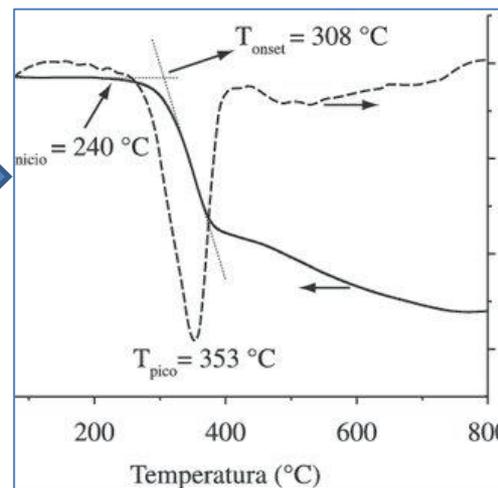
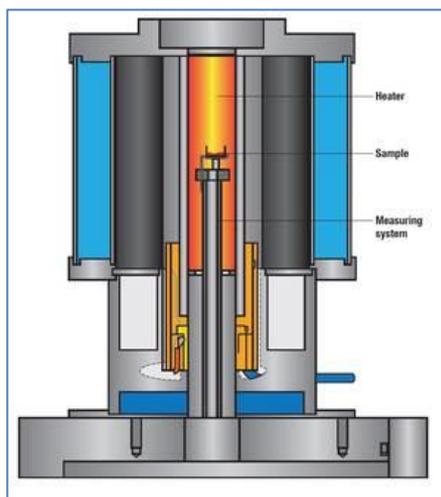


a.a. 2021-2022

Corso di Chimica delle Macromolecole I

Prof. R. URBANI
Dipartimento di Scienze Chimiche e Farmaceutiche
rurbani@units.it
040-558.3684

Termogravimetria (TGA)



Tecniche di analisi Termica

basate su variazioni di

1) PESO \Rightarrow termogravimetria

2) DIMENSIONI \Rightarrow dilatometria

3) ENTALPIA \Rightarrow analisi termica differenziale
 \Rightarrow calorimetria differenziale

(DSC)

Analisi Termiche

Si definiscono ANALISI TERMICHE un gruppo di tecniche nelle quali una **proprietà fisica di una sostanza viene misurata in funzione della temperatura** mentre la sostanza è sottoposta ad un **trattamento a temperatura programmata**.

Termometria

Dilatometria

Analisi Termomeccanica

Termogravimetria

Calorimetria

Analisi Termica Differenziale

Analisi termogravimetrica (TGA)

Per termogravimetria si intende la tecnica in cui si **misura il peso** di una sostanza mentre essa è **soggetta al riscaldamento** con crescita controllata della temperatura.

Nel caso dei polimeri, il riscaldamento provoca delle **modificazioni chimiche** con scissione dei legami che di solito portano alla **formazione di prodotti volatili**.

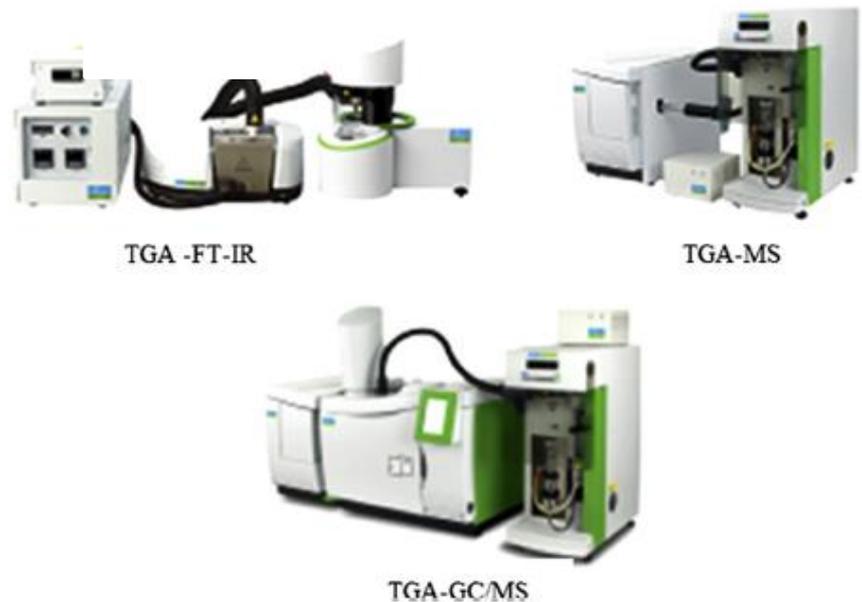


variazioni di peso

- a) **In funzione della temperatura**
- b) **In funzione del tempo**

N.B: la TGA e' una tecnica analitica
quantitativa ovvero fornisce
informazioni su “ **quanto ce n'e** ”
e non su “cosa e' ”!!!

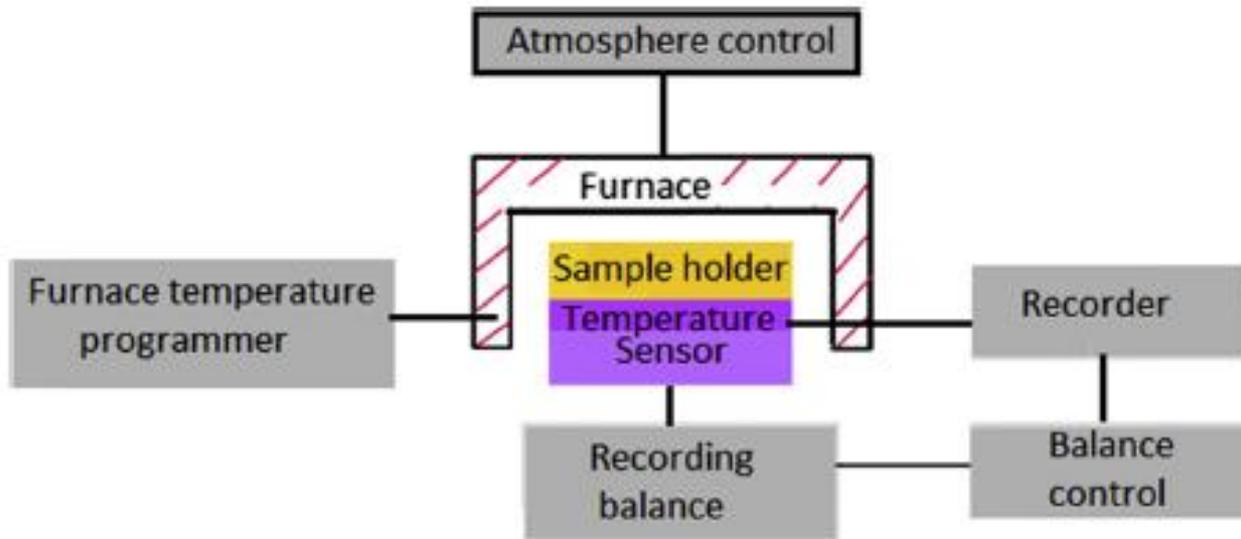
In realtà possono essere eseguite **prove qualitative** quando la TGA è accoppiata ad uno spettrofotometro IR o MS, o un sistema GC/MS, per l'analisi dei fumi che si liberano a seguito di riscaldamento



■ **FIGURE 4.10** Different types of advanced thermogravimetric analysis (TGA) instruments used for evolved gas analysis. *FTIR*, Fourier transform infrared; *GC*, gas chromatography; *MS*, mass spectrometry.

La strumentazione è molto semplice, ma **molto delicata e precisa**, e necessita di controllo e **calibrazione periodica**.

Essa è costituita da una **bilancia analitica** posta in una fornace (25-1500°C), connessa ad un sistema di gas di spurgo, che assicura un'atmosfera controllata e la diffusione del calore in ogni punto.



■ FIGURE 4.1 Schematic representation of a thermobalance.

Strumentazione - TGA

1. Bilancia analitica sensibile

portata 0.1 μg – 100 mg
precisione 0.0025%

2. **Forno** che in genere possono andare da temperatura ambiente a **1500°C**, velocità da 0.02 a 250 K/min

3. Sistema di **gas di spurgo** che assicura **un'atmosfera inerte** o talvolta Reattiva

4. Elaboratore per il controllo dello strumento, l'acquisizione e la visualizzazione dei dati

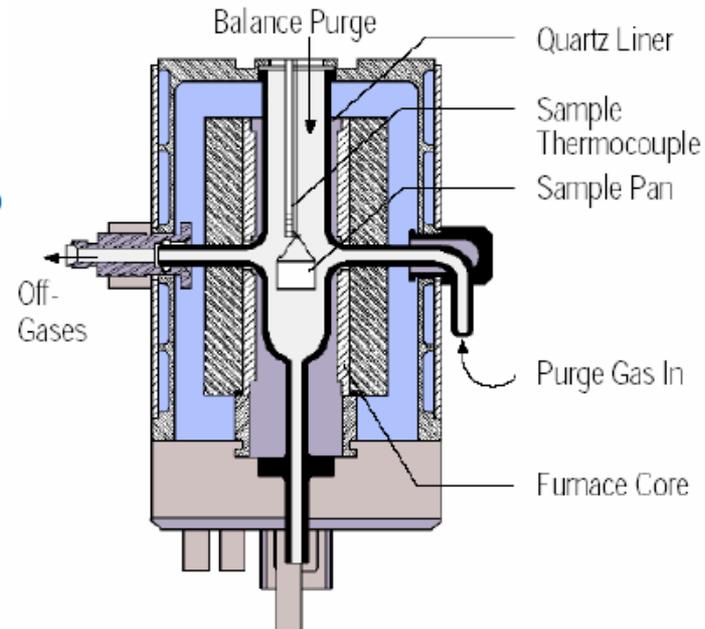
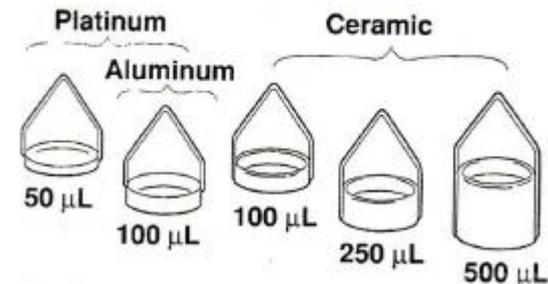


Figure 3
Sample Pans



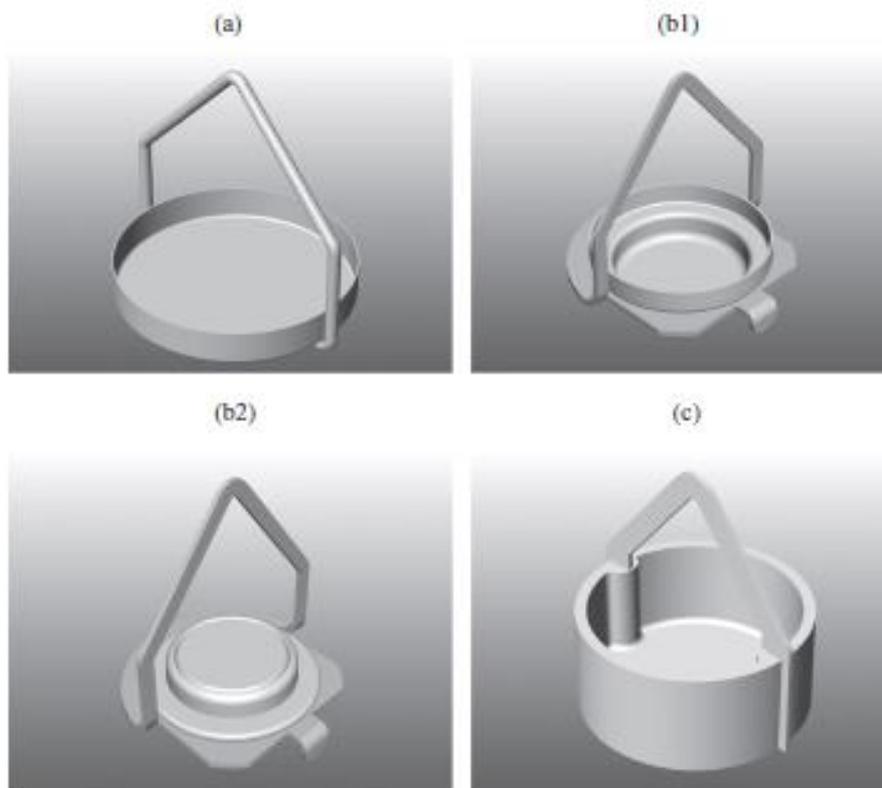
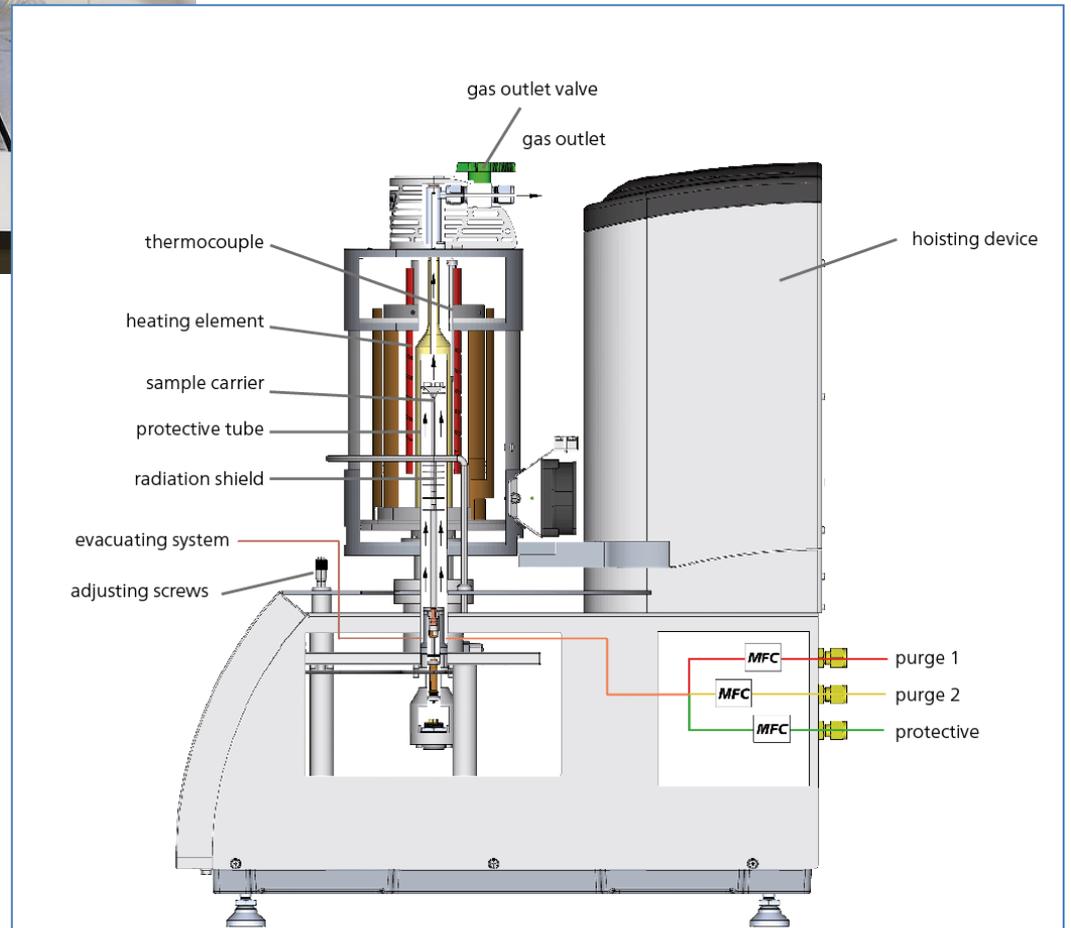
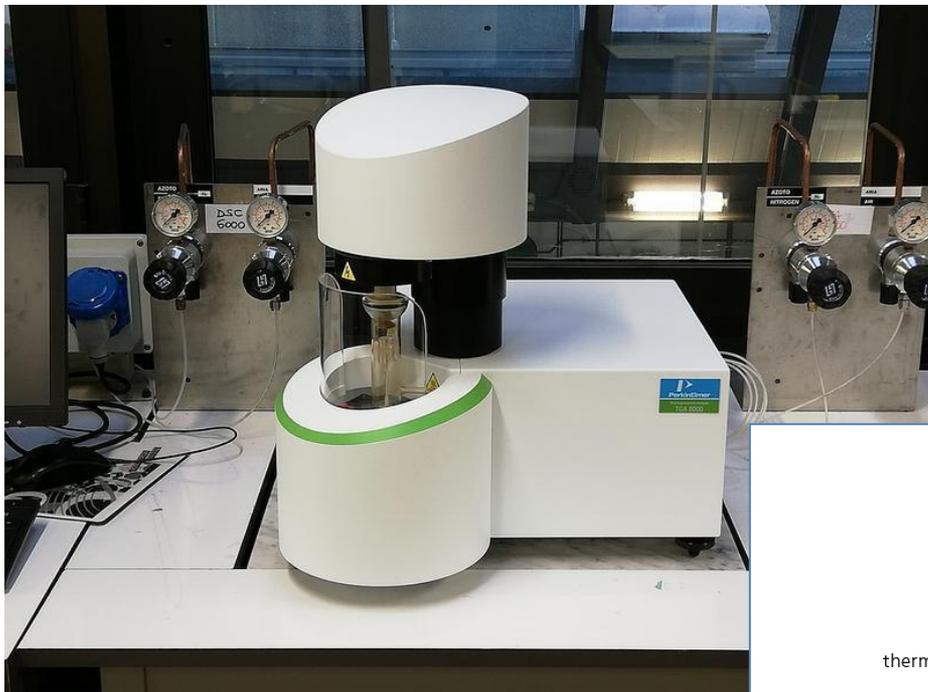


Figure 3.8. Sample pans: (a) platinum, 50 and 100 μ L; (b) aluminum, 80 μ L, can be open (b1), sealed (b2), or sealed and punched (not shown); (c) ceramic, 250 μ L (courtesy of TA Instruments).

The pans used for analyzing polymers are usually made of platinum to withstand temperatures to 800°C or more and often in an oxidizing atmosphere. Disposable aluminum pans can be used for measurements that leave



I principali requisiti di una termobilancia
sono:

- a) peso e temperatura del campione devono essere misurati con continuità e separatamente
- b) il forno non deve avere una grossa inerzia termica
- c) la velocità di riscaldamento deve essere costante in tutto l'intervallo di temperatura in esame

- d) la zona di **temperatura uniforme intorno al campione** deve essere la piu' ampia possibile
- e) il **portacampione non deve reagire con la sostanza in esame** e con i prodotti delle sue trasformazioni
- f) deve essere possibile **operare in atmosfera controllata**, **a velocita' di riscaldamento diverse e in condizioni isoterme**

Table 4.1 Materials Used for Heating Coils and Their Corresponding Temperature Range [1–5]

S. No:	Material Used	Temperature (°C)
1	Nichrome wire	<1300
2	Ribbon	<1300
3	Platinum	>1300
4	Platinum (90%)/rhodium (10%) alloy	<1800
5	Silicon carbide	<1600
6	Silver	<650
7	Steel	<1000
8	Rhodium	<1700
9	Graphite	<2000
10	Tungsten	<2400



TABELLA II

Applicazioni dell'analisi termogravimetrica

Decomposizioni termiche
Corrosione di metalli
Distillazione
Reazioni allo stato solido
Reazioni solido-gas
Determinazione di umidità
Determinazione di composti volatili
Determinazione di ceneri
Cinetica di trasformazione



Informazioni ottenibili:

- Stabilità termica
- Stabilità termoossidativa
- Composizione di sistemi multicomponente
- Effetto di atmosfere corrosive su un materiale
- Determinazione del contenuto di umidità.



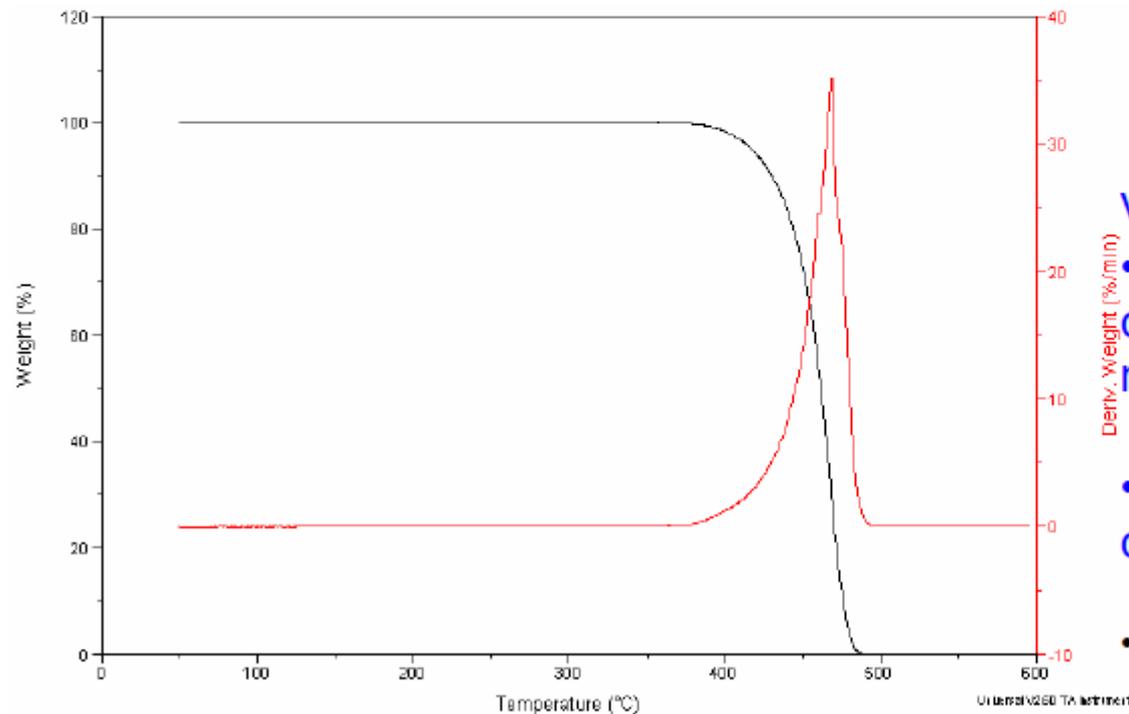
nanomateriali, polimeri,
nanocompositi polimerici,
fibre, rivestimenti, vernici,
films

Parametri empirici di stabilita' basati sulla termogravimetria

- 1) T a cui il campione inizia a perdere peso (T_0)
- 2) T a cui il campione perde il 50% del peso iniziale (50% DT)
- 3) Peso residuale a una certa T

Derivata della curva di perdita di peso - DTGA

$$\frac{d(\Delta m)}{d t} = \frac{d(m-m_0)}{d t} = \frac{d m}{d t} \longrightarrow \text{Velocità di perdita di peso}$$



Vantaggi DTGA:

- Mette in evidenza processi con piccole variazioni di massa

- Risolve meglio reazioni complesse

- Misura: $(dm/dt)_{\max}$

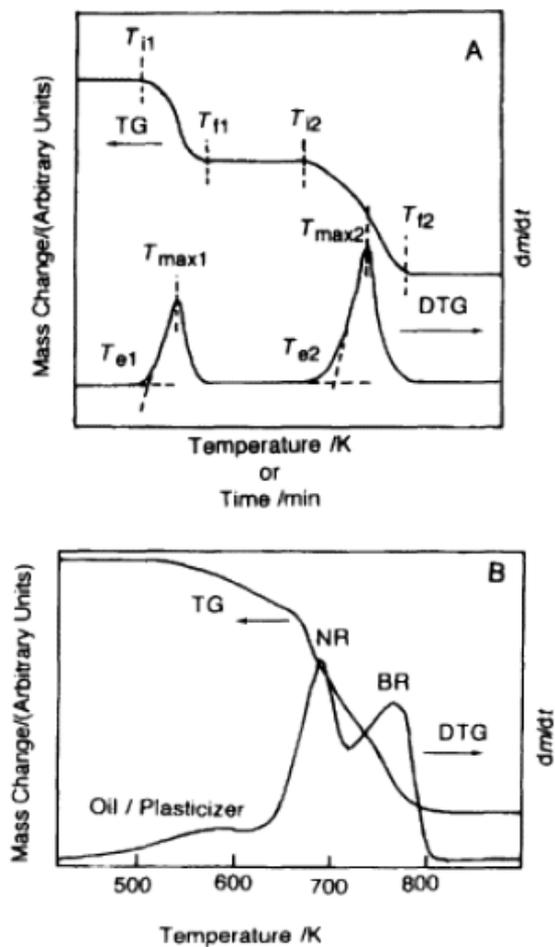
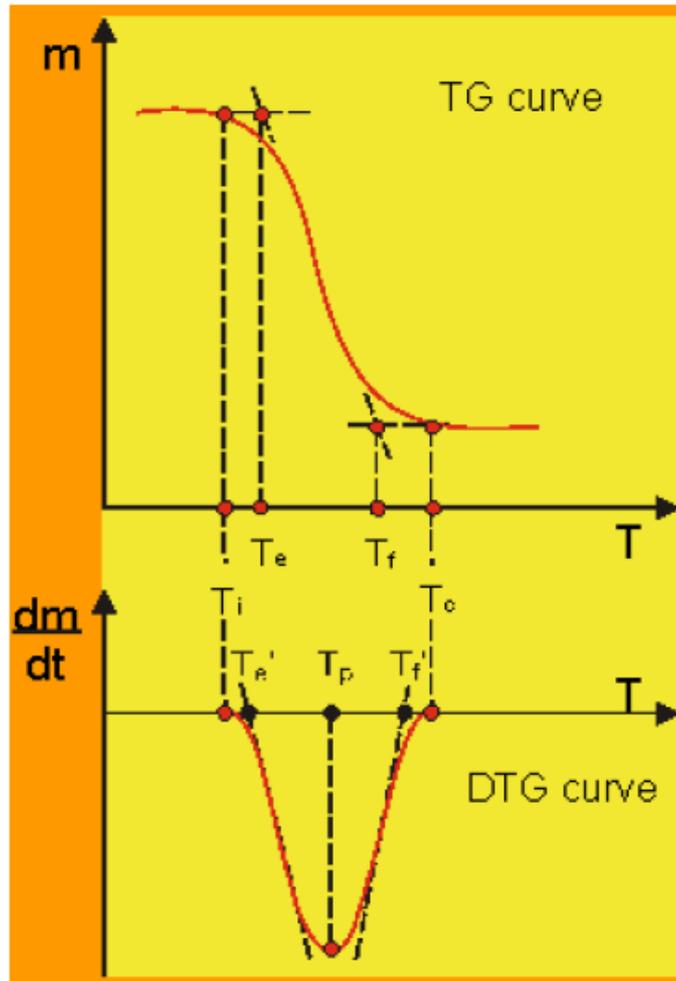


Figure 4.20.

(A) Schematic two-stage TG curve and the corresponding DTG curve.
 (B) Decomposition of a natural rubber-butadiene rubber blend is more clearly resolved into individual component decomposition reactions using the DTG curve.
 (Reproduced with permission from *Rubber Chemistry and Technology*, 48, 661, 1975)

Determinazione delle grandezze caratteristiche



T_i e T_c : temperature di inizio e fine perdita di peso, (difficili da determinare e poco utili)

T_e e T_f : temperature di inizio e fine perdita di peso estrapolate sulla curva integrale

T_e' e T_f' : temperature di inizio e fine perdita di peso estrapolate sulla curva Derivata

T_p : temperatura del picco della DTG, corrisponde alla temperatura alla quale la reazione ha velocità massima

CALIBRAZIONE

All'interno della fornace, in genere costituita da materiale refrattario, è posizionata una termocoppia che registra l'andamento della temperatura reale del campione nel tempo.

Questa termocoppia, generalmente in lega chromel/alumel, viene calibrata utilizzando campioni standard con punti di Curie (variazione delle proprietà magnetiche) ben definiti, e con campioni di metalli o composti puri con punti di fusione ben definiti

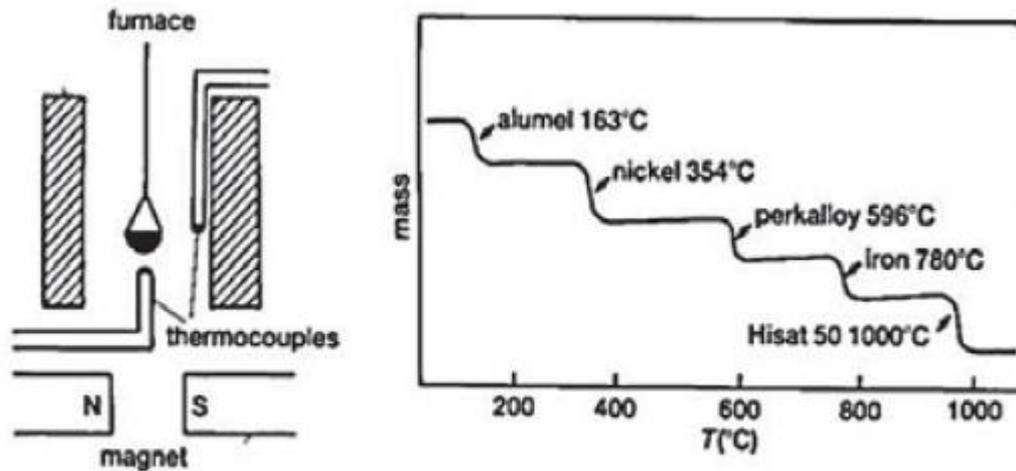


Figura 14 - Calibrazione termocoppia con standard mediante punto di Curie

L'effetto della temperatura, di stress chimici o fisici, dell'umidità, della luce, di molecole contaminanti, di difetti di produzione o di processo, singolarmente o in combinazione, **possono determinare variazione delle proprietà chimico-fisiche e diversi gradi di deterioramento del materiale plastico**, sia in fase di produzione che nel tempo di vita.

In campo macromolecolare il più frequente e classico utilizzo della **TGA** riguarda l'indagine della stabilità termica ed ossidativa dei polimeri, ad una velocità di riscaldamento costante (5-20°C/min).

Quando si opera in atmosfera inerte (azoto, elio o argon) o in atmosfera ossidante (aria o ossigeno), questo tipo di esperimenti permettono di valutare la tendenza di un polimero a degradare e pertanto è possibile ottenere una classificazione dei polimeri in base alla loro stabilità termica.

Alcuni esempi di applicazione della TGA:

- **Stabilità termica** di un medesimo materiale organico processato con aggiunta di differenti additivi;
- **Differenziazione di differenti materiali** contenuti all'interno dello stesso materiale; per esempio, nelle gomme è possibile rilevare la presenza di differenti componenti organici nella miscela;
- **Contenuto di *filler* inorganici** all'interno di una matrice organica come ad esempio nel caso di materiali polimerici rinforzati con fibre o sfere di vetro;
- **Contenuto di nerofumo e fibre di carbonio**. La tecnica consente un'accurata misurazione del contenuto mediante l'utilizzo di programmi termici adeguati e opportuni cambi di gas in tempo reale, passando nello specifico da atmosfera inerte (azoto, elio o argon) ad un'atmosfera ossidante (generalmente aria o ossigeno);

In generale, il meccanismo di degradazione di un polimero è un processo radicalico dovuto alla dissociazione di un legame alla **temperatura di pirolisi**.

Il percorso specifico è legato alla natura chimica e alla forza del legame, così come alla struttura del polimero.

Questo meccanismo è suddiviso in tre categorie:

1. **Scissione random**
2. **Scissione nei monomeri**
3. **Eliminazione dei gruppi laterali**

Esempio meccanismo 1:

La pirolisi del PE è un esempio di scissione casuale della catena dove i frammenti primari sono una serie di pezzi a basso peso molecolare della catena originale.

Esempio meccanismo 2:

Polimeri come il PMMA (polimetilmetacrilato) o il POM (poliossimetilene) degradano alla temperatura di pirolisi generando i monomeri di base.

Esempio meccanismo 3:

Alcuni polimeri hanno gruppi laterali debolmente legati che vengono eliminati in un 1° stadio della pirolisi, seguiti dalla scissione della catena principale nel 2° stadio.

1° stadio

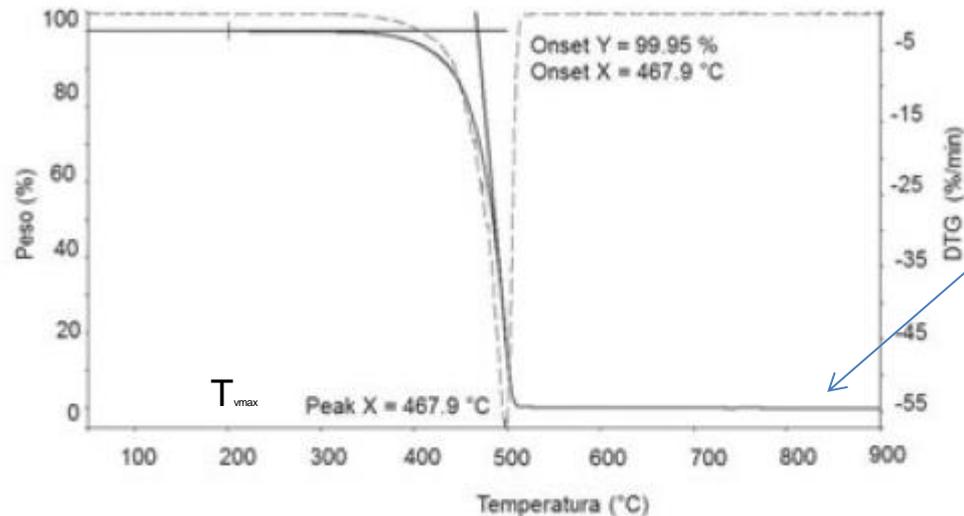
PVC: elimina HCl

PVME (poli(vinil metil etere): elimina metanolo

EVA (copolimero etilene-vinil acetato): elimina acido acetico

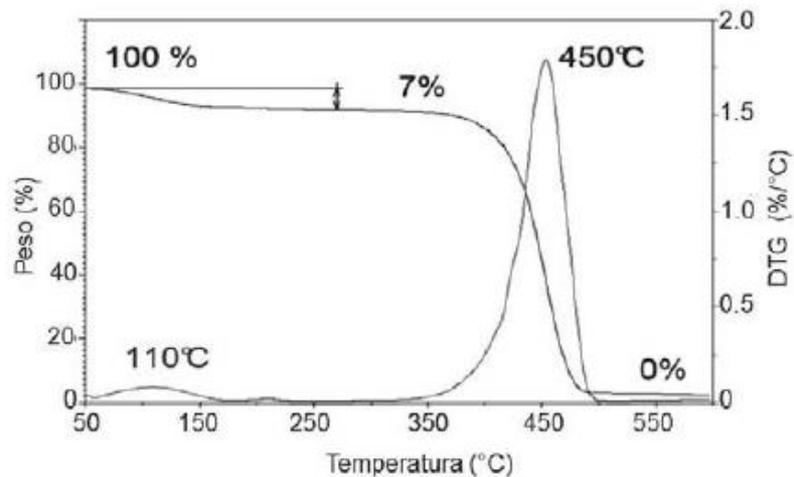
ESEMPIO:

decomposizione in atmosfera inerte di un campione di polietilene commerciale non caricato (additivi)



NB: Non essendo presenti cariche inerti, la curva termina sostanzialmente con lo 0% di residuo.

- Curva TG (linea continua) e DTG (linea tratteggiata), determinazione della temperatura di inizio degradazione e di massima velocità di degradazione di un polietilene commerciale

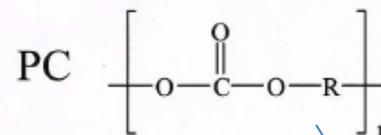
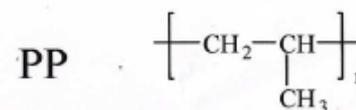
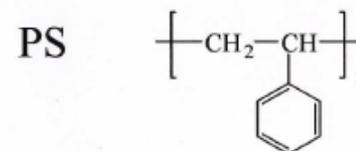
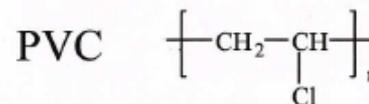
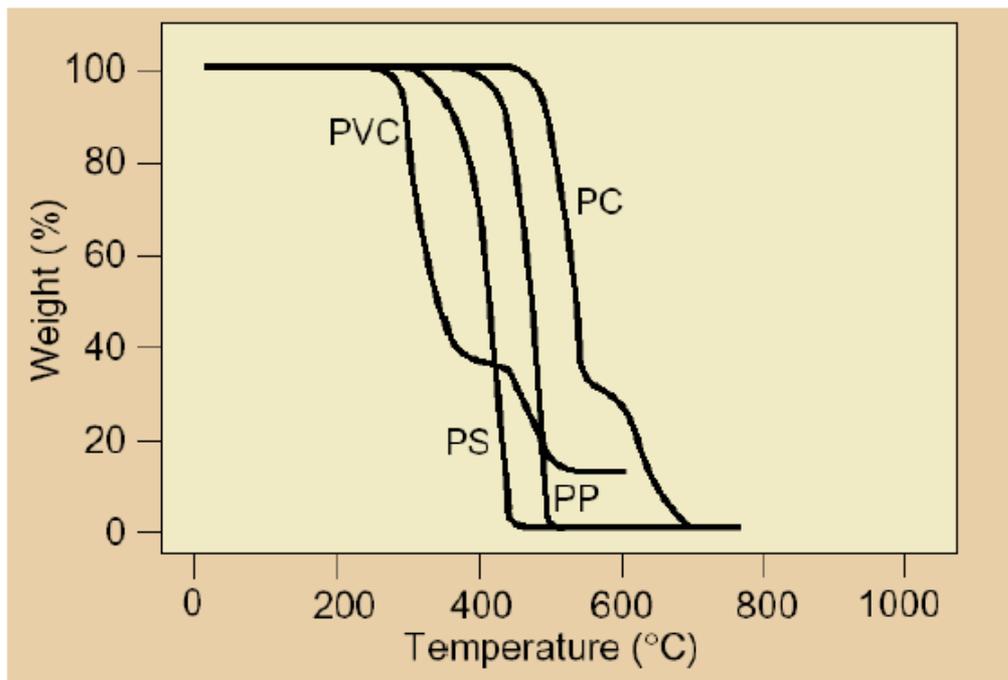


due perdite di peso:

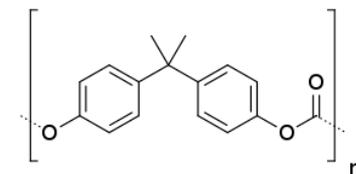
- 1) al di sotto dei 200°C: evaporazione dell'acqua
- 2) intorno ai 450°C: decomposizione termica della poliammide

Figura 16 - Termogramma TGA di un campione di poliammide: curve TG e DTG

Stabilità termica



La **resistenza termica** è la massima temperatura alla quale si può scaldare un polimero prima che esso subisca **modificazioni chimiche irreversibili** con corrispondente alterazione delle sue proprietà.



Esempi di volatilizzazione in un solo stadio

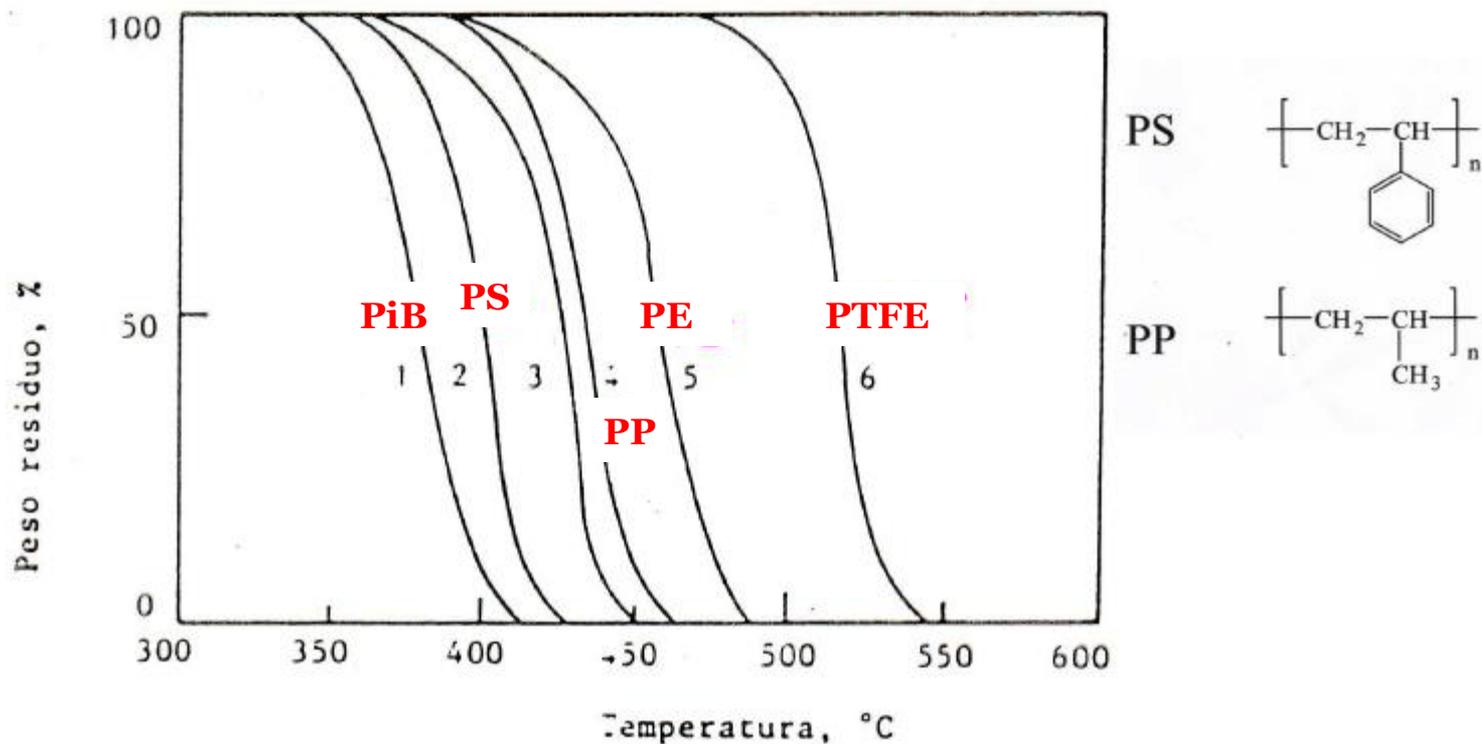
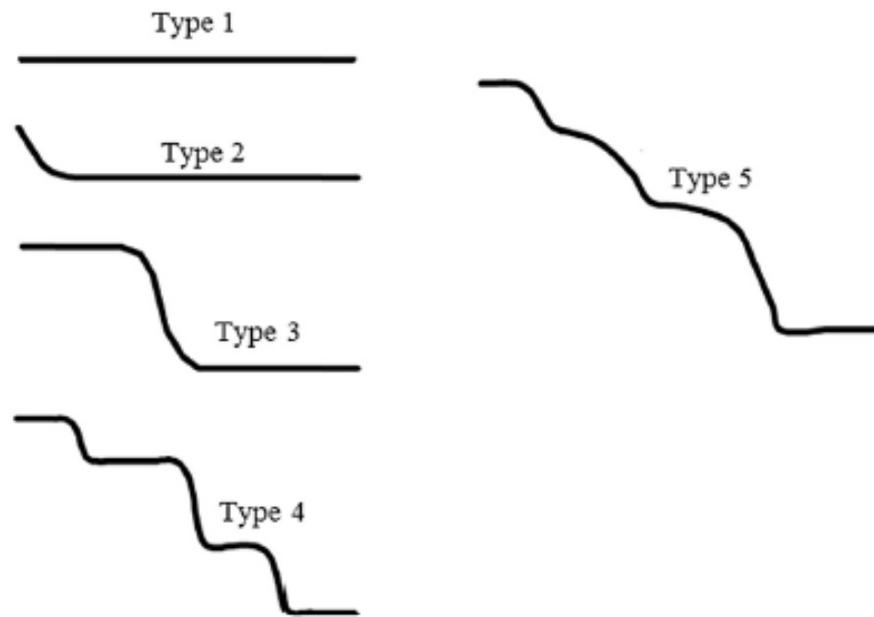


Fig. 1. Termogravimetrie di polimeri in atmosfera di azoto, velocità di riscaldamento: 100°C/hr; 1 poliisobutilene, 2 polistirene, 3 poli-5-fenilpentene-1, 4 polipropilene, 5 polietilene, 6 politetrafluoroetilene.

- N.B. Modificando opportunamente i sostituenti di una catena polimerica costituita da legami C-C, varia la T di degradazione anche di 100°C



■ FIGURE 4.8 Classification of thermogravimetry curve based on shape [1–5].

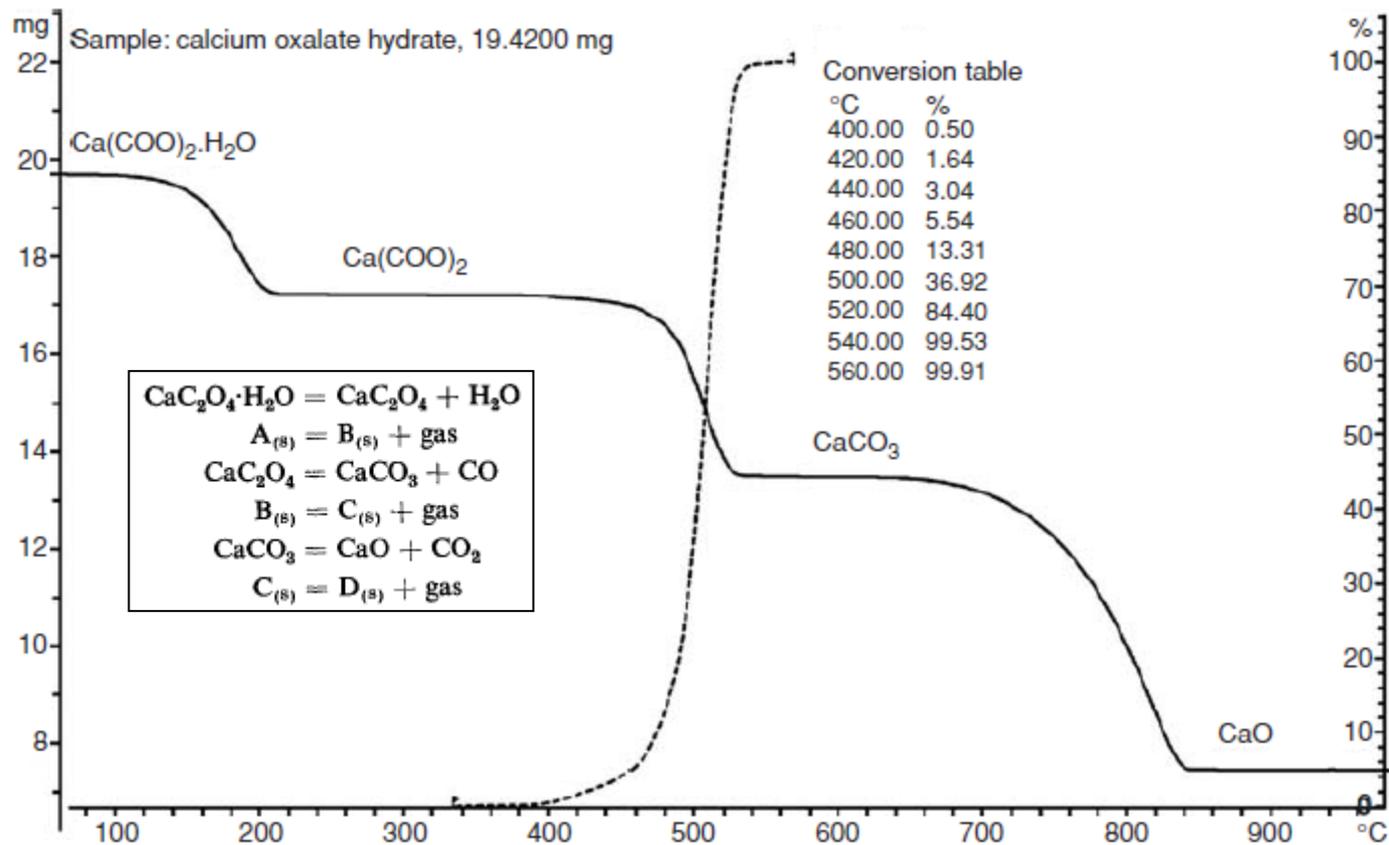


Figure 3.21 At a heating rate of 20 K/min, calcium oxalate eliminates CO and forms calcium carbonate between 350 and 600°C. The dotted curve displays the reaction conversion.

