

06.4

Явление перемещения органического вещества (полипропилена) в температурном поле

© Б.К. Зуев, А.Е. Зайцева

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва, Россия
E-mail: mihneva.1999@yandex.ru

Поступило в Редакцию 15 апреля 2024 г.

В окончательной редакции 22 мая 2024 г.

Принято к публикации 3 июня 2024 г.

В процессе исследования окислительной термодеструкции полипропилена методом окситермографии обнаружено явление перемещения вещества в градиентном температурном поле. При введении образца в высокотемпературный реактор образец, находясь в градиентном температурном поле, переходит в жидкое состояние, а затем в виде капли остается на поверхности кварцевой трубки держателя лодочки, куда он был помещен. Капля в пространстве оставалась на месте, а держатель лодочки, к которому прикреплена капля, перемещался. Капля относительно кварцевой трубки перемещается из области с большей температурой в область с меньшей температурой.

Ключевые слова: термические методы исследования вещества, окситермография, вещество в температурном градиентном поле, перемещение вещества, полипропилен.

DOI: 10.61011/PJTF.2024.18.58632.19952

При исследовании термодеструкции органических веществ, связанных с их нагревом на воздухе, традиционно используются классические методы: термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) [1]. Эти методы основаны на программируемом нагреве образца. Как правило, в них используется линейный нагрев.

В последнее время для анализа вещества активно применяется метод окситермографии [2]. Метод термоокислительной спектроскопии — окситермографии — основан на программируемом нагреве и высокотемпературном окислении органических веществ в потоке бинарной смеси (инертный газ–кислород) или воздуха и количественном определении молекулярного кислорода, потраченного на высокотемпературное окисление. Кроме регистрации кислорода возможна регистрация других газов: диоксида углерода и паров воды. Метод позволяет получить информацию о содержании органического вещества в объеме [3,4] и пленках на поверхности воды, поверхности кожи человека [5], химически привитого слоя на кремнеземе [6], а также о распределении легко- и труднолетучих органических компонентов [7]. Рассматривается возможность применения метода окситермографии для контроля оборотной воды на борту кораблей при длительных и межпланетных космических полетах [8].

На основе метода окситермографии был предложен способ изучения окислительной термодеструкции органических веществ [9]. В процессе исследования окислительной термодеструкции полипропилена (ПП) методом окситермографии было обнаружено явление перемещения вещества в градиентном температурном поле, напоминающее явление сверхтекучести гелия, открытое Капицей. Исследуемое вещество перемещается из пер-

воначальной области, где находилось ранее, несмотря на силу притяжения.

Работа выполнялась на экспериментальной установке, представленной в [10].

Первоначально с помощью данной установки исследовался процесс термодеструкции образцов ПП при ступенчатом введении лодочки в реактор [11]. Впоследствии стали проводиться эксперименты с линейным нагревом образца, как это принято в методах ТГА и ДСК.

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности метода окситермографии для изучения окислительной термодеструкции полимерных образцов с различным содержанием наполнителя (TiO_2). Образцы исходного полипропилена или наполненного композитного материала с содержанием от 1 до 5 mass% TiO_2 представляли собой диски диаметром 3 mm и толщиной 50 μm . Масса образца составляла 0.27 mg. Образец помещали на дно лодочки, и лодочка по заданной программе вводилась в реактор. Перемещая лодочку в различные температурные зоны реактора, осуществляли программируемый температурный нагрев образца. Уменьшение содержания кислорода и увеличение содержания диоксида углерода в газе, выходящем из реактора, характеризует процесс окислительной термодеструкции образца. Был сформирован алгоритм перемещения лодочки в реакторе, обеспечивающий линейный нагрев в области 50–400°C со скоростью $\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$. Конечная точка линейного участка нагрева составляет 400°C. При этой температуре образец выдерживался 15 min, затем для отжига продуктов конденсации на 3 min быстро перемещался в область с температурой 700°C. Анализ газовой среды при линейном (выбранном) градиенте нагрева образца позволяет определить начальную температуру термостойкости полимера. Полученные зави-

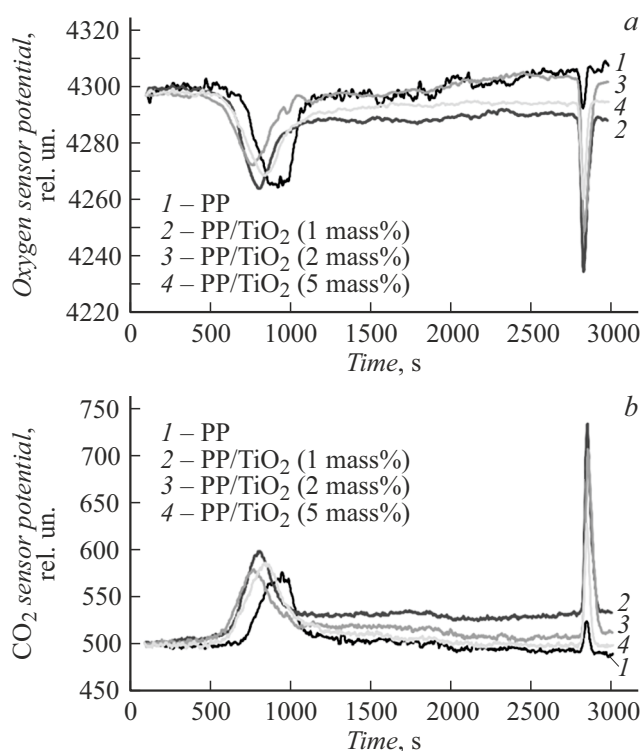
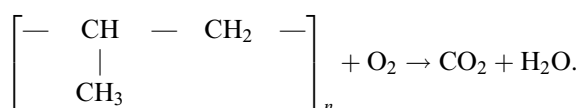


Рис. 1. Изменение содержания кислорода (а) и диоксида углерода (б) в потоке воздуха, выходящего из реактора для чистого ПП и образцов с содержанием 1, 2 и 5 mass% TiO₂.

симости изменения содержания кислорода и диоксида углерода от времени в потоке воздуха, выходящего из реактора при нагреве образцов исходного полипропилена и с добавками 1, 2 и 5 mass% TiO₂, представлены на рис. 1. Зависимости изменения содержания кислорода и диоксида углерода от температуры поверхности лодочки при введении ее в реактор представлены в работе [10].

Из рис. 1 видно одновременное поглощение кислорода и выделение диоксида углерода при окситермической деструкции полимера. Полученные зависимости дополняют друг друга и характеризуют процесс окисления органического вещества.

Первому пику потребления кислорода и пику выделения диоксида углерода на рис. 1, возможно, соответствует реакция окисления водородсодержащих метильных, метиленовых и метиновых фрагментов кислородом воздуха



Что касается второго пика потребления кислорода и пика выделения диоксида углерода первоначально было высказано предположение, что эти пики характеризуют окисление конденсированных продуктов в виде технического углерода (сажи), оставшегося на поверхности лодочки при быстром нагреве, когда лодочