

УДК 0000

ОКСИТЕРМОГРАФИЯ КАК НОВЫЙ АНАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ТЕРМОСТОЙКОСТИ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

© 2024 г. Б. К. Зуев^а, А. Е. Зайцева^а, А. С. Коротков^а, В. Г. Филоненко^а, И. В. Роговая^а, *

^аИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия
*E-mail: smile_mail@mail.ru

Поступила в редакцию 29.06.2023 г.

После доработки 27.10.2023 г.

Принята к публикации 04.12.2023 г.

Контроль содержания кислорода и углекислого газа в потоке воздуха, выходящего из реактора, в котором происходит нагрев образца, может быть использован для исследования процессов термической стойкости полимерных материалов. Такого рода подход получил название метода окситермографии. Экспериментальные данные (окситермограммы) – это зависимости уменьшения содержания кислорода и появления диоксида углерода в потоке воздуха от изменения температурного режима, позволяющие контролировать влияние введения наполнителей в состав полимеров на их термическую стойкость. На примере чистого полипропилена и полипропилена с добавками диоксида титана показано применение метода окситермографии для изучения окислительной термостабильности.

Ключевые слова: контроль содержания газов в потоке воздуха, окситермография, полипропилен, диоксид титана, наполненные полимеры, окисление кислородом воздуха, термостабильность, термический анализ.

DOI: 10.31857/S0044450224070072, EDN: TNOIUG

Для исследования физико-химических свойств полимерных материалов, связанных с их нагревом, традиционно используются два метода – термогравиметрический анализ (ТГА) [1] и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [2]. Оба метода включают в себя программируемый нагрев образца с непрерывным фиксированием его массы либо разницы температур анализируемого и эталонного образцов. В настоящее время активно развивается окситермография – относительно новый метод анализа вещества [3]. В его основе лежит нагрев образца в токе воздуха или инертного газа, содержащего точно известное количество кислорода, с непрерывным фиксированием динамики изменения химического состава газа на выходе высокотемпературного реактора. С его помощью может быть получена информация о содержании органического вещества в объеме [4, 5] и в пленках на поверхности воды [6], на поверхности кожи

[7], химически привитого слоя на кремнеземе [8, 9], при распределении легколетучих и трудноразлетучих органических компонентов [10, 11]. Устройства с аналогичным принципом действия могут использоваться в качестве детекторов в газовой хроматографии [12, 13].

Основная цель данной работы – показать возможности практического использования метода окситермографии для исследования термической стойкости полимерных материалов при одновременной регистрации кислорода и CO₂ в потоке газа, выходящего из реактора; изучить термическую стойкость чистого полипропилена и полипропилена с добавками диоксида титана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы. Использовали полипропилен марки H030 GP (ООО “Тобольск-Полимер”, Россия), диоксид титана P25 Degussa (Германия).