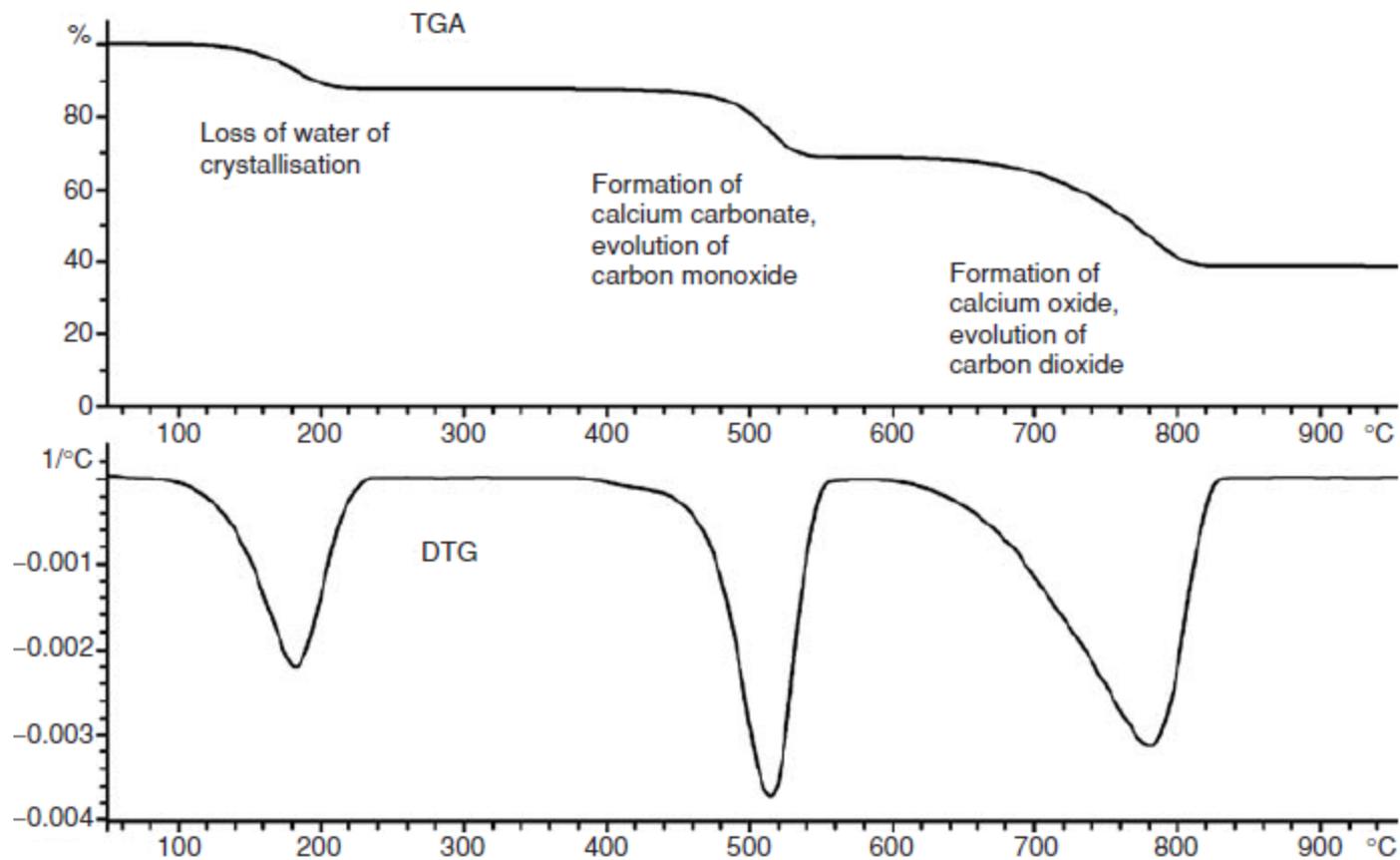


Figure 3.1 Stepwise decomposition of calcium oxalate monohydrate: sample mass 19 mg, heating rate 30 K/min, nitrogen. The TGA curve has been normalised (divided by the sample weight) and therefore begins at 100%. The temperature range of the three mass losses is particularly clear in the normalised first derivative or DTG curve.

STABILITA' TERMOSSIDATIVA

Diversi polimeri sono suscettibili alla **degradazione termossidativa** in presenza di ossigeno. Generalmente gli esperimenti vengono effettuati in atmosfera inerte e in atmosfera ossidoante.

Esempio: PVME (polivinil metil etere)

La pirolisi in azoto avviene in un singolo step tra 350°C e 475°C.

In aria, la degradazione comincia molto prima (a circa 180°C) ed è più complessa con tre perdite di massa, come evidenziato dalla curva derivata.

I 3 picchi sono attribuiti alla degradazione del PVME che forma con l'ossigeno prima una struttura polienica cross-linkata, poi questa degrada ad una forma carboniosa e poi quest'ultima degrada volatilizzando

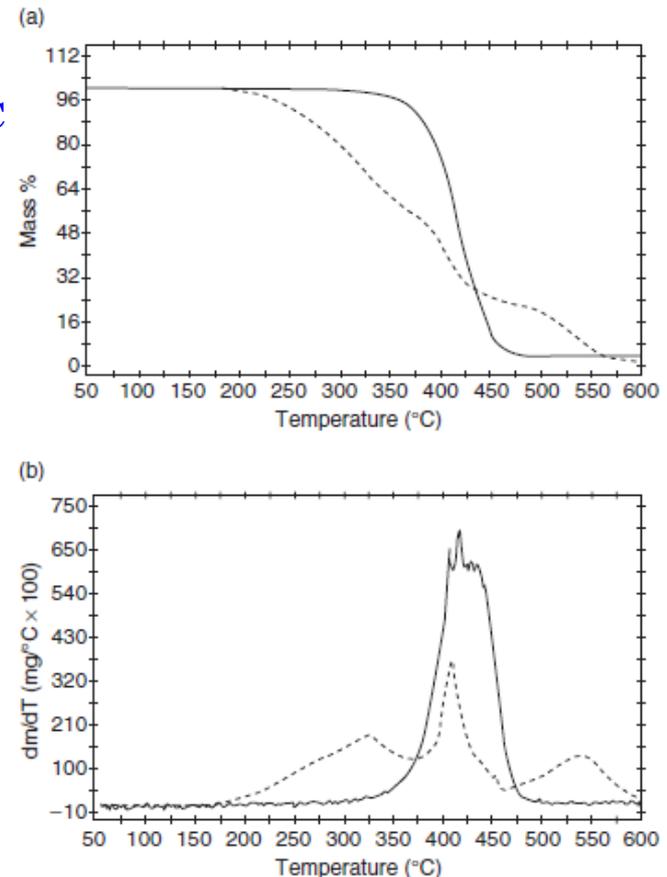
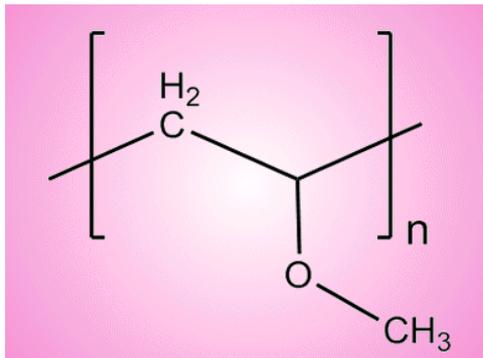


Figure 3.11. TGA of poly(vinyl methyl ether) (PVME) in nitrogen (solid line) and air (dashed line) at 10°C/min: (a) mass loss versus temperature; (b) derivative or DTG versus temperature [from Prime et al. (1988b), with permission of the Society of Plastics Engineers].

Esempio: LDPE

Il PE risulta stabile in atmosfera inerte fino a circa 500°C.

In aria o ossigeno, la sua stabilità viene drammaticamente ridotta
La velocità di degradazione è circa 100.000 volte maggiore che in azoto!

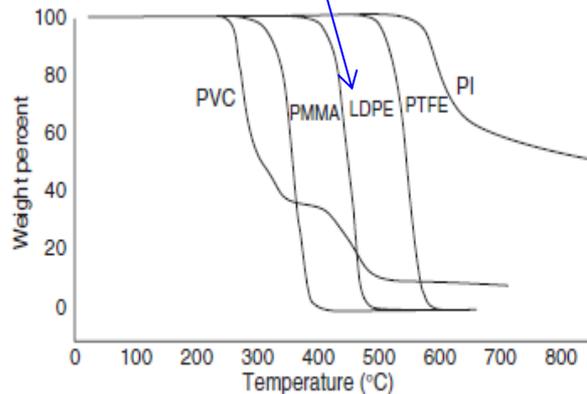


Figure 3.9. The mass loss curves for a series of polymers pyrolyzed in an inert atmosphere [from Chiu (1966) with permission by John Wiley & Sons, Inc.].

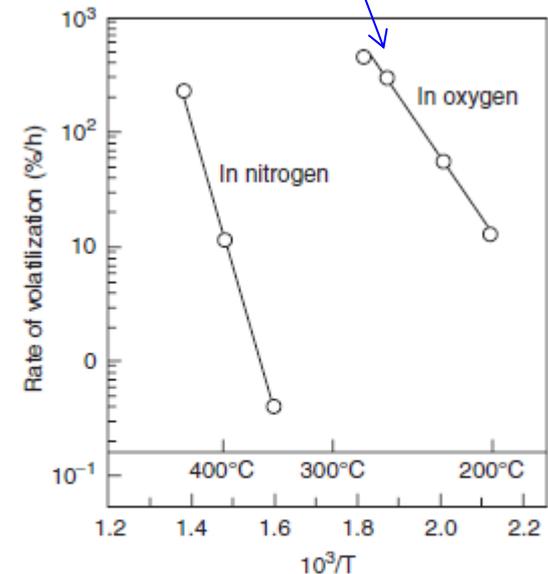


Figure 3.12. Mass loss of degradation products from LDPE as the polymer is held under isothermal conditions at elevated temperatures in nitrogen and in oxygen; there are no antioxidant additives in these LDPE samples [from Bair (1997); reproduced with permission from Elsevier Ltd.].

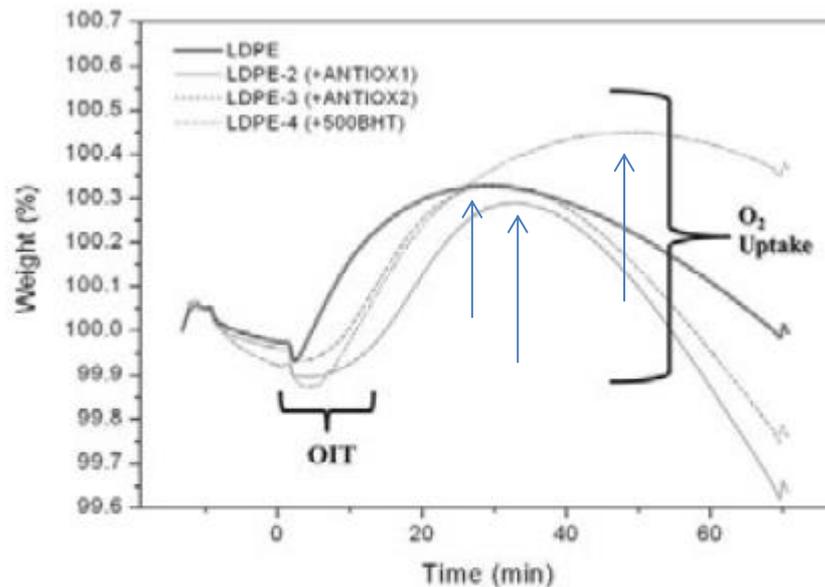
Questi esperimenti dimostrano la necessità di valutare non solo la **stabilità termica** del polimero ma anche la sua **stabilità termoossidativa**, soprattutto se il materiale viene usato in ambiente atmosferico

La TGA viene utilizzata anche per determinare il **tempo di induzione ossidativa (OIT)** riscaldando il campione ad una temperatura (di solito un'isoterma a $T=200^{\circ}\text{C}$) e misurando il tempo fino all'inizio dell'aumento di peso (per ossidazione)

studio dell'efficienza degli antiossidanti con cui normalmente vengono additivati i materiali polimerici

La reazione di ossidazione è caratterizzata da un tempo di induzione (**OIT**, *oxygen induction time*) al termine del quale inizia la catena di reazioni radicaliche che portano alla degradazione del materiale.

