



FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE

Zavod za polimerno inženjerstvo i organsku kemijsku tehnologiju

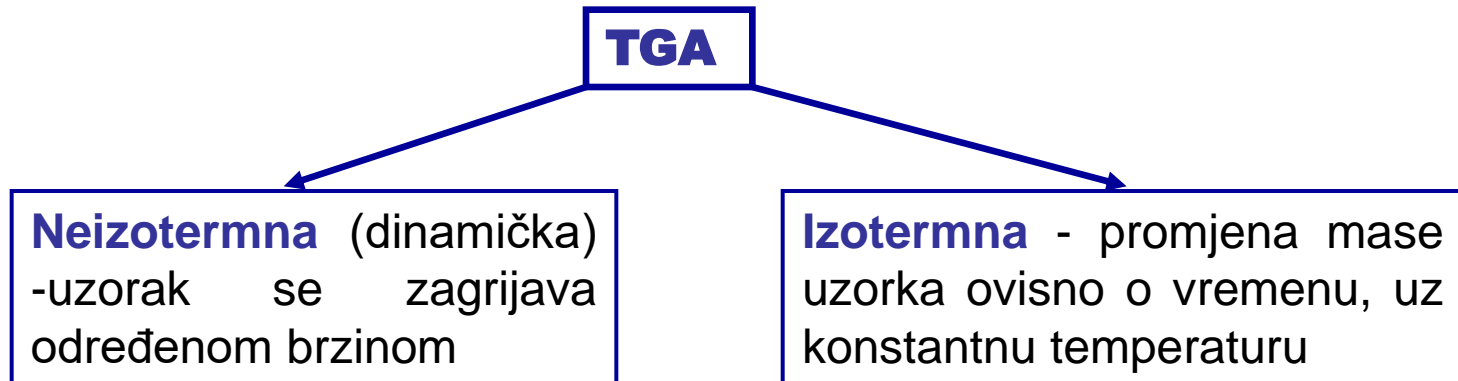
KARAKTERIZACIJA MATERIJALA

Prof.dr.sc.Emi Govorčin Bajsić

TERMOGRAVIMETRIJSKA ANALIZA (TGA)

OPĆENITO

Definicija (Earnest 1988) : TGA je tehnika kojom se prati **promjena mase uzorka u funkciji temperature ili vremena**, tijekom programiranog zagrijavanja uzorka u uvjetima kontrolirane atmosfere.



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)

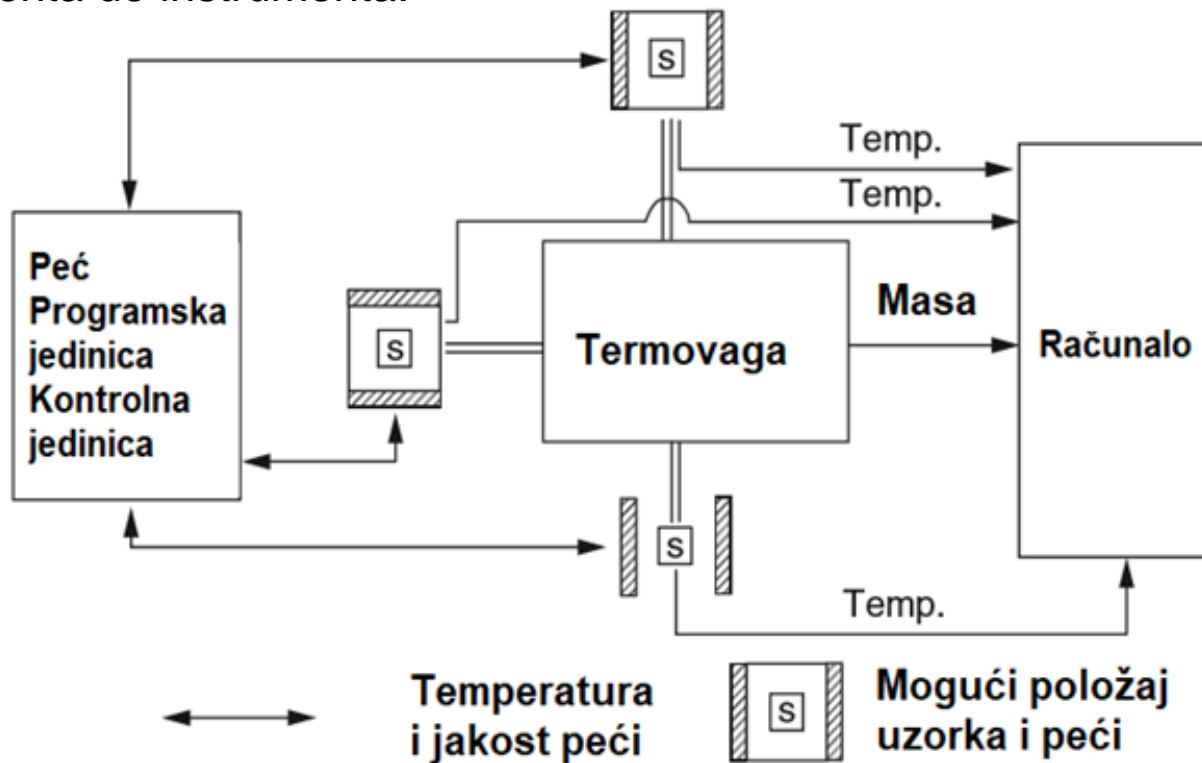
Nadalje:

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

PRINCIP TGA MJERENJA

Termovaga

Osnovi dio TGA analizatora (instrumenta) je **termovaga** koja mjeri masu uzorka u funkciji temperature ili vremena. Komponente unutar termovage različite su od instrumenta do instrumenta.



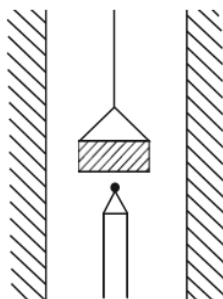
Shema TGA instrumenta s osnovnim komponentama

PRINCIP TGA MJERENJA

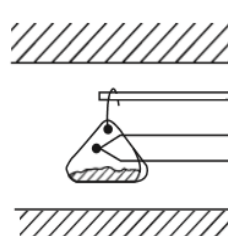
Termopar

Položaj termopara u odnosu na uzorak za tri najčešće komercijalno korištena TGA instrumenta: a) s donje strane, b) bočno i c) termopar dodiruje posudicu za uzorak

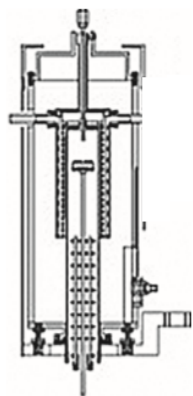
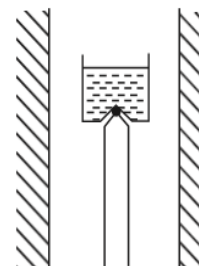
(a)



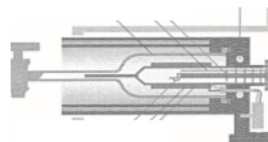
(b)



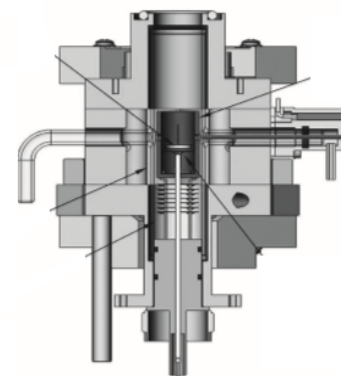
(c)



Netzsch Instruments



Mettler-Toledo



TA Instruments

KALIBRACIJA I STANDARDI ZA KALIBRACIJU

Kalibracija mase

Kako bi se TGA instrument zaštitio od dugoročnih promjena prilikom provođenja mjerenja treba povremeno provoditi kalibraciju instrumenta.

Kod TGA je najvažnija postići linearnost kod mjerenja mase kako bi se kod mjerenja gubitaka mase od 5%, 50% i 95% dobila ponovljivost i preciznost rezultata.

Na sobnoj temperaturi relativno je jednostavno kalibrirati masu upotrebom standardnih utega za kalibraciju. Međutim nije jednostavna provjera točnosti mase u promjenjivim temperaturnim uvjetima

Za kalibraciju mase kod TGA instrumenta koriste se standardni materijali koji pokazuju gubitke mase kod 5%, 50% i 95% .

KALIBRACIJA I STANDARDI ZA KALIBRACIJU

Kalibracija temperature

Kalibracija temperature koja je direktno vezana s masom složenija je od kalibracije mase

Tijek topline iz termopara do uzorka i dalje do osjetila temperature ovisi o mnogim čimbenicima.

Jedan od čimbenika je toplinska provodnost koja se mijenja ovisno o vrsti atmosfere (plina) i njegovom protoku kroz instrument i prvenstveno ovisi o prosječnoj molekulskoj masi atmosfere.

Kod upotrebe zraka, dušika i kisika razlike u toplinskoj provodnosti su beznačajne, a kod argona male. Međutim, upotreba helija, vodika ili ugljičnog dioksida zahtijeva ponovnu kalibraciju temperature i brzine zagrijavanja zbog znatno više toplinske provodnosti.

KALIBRACIJA I STANDARDI ZA KALIBRACIJU

Plin	Toplinska provodnost, K, W/mK na 20°C
Argon	0,018
Dušik	0,023
Zrak/O ₂	0,024
CO ₂	0,087
Helij	0,138
Vodik	0,172

Druga dva čimbenika uzrokuju odstupanje stvarne temperature uzorka od željene programirane temperature. Jedan je povezan s entalpijom, naime kod endotermne reakcije dovedena energija se gubi umjesto da povisi temperaturu uzorka. Suprotno tome, egzotermna reakcija može dovesti do toga da temperatura prijeđe postavljenu temperaturu.

KALIBRACIJA I STANDARDI ZA KALIBRACIJU

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

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

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

Prije provedbe TGA eksperimenta treba odabrati:

- posudicu za mjerenje
- dimenzije 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:

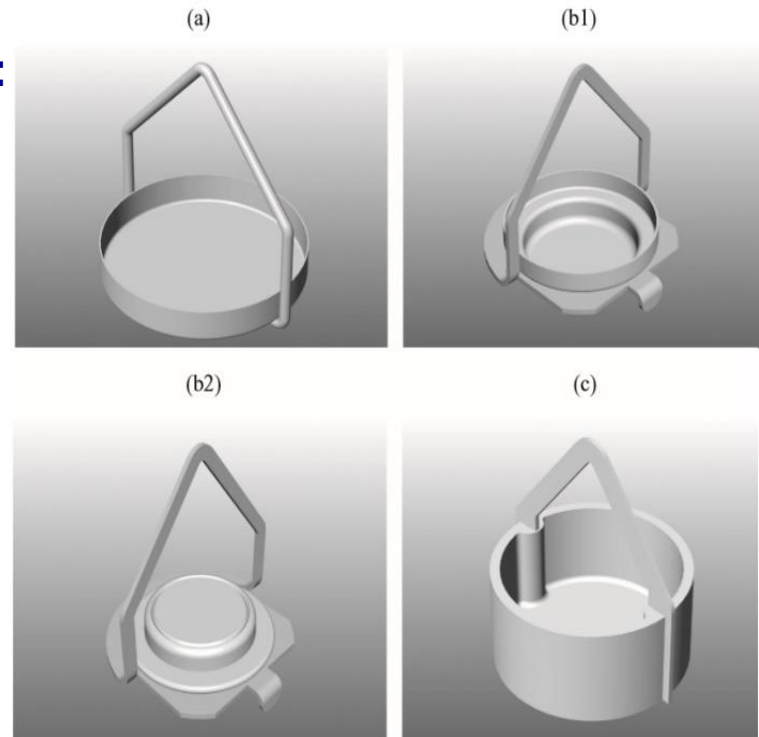
(a) platinasta 50 i 100 μ L

(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

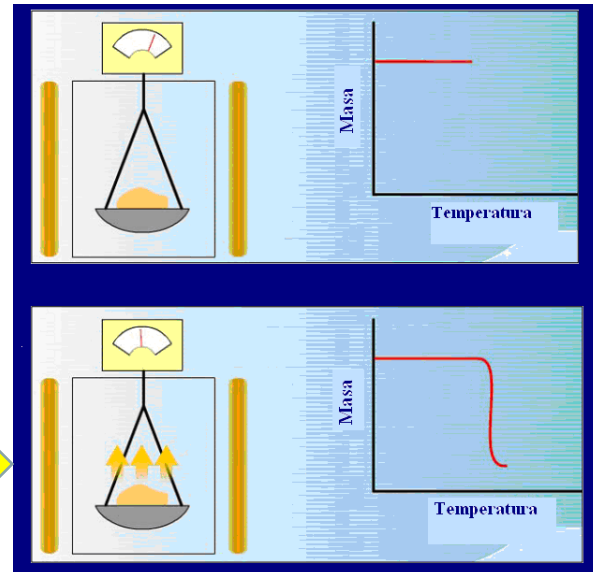
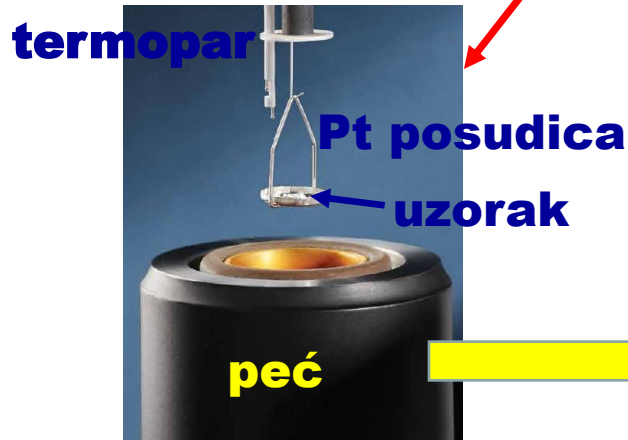
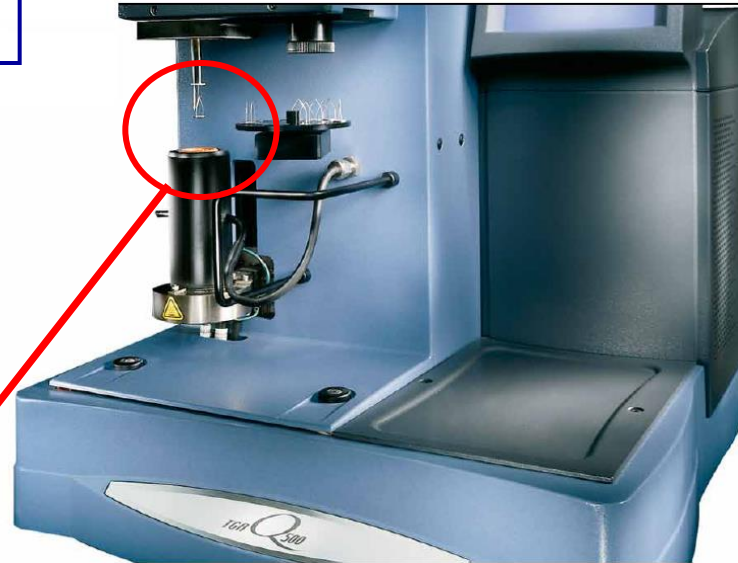
Brzine zagrijavanja obično su u području od 5 – 20 °C /min

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

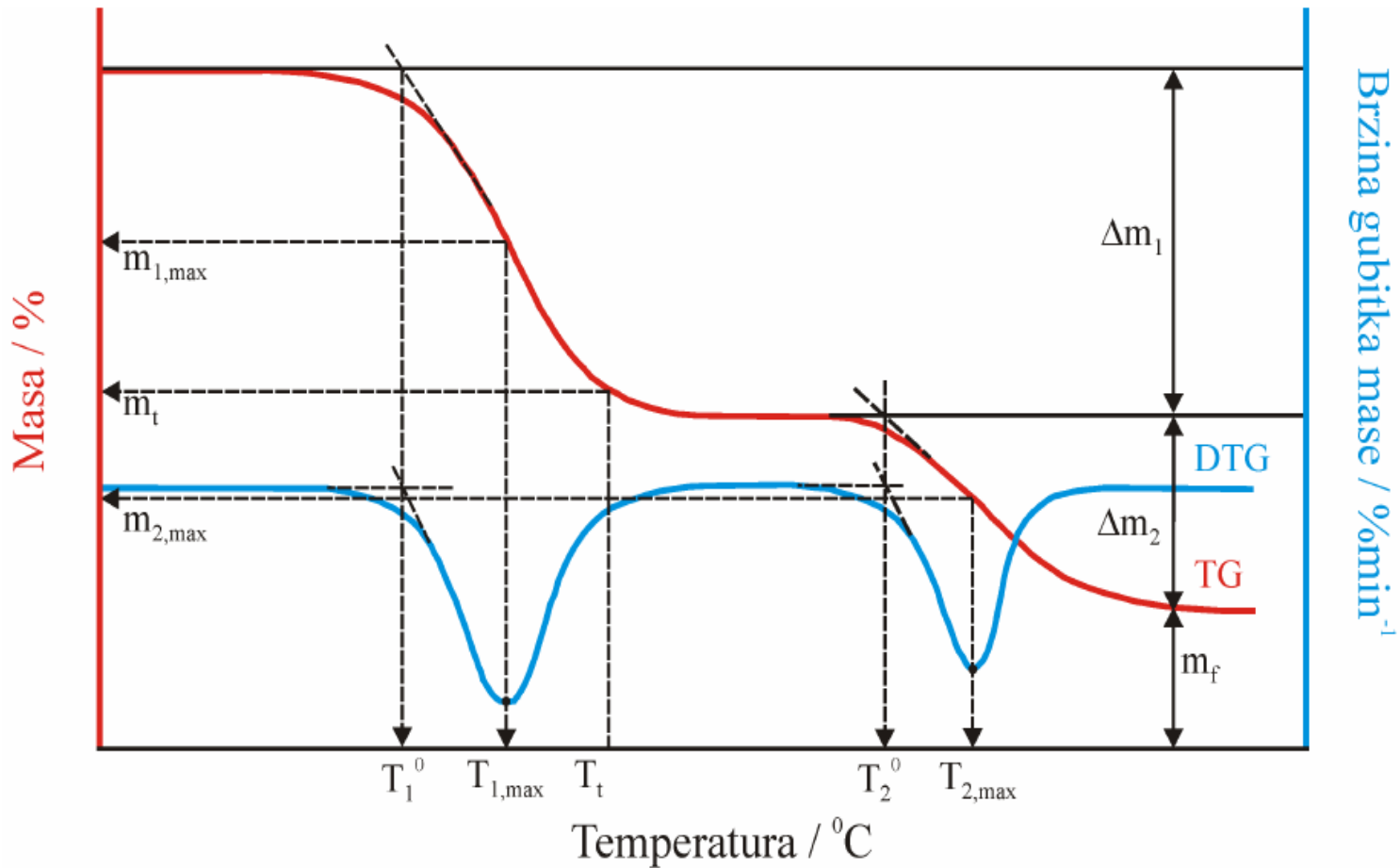
OSMIŠLJAVANJE I PROVOĐENJE TGA MJERENJA

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



REZULTAT TGA MJERENJA



REZULTAT TGA MJERENJA

Očitano iz TG i DTG krivulje:

T^o - 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

Upotreba klasične TGA tehnike uključuje toplinsku razgradnju (pirolizu) polimera kod konstantne brzine zagrijavanja koja se kreće u području od 5 – 20° C/min.

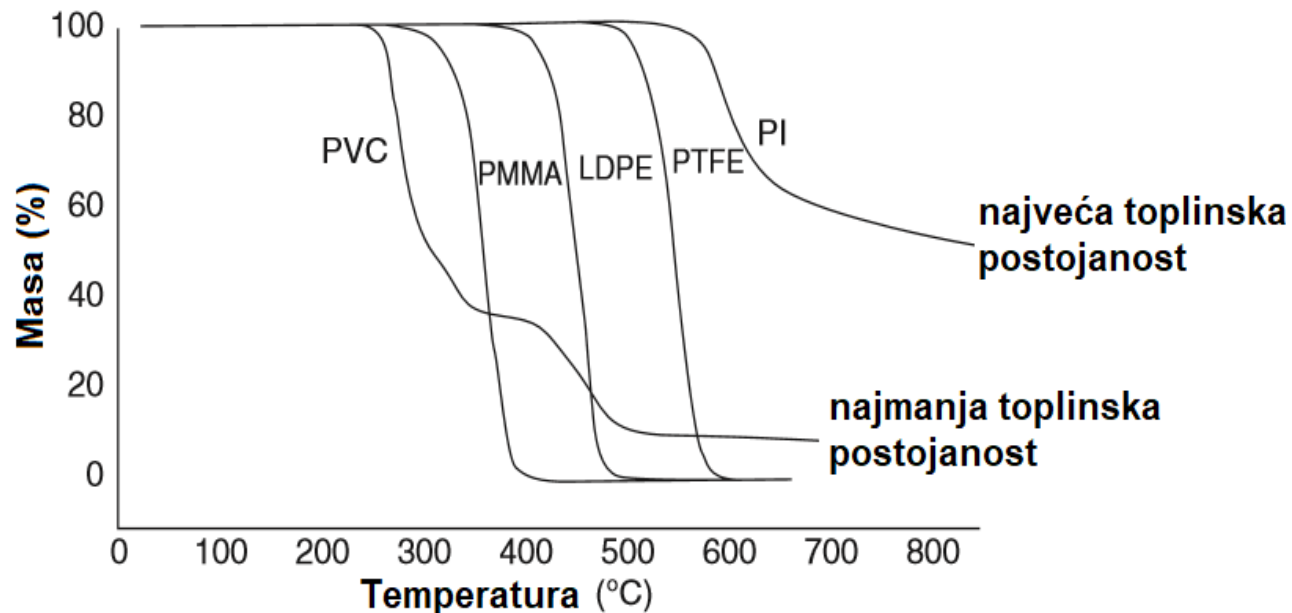
Za određivanje toplinske postojanosti polimera TGA mjerenje provodi se u inertnoj atmosferi.

Toplinska postojanost polimera i polimernih materijala najčešće se definira kao temperatura početka razgradnje uzorka pri nekoj programiranoj brzini zagrijavanja, ali kao karakteristične vrijednosti mogu se uzeti i temperature kod gubitka mase od 5% ili 10%.

TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA

Kako odrediti toplinsku postojanost više polimera?

Provedeno je TGA mjerenje uzoraka polimera: poli(vinil klorid) (PVC); poli(metil metakrilat) (PMMA); polietilen niske molekulske mase (LDPE); poli (tetraflour etilen)(PTFE) i poliimid (PI) u atmosferi dušika uz brzinu zagrijavanja 5 °C i masu uzorka od 10 mg. Krivulje ovisnosti gubitka mase o temperaturi prikazane su na TGA grafu:



TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA

Objašnjenje:

Razgradnja PVC-a dešava se u dva stupnja razgradnje u prvom stupnju razgrađuje se HCl (~55%), a u drugom stupnju se razgrađuje benzen (2 do 25%).

Razgradnja ostala četiri polimera dešava se u jednom stupnju razgradnje s tim da je LDPE relativno postojan polimer čija razgradnja započinje oko 500 °C.

Nakon razgradnje u inertnoj atmosferi dušika kod polimera koji imaju aromatsku i dr. cikličke strukture zaostaje kruti ostatak (pepeo).

Kod toplinske razgradnje PI na temperaturi iznad 800 °C javlja se ostatak od oko 60%, dok je taj ostatak kod PVC-a 8 %

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 kategorije:

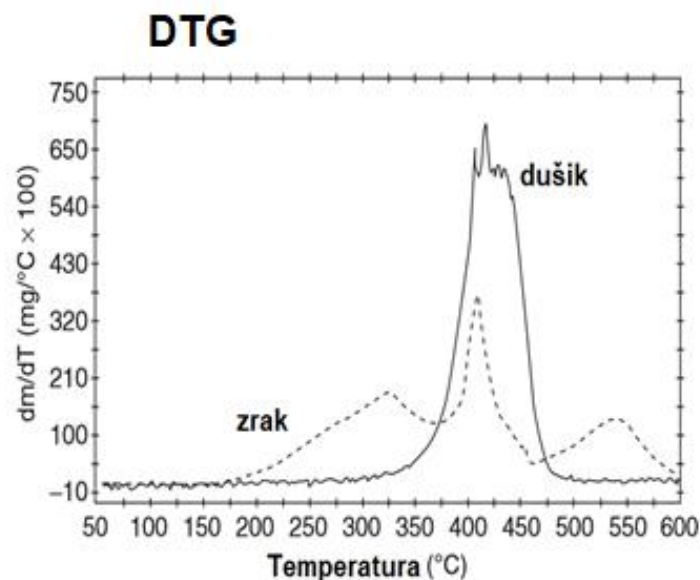
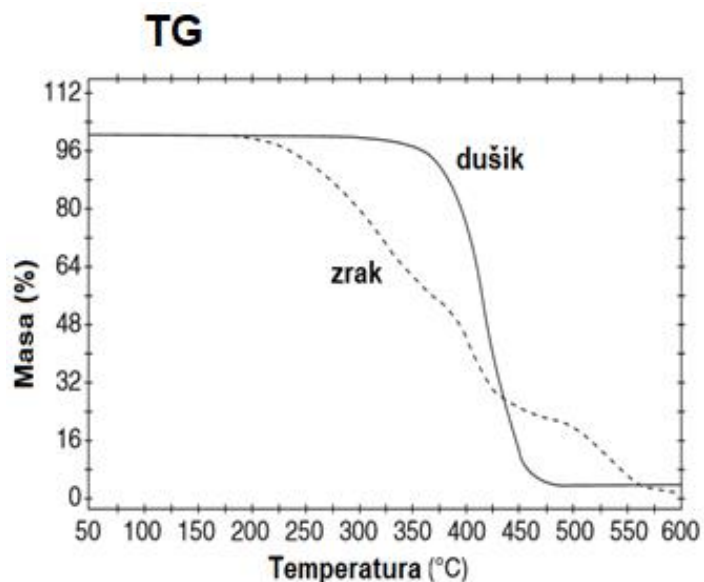
- nasumično pucanje lanca (primjer razgradnja polietilena)
- diocijacija do monomera (npr.razgradnja PMMA ili polioksi metilena (POM))
- uklanjanje bočnih skupina (npr. razgradnja PVC-a (HCl skupine))

TOPLINSKA I OKSIDATIVNA POSTOJANOST POLIMERA

Termooksidativna razgradnja

Proces termooksidativne razgradnje može se pokazati na primjeru razgradnje poli(vinil metil etera) (PVME).

Na slici je dana usporedba razgradnja PVME u atmosferi dušika i zraka uz brzinu zagrijavanja od 10°C/min. Razgradnja u dušiku dešava se u jednom stupnju razgradnje između 350 °C i 475 °C. U zraku razgradnja započinje ranije i odvija se u tri stupnja razgradnje koji odgovaraju stvaranju umreženih polienskih struktura, razgradnji ovih struktura do krutog ostatka i dekompoziciji krutog ostatka.



ODREĐIVANJE SASTAVA TGA TEHNIKOM

TGA tehnikom mogu se dobiti informacije, često kvantitativne, o sastavu polimernih materijala. Ako višekomponentni materijal sadrži komponente niske molekulske mase, polimerni materijal i anorganske dodatke ove komponente razgrađuju se na različitim temperaturama.

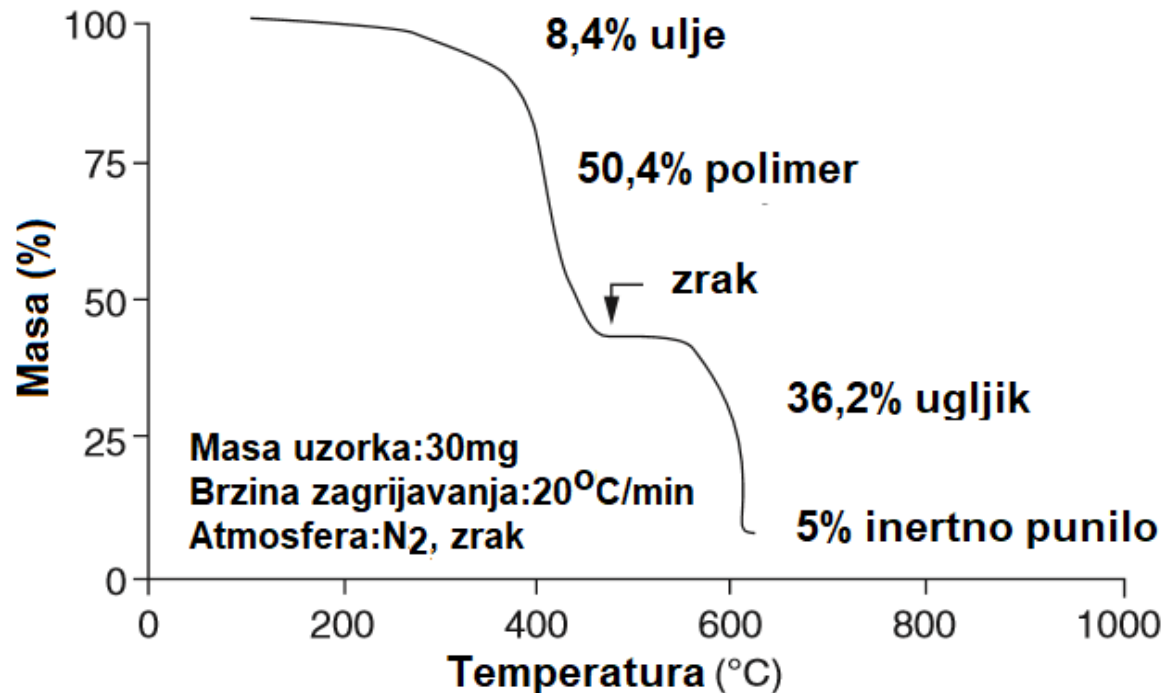
Kod većine linearnih polimera dolazi do razgradnje uz pucanje ugljik-ugljik veza na temperaturama između 500 °C i 550°C.

Anorganski dodatci obično su postojani u inertnoj atmosferi dušika do 900°C ili više, npr. CaCO_3 se razgrađuje na CaO i CO_2 između 600 °C i 700 °C.

ODREĐIVANJE SASTAVA TGA TEHNIKOM

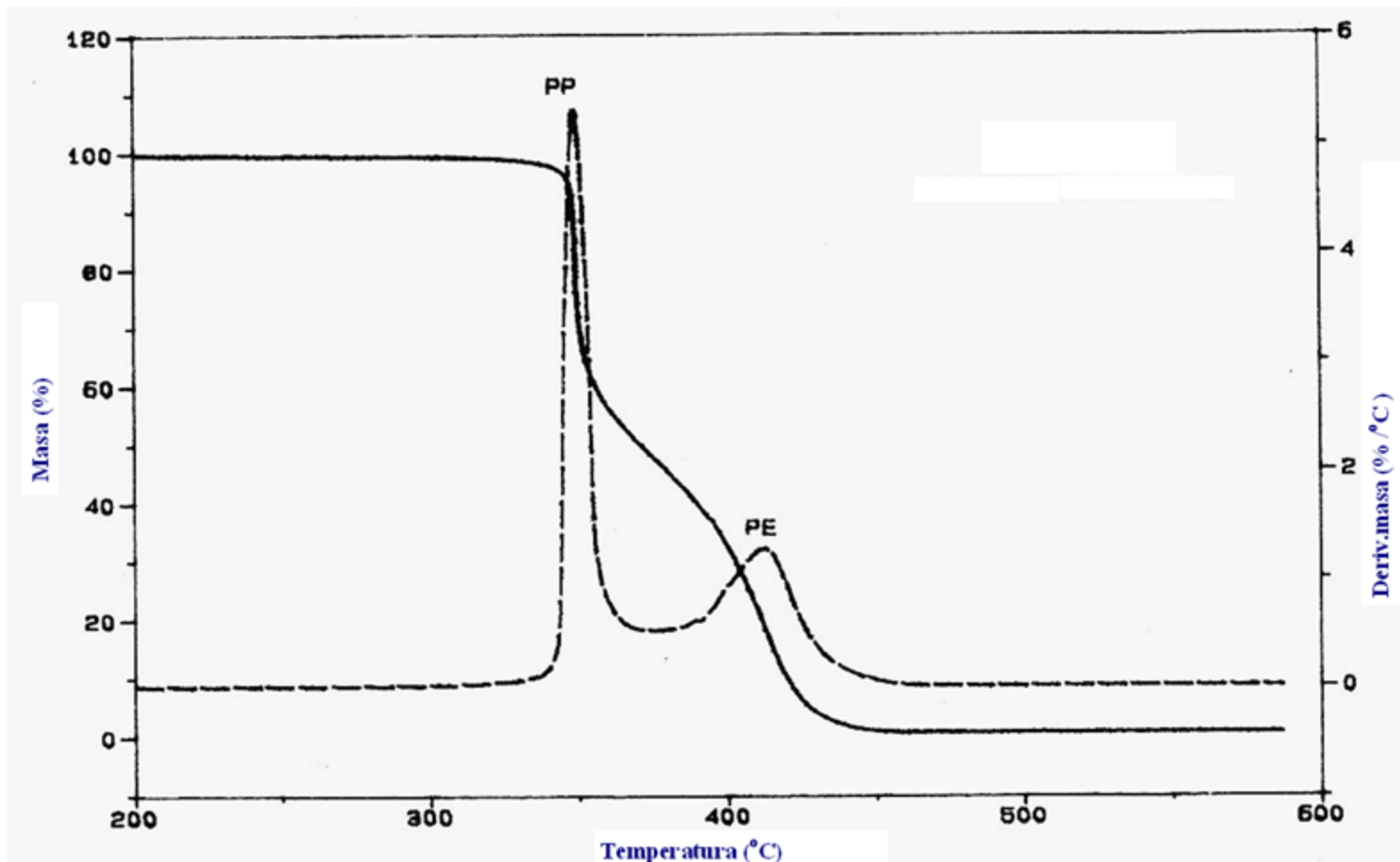
Određivanje sastava gume s TGA

TGA tehnikom može se odrediti kvaliteta i sadržaj različitih proizvoda od gume. Na slici je prikazan sastav polistiren butadienske gume dobiven TGA mjerenjem, na 500 °C dušika je zamjenjen sa zrakom.

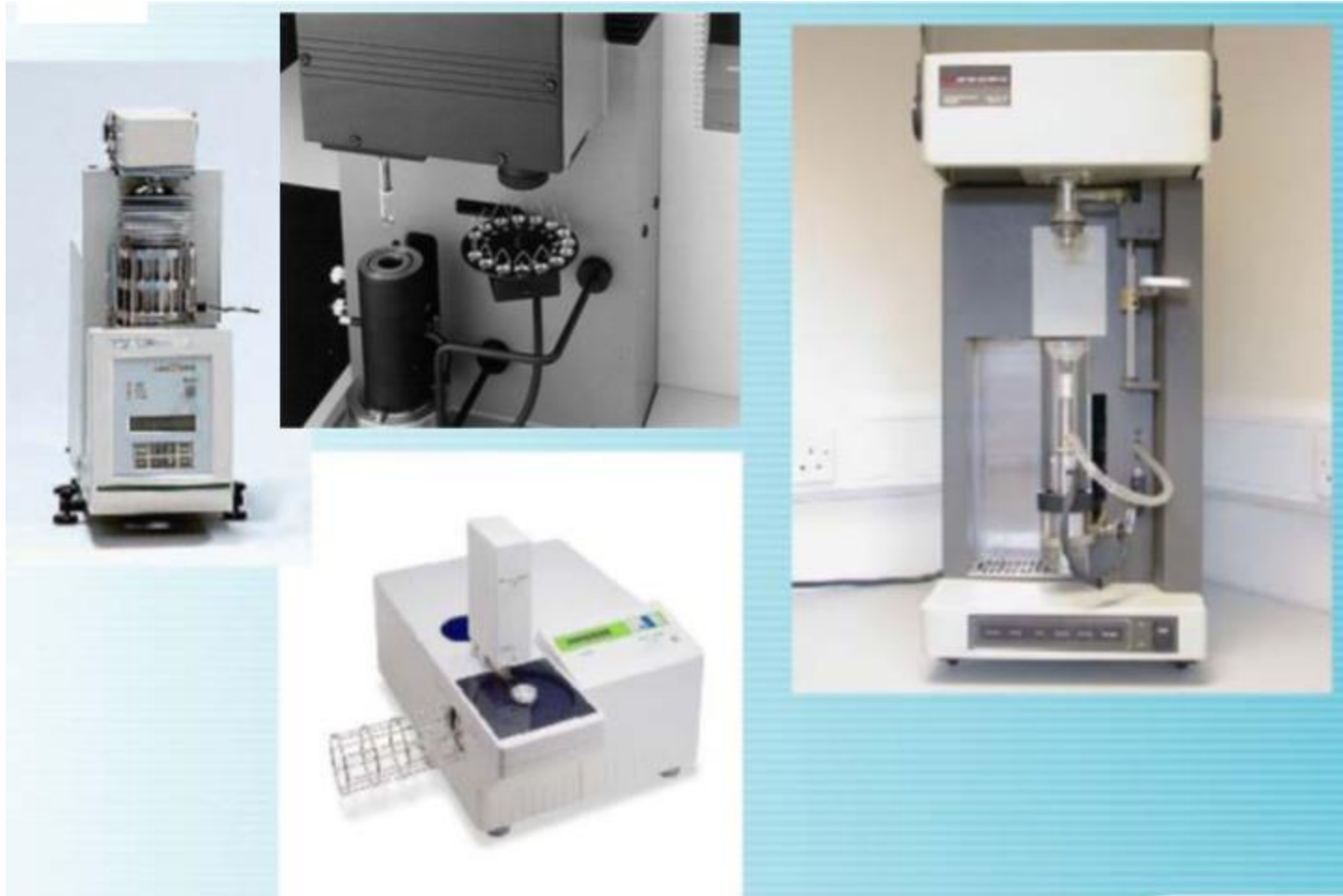


ODREĐIVANJE SASTAVA TGA TEHNIKOM

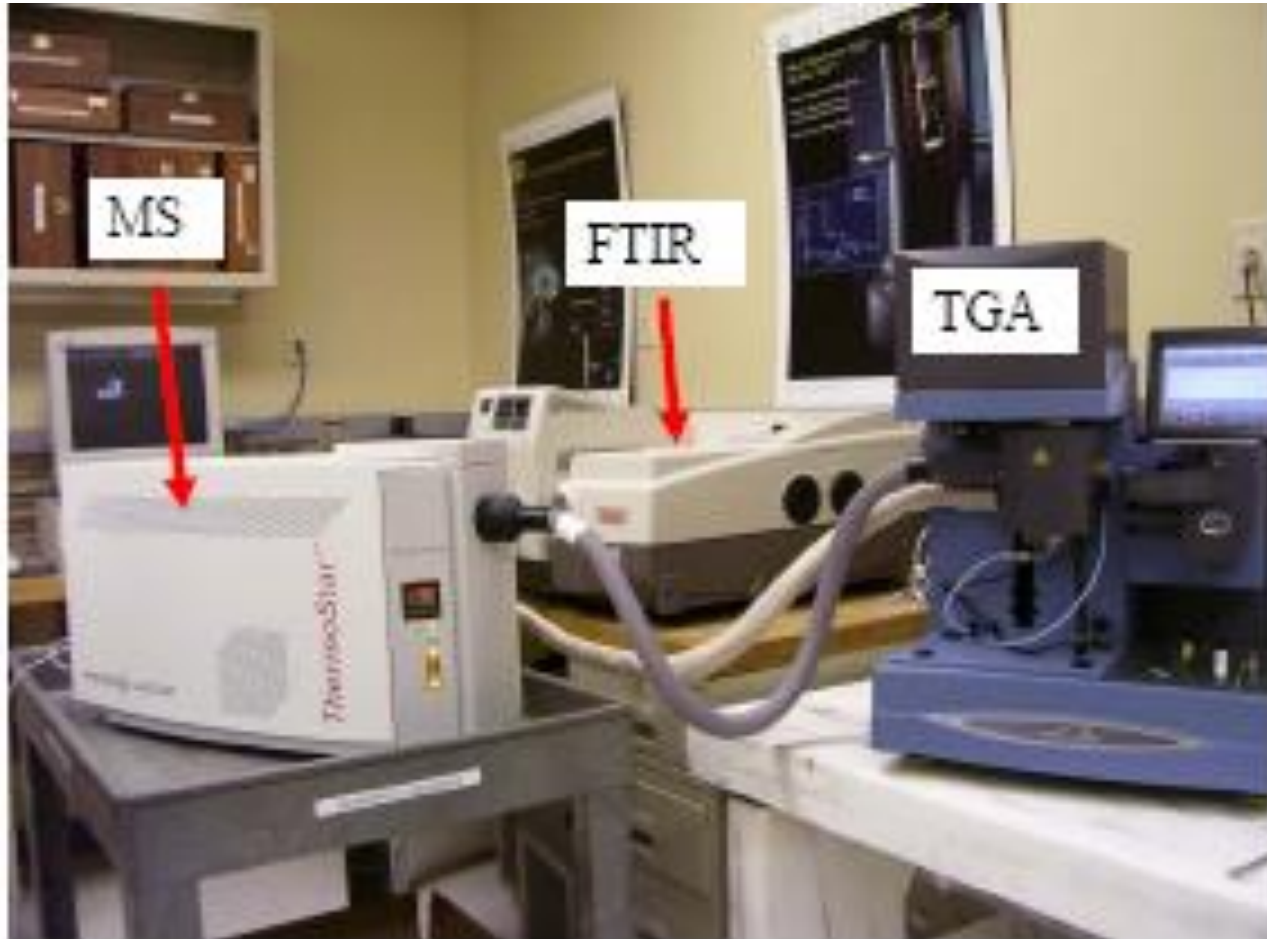
Određivanje toplinske razgradnje polimernih mješavina



TIPOVI TGA INSTRUMENTATA



TGA INSTRUMENT + DRUGI INSTRUMENTI



HVALA NA PAŽNJI

PITANJA ?