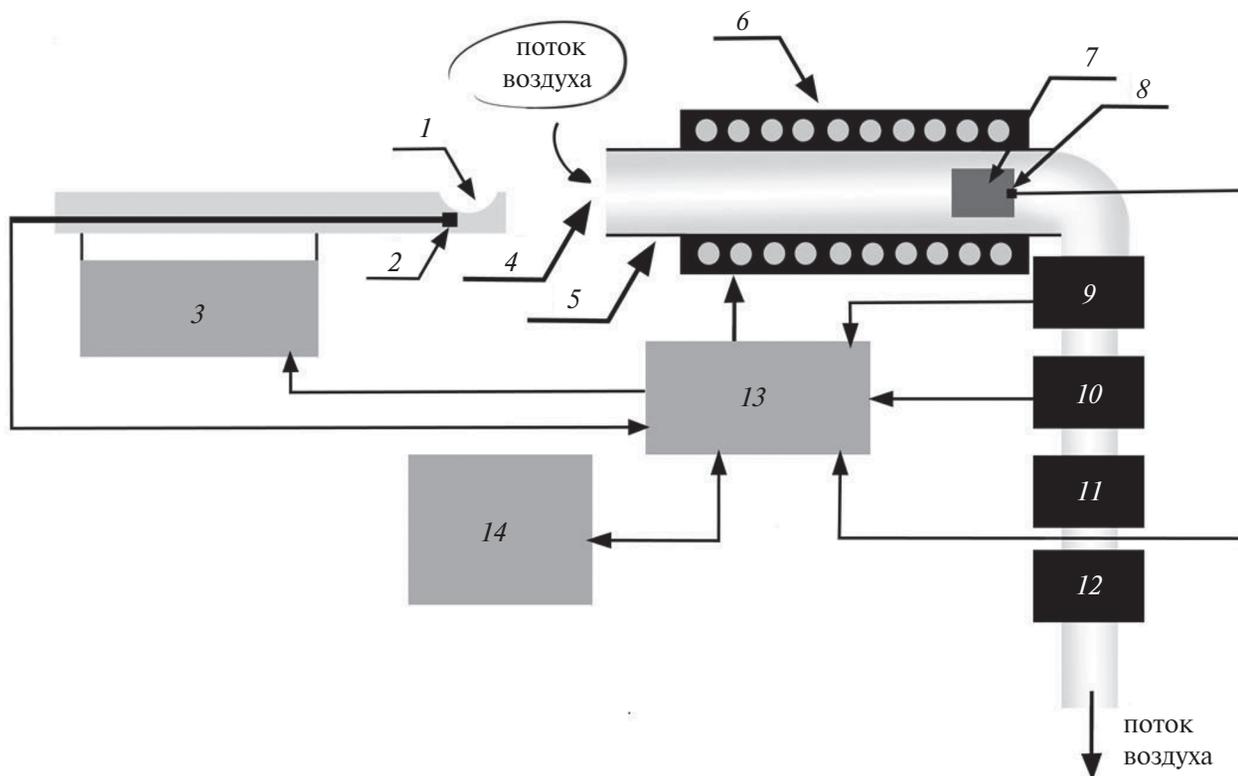


Рис. 1. Схема экспериментальной окситермографической установки для исследования образцов полимеров методом окситермографии. 1 – кварцевая лодочка, 2 – термопара, 3 – узел введения кварцевой лодочки в реактор, 4 – входное отверстие в температурный реактор, 5 – кварцевый высокотемпературный реактор, 6 – нагревательный элемент, 7 – катализатор окисления отходящих газов, 8 – термопара контролирующая нагрев реактора, 9 – датчик кислорода, 10 – датчик углекислого газа, 11 – ротаметр, 12 – побудители потока воздуха, 13 – блок управления и сбора экспериментальных данных, 14 – персональный компьютер.

Получение образцов для исследований. Образцы композиционного материала, содержащего от 1 до 5 мас. % TiO_2 , получали путем введения наполнителя в расплав полимера с использованием двушнекового микрокомпаундера (DACA Instruments, США) при $200\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Конечный объем материала составлял 4 см^3 .

Экструдированные образцы исходного полипропилена или наполненного композитного материала в виде цилиндров диаметром 3 мм нарезами на диски толщиной 50 мкм с использованием санного микротомы PFM Slide 4003 E (Германия).

Исследование окислительной термостойкости образцов полипропилена проводили на экспериментальной установке, схема которой изображена на рис. 1. Образец полимера помещали в кварцевую лодочку (1), в которую вмонтирована термопара (2). При помощи системы перемещения (3) по программе с компьютера лодочка перемещалась в высокотемпературную область кварцевого реактора (5), где происходило окисление полимера в потоке воздуха, который

засасывался в реактор через входное отверстие (4) высокотемпературного реактора. Содержание кислорода в воздухе составляло 20.9 об. %. Реактор выполнен в виде прямой кварцевой трубки и не имел скрытых полостей, которые могли бы влиять на ламинарный поток воздуха, протекающего через реактор. Нагрев реактора осуществляется внешней печкой, позволяющей поддерживать максимальную температуру внутри реактора на уровне $750\text{ }^\circ\text{C}$. Температура внутри реактора, в который вводилась лодочка с образцом, в зависимости от его зоны составляла от 50 до $700\text{ }^\circ\text{C}$. Это позволяло осуществлять программируемый нагрев образца, помещая лодочку с образцом в различные температурные зоны реактора. В конце реактора в самой высокотемпературной зоне ($750\text{ }^\circ\text{C}$) помещен катализатор (7). Катализатор дожига представляет собой платину (1.5 мас. %) на кварцевом стекловолокне. Его роль сводится к доокислению летучих органических веществ, которые могут образоваться в процессе нагрева образца в потоке воздуха. Исходный полимер не обладает летучестью. Однако в процессе термодеструкции существует

ненулевая вероятность формирования летучих соединений с кислородом в гидроксильной, карбонильной, карбоксильной формах, требующих доокисления до углекислого газа. При многократном (на порядки) избытке кислорода и при скоростях потока газа, реализуемых в условиях эксперимента, сомневаться в количественном превращении органического вещества в углекислый газ нет оснований. Температурный режим анализа поддерживали при помощи внешнего нагревателя (6), смонтированного непосредственно на реактор (5). Состав отходящих газов после прохождения слоя катализатора дожигания — 1.5 мас. % платины на кварцевом стекловолноке (7) — непрерывно фиксировали с использованием широкополосного λ -датчика кислорода фирмы Bosh (9) и ИК-датчика углекислого газа (10). Относительное стандартное отклонение при регистрации фоновых значений воздуха, поступающего в реактор, для датчика кислорода составляло менее 2.5×10^{-3} , для датчика диоксида углерода — менее 1×10^{-2} . Скорость потока воздуха, последовательно проходящего через реактор и датчики кислорода и углекислого газа, составляла $10 \text{ см}^3/\text{с}$ и регистрировалась при помощи газового ротаметра LZB-6M (11).

