametara na osnovi TG podataka koji se baziraju na stupnju konverzije (α) i na brzini zagrijavanja (β).

Kissinger–Akahira–Sunose (KAS) metoda

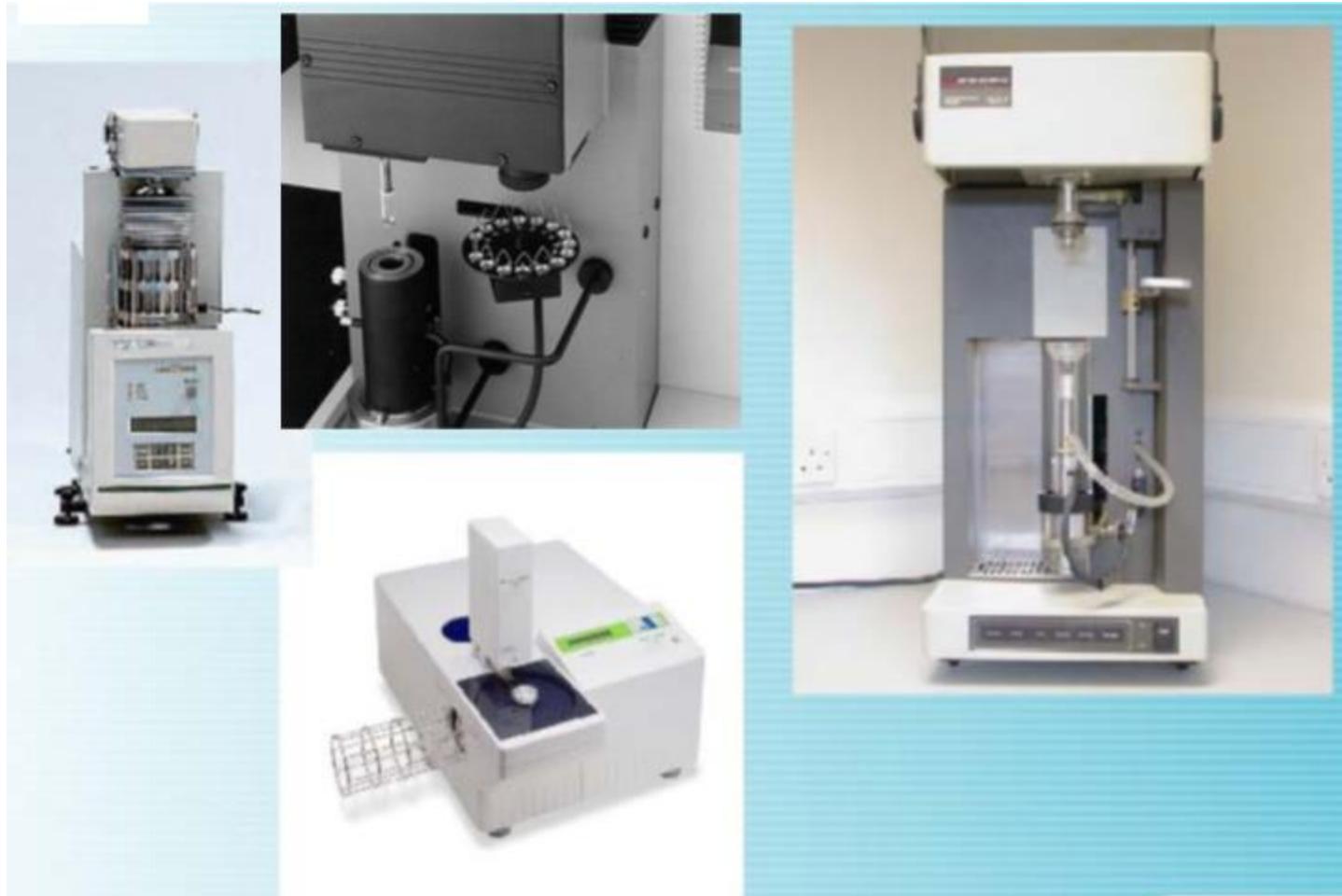
$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{A_r R}{E_a(\alpha)}\right) - \frac{-E_a}{RT}$$