Tale parametro è evidenziato da un iniziale aumento di peso dovuto alla somma di ossigeno (oxygen uptake).



1. Il campione è portato alla temperatura scelta per la prova in condizioni isoterme in atmosfera inerte;
2. Mantenuto in isoterma per stabilizzare il peso;
3. al tempo zero viene creata l'atmosfera ossidativa (O_2 o aria) e viene controllato l'andamento del peso in funzione del tempo

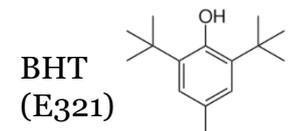


Figura 18 - Curve TG a 180° C di un LDPE additivato con diversi antiossidanti

TGA



Informazioni quantitative sui diversi componenti presenti nel campione in esame:

Componenti volatili: acqua, additivi organici

Componenti non volatili: cariche inorganiche

La tecnica TGA è molto utilizzata per determinare la composizione di miscele di polimeri e la presenza di **cariche inerti in compositi a matrice polimerica**, come nel caso di resine epossidiche o poliuretatiche caricate, o anche matrici più complesse come possono essere le gomme per pneumatici.

definire la percentuale delle varie componenti del campione

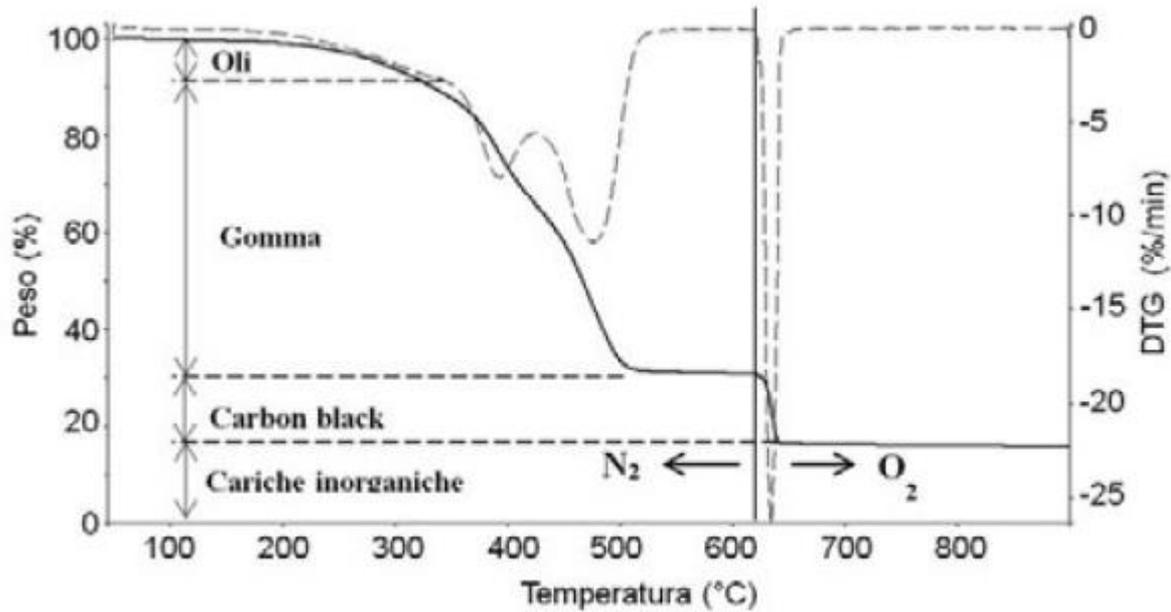
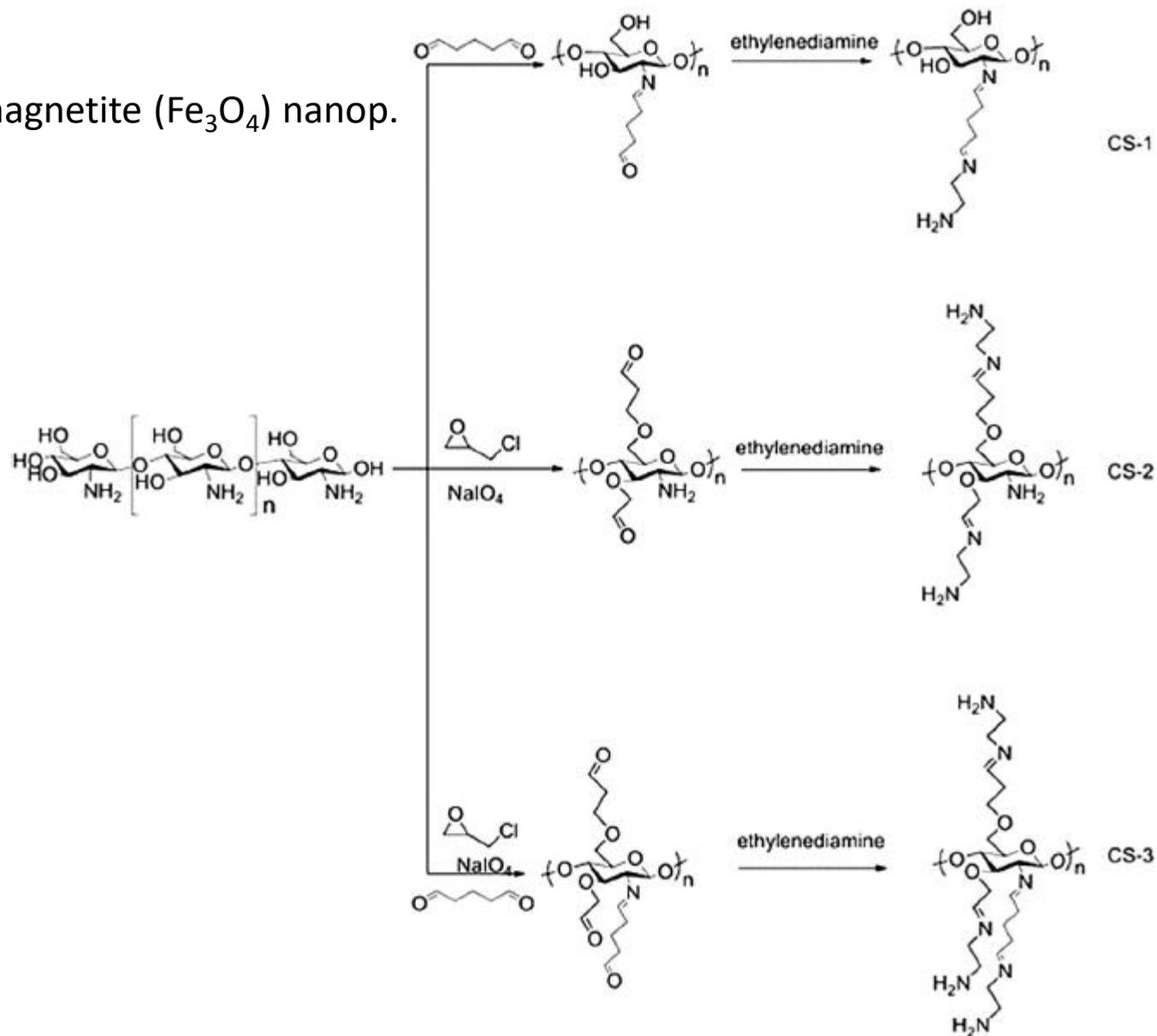


Figura 17 - Termogramma TGA di un campione di una gomma per pneumatico: curve TG e DTG

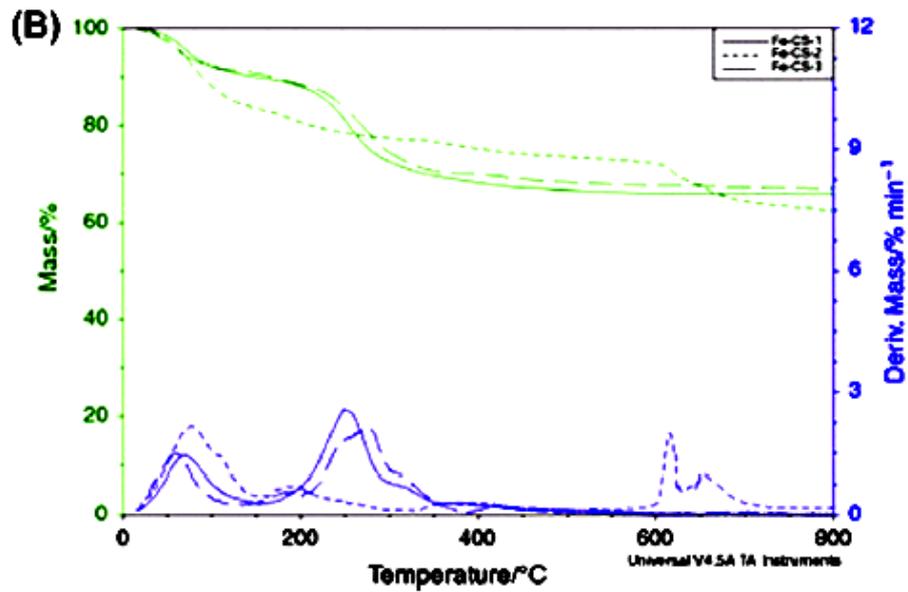
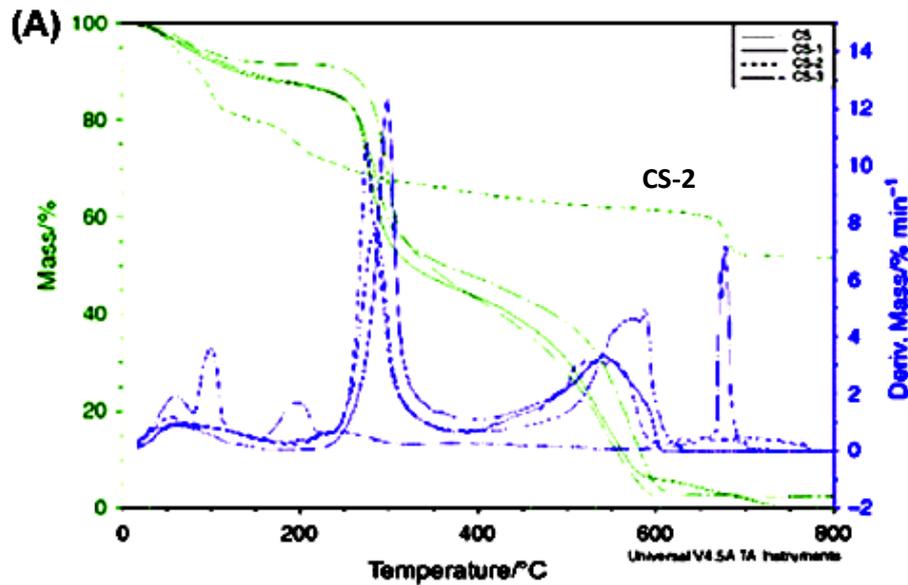
ESEMPIO 2:

Composito

chitosano/magnetite (Fe_3O_4) nanop.



■ FIGURE 4.11 Synthesis route and structure for chitosan and modified chitosan [7].

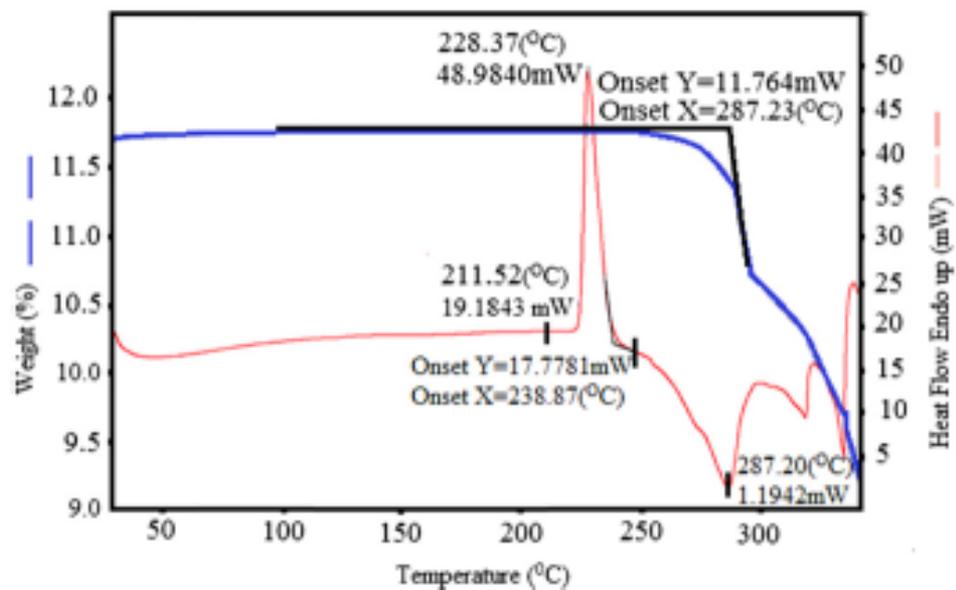


Sample	Air Atmosphere			
	First Stage	Second Stage	Third Stage	Residue After 800°C
	Δm (%)	Δm (%)	Δm (%)	
CS	9	48	41	2
CS-1	10	44	44	2
CS-2	19	14	15	52
CS-3	12	40	45	3
Fe ₃ O ₄ /CS-1	10	17	7	66
Fe ₃ O ₄ /CS-2	17	10	10	63
Fe ₃ O ₄ /CS-3	9	21	3	67

■ FIGURE 4.13 Thermogravimetry and differential thermogravimetry curves under air atmosphere for (A) neat chitosan (CS) and modified CS and (B) Fe₃O₄/modified CS nanocomposites [7].

Determinazione simultanea termogravimetrica e calorimetrica

Accoppiamento TGA e DSC



■ **FIGURE 4.9** Simultaneous differential scanning calorimetry and thermogravimetry curves for a pharmaceutical sample analyzed by an STA 6000/STA 8000 thermal analyzer.

Analisi dei prodotti di decomposizione

L'analisi dei gas prodotti dalle reazioni di decomposizione/evaporazione, (Evolved Gas Analysis, **EGA**), può essere di fondamentale importanza per :

- determinare la composizione di un materiale
- capire i meccanismi di degradazione nel contesto delle condizioni sperimentali

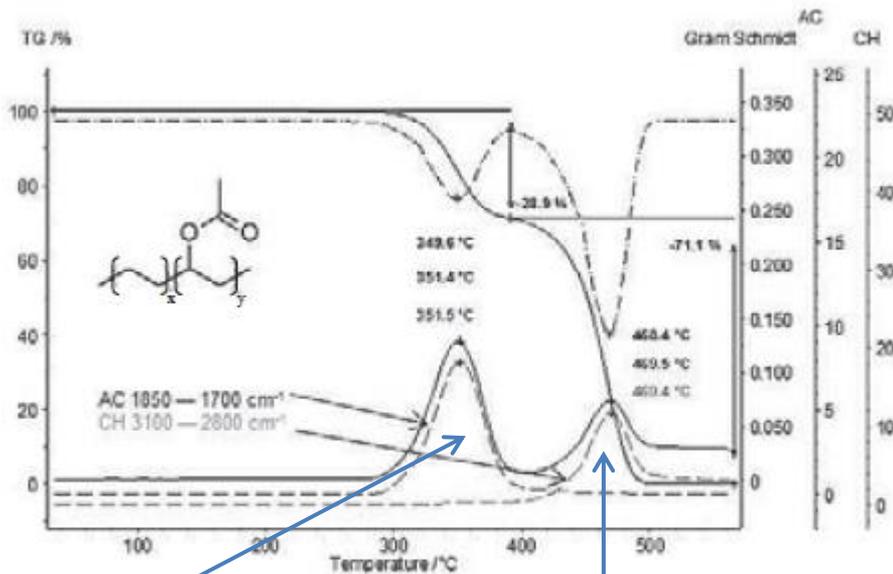
Per effettuare il riconoscimento dei gas svolti la termobilancia viene in genere accoppiata con tecniche analitiche specifiche per l'analisi qualitativa come

- la spettroscopia infrarossa a trasformata di Fourier (**TGA/FT-IR**)
- la spettrometria di massa con o senza separazione gascromatografica
TGA/GC-MS
TGA/ MS)

TGA/FT-IR

consente di accoppiare le informazioni quantitative della perdita di peso, ottenute mediante lo strumento TGA, con le informazioni qualitative e di riconoscimento molecolare ottenibili con la tecnica FT-IR.

ESEMPIO: copolimero etilene-vinilacetato (EVA)



decomposizione dei blocchi di vinilacetato (contenenti i legami C=O)

decomposizione della parte etilenica

frequenze relative allo stretching dei legami
C-H (3100-2800 cm⁻¹)
C=O (1850-1700 cm⁻¹)

TGA/GC-MS e TGA/MS

L'accoppiamento della TGA con tecniche MS, con o senza GC è molto utile poiché la MS consente di evidenziare anche composti secondari presenti in basse concentrazioni

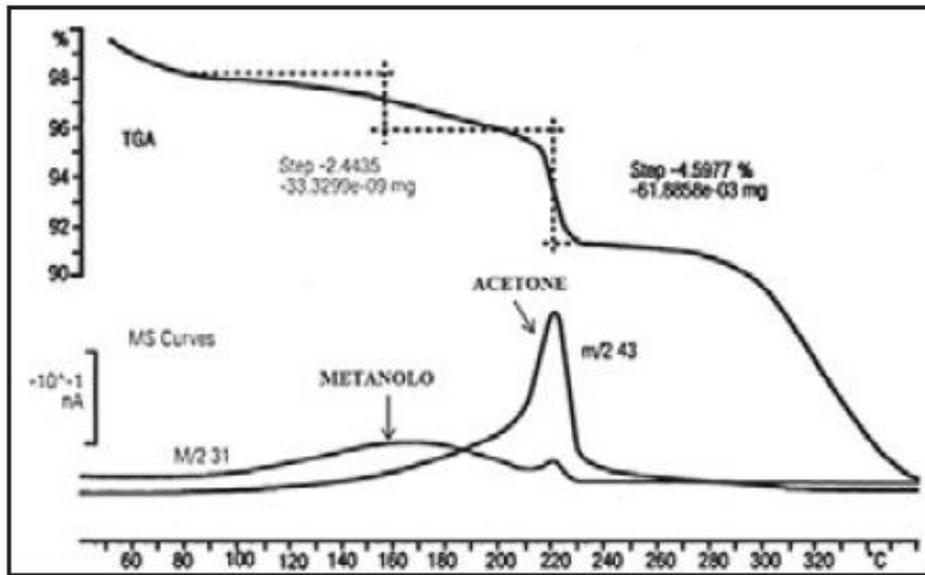


Figura 20 - Accoppiamento TGA/MS: determinazione della presenza di solvente

- perdita di peso attribuita all'evaporazione di due solventi e il corrispondente spettro di massa di ioni con rapporto $m/z = 31$ (tipico del metanolo) e $m/z = 43$ (tipico dell'acetone).
- Il sistema di analisi TGA/GC-MS è in grado di quantificare e riconoscere anche sostanze formatesi in piccole quantità nei gas svolti
- migliore e più reale comprensione dei meccanismi di decomposizione di un materiale e/o una più approfondita conoscenza della composizione o della presenza di impurezze.