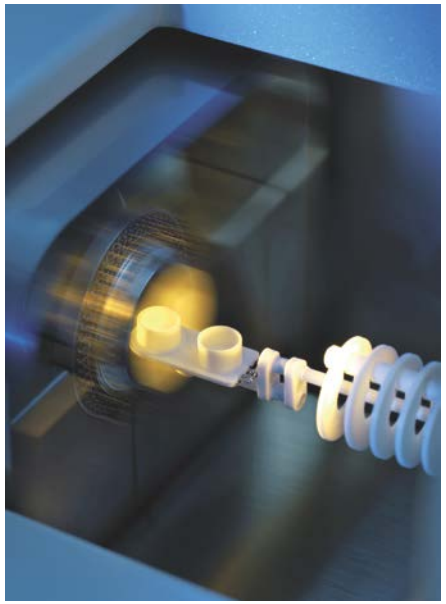
Deformulazione di materiali mediante TGA-FT-IR-GC-MS

Serena Santacesaria
SRA Instruments SpA

santacesaria@srainstruments.com

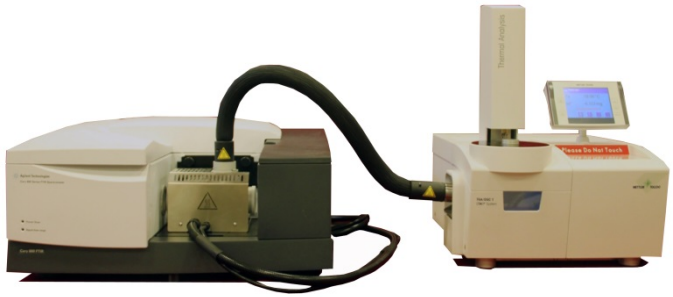
Tecniche di caratterizzazione

Analisi Termica



FT-IR

TGA-FT-IR



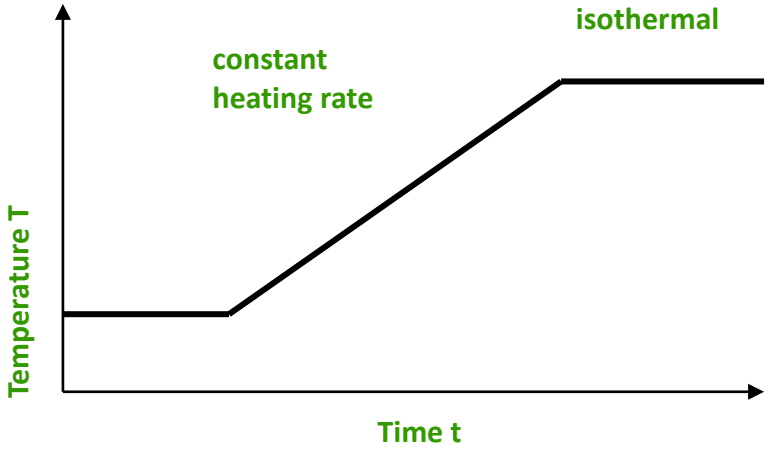
SRA INSTRUMENTS

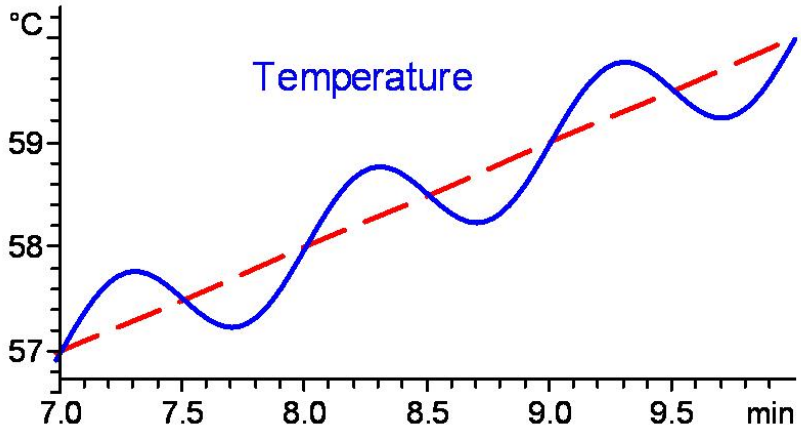
Agilent Technologies
Premier Solution Partner

Analisi Termica:

“Un gruppo di tecniche che studiano la relazione tra una proprietà del campione e la sua temperatura“

Definizione ICTAC (International Confederation of Thermal Analysis and Calorimetry) - 2006





Proprietà misurabili

	DSC	TGA*	TMA	DMA
Proprietà fisiche • Calore specifico • Coefficiente di espansione lineare • Modulo di elasticità			 	 
Transizioni fisiche • Fusione, cristallizzazione • Evaporazione, essiccamento • Transizione vetrosa • Polimorfismo • Cristalli liquidi • Analisi di purezza	     	  	  	 
Proprietà chimiche • Decomposizione, degradazione, pirolisi, stabilità all'ossidazione • Composizione, contenuto (umidità, cariche) • Cinetica, entalpia di reazione • Reticolazione, vulcanizzazione (parametri di processo)	   	   	 	 

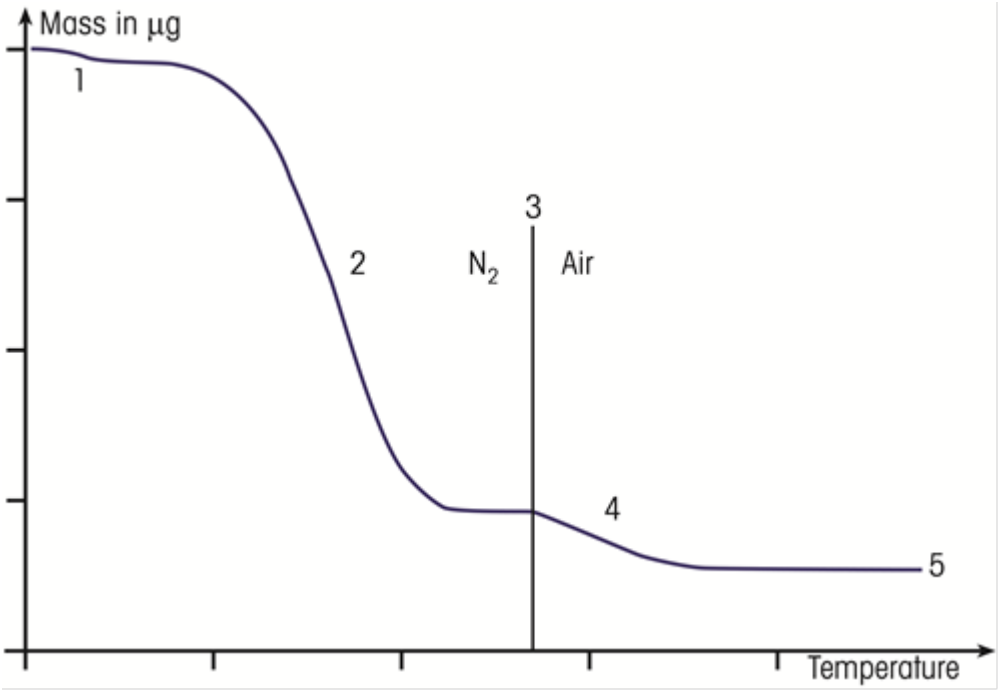
srainstruments.com

SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

TGA

L'Analisi Termogravimetrica (TGA) misura la massa di un campione sottoposto ad un programma di riscaldamento definito.



Una tipica curva TGA di un polimero mostra le seguenti fasi di perdita di massa:

1 volatili (umidità, solventi, monomeri)

2 decomposizione polimero

3 cambio gas (inerte -> ossidante)

4 fase di combustione del carbonio (carbon black o fibre di carbonio)

5 residuo (ceneri, filler, fibre di vetro)

TGA-FT-IR

TGA = tecnica quantitativa

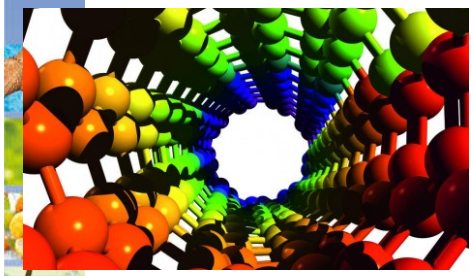
+

FT-IR = tecnica qualitativa

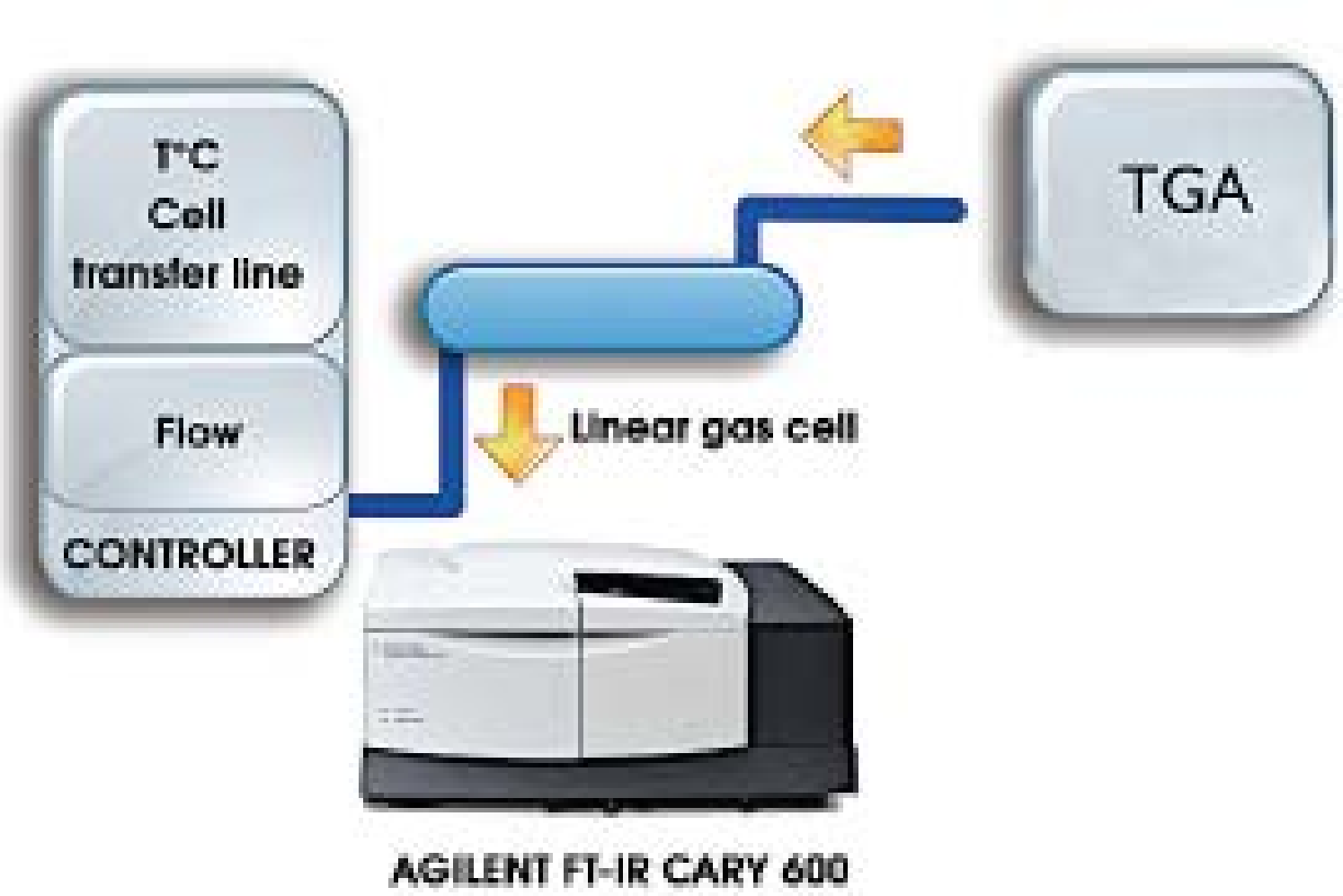
=

DEFORMULAZIONE

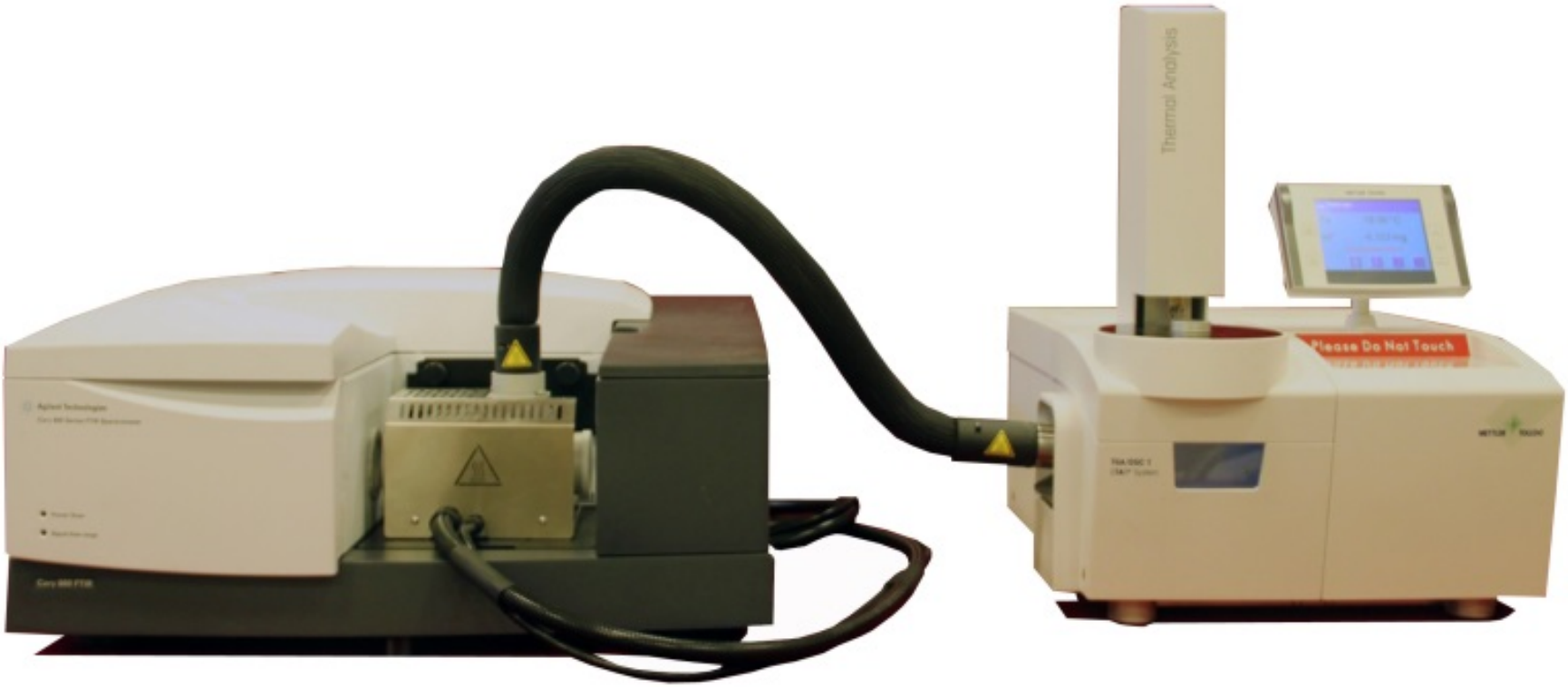
IDENTIFICAZIONE
ANALISI DEI SOLVENTI
PLASTIFICANTI
ADDITIVI



TGA-FT-IR



TGA-FT-IR

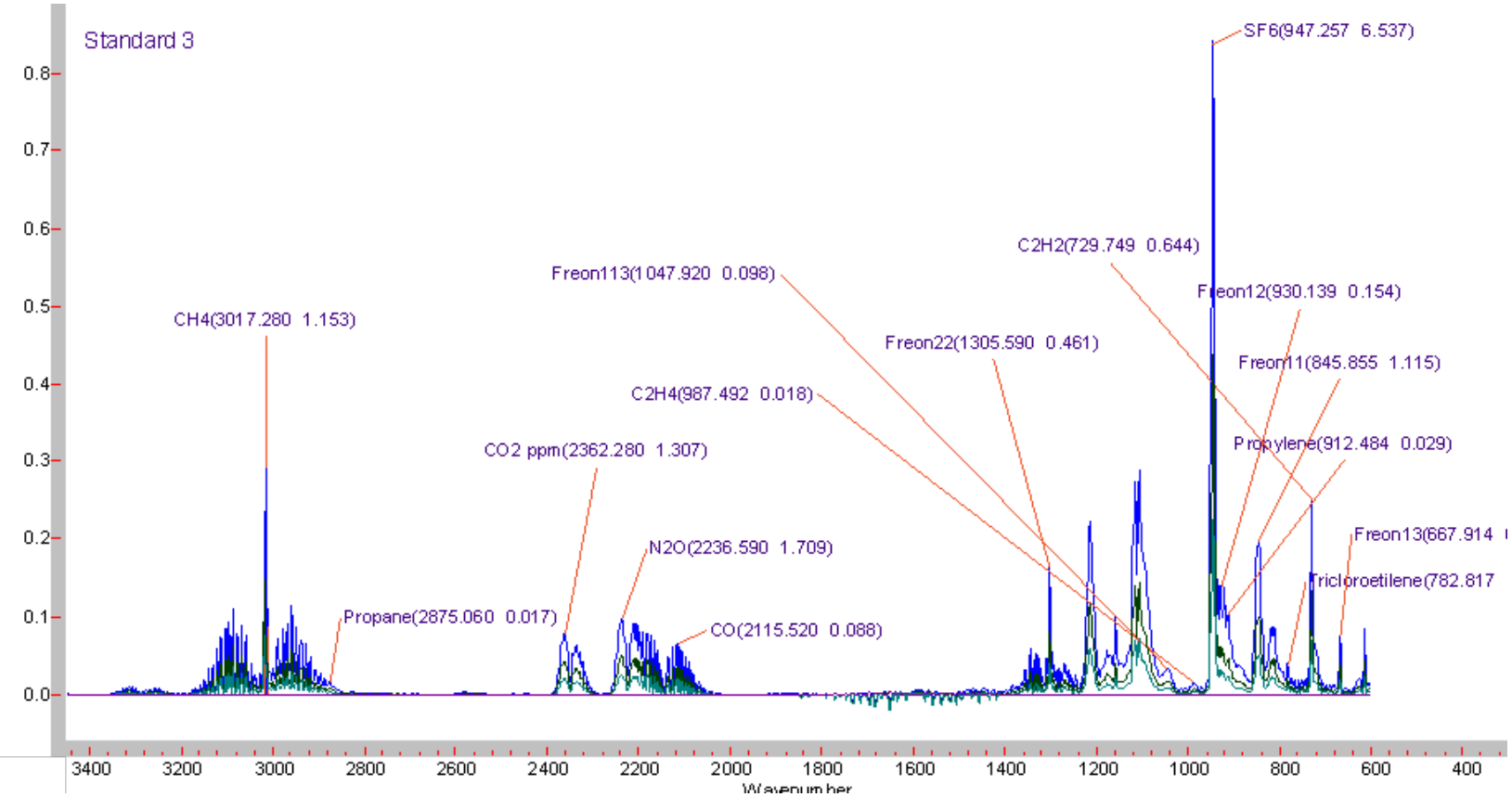


TGA-FT-IR

- TGA MISURA LA PERDITA IN PESO DI UN CAMPIONE MENTRE VIENE RISCALDATO

- FT-IR REGISTRA GLI SPETTRI DEL GAS EVOLUTO IN TEMPO REALE

L’FT-IR è un ottimo detector per i GAS!



Punti chiave per una BUONA (e UTILE) analisi in TGA-FT-IR

1. Agilent FT-IR Cary 600 (alta risoluzione)
2. Adattatori ottimizzati per le TGA (prelievo del gas vicino al campione)
3. Controller per temperatura e flusso
4. Sistema di campionamento attivo (flusso bilanciato)
5. Cella termostata (fino a 350°C)
6. Transfer line termostatata (fino a 350°C)
7. Kinetics software

1.Agilent FT-IR Cary 660 (risoluzione <0,06, alta sensibilità)

- migliori prestazioni in termini di rapporto segnale-rumore (S/N), fondamentali per l'analisi di gas.
- miglior risoluzione spettrale (migliore di 0,06 cm-1)
- massime velocità per le analisi di cinetica.
- cambi di configurazione immediati

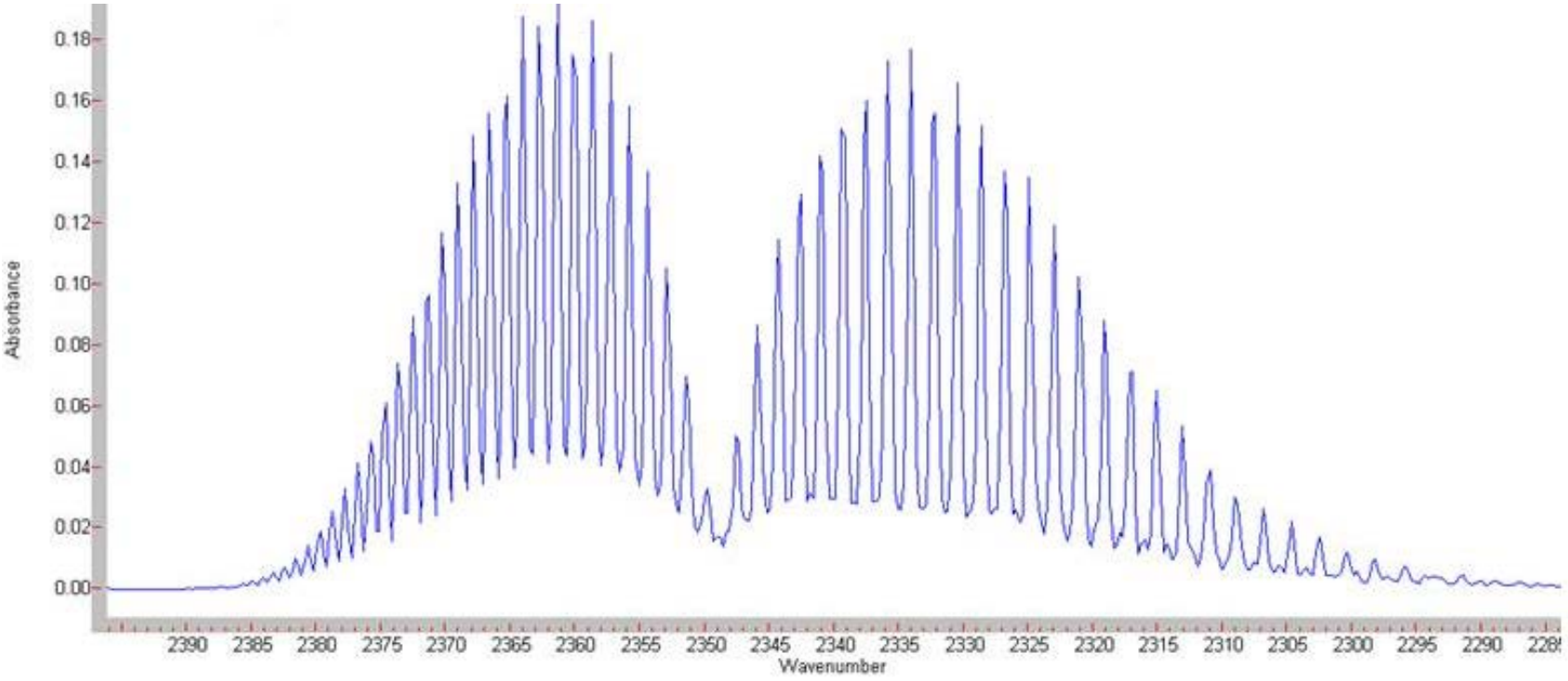
1.Agilent FT-IR Cary 600 (esempi di D.L.) in cella da 10 cm

Gas	DL (ppbv)
CO2	7,5
CH4	30
Acetilene	45
Etilene	45
N2O	15
Alogenati	50
refrigeranti	50
solventi	50

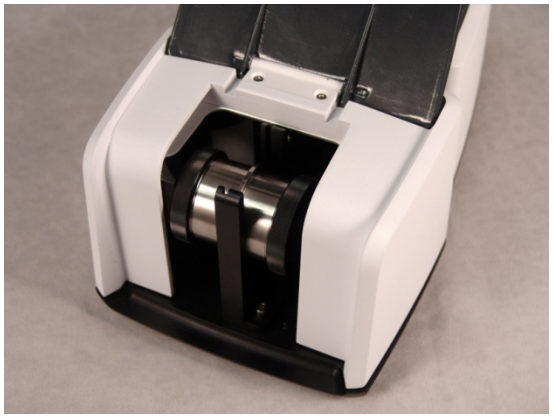
Gas	DL (ppbv)
CO	50
NO2	20
SO2	35
NH3	25
HCl	75
Etano	30
NO	100
Propano	30
Esafloruro di zolfo	0,75
Propilene	50

1.Agilent FT-IR Cary 600 (risoluzione <0,06)

Spettro della CO_2 a 0,5 di risoluzione



1.Agilent FT-IR Cary 630



SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

2. Adattatori ottimizzati per le TGA

(prelievo del gas vicino al campione)

Ogni TGA ha caratteristiche differenti relativamente alla geometria della fornace e al punto di prelievo dei gas evoluti che devono essere campionati in modo attivo e quanto più vicino possibile al crogiuolo.

La TGA Mettler-Toledo è ideale per la sua geometria orizzontale e per la dimensione dell'uscita.

Il prelievo viene effettuato esattamente sopra il crogiolo senza influenzare l'esperimento TGA

3. Controller per temperatura e flusso

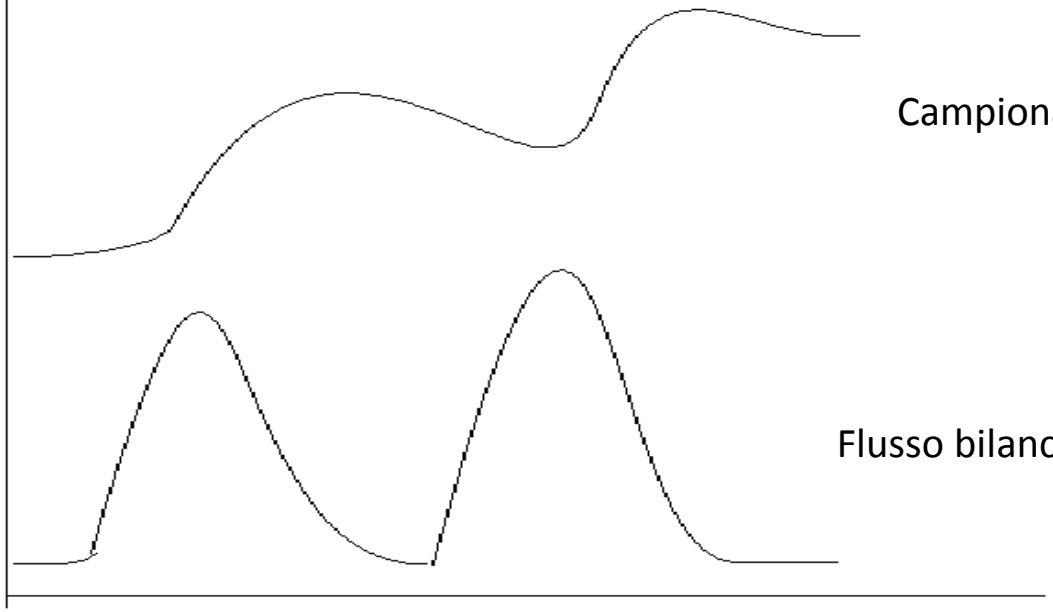
Sistema unico di controllo per la regolazione della temperatura della transfer line e del flusso:
il controller sincronizza e automatizza l'analisi in FT-IR

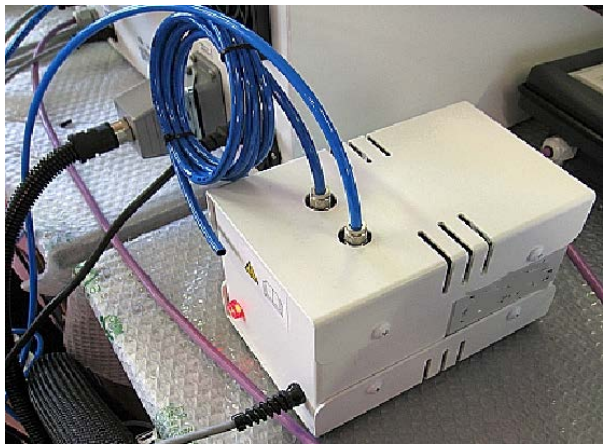
Esempio di controller per TGA-FT-IR

4. Sistema di campionamento attivo (flusso bilanciato)

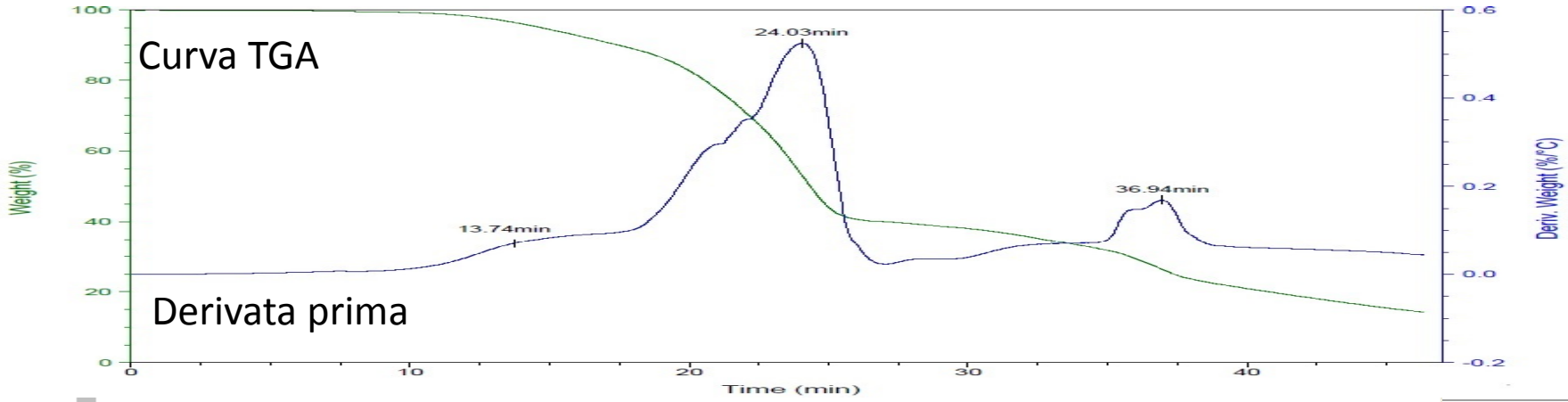
Campionamento attivo con possibilità di variare la velocità di aspirazione in funzione della temperatura, per avere una quantità costante di molecole in cella senza influenzare l'esperimento TGA

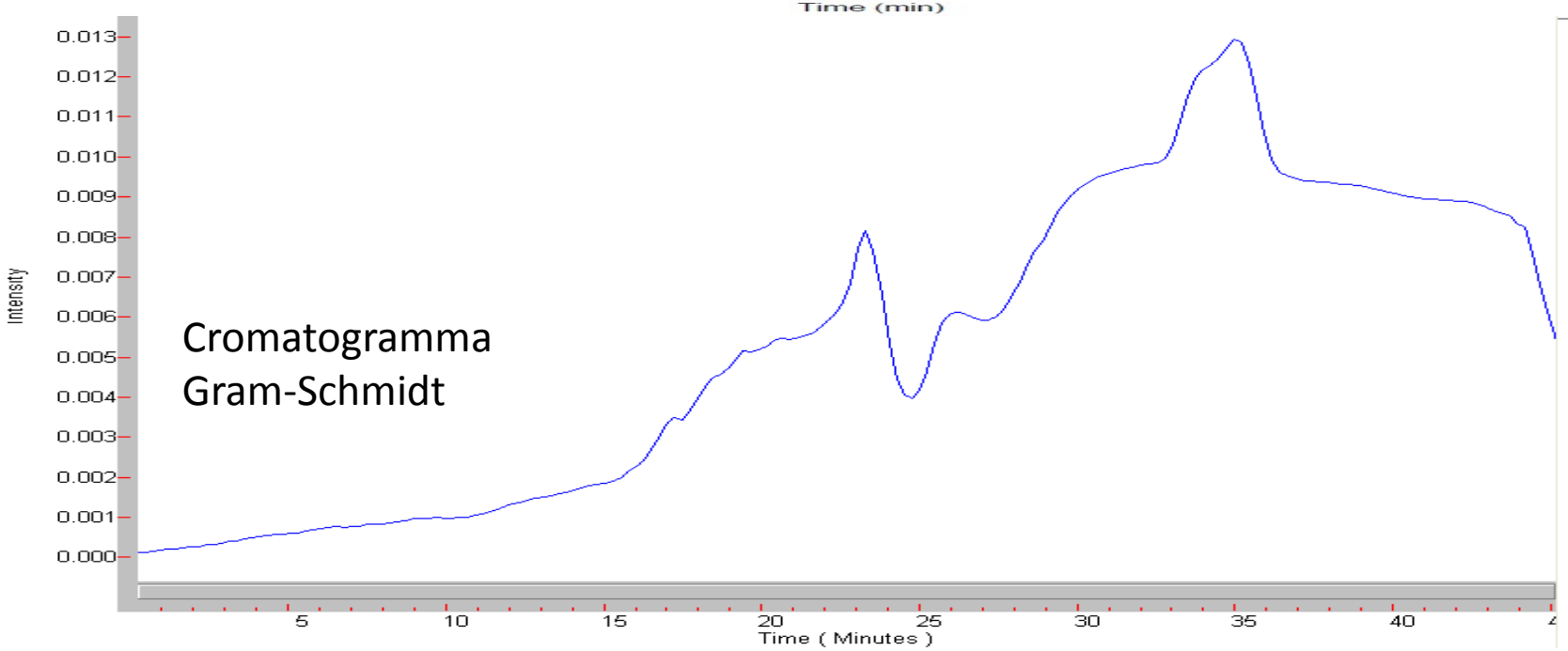
Con il flusso bilanciato varia la velocità di campionamento al variare della temperatura





4. Sistema di campionamento attivo (flusso bilanciato)





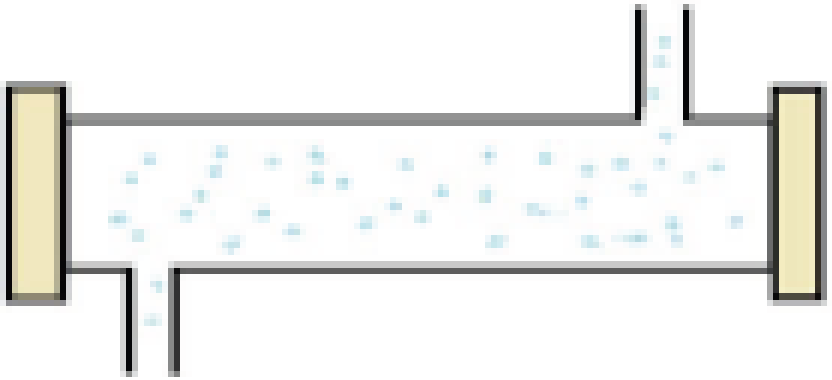
srainstruments.com

SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

5. Cella termostata (fino a 350°C)

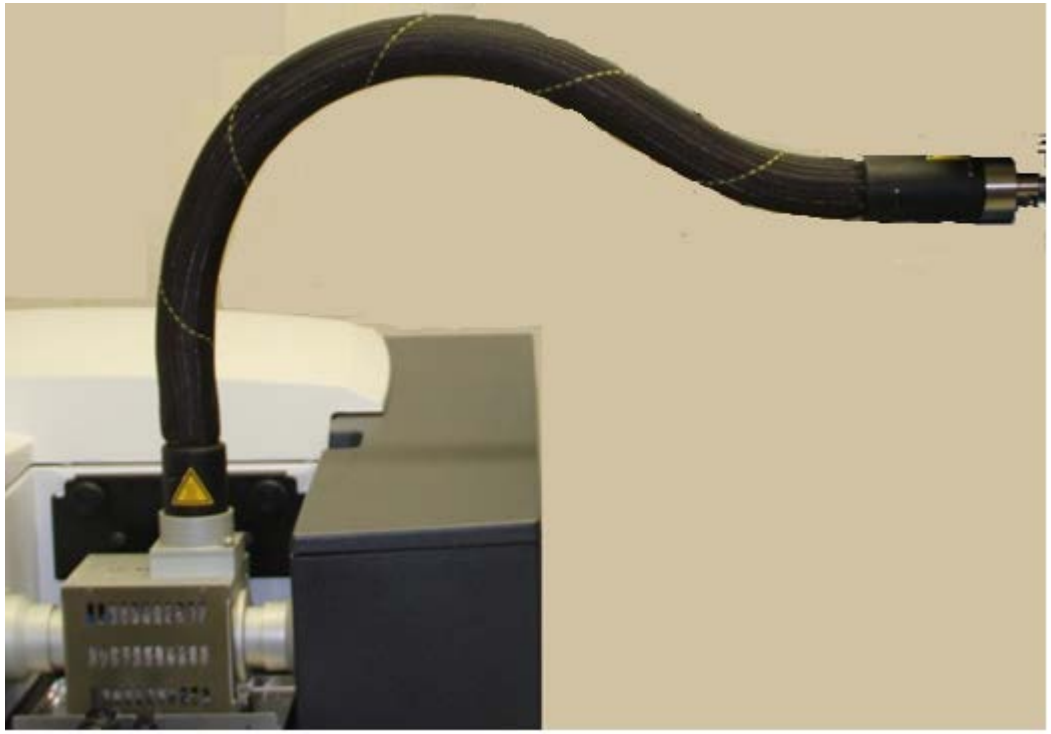
La geometria della cella impone l'ingresso del gas campionato dalla parte superiore e la sua aspirazione dalla parte inferiore della stessa, ciò per garantire nel tempo la pulizia delle finestre (eventuali particelle e condense vengono infatti eliminate per gravità e aspirazione)



Cella termostatata

6. Transfer line termostatata (fino a 350°C)

Transfer line e cella termostatate per evitare condensazioni, contaminazioni e sporcamenti del sistema e garantire trasferimenti quantitativi.



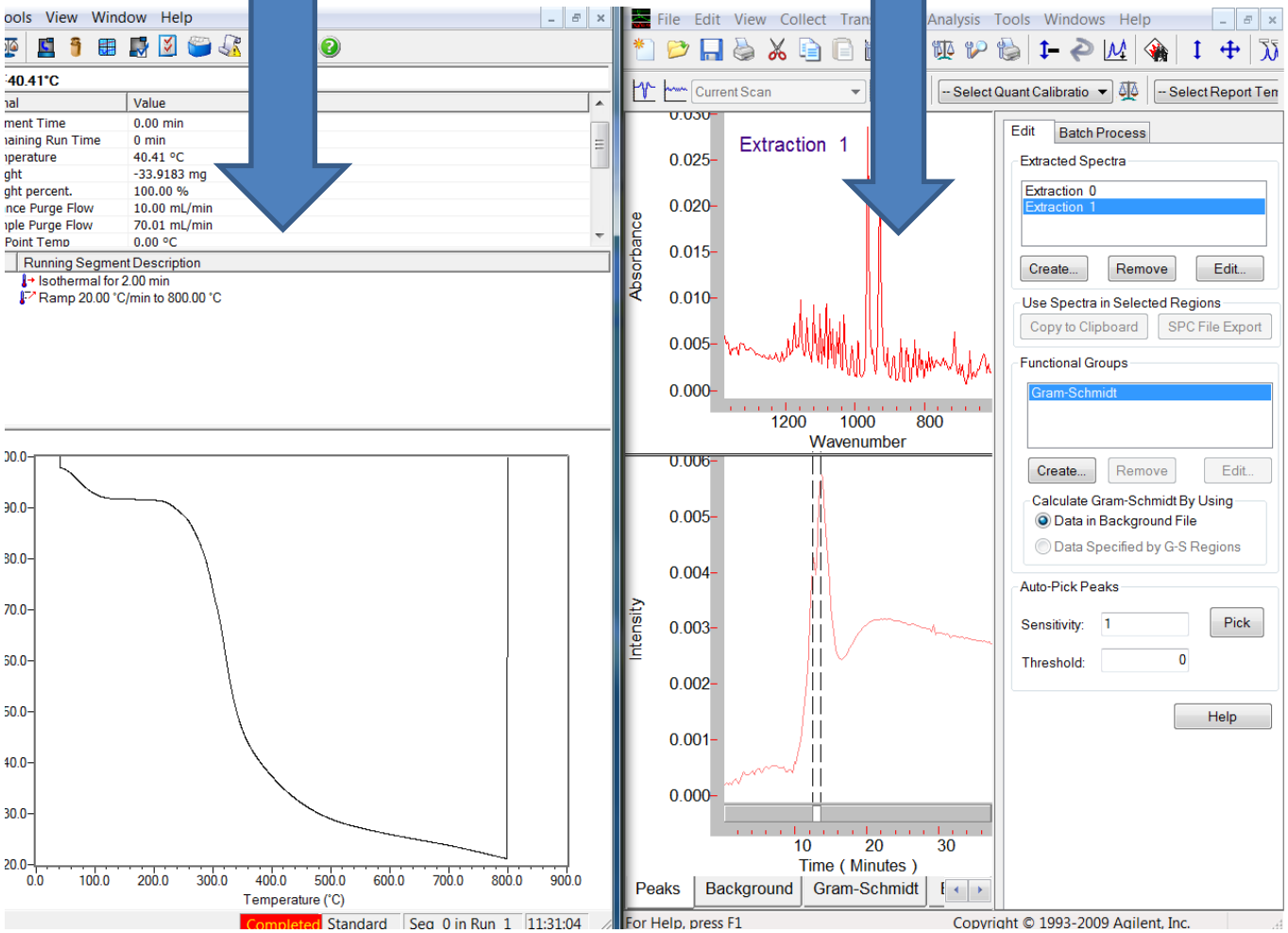
7. Kinetics software

“Kinetics” permette di seguire l’emissione di gas dalla TGA con la massima flessibilità.
E’ possibile eseguire l’esperimento con l’acquisizione continua o discreta (es ogni 6 secondi); è possibile sovrapporre la curva TGA e la derivata prima con il cromatogramma di Gram Schmidt ed estrarre gli spettri nella zona di interesse.
La ricerca in libreria permette l’identificazione di composti sconosciuti e la caratterizzazione del materiale.
E’ possibile creare, modificare e gestire le proprie librerie, oppureutilizzare le librerie disponibili in commercio con la massima flessibilità.