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

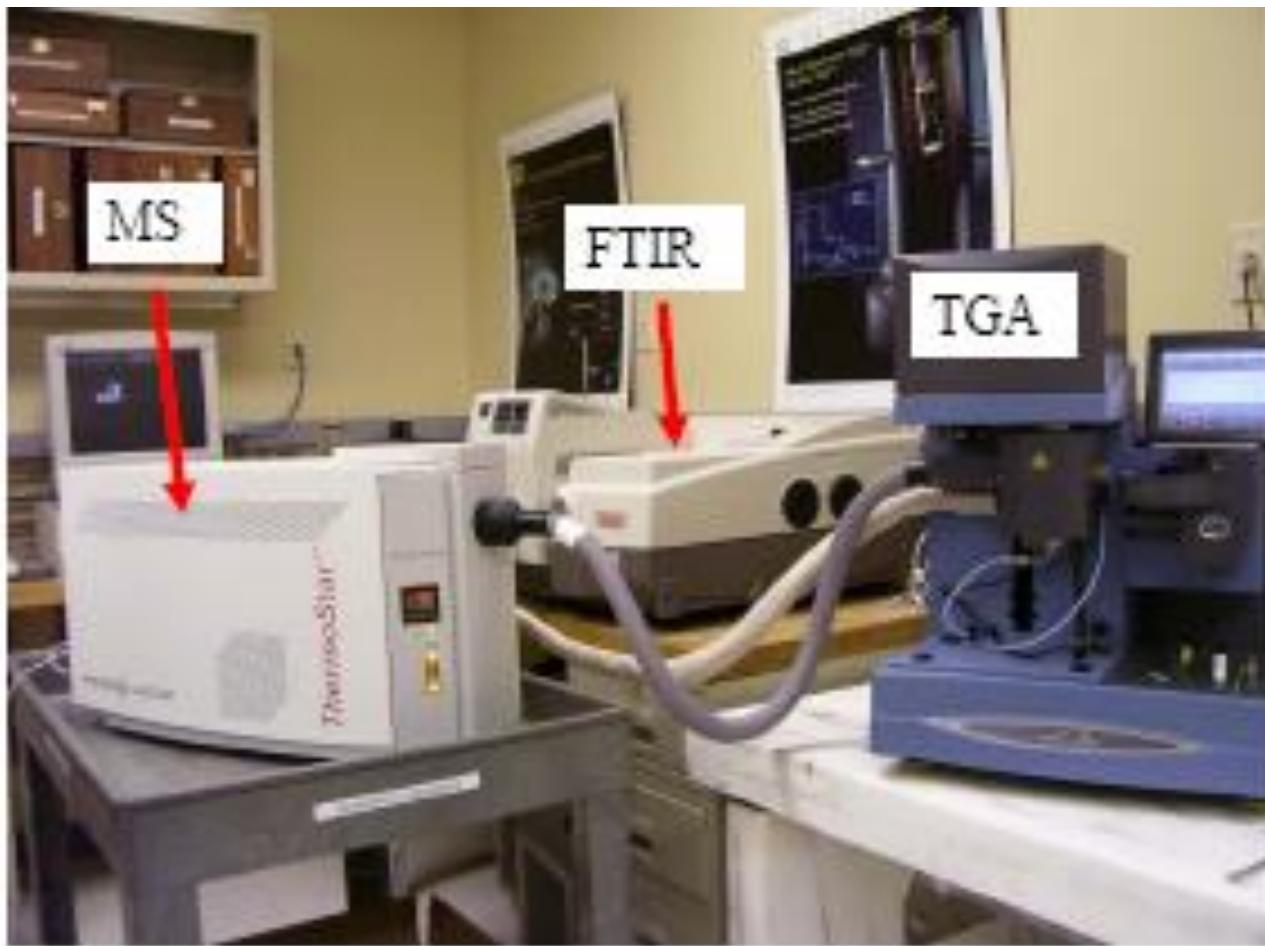
ODREĐIVANJE KINETIKE TGA TEHNIKOM



TIPOVI TGA INSTRUMENATA



TGA INSTRUMENT + DRUGI INSTRUMENTI



HVALA NA PAŽNJI

PITANJA ?