Для управления введением лодочки с образцом в реактор, нагревом реактора до заданной температуры, контролем температуры нагрева реактора, контролем температуры поверхности лодочки, на которой находится исследуемый образец, показаниями датчиков кислорода и углекислого газа использовали аппаратно-программный комплекс, включающий электронный блок (13) и персональный компьютер (14). Разработанное оригинальное программное обеспечение позволило в режиме реального времени регистрировать поступающие данные с датчика температуры поверхности лодочки, датчика температуры нагрева реактора, с датчиков кислорода и диоксида углерода. Это дало возможность получать зависимости изменения концентрации кислорода и диоксида углерода в потоке воздуха, выходящего из реактора, как от времени, так и от температуры нагрева образца. Дальнейшую обработку первичных данных, представление их в графическом виде проводили с использованием пакета Sigma Plotter.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Полипропилен относится к легкоокисляемым полимерам, основная потеря массы которых по данным ТГА происходит в интервале температур

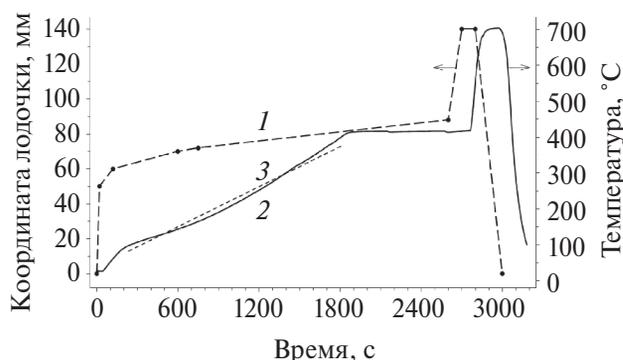


Рис. 2. Временные развертки координаты лодочки (1) и температуры поверхности лодочки с образцом (2), используемые для формирования температурного профиля нагрева образцов при изучении термодеструкции образцов исходного полипропилена (ПП) и полипропилена с добавками диоксида титана.

250–500 °C в инертной атмосфере [14–19] и 200–400 °C на воздухе [18–20]. Интенсивность и температурные границы этого процесса зависят от многих параметров, главными из которых являются состав газовой среды [18] и скорость подъема температуры [18, 20]. В случае наполненных систем появляется дополнительный фактор, влияющий на деструкцию полипропилена, — химическая природа наполнителя [14, 19].

В традиционных методах исследования полимерных материалов, таких как ТГА и ДСК, существенную роль играет изменение температуры в зависимости от времени (температурный профиль). На начальной стадии исследования применяли двухступенчатый нагрев образца. Первая ступень температуры составляла около 100 °C, вторая — 650 °C, однако в методах ТГА и ДСК используют линейный нагрев образцов. В связи с этим был сформирован алгоритм перемещения лодочки в реакторе, обеспечивающий линейный нагрев в области 50–400 °C со скоростью ~ 10 °C/мин. Линейная аппроксимация (рис. 2) дает значение (11.6 ± 0.1) °C/мин. Конечная точка линейного участка нагрева составляет 400 °C. При этой температуре образец выдерживается 15 мин, затем для отжига продуктов конденсации на 3 мин перемещается в область с температурой 700 °C. Анализ газовой среды при линейном (выбранном) градиенте нагрева образца позволяет определить температуру термостойкости полимера.

Предлагаемый вариант нагрева образца отличается от традиционных схем нагрева, неподвижно размещенных внутри печи. Нагрев в градиентной печи позволяет избежать систематических погрешностей, которые возникают при

транспортировке продуктов разрушения органического вещества. Систематические погрешности могут появиться из-за сорбции органических продуктов разрушения на холодных поверхностях при их транспортировке от места нагрева до места конверсии, где эти продукты превращаются в летучие газы (CO_2 и H_2O). Очевидно, что продукты разрушения должны транспортироваться в потоке газа с температурой выше, чем температура нагрева исследуемого образца. Перемещение лодочки с образцами с помощью шагового двигателя можно организовать с высокой точностью и тем самым вводить пробу в различные температурные зоны реактора. Такой подход позволяет осуществлять как линейный нагрев образцов с небольшим градиентом температуры, так и быстрый нагрев, поскольку теплоемкость лодочки с образцом незначительная.

Аналитический сигнал непрерывно фиксируется датчиками кислорода и углекислого газа. Минимально регистрируемое количество кислорода, определяемое как площадь отрицательного пика, составляет величину 0.02 мг.

Полипропилен как типичный представитель углеводородных полимеров винильного ряда не обладает термической устойчивостью в потоке воздуха. При нагреве образцов полипропилена в потоке воздуха на описанной выше экспериментальной установке происходит его окисление, на что расходуется кислород воздуха, и появляются продукты окисления. Типичные зависимости изменения содержания кислорода от времени в потоке воздуха, выходящего из реактора при нагреве образца, для образцов исходного полипропилена и с добавками 1, 2 и 5% TiO_2 представлены на рис. 3. Типичные зависимости изменения содержания диоксида углерода от времени в потоке воздуха для тех же образцов представлены на рис. 4.

Одновременно регистрируя температуру нагрева образца в зависимости от времени, полученные экспериментальные зависимости — окситермограммы на рис. 3 и рис. 4 — можно перевести в окситермограммы зависимости аналитического сигнала от температуры, представленные на рис. 5 и 6.

На всех окситермограммах экспериментально зафиксированы два пика. На окситермограммах по кислороду два отрицательных пика, характеризующих расход кислорода при окислении полипропилена. На окситермограммах по диоксиду углерода два положительных пика,

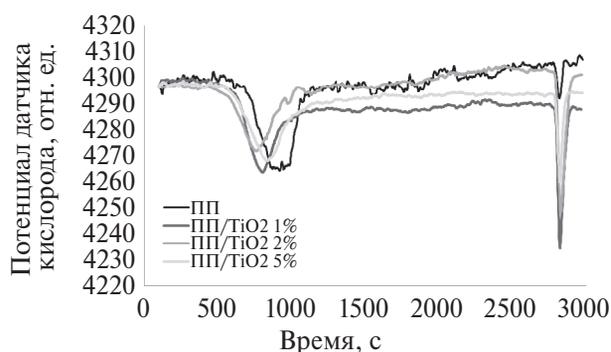


Рис. 3. Изменение содержания кислорода (отн. ед.) в потоке воздуха, выходящего из реактора, в зависимости от времени для образцов чистого полипропилена (ПП) и с содержанием 1, 2 и 5% TiO_2 .

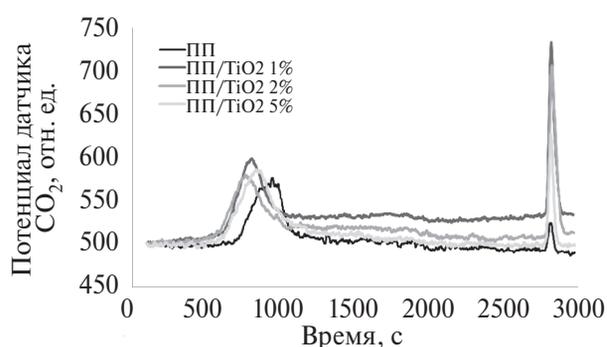


Рис. 4. Изменение содержания диоксида углерода (отн. ед.) в потоке воздуха, выходящего из реактора, в зависимости от времени для образцов чистого полипропилена (ПП) и с содержанием 1, 2 и 5% TiO_2 .

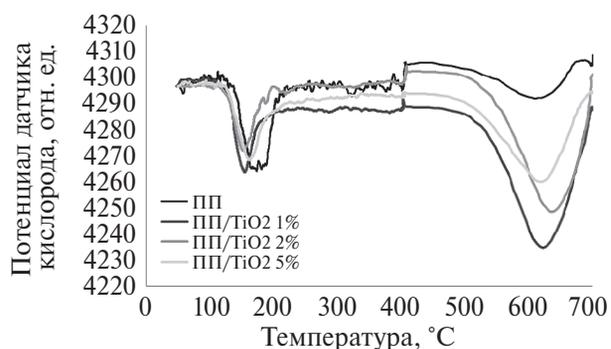


Рис. 5. Изменение содержания кислорода (отн. ед.) в потоке воздуха, выходящего из реактора, в зависимости от температуры нагрева для образцов чистого полипропилена (ПП) и с содержанием 1, 2 и 5% TiO_2 .

характеризующих появление диоксида углерода. Окситермограммы зависимости аналитического сигнала от температуры (см. рис. 5 и 6) имеют особенности построения, связанные с тем, что условия нагрева образцов для разных интервалов температур существенно отличались. Для интервала температуры от 50 до 400 °C осуществлялся линейный нагрев со скоростью около

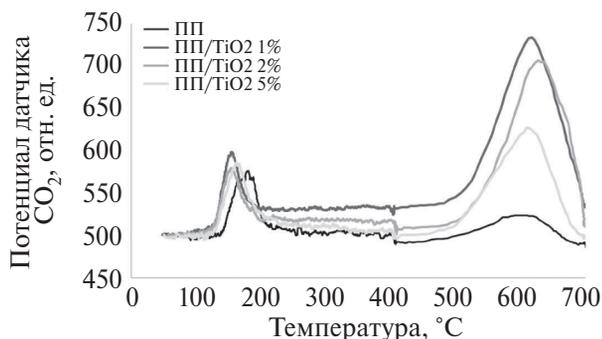
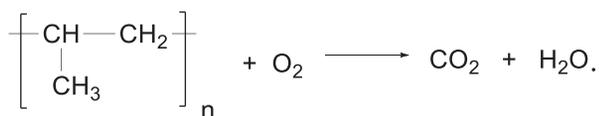


Рис. 6. Изменение содержания диоксида углерода (отн. ед.) в потоке воздуха, выходящего из реактора, в зависимости от температуры нагрева для образцов чистого полипропилена (ПП) и с содержанием 1, 2 и 5% TiO₂.

