

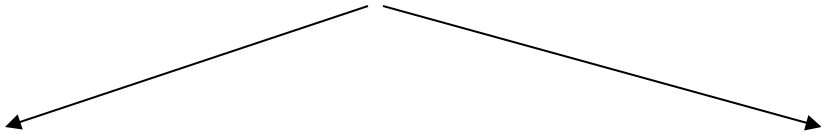
Karakterizacija i identifikacija proizvoda

**TERMOGRAVIMETRIJSKA
ANALIZA (TGA)**

Termogravimetrijska analiza (TGA)

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

TGA



Neizotermna (dinamička)-prate se promjene u uzorku u ovisnosti o temperaturi, a povećava se linearnom brzinom grijanja

$$T_t = T_0 + \beta \cdot t \quad \beta = \frac{dT}{dt} \quad [\text{K/min}]$$

T_0 početna temperatura

T_t temperatura u nekom vremenu t

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)

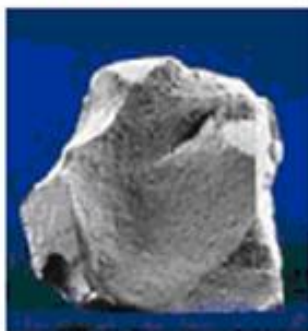
Nadalje:

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

TGA-karakterizacija



Organski spojevi
Kemikalije



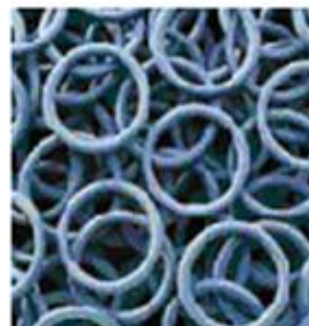
Anorganski spojevi
Minerali
Keramike
Metali



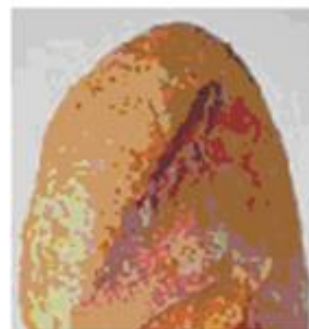
Farmacija
Lijekovi



Petrokemija
Ulja
Masti
Bitumeni



Polimeri
Termoplasti
Elastomeri

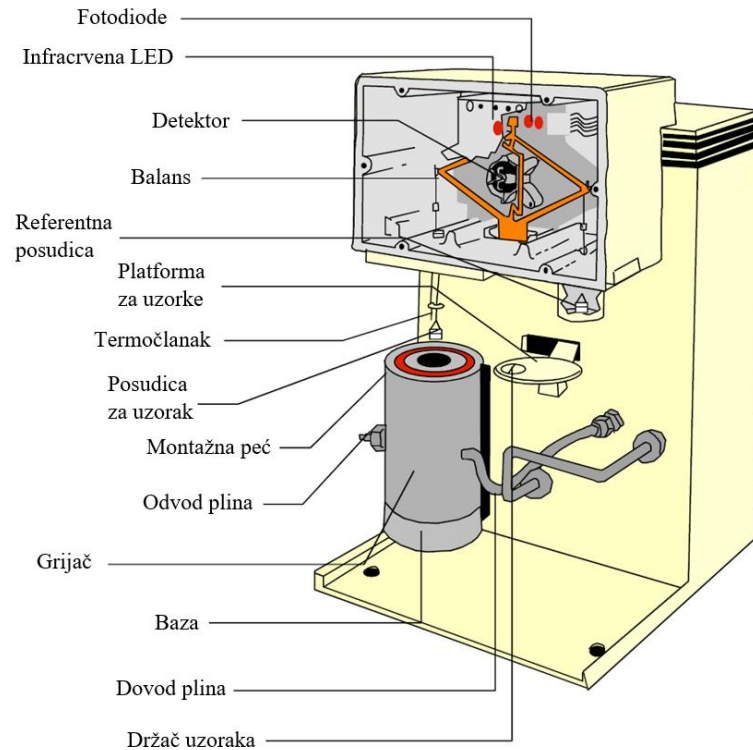


Prehrana
Masti
Proteini
Ugljikohidrati



Materijali
Kompoziti
Aditivi
Premazi

TGA analizator



Termogravimetrijski analizator sastoji se od grijaćeg prostora (pećnice), unutar kojeg je smješten nosač uzorka (mikrovaga), te optičkog senzora i pretvarača. Promjena mase uzorka uzrokuje pomak nosača uzorka koji se bilježi putem optičkog senzora, te pretvara u električni signal koji pokazuje ovisnost promjene mase uzorka o temperaturi i vremenu. Temperaturno područje rada je najčešće od sobne temperature do 1000°C.

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:

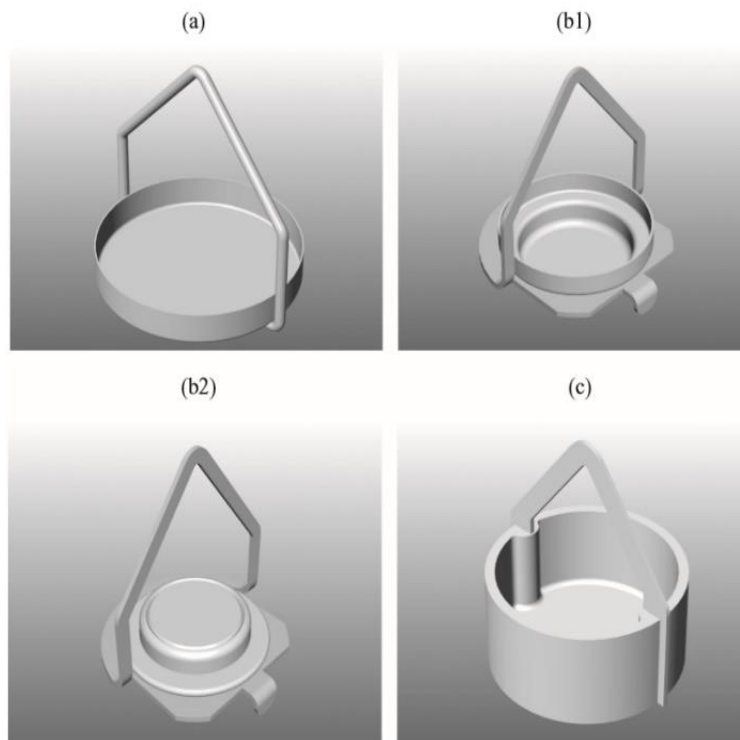
(a) platinasta 50 i 100 μ L

(b) aluminijska 80 μ L

(b1) otvorena

(b2) zatvorena

(c) keramička 250 μ L



Osmišljavanje i provođenje TGA mjerenja

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

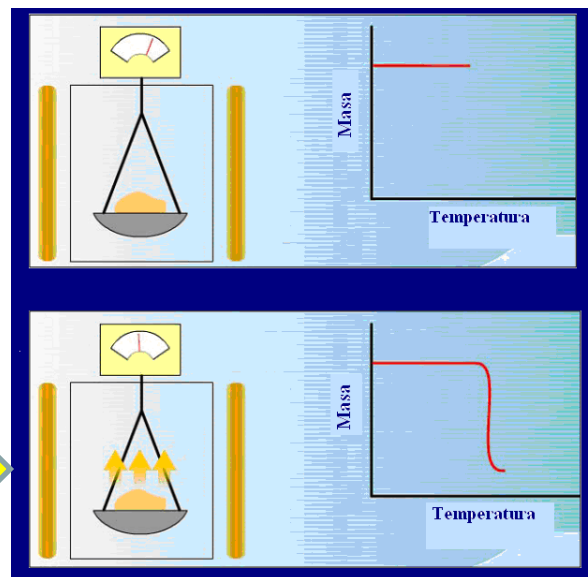
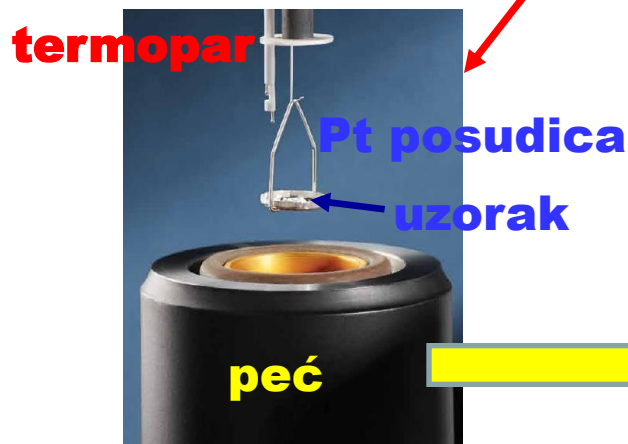
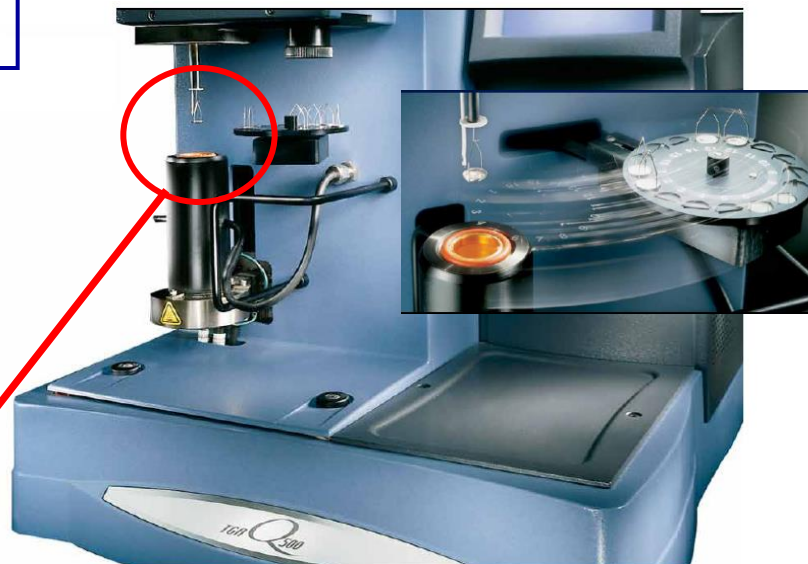
Brzine zagrijavanja obično su u području od 5 – 20 °C /min