7. Kinetics software

TGA

FT-IR



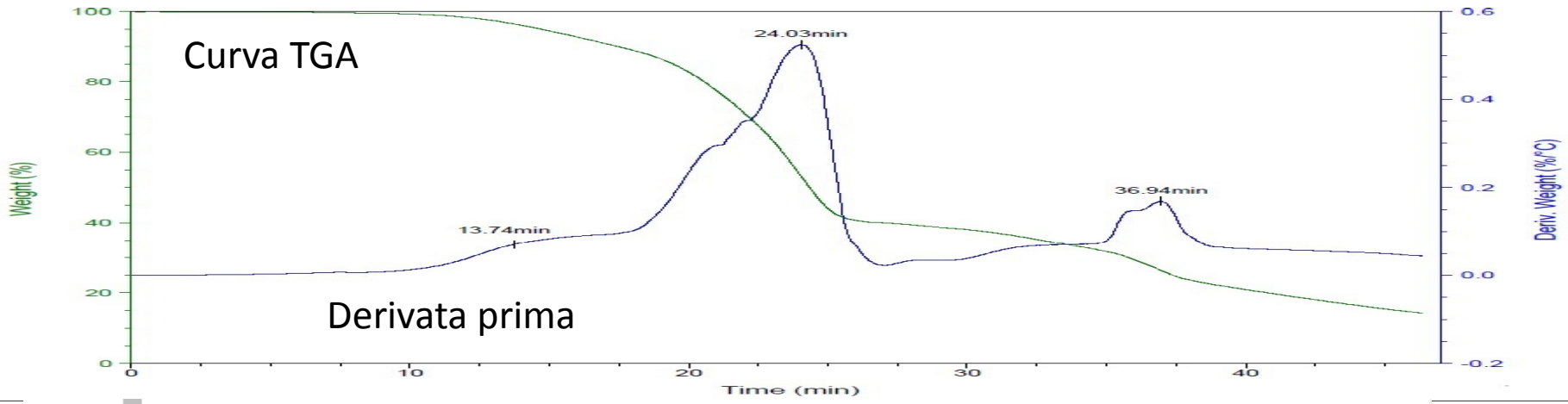
srainstruments.com

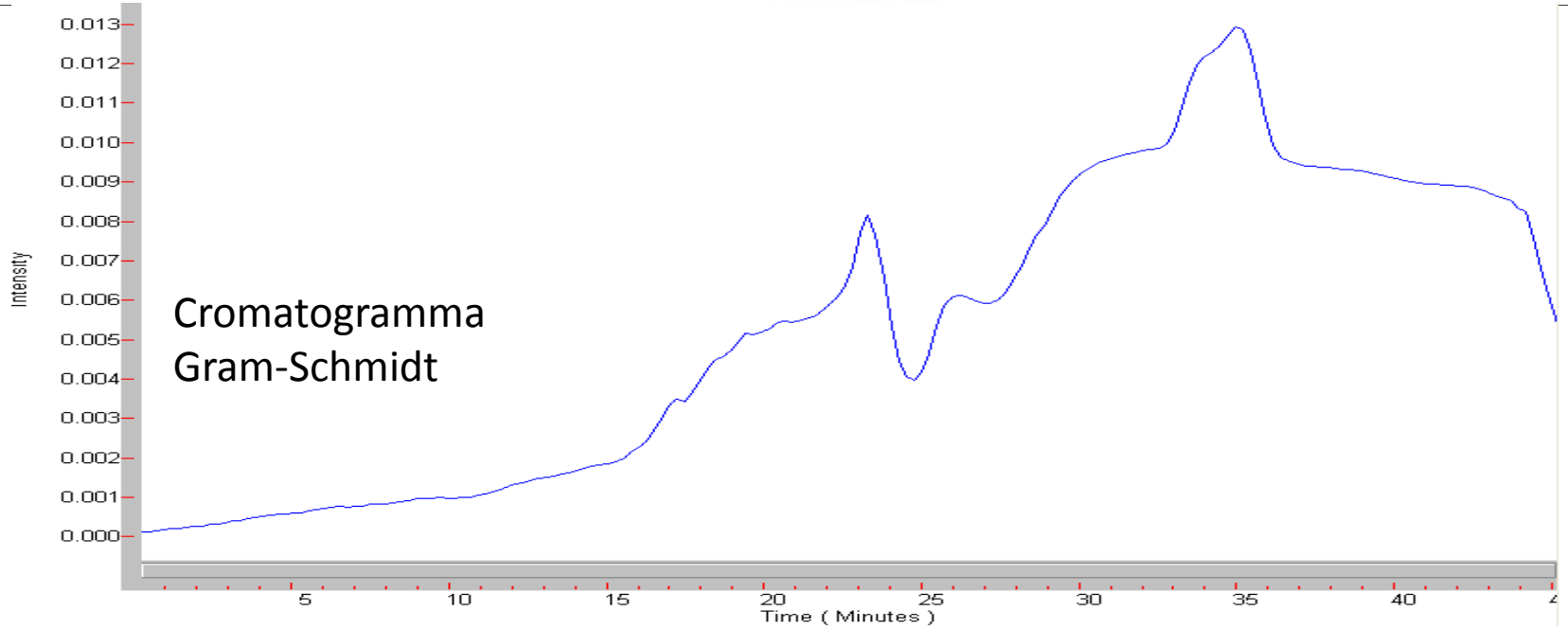
SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies

Premier Solution Partner

TGA-IR: come leggo i dati?



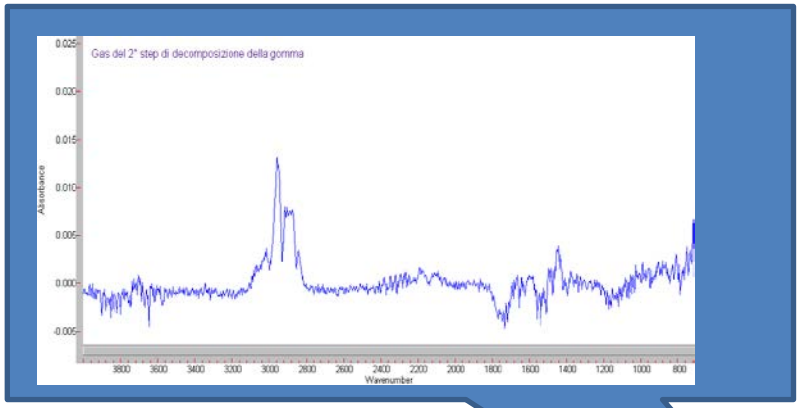


srainstruments.com

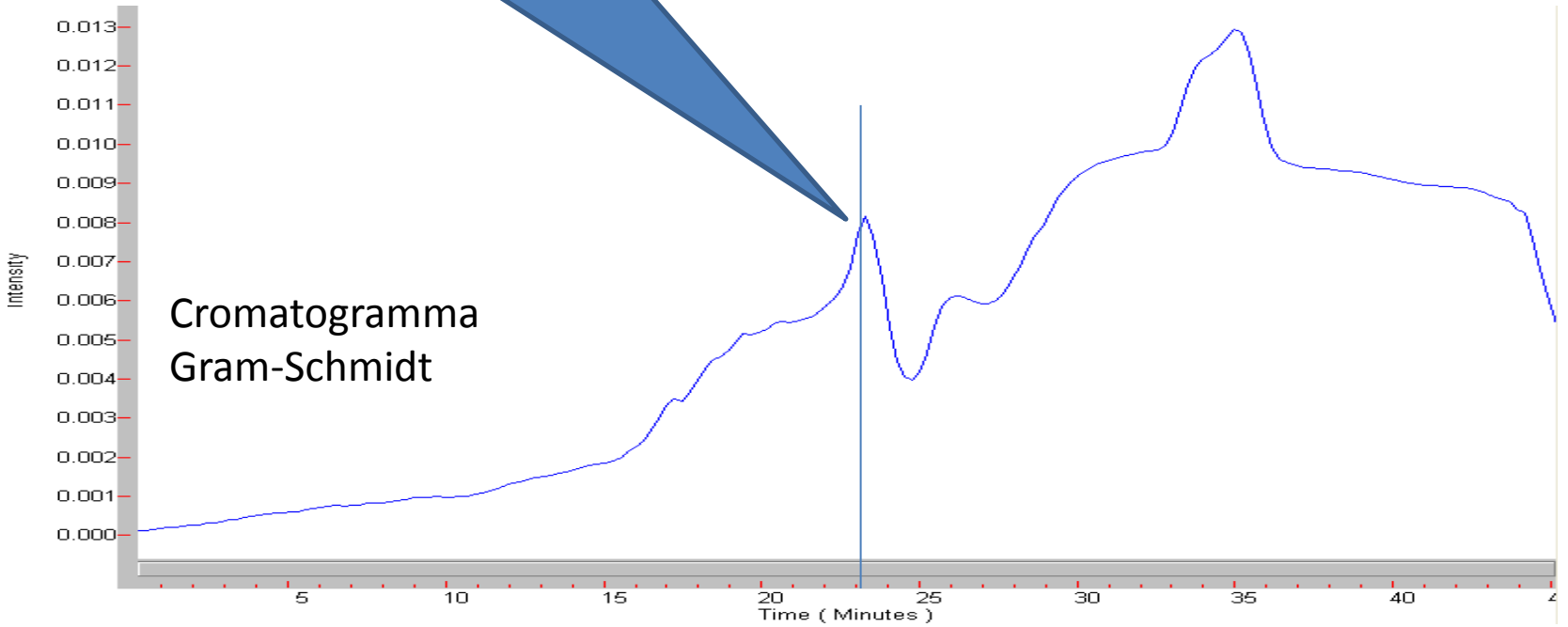
SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

TGA-IR: Come leggo i dati?



Spettro FT-IR della zona di interesse



Cromatogramma Gram-Schmidt

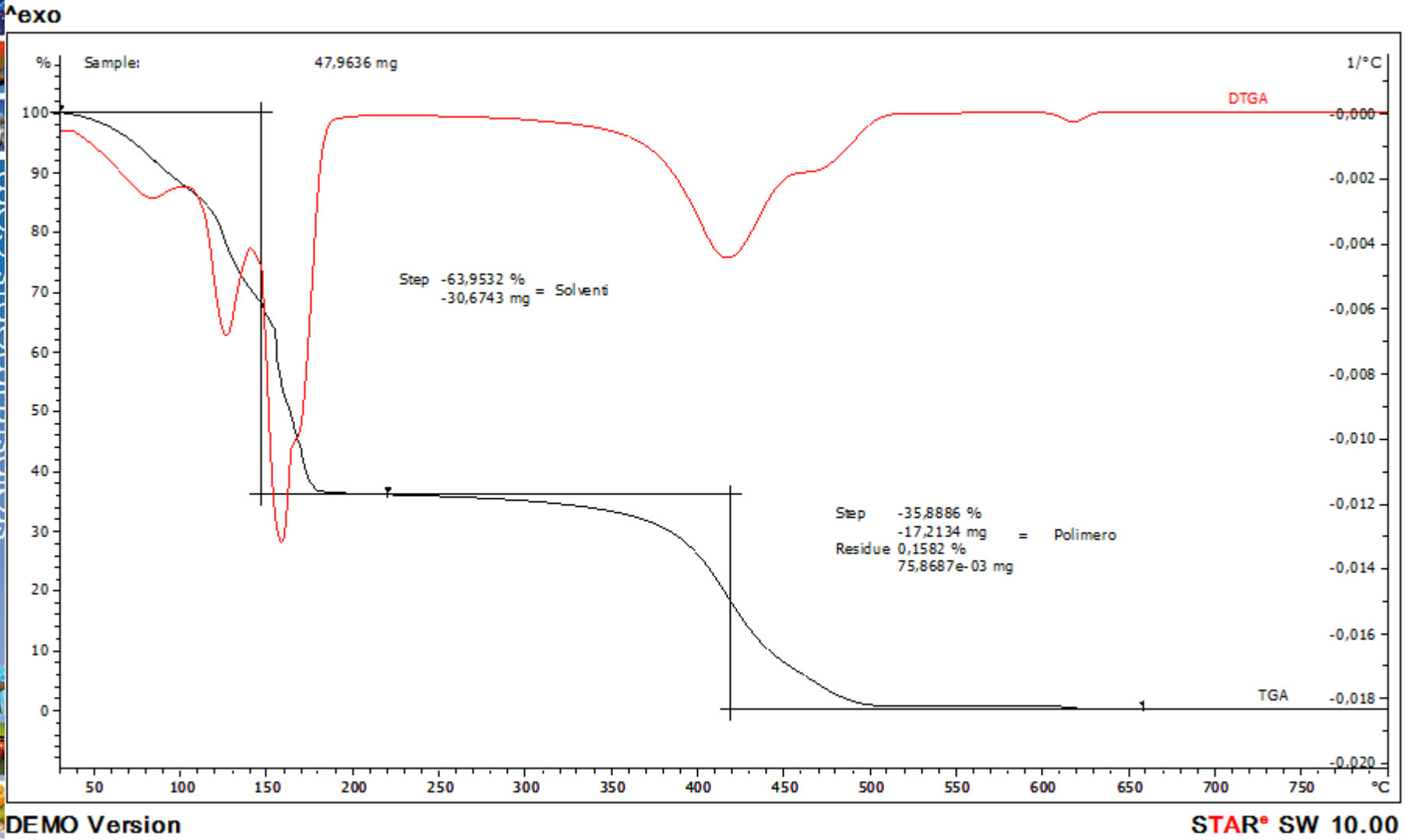
srainstruments.com

SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

TERMOINDURENTI

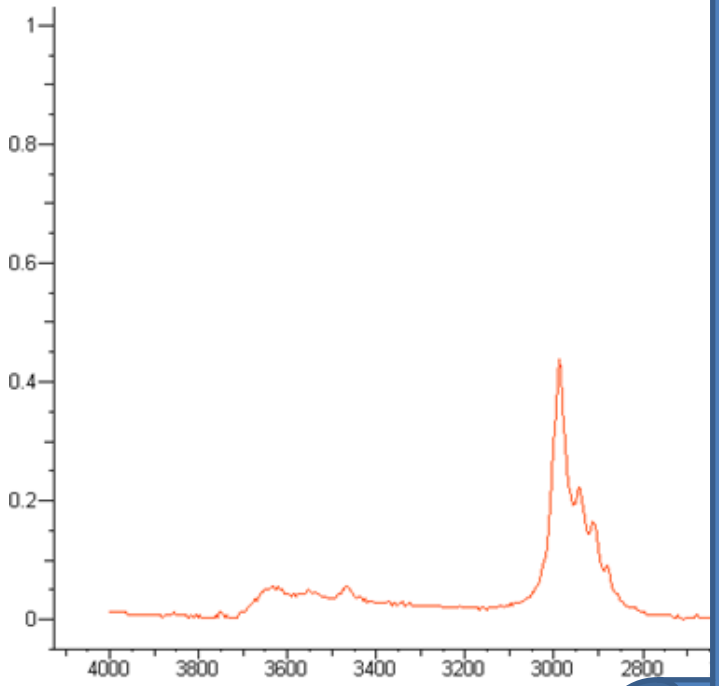
Curva TGA vernice acrilica



SRA INSTRUMENTS

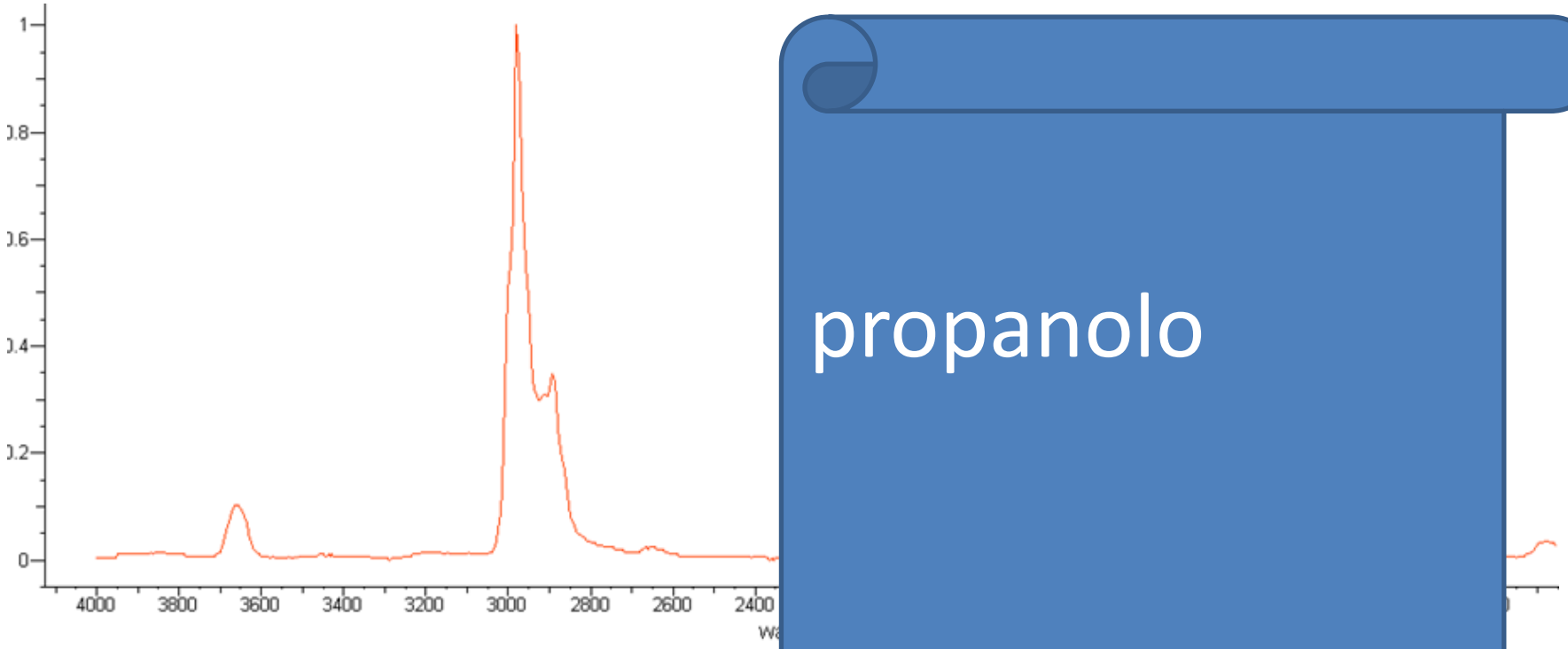
Agilent Technologies
Premier Solution Partner

Solventi



etilacetato

Solventi



propanolo

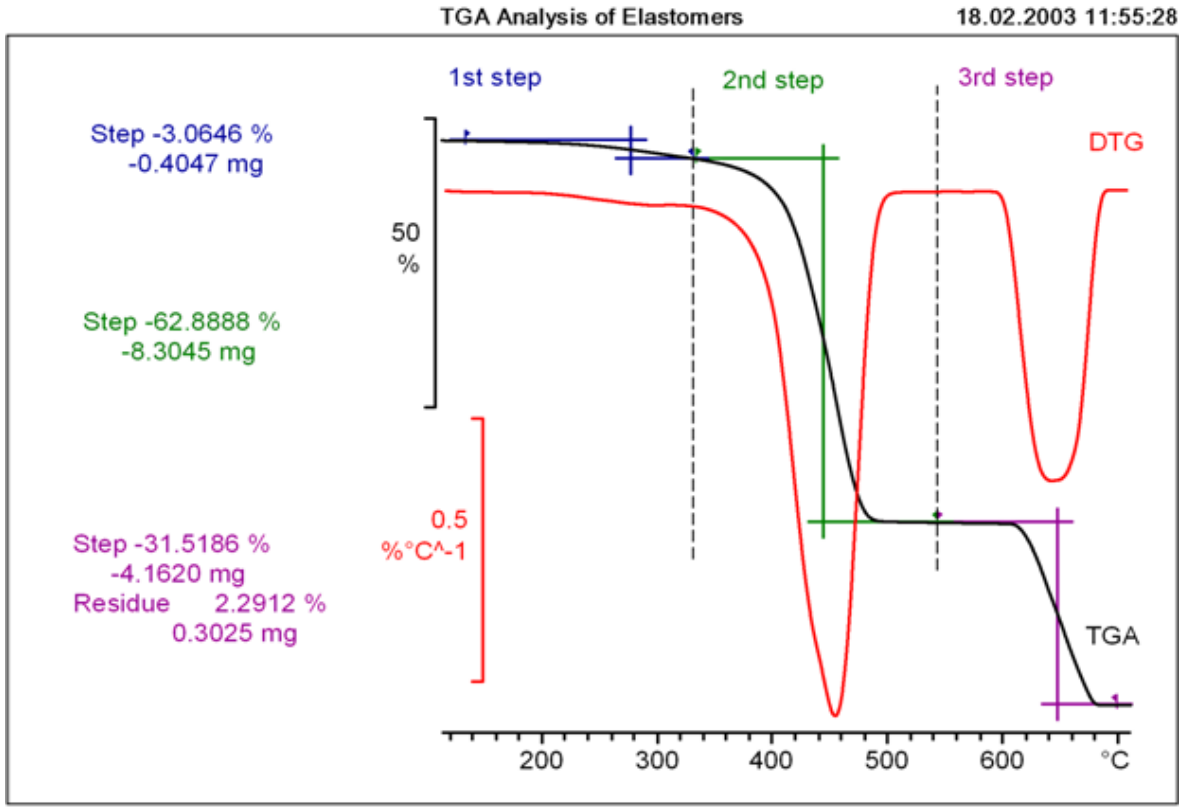
Spettro a 400°C vernice acrilica

Gas di decomposizione della resina acrilica

Elastomeri

Elastomeri

ASTM E 1131



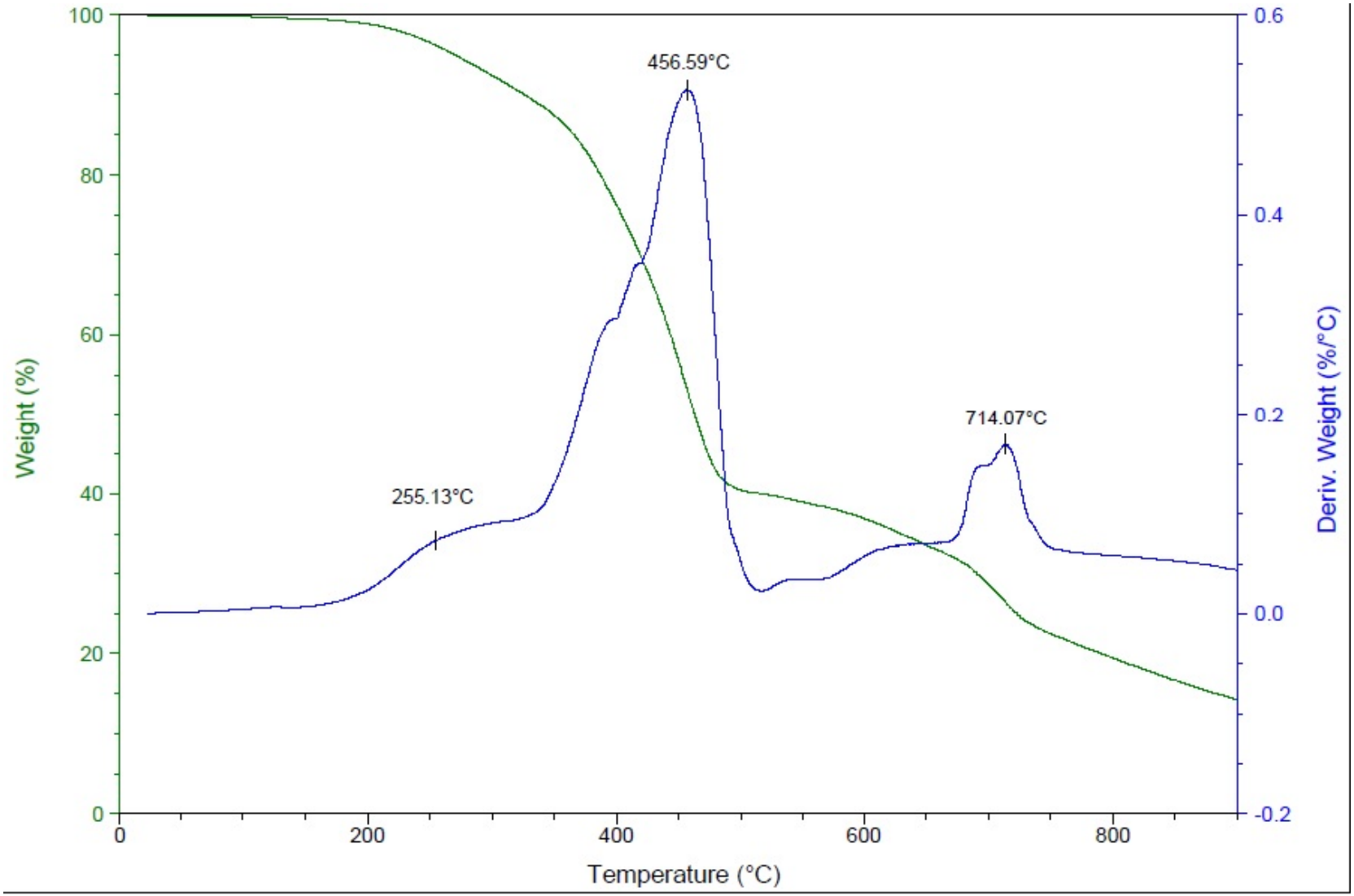
Analysis results:	
volatiles:	3.06%
polymer:	62.89%
carbon black:	31.52%
ash:	2.29%
volatiles:	4.8 phr
polymer:	100.0 phr
carbon black:	50.1 phr
ash:	3.6 phr

phr (part per hundred rubber)
Example: CB in phr = 31.52/62.89*100

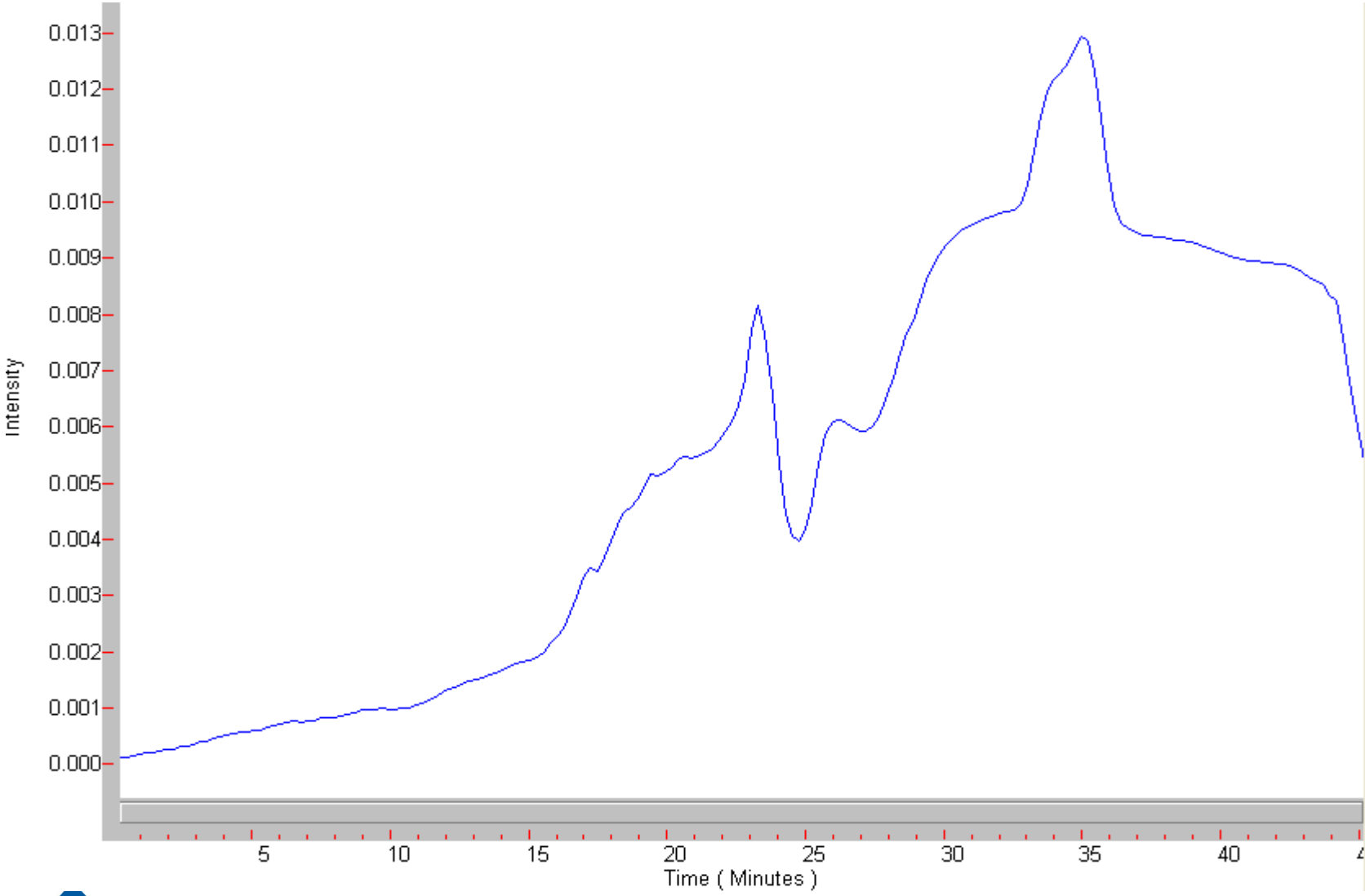
SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

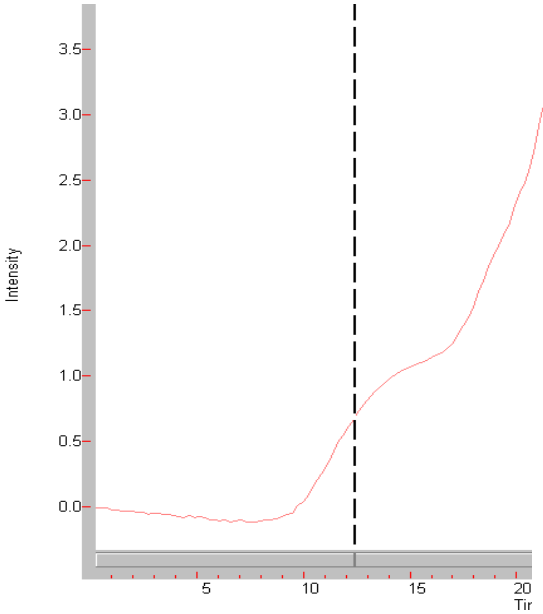
Curva TGA elastomeri

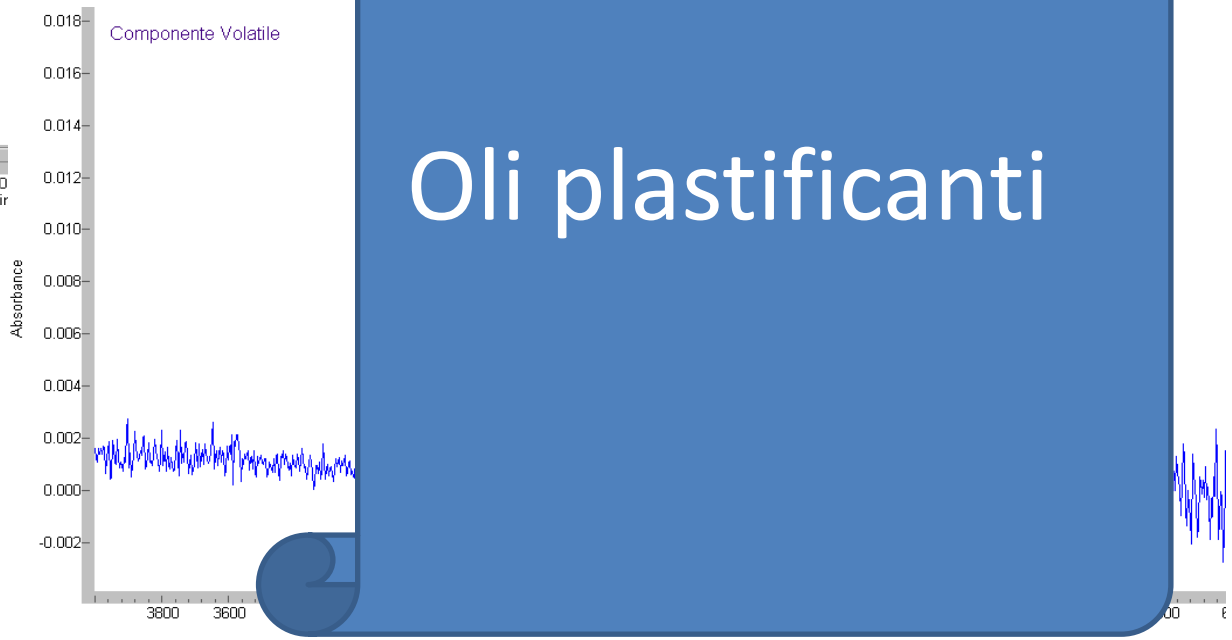


Cinetica Gram-Schmidt elastomeri



Spettro a 255°C e cinetica elastomeri





Oli plastificanti

srainstruments.com

SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

Spettro a 400°C e cinetica elastomeri

Gas di decomposizione della gomma

srainstruments.com

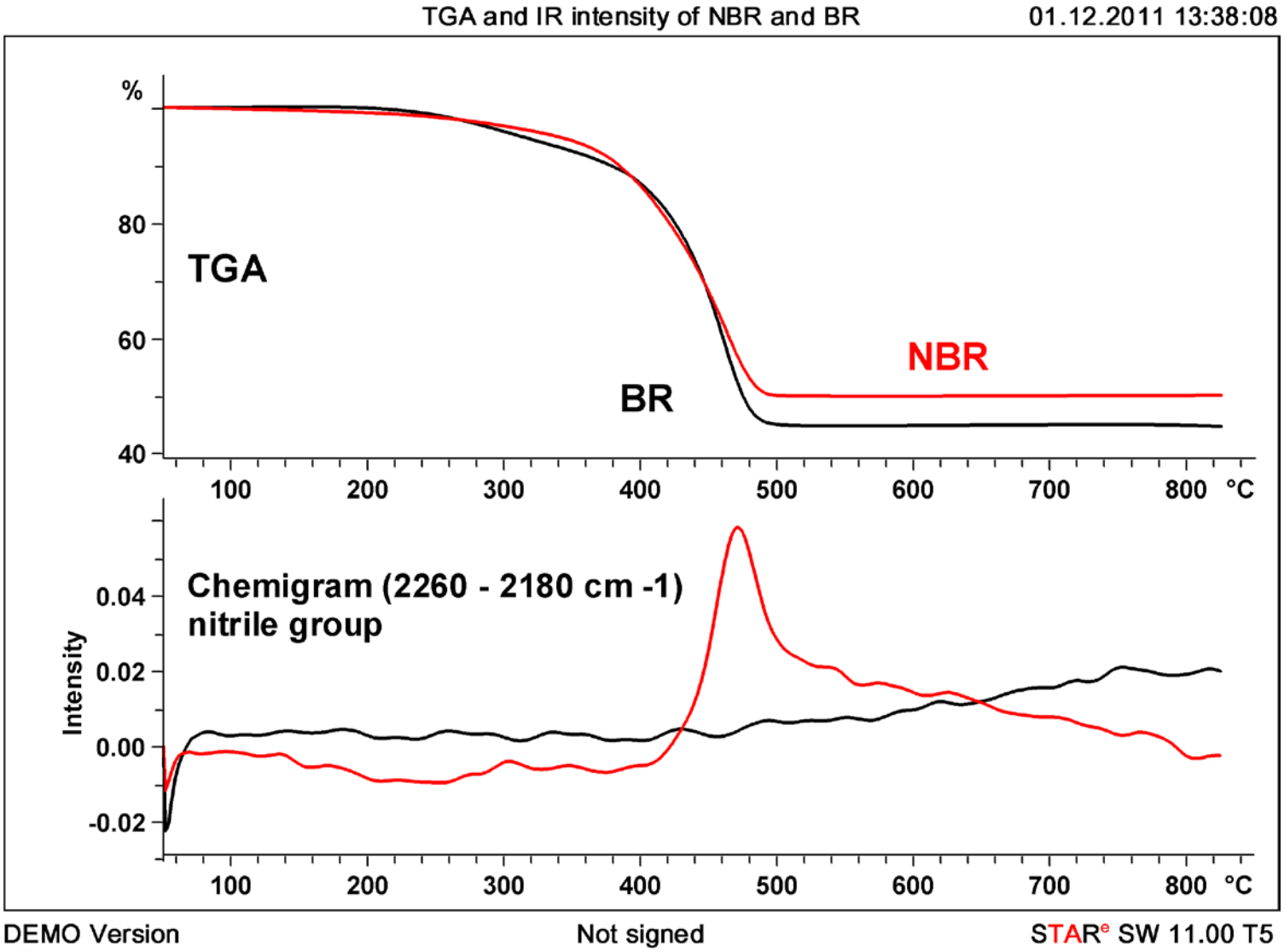
SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

Spettro a 450°C e cinetica elastomeri

Gas del secondo step di decomposizione della gomma

TGA-FT-IR elastomeri



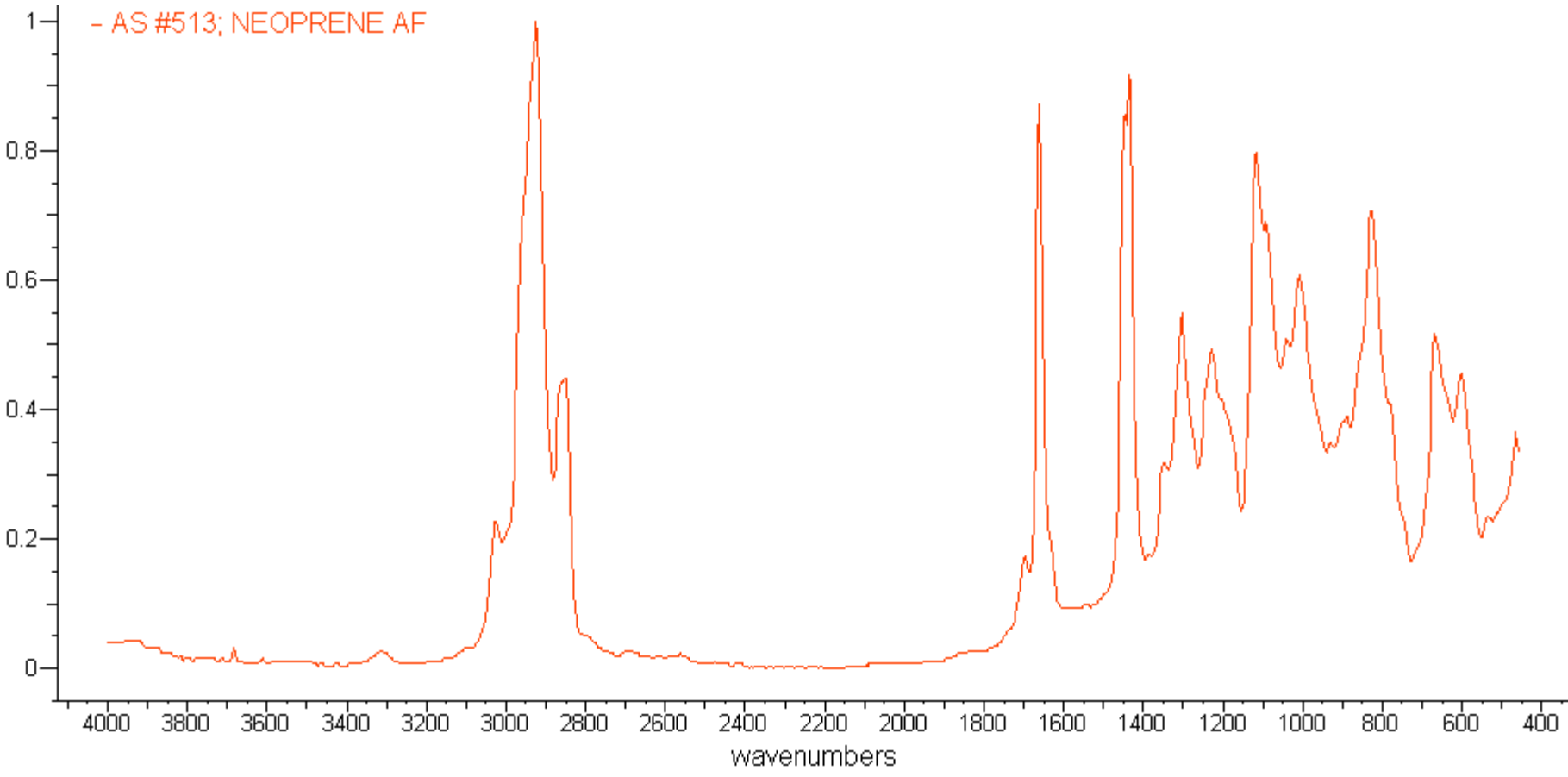
srainstruments.com

SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

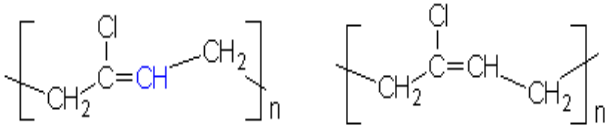
Cloroprene

Spettro FT-IR del Cloroprene

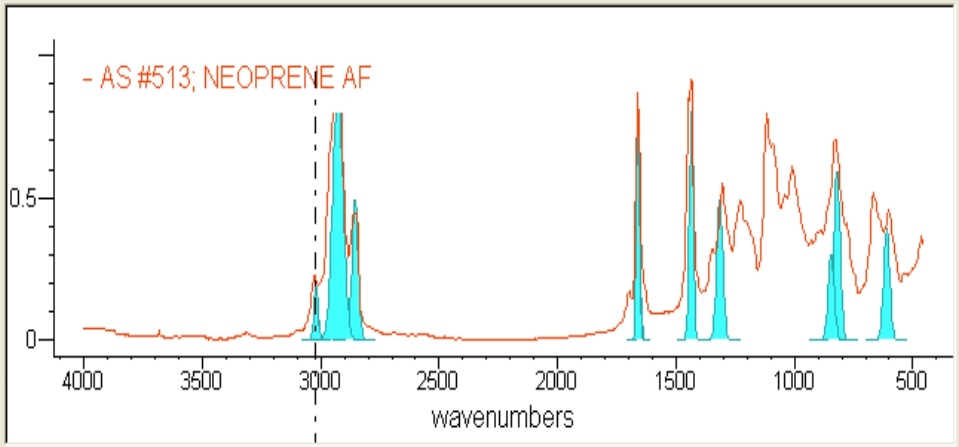


Spettro FT-IR del cloroprene

Selected Fragment Structure

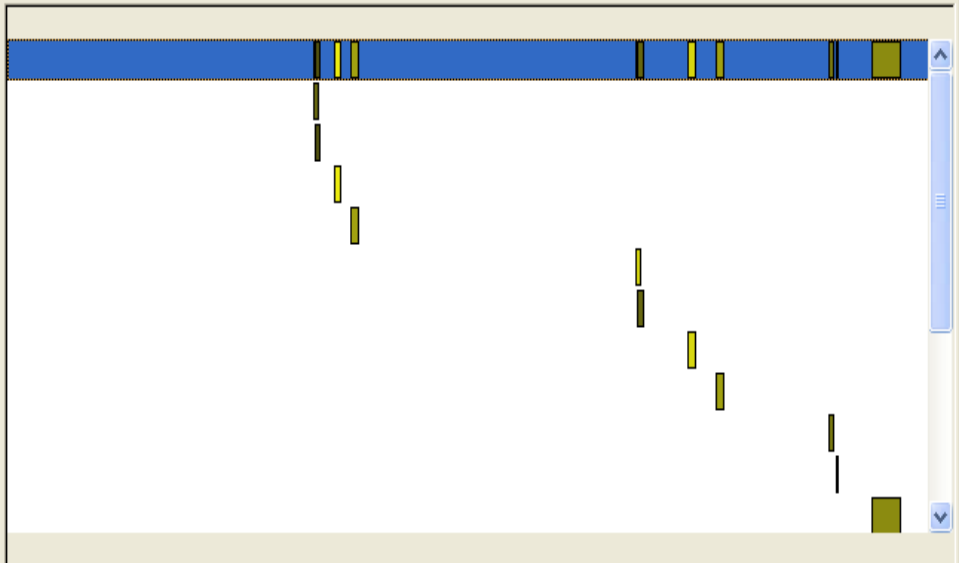


Notes



Summary:

S..	Classification	Bond	Range	Intensity	Mode	Notes
	Halogenated Com					
		CH	3030-3010	medium	stretching	trans. Poly (chloroprene) is also known
		CH	3025-3005	weak	stretching	cis
		CH_2	2940-2915	strong	antisymmet	
		CH_2	2870-2840	medium	symmetric s	
		C=C	1670-1650	strong	stretching	trans
		C=C	1660-1640	medium-weal	stretching	cis
		CH_2	1450-1420	strong	combinatior	deformation βending
		CH_2	1330-1300	medium	deformatior	
		CH	855-835	medium	deformatior	out-of-plane; cis
		CH	825-815	medium-stror	deformatior	out-of-plane; trans
		C-Cl	670-550	medium	stretching	



srainstruments.com

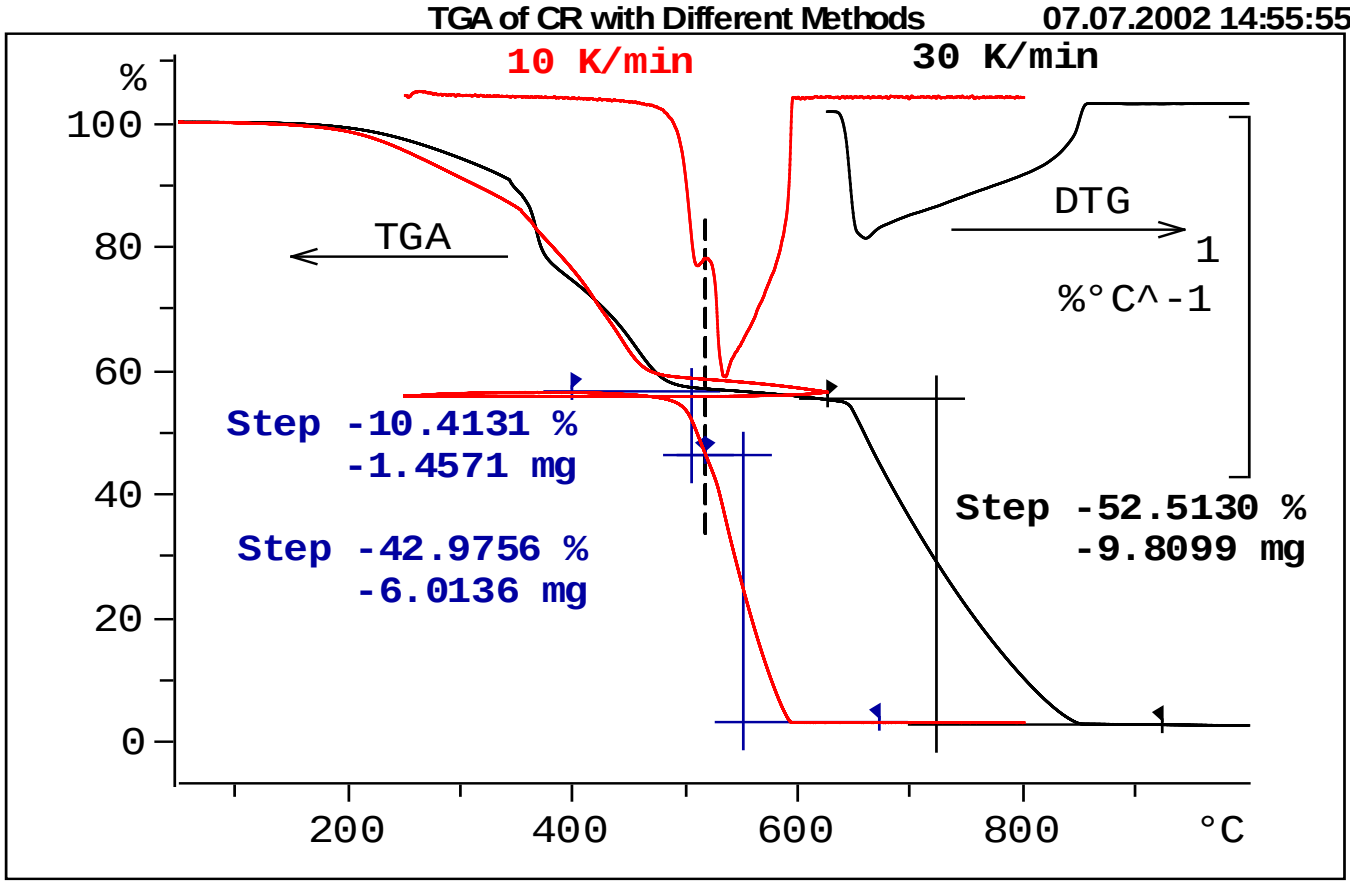
SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

Cloroprene

ASTM D 6370

E se il carbon black è un prodotto della pirolisi?

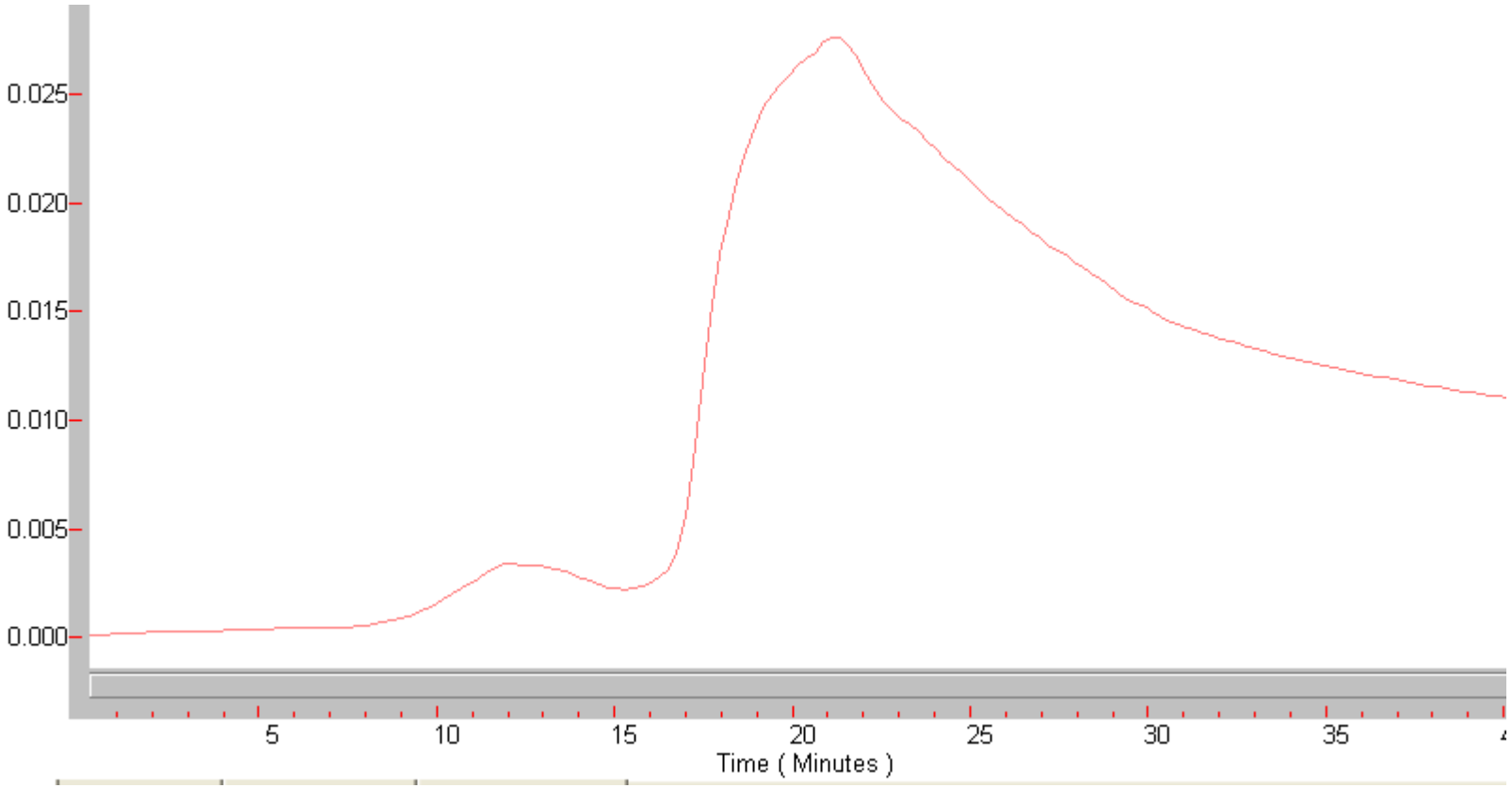


Analysis results:

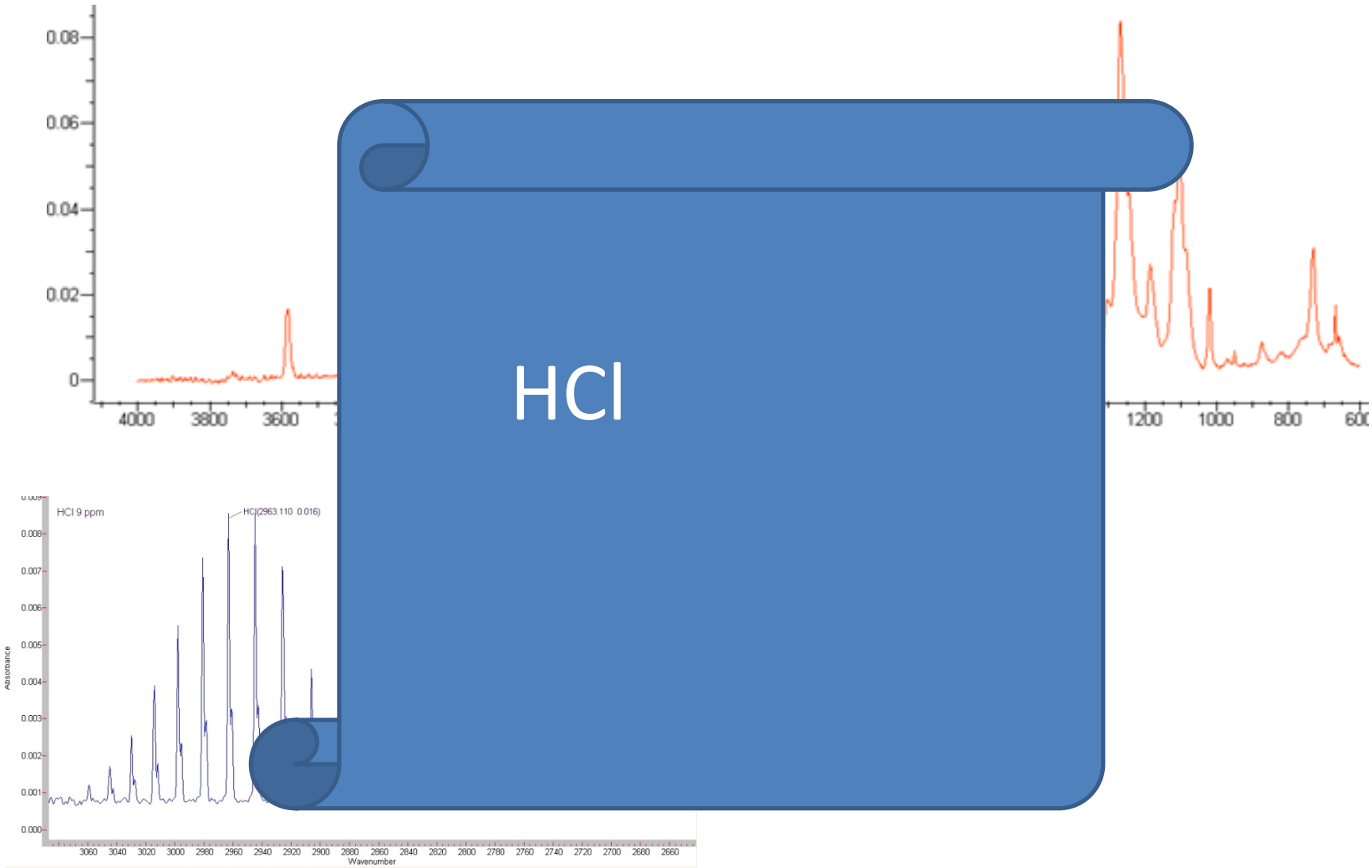
Carbon black content: 43%.

10% is pyrolysis product.

Cinetica Gram-Schmidt neoprene



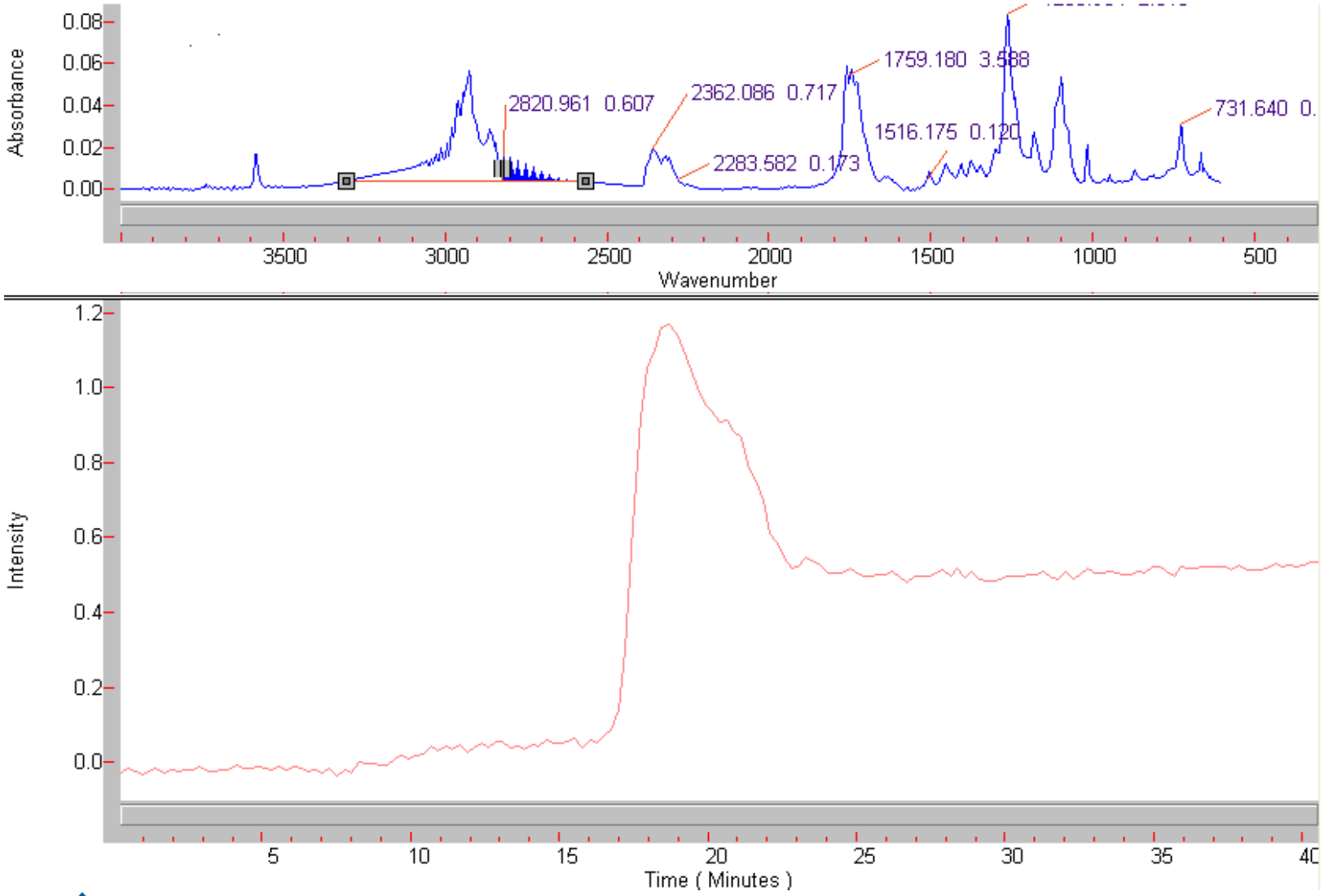
Spettro a 290°C



SRA INSTRUMENTS

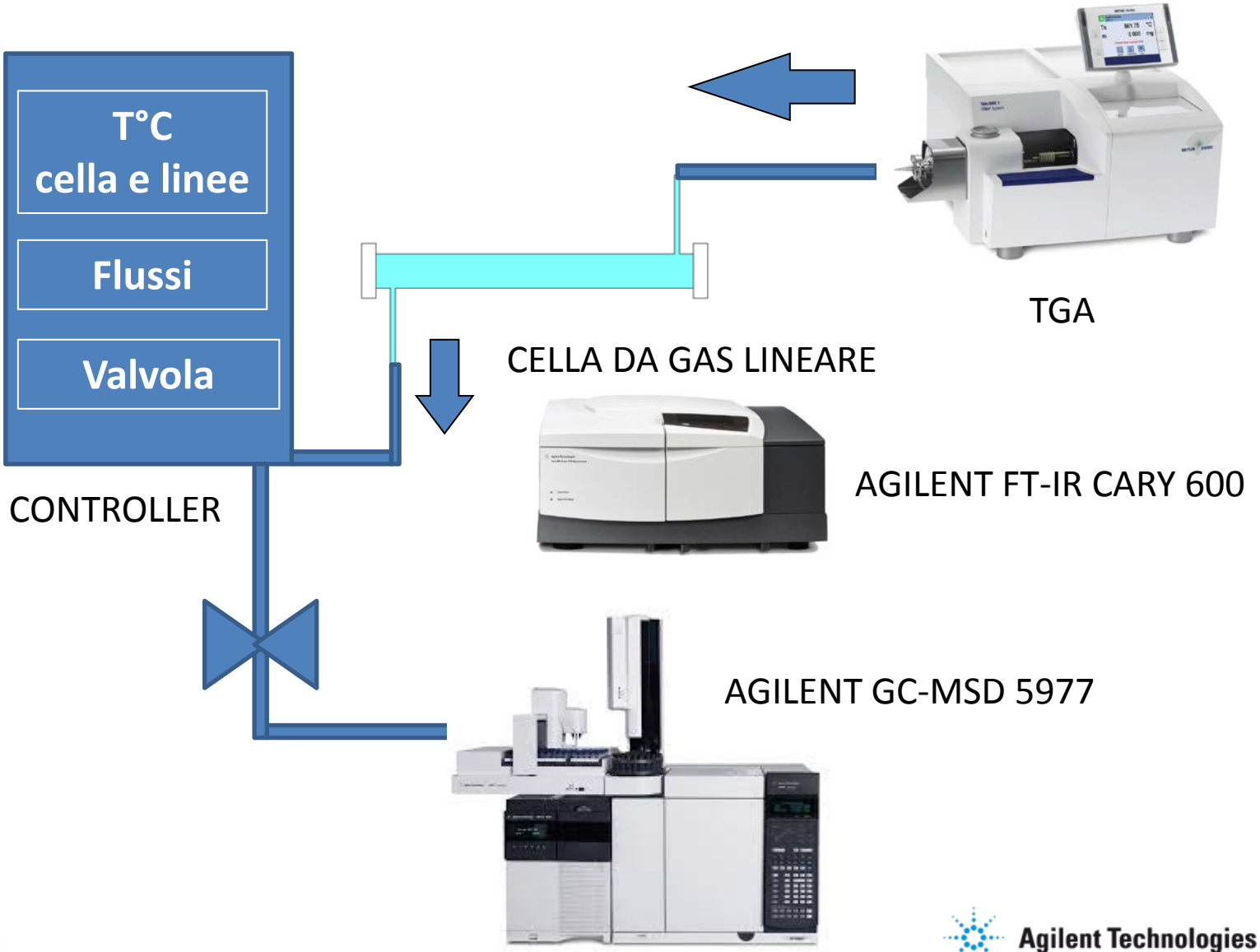
Agilent Technologies
Premier Solution Partner

Cinetica dell'HCl



Nel caso di analisi TGA di materiali complessi come polimeri, vernici, gomma, ecc. può succedere che i singoli costituenti delle miscele di gas prodotti non possano essere identificati con assoluta certezza dalla sola analisi FT-IR

TGA-IR-GC-MS:

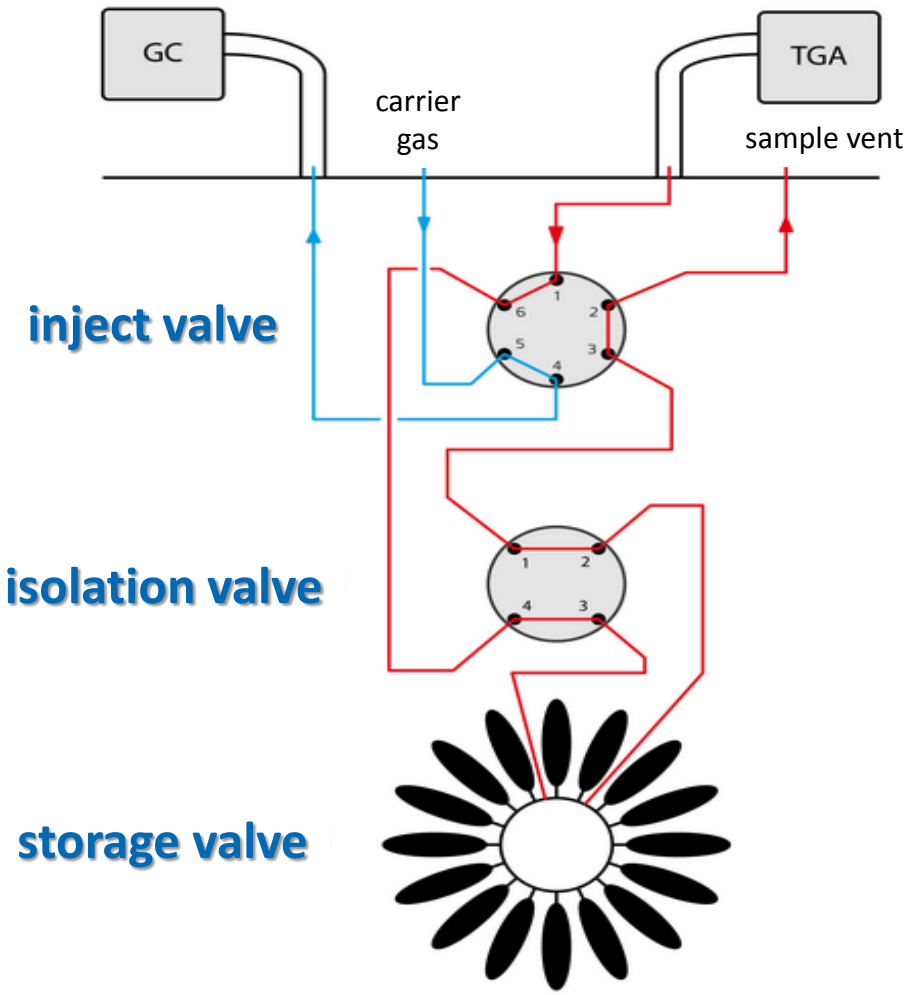


TGA-GC-MS:

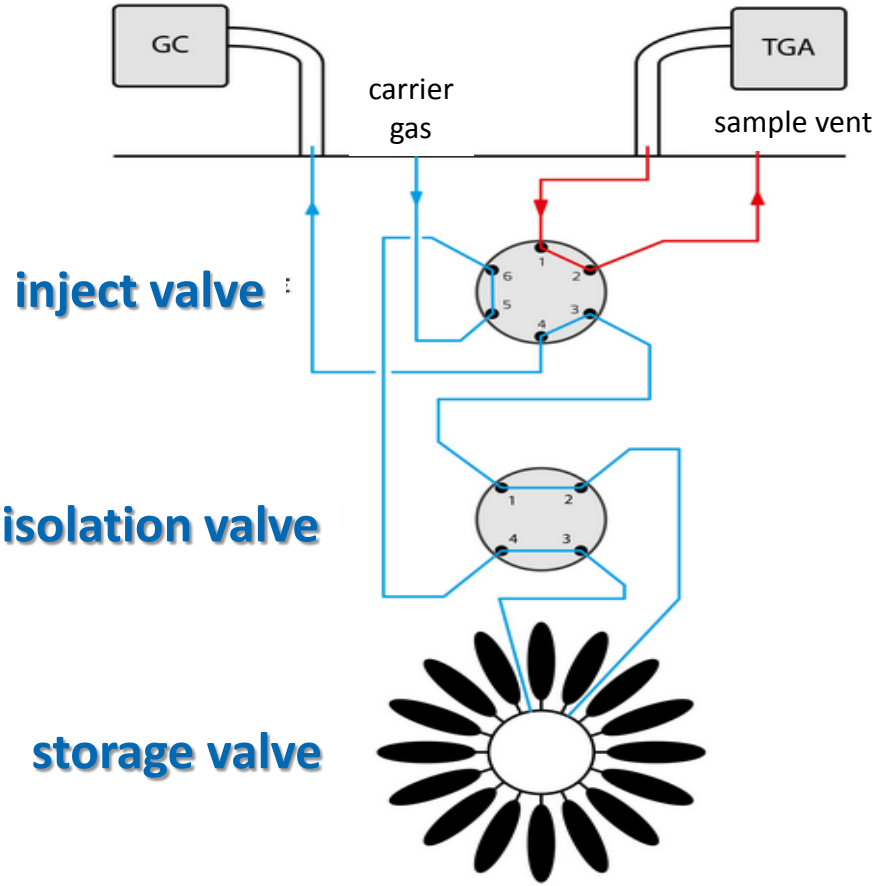
SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies
Premier Solution Partner

IST16 principle : storage mode



IST16 principle : injection to GC mode



DOMANDE???

srainstruments.com

SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies

Premier Solution Partner

srainstruments.com

SRA INSTRUMENTS

Agilent Technologies

Premier Solution Partner