10 °C/мин. Для интервала температур от 400 до 700 °C осуществлялся ступенчатый нагрев путем быстрого введения образца в высокотемпературную зону реактора. В связи с этим некорректно сравнивать пики в низкотемпературной и высокотемпературной областях окситермограммы, поскольку скорость подъема температуры влияет на процесс термодеструкции [18, 20].

Первому (низкотемпературному) пику потребления кислорода, скорее всего, соответствует реакция окисления водородсодержащих метильных, метиленовых и метиновых фрагментов кислородом воздуха:



Кроме того, возникновение этого пика может быть обусловлено кинетическим фактором. При достижении области температур, соответствующей плавлению полимера, подвижность макромолекул радикальным образом увеличивается, что повышает вероятность процессов термодеструкции.

Наряду с реакциями глубокого окисления при взаимодействии с кислородом возможны химические взаимодействия, приводящие к образованию кратных связей, конденсированных продуктов неполного окисления (см. схему 1).

При высокой температуре они способны к глубокому окислению с формированием углекислого газа и воды. Продукты конденсации

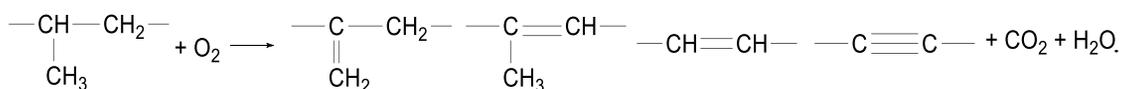


Схема 1

требуют более высокой температуры для окисления в сравнении с предшественниками, содержащими алифатические фрагменты. Протеканию такого рода реакций окисления отвечает возникновение высокотемпературного потребления кислорода.

Наличие диоксида титана способствует ускорению реакции окисления в области температур 110–180 °C. На это указывает сдвиг фронта начала окисления исходного полипропилена в область более высокой температуры по сравнению с фронтом для образцов полипропилена, содержащих диоксид титана (см. рис. 5 и 6). Кроме того, скорость окисления углеродсодержащих продуктов конденсации в его присутствии выше. Диоксид титана в области высоких температур исполняет роль катализатора глубокого окисления углеродсодержащих продуктов конденсации. Именно в этой области появляется эффект нестехиометрии, связанный с динамикой кислородной подрешетки. Эффекты, связанные с ускорением процесса окисления, скорее всего, обусловлены особенностями изменения стехиометрии титаноксидных кристаллических фаз. Известно, что оксиды титана относятся к бертоллидам – соединениям с переменной стехиометрией. Кислородная подрешетка диоксида титана в области высоких температур способна к трансформациям в зависимости от парциального давления кислорода и наличия восстановителей в окружающей газовой среде [21]. Кинетический фактор влияет на вид кривой. Это явление лежит в основе работы сенсоров, содержащих оксиды IVB группы периодической системы элементов [22]. В области низких температур подвижность кислорода, приводящая к окислению органических соединений, недостаточна для влияния на общую скорость окисления. С повышением температуры этот запрет снимается, и диоксид титана способен вносить существенный вклад в процесс глубокой деструкции полипропилена.

Для определения температуры начала разрушения образцов исходного полипропилена и полипропилена с добавками диоксида титана использовали экспериментальные кривые – окситермограммы, полученные с датчика кислорода, куда газ сразу поступает из реактора (см. рис. 5). Строго говоря, существует разница во

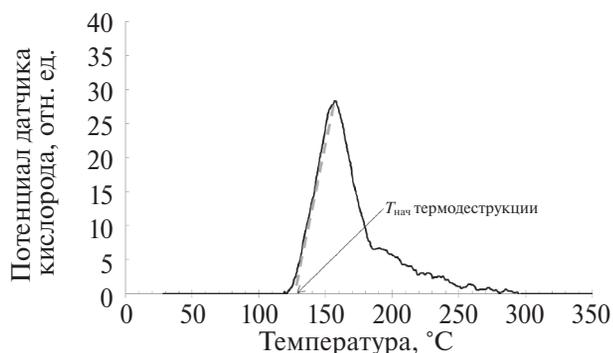


Рис. 7. Кривая, характеризующая потребление кислорода в зависимости от температуры в процессе термодеструкции полипропилена с добавкой 5% TiO_2 . Пунктиром показана прямая линия, аппроксимирующая передний фронт.