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

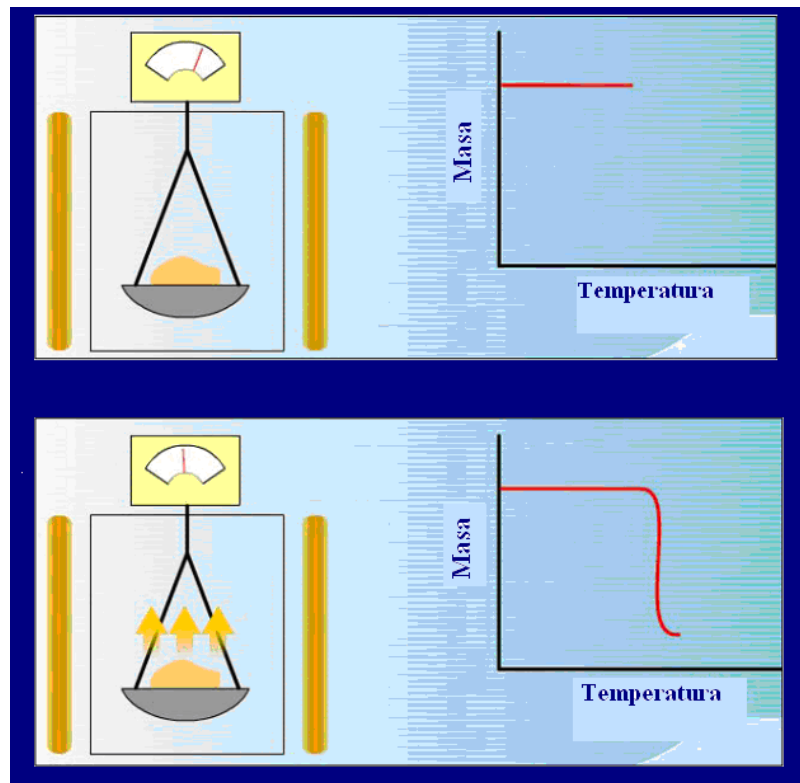
Osmišljavanje i provođenje TGA mjerenja

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

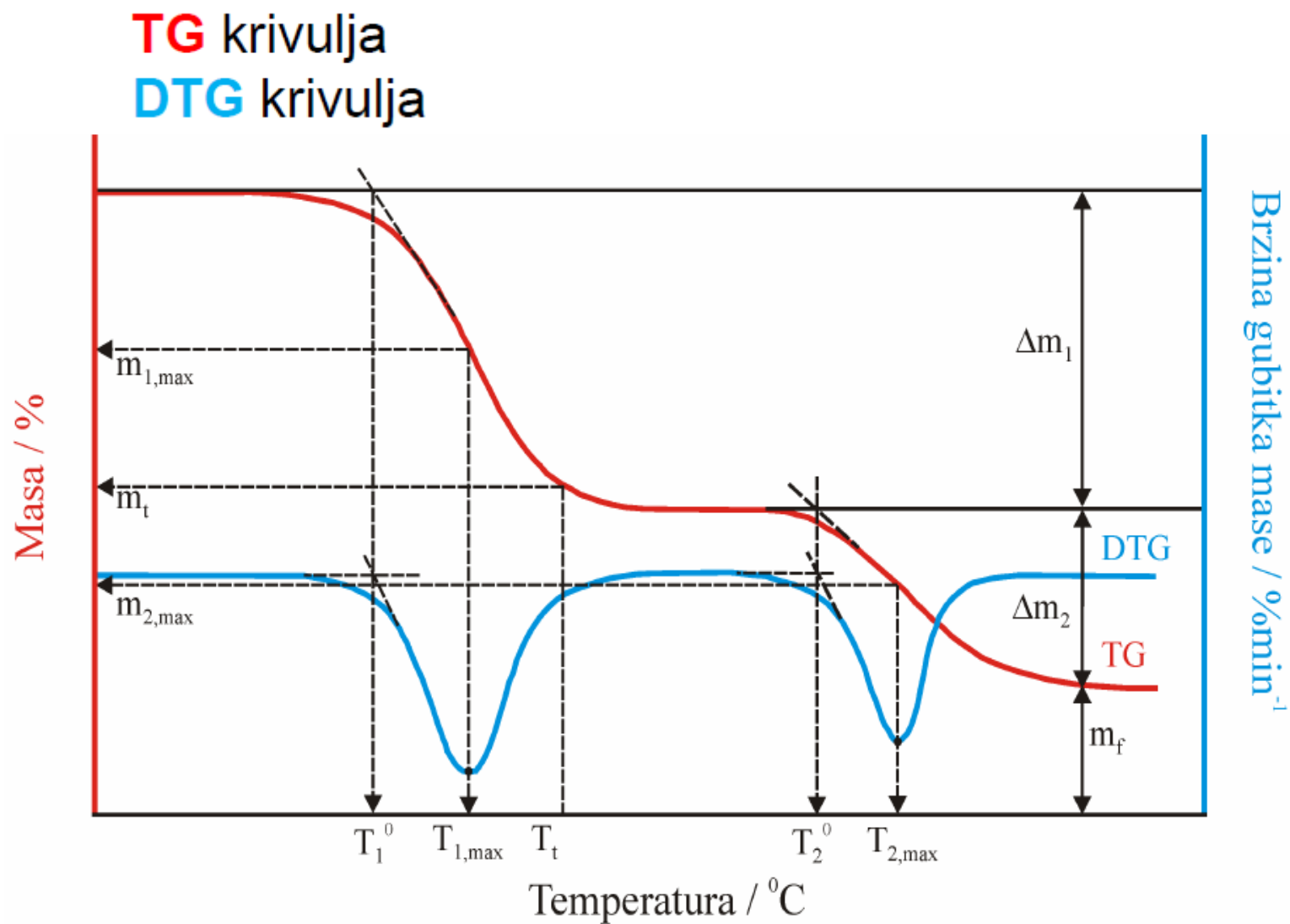


Osmišljavanje i provođenje TGA mjerenja



Zagrijavanjem uzorka u termogravimetrijskom analizatoru, dolazi do reakcije dekompozicije uzorka pri čemu nastaju kruti i plinoviti produkti. Isparavanjem plinovitih produkata dolazi do gubitka jednog dijela mase uzorka što rezultira padom mase na termogravimetrijskoj krivulji.

Rezultat TGA mjerenja



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)

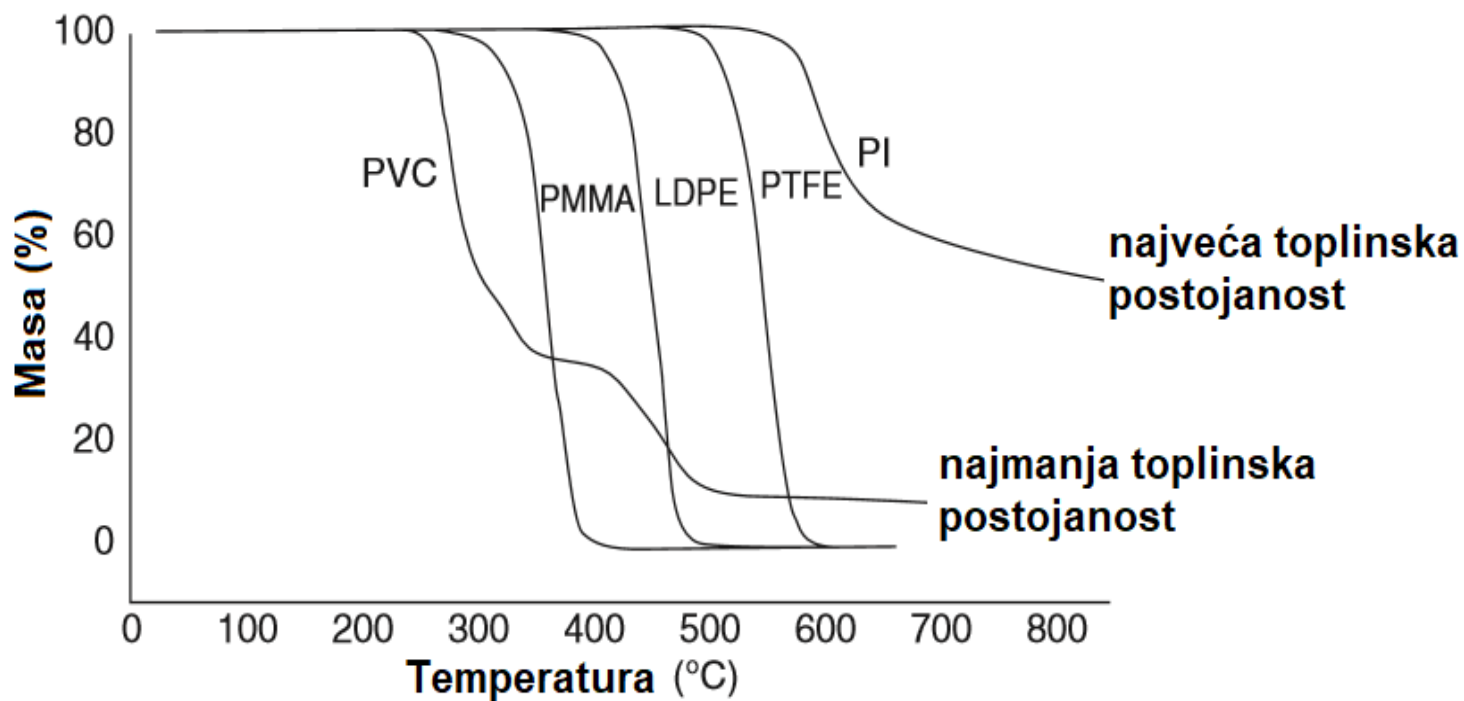
m_p – početak gubitka mase uzorka (%)

m_f - konačna masa uzorka (%)

Δm - promjena mase u pojedinom stupnju razgradnje

Toplinska postojanost polimera

Kako odrediti toplinsku postojanost više polimera?



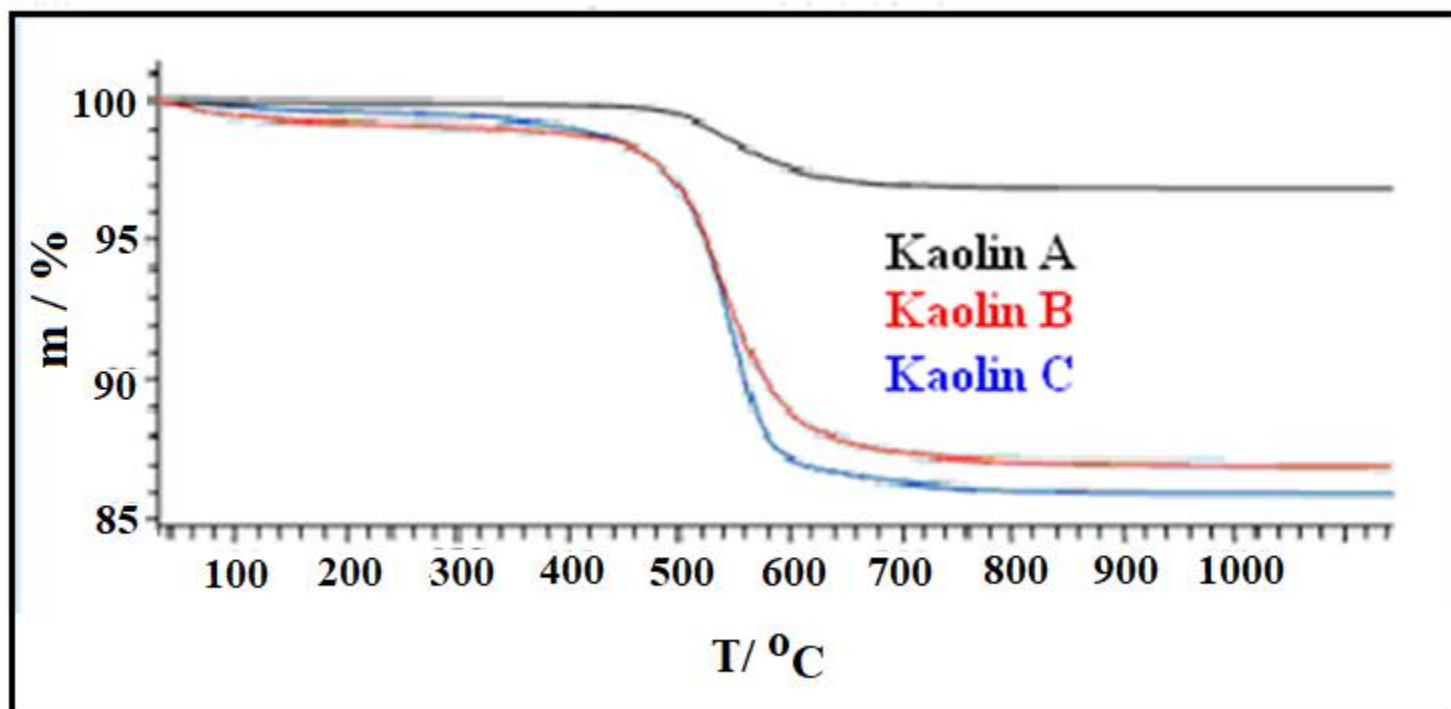
Toplinska postojanost polimera

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

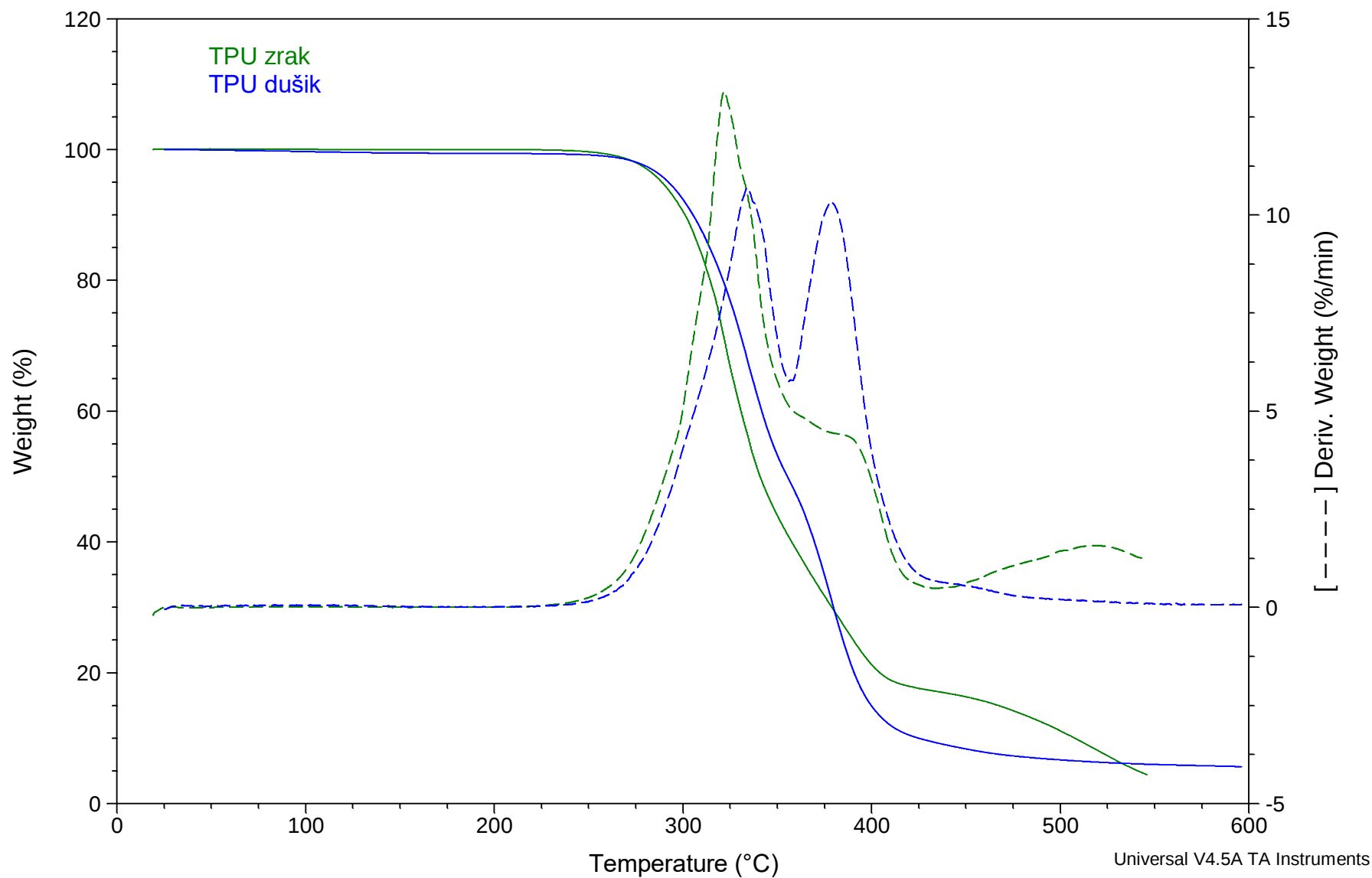
Ovaj mehanizam može se podijeliti u tri skupine:

- 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))

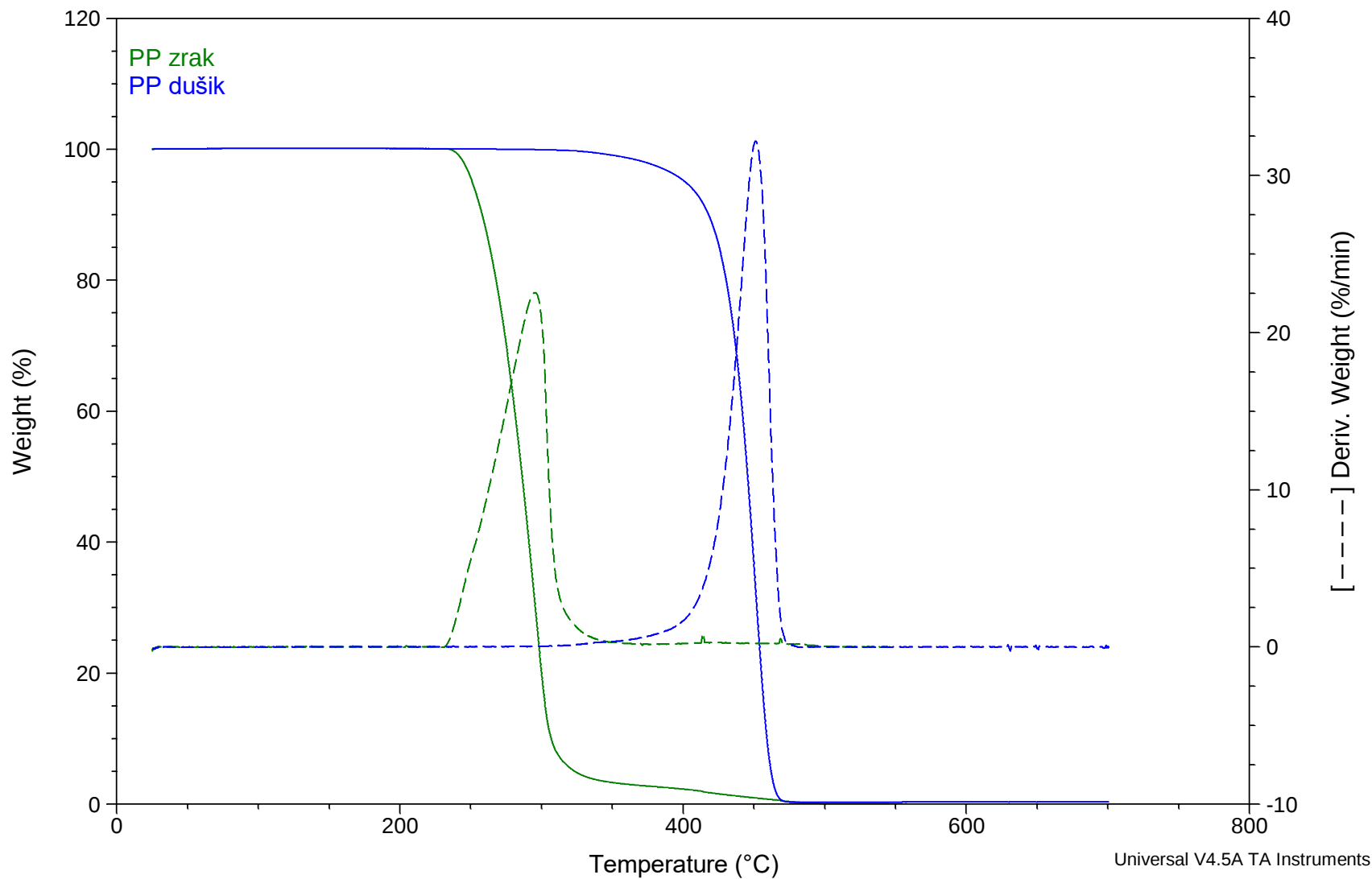
Toplinska postojanost polimera



Toplinska i oksidativna postojanost polimera

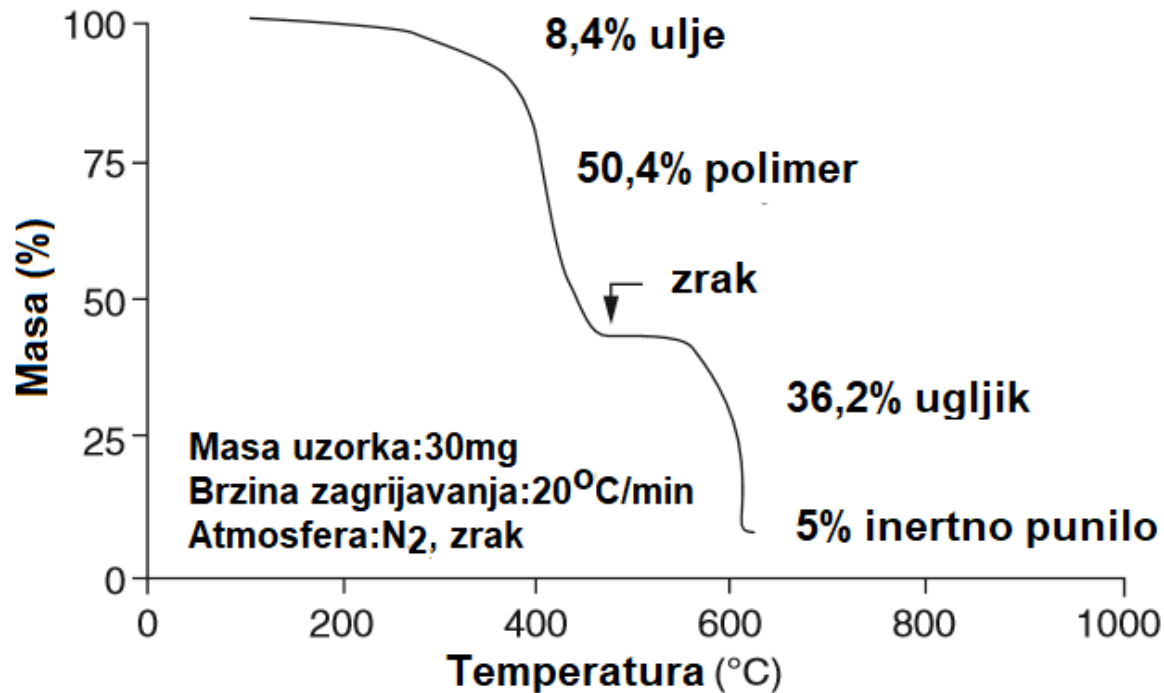


Toplinska i oksidativna postojanost polimera

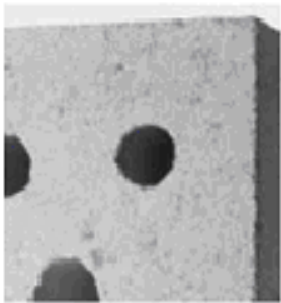


Određivanje sastava TGA tehnikom

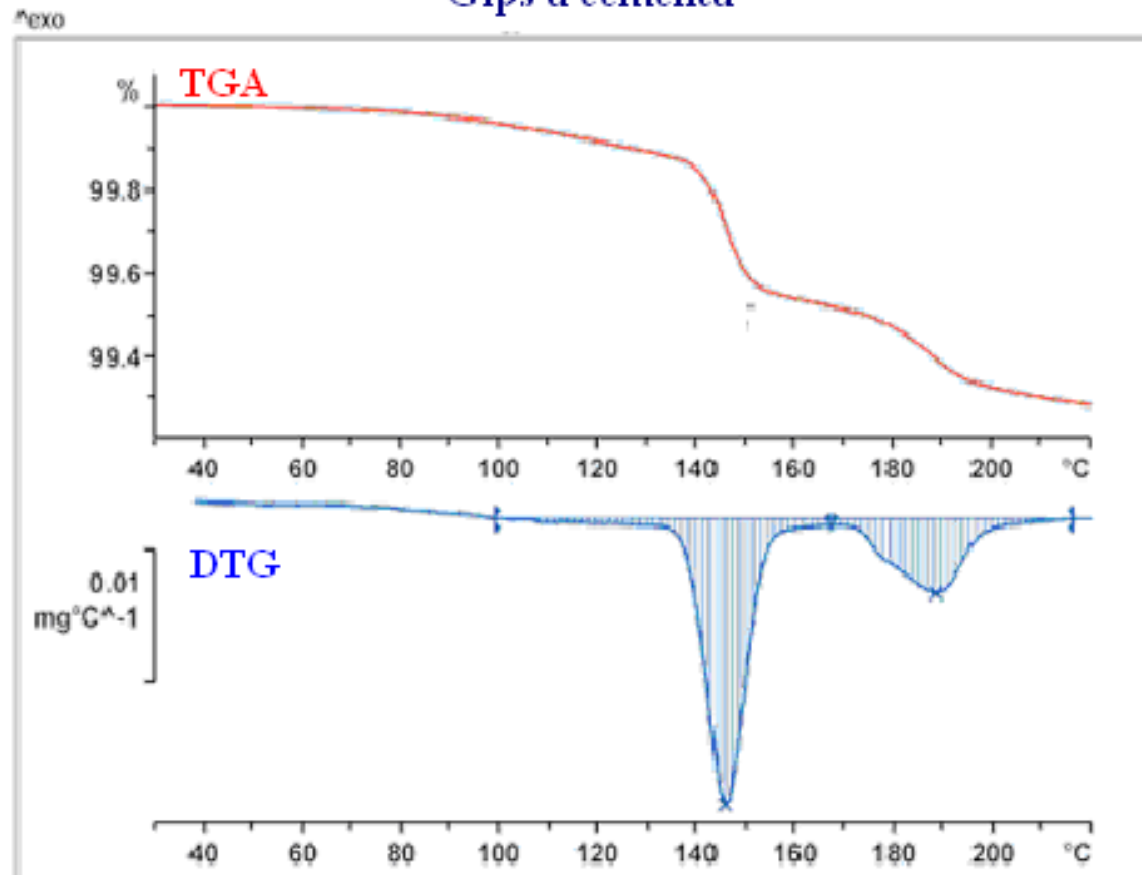
Određivanje sastava gume s TGA



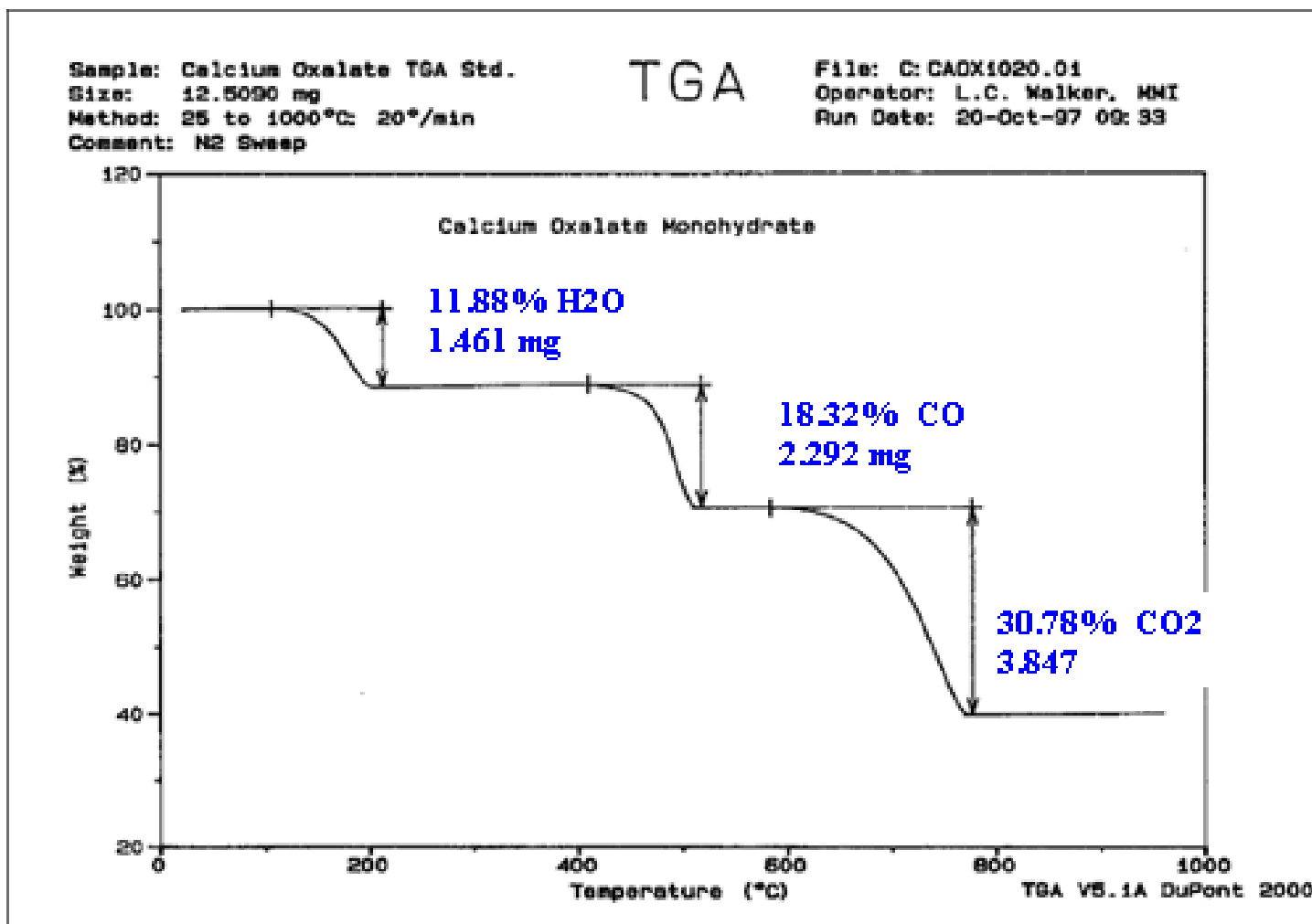
Određivanje sastava TGA tehnikom



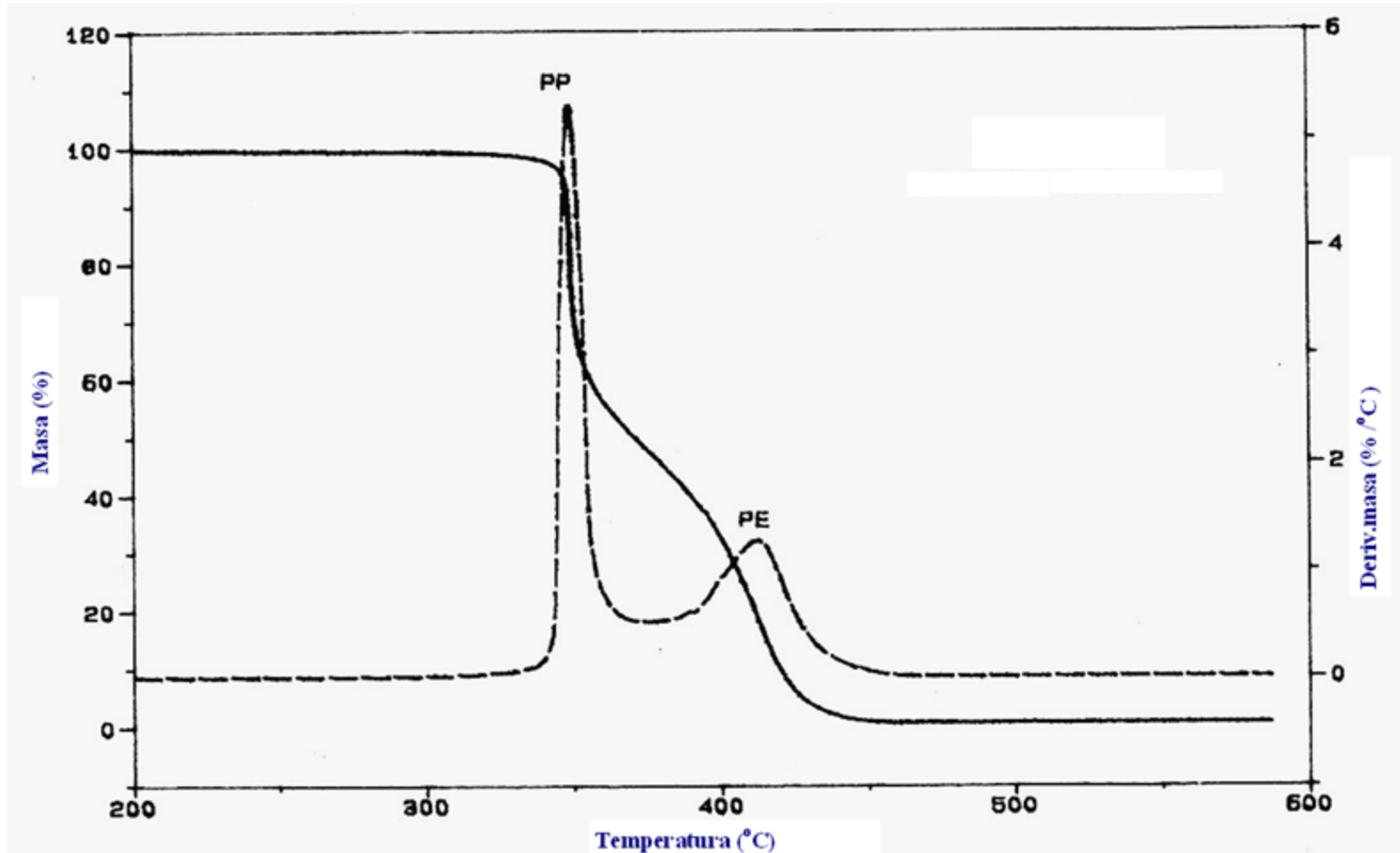
Gips u cementu



Određivanje sastava TGA tehnikom



Određivanje toplinske razgradnje polimernih mješavina



Tipovi TGA instrumenata



TGA instrument + drugi instrumenti



HVALA NA PAŽNJI

PITANJA?