времени между регистрацией температуры образца и регистрацией аналитического сигнала датчика. Это связано с переносом газа, прореагировавшего с образцом, к датчику, который регистрирует изменения газа в потоке, выходящем из реактора. Эта разница между временем окисления и временем регистрации определяется конструкцией экспериментальной установки и расходом газа, протекающим через реактор, и может быть сведена к минимуму или учитываться при построении термоокислительных спектров. В нашем случае при расходе газа $10 \text{ см}^3/\text{с}$ и объеме камеры менее 30 см^3 , где осуществляется программируемый нагрев анализируемого образца, разница во времени составляет менее 3 с. За это время при скорости нагрева $11.6 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ разница температур составляет величину, не превышающую 0.6 градуса. Эту поправку, возможно, следует вносить в термоокислительный спектр, получаемый экспериментально.

Для определения температуры начала термоокислительной деструкции использовали зависимости изменения содержания кислорода (отн. ед.) в потоке воздуха, выходящем из реактора, от температуры нагрева образца для образцов чистого полипропилена (ПП), а также полипропилена с содержанием 1, 2 и 5% TiO_2 (см. рис. 5). Эти зависимости получаются путем регистрации экспериментальных данных с датчика кислорода, который находится на выходе из высокотемпературного реактора. Необходимо далее осуществить математическую обработку этих зависимостей, провести базовые (фоновые) линии, относительно которых происходит уменьшение содержания кислорода при термодеструкции анализируемых образцов. Базовые линии соответствуют концентрации кислорода

Таблица 1. Температура, характеризующая начало процесса термоокислительной деструкции полимера

Полимер	Начальная T , $^\circ\text{C}$, по датчику кислорода	Среднее значение T , $^\circ\text{C}$, по датчику кислорода
Полипропилен	141	142
	144	
	142	
Полипропилен с добавкой TiO_2 1%	135	134
	133	
	135	
Полипропилен с добавкой TiO_2 2%	133	134
	136	
	135	
Полипропилен с добавкой TiO_2 5%	131	131
	132	
	130	

в смеси, поступающей в реактор. Выделяют информационные пики относительно базовой линии, которые характеризуют потребление кислорода при окислении полимера. Строят зависимость потребления кислорода в потоке воздуха от температуры (рис. 7 на примере полипропилена с добавкой 5% TiO_2). Прямой линией аппроксимируют передний фронт первого пика, характеризующего потребление кислорода (см. рис. 7). Точка пересечения этой линии с осью абсцисс (ось температур) определяет температуру, характеризующую начало процесса термоокислительной деструкции полимера. Такой подход к определению температуры применяется при исследовании полимеров методом термогравиметрии [23].

В табл. 1 представлены результаты обработки экспериментальных кривых, позволившие определить начальную температуру термоокислительной деструкции исследуемых образцов. Последовательно анализировали три образца чистого полипропилена, три образца полипропилена с добавкой 1% TiO_2 , три образца с добавкой 2% TiO_2 и три образца с добавкой 5% TiO_2 . Как видно из таблицы, содержание TiO_2 в полипропилене не влияет на температуру начала процесса термоокислительной деструкции. Полученные значения температуры соответствуют температуре размягчения полипропилена, которая составляет $140 \text{ }^\circ\text{C}$.

* * *

Впервые показано, что аналитический метод окситермографии пригоден для исследования полимерных материалов и способен давать

информацию о деструкции образцов [24] наряду с традиционно используемыми методами термогравиметрии и дифференциальной сканирующей калориметрии. Особенностью метода окситермографии является то, что этот метод позволяет изучать образцы с небольшой массой. В данном случае начальная масса образцов составляла около 0.27 мг.

Авторы выражают благодарность Михаилу Юрьевичу Яблокову за предоставленные для исследования образцы полипропилена.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Данная работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБУН “Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук”. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haines P.J.* Thermogravimetry / Thermal Methods of Analysis. Principles, Applications and Problems. Dordrecht: Springer Science Business Media, 1995. P. 22.
2. *Haines P.J., Wilburn F.W.* Differential thermal analysis and differential scanning calorimetry / Thermal Methods of Analysis, Principles, Applications and problems. Dordrecht: Springer Science Business Media, 1995. P. 632.
3. *Зуев Б.К.* Способ окситермографии. Патент РФ № 2411509. Заявка № 2010101137 от 15.01.2010, опубл. 10.02.2011.
4. *Роговая И.В., Зуев Б.К., Титова Т.В., Морзжухина С.В., Сараева А.Е., Филоненко В.Г.* Оптимизация условий определения органического вещества в воде “безреагентным” методом окситермографии и его применение для анализа природной воды // Журн. аналит. химии. 2016. Т. 71. № 10. С. 1069. (*Rogovaya I.V., Zuev B.K., Titova T.V., Morzhukhina S.V., Saraeva A.E., Filonenko V.G.* Optimization of conditions for the determination of the organic matter content of waters by reagentless oxithermography and its application to the analysis of natural waters // J. Anal. Chem. 2016. V. 71. № 10. P. 1022.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934816100117>
5. *Зуев Б.К., Филоненко В.Г., Нестерович Д.С., Поликарпова Р.Д.* Определение гиалуроновой кислоты

- в водных растворах с использованием воздуха в качестве окислителя // Журн. аналит. химии. 2018. Т. 73. № 10. С. 763. (*Zuev B.K., Filonenko V.G., Nesterovich D.S., Polikarpova P.D.* Determination of hyaluronic acid in aqueous solutions using air as an oxidant // J. Anal. Chem. 2018. V. 73. № 10. P. 973.)
<https://doi.org/10.1134/S106193481810013>
6. *Зуев Б.К., Коваленко Е.В., Кульбачевская Е.В., Оленин А.Ю., Ягов В.В.* Определение концентрации нефтепродуктов и масел в пленках на поверхности воды с помощью твердоэлектролитного анализатора // Журн. аналит. химии. 2001. Т. 56. № 5. С. 543. (*Zuev B.K., Kovalenko V.V., Kul'bachevskaya E.V., Olenin A.Yu., Yagov V.V.* Determination of the concentration of petroleum products and oils in films at the surface of water using a solid-electrolyte analyzer // J. Anal. Chem. 2001. V. 56. № 5. P. 481.)
<https://doi.org/10.1023/A:1016691423009>
 7. *Зуев Б.К., Поликарпова П.Д., Филоненко В.Г., Коротков А.С., Сараева А.Е.* Пробоотбор и определение гиалуроновой кислоты на иммитаторе кожи человека методом окситермографии // Журн. аналит. химии. 2019. Т. 74. № 4. С. 315. (*Zuev B.K., Polikarpova P.D., Filonenko V.G., Korotkov A.S., Saraeva A.E.* Sampling and determination of hyaluronic acid on a human skin imitator by oxithermography // J. Anal. Chem. 2019. V. 74. № 4. P. 410.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934819030134>
 8. *Зуев Б.К., Новичков Р.В., Александрова Е.О., Оленин А.Ю.* Получение и исследование состава поверхностного слоя химически модифицированных наночастиц диоксида кремния // Российские нанотехнологии. 2015. Т. 10. № 1–2. С. 45. (*Zuev B.K., Novichkov R.V., Alexandrova E.O., Olenin A.Yu.* Preparation and study of the surface-layer composition of chemically modified silica nanoparticles // Russ. Nanotechnol. 2015. V. 10. № 1–2. P. 53.)
<https://doi.org/10.1134/S1995078015010218>
 9. *Александрова Е.О., Новичков Р.В., Оленин А.Ю., Зуев Б.К.* Формирование и исследование методом окситермографии привитого поверхностного слоя на частицах диоксида кремния // Журн. физ. химии. 2017. Т. 91. № 3. С. 513. (*Aleksandrova E.O., Novichkov R.V., Olenin A.Yu., Zuev B.K.* Formation of grafted surface layers on silicon dioxide particles and their investigation by means of thermoprogrammed oxidation // Russ. J. Phys. Chem. A. 2017. V. 91. № 3. P. 555.)
<https://doi.org/10.1134/S0036024417030013>
 10. *Зуев Б.К., Роговая И.В., Ларкович Р.В.* Определение труднолетучих смолистых веществ в составе бензинов различных марок методом термоокислительной спектроскопии – окситермографии // Журн. аналит. химии. 2020. Т. 75. № 9. С. 792. (*Zuev B.K., Rogovaya I.V., Larkovich R.V.* Determination of poorly volatile resinous substances in the composition of gasolines of different brands by thermal

- oxidation spectroscopy—oxythermography // *J. Anal. Chem.* 2020. V. 75. № 9. P. 1147.)
<https://doi.org/10.1134/S106193482009018X>
11. Зуев Б.К., Дворкин В.И., Филоненко В.Г., Михайлова А.В., Бубнова И.А. Высокотемпературный сенсорный анализатор: определение труднолетучих органических примесей в растворителях // *Журн. аналит. химии.* 2007. Т. 62. № 9. С. 1000. (Zuev B.K., Dvorkin V.I., Filonenko V.G., Mikhailova A.V., Bubnova I.A. A High-temperature sensor analyzer: determination of difficult volatile organic impurities in solvents // *J. Anal. Chem.* 2007. V. 62. № 9. P. 903.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934807090171>
 12. Зуев Б.К., Оленин А.Ю. Твердоэлектродный датчик как детектор для газохроматографического определения горючих примесей в воздухе // *Журн. аналит. химии.* 2006. Т. 61. № 2. С. 157. (Zuev B.K., Olenin A.Yu. Solid electrolyte sensor as a detector for gas chromatographic determination of combustible contaminants in air // *J. Anal. Chem.* 2006. V. 61. № 2. P. 147.)
<https://doi.org/10.1134/S1061934806020109>
 13. Севастьянов В.С., Галимов Э.М., Бабулевич Н.Е., Тюрина Е.Н., Аржанников А.А. Оптимизация работы твердоэлектродной ячейки на основе диоксида циркония в качестве окислительного реактора и хромотографического датчика // *Электрохимия.* Т. 45. № 6. 2009. С. 705. (Sevast'yanov V.S., Galimov E.M., Babulevich N.E., Tyurina E.N., Arzhannikov A.A. Optimizing zirconia-based solid electrolyte cell operated as oxidizing reactor and chromatographic sensor // *Russ. J. Electrochem.* 2009. V. 45. № 6. P. 662.
<https://doi.org/10.1134/S102319350906007X>)
 14. Abbas-Abadi M.S., Van Geem K.M., Fathi M., Bazgir H., Ghadiri M. The pyrolysis of oak with polyethylene, polypropylene and polystyrene using fixed bed and stirred reactors and TGA instrument // *Energy.* 2021. V. 232. Article 121085.
<https://doi.org/10.1016/j.energy.2021.121085>
 15. Mat-Shayuti M.S., Abdullah M.Z., Megat-Yusoff P.S.M. Thermal properties and morphology of polypropylene/polycarbonate/polypropylene-graft-maleic anhydride blends // *MATEC Web Conf.* 2016. V. 6. № 4. Article 03001.
<https://doi.org/10.1051/mateconf/20166903001>
 16. Nguyen T.A., Ichise S., Kinashi K., Sakai W., Tsutsumi N., Okubayashi S. Spin trapping analysis of the thermal degradation of polypropylene // *Polym. Degrad. Stabil.* 2022. V. 197. Article 109871.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2022.109871>
 17. Wang K., Addiego F., Bahlouli N., Ahzi S., Rémond Y., Toniazzo V., Muller R. Analysis of thermomechanical reprocessing effects on polypropylene/ethylene octene copolymer blends // *Polym. Degrad. Stabil.* 2012. V. 97. № 8. P. 1475.
<https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2012.05.005>
 18. Esmizadeh E., Tzoganakis C., Mekonnen T.H. Degradation behavior of polypropylene during reprocessing and its biocomposites: Thermal and oxidative degradation kinetics // *Polymers.* 2020. V. 12. № 8. Article 1627.
<https://doi.org/10.3390/polym12081627>
 19. Naseem S., Wießner S., Kühnert I., Leuteritz A. Layered double hydroxide (MgFeAl-LDH)-based polypropylene (PP) nanocomposite: Mechanical properties and thermal degradation // *Polymers.* 2021. V. 13. № 19. Article 3452.
<https://doi.org/10.3390/polym13193452>
 20. Furushima Y., Ota R., Ohkawa T. Isothermal thermogravimetric method using a fast scanning calorimeter and its application in the isothermal oxidation of nanogram-weight polypropylene // *Thermochim. Acta.* 2020. V. 694. Article 178804.
<https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178804>
 21. Isaac N.A., Pikaar I., Biskos G. Metal oxide semiconducting nanomaterials for air quality gas sensors: operating principles, performance, and synthesis techniques // *Microchim. Acta.* 2022. V. 189. № 5. Article 196.
<https://doi.org/10.1007/s00604-022-05254-0>
 22. Tian X., Cui X., Lai T., Ren J., Yang Z., Xiao M., Wang B., Xiao X., Wang Y. Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review // *Nano Mater. Sci.* 2021. V. 3. № 4. P. 390.
<https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.05.011>
 23. ГОСТ Р 56721-2015 Пластмассы. Термогравиметрия полимеров. М.: Стандартинформ, 2016. 9 с.
 24. Зуев Б.К. Способ исследования органических веществ, преимущественно характеристик окислительной термодеструкции органических полимеров. Патент РФ № 2794417. Заявка № 2022115230 от 06.06.2022, опубл. 17.04.2023.

OXYTHERMOGRAPHY FOR EXPLORING THE THERMAL STABILITY OF POLYMER MATERIALS: A NOVEL ANALYTICAL APPROACH

B. K. Zuev^a, A. E. Zaitseva^a, A. S. Korotkov^a, V. G. Filonenko^a, I. V. Rogovaya^{a, *}

*^aVernadsky Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry,
Russian Academy of Sciences, 119991, Moscow, Russia
e-mail: smile_mail@mail.ru

Abstract. The control of oxygen and carbon dioxide concentrations in an airflow released from a reactor, in which a sample is heated, can be used to investigate the thermal stability of polymer materials. This approach, known as oxithermography, involves analyzing experimental data (oxithermograms), representing the variation in oxygen concentration decrease and carbon dioxide appearance in an airflow with changing temperature conditions. This method allows for monitoring the effect of fillers introduced into polymer compositions on their thermal stability. The application of oxithermography to studying oxidative thermostability is demonstrated using pure polypropylene and polypropylene with titanium dioxide admixtures as examples.

Keywords: gas control in airflow, oxithermography, polypropylene, titanium dioxide, filled polymers, air oxidation, thermal stability, thermal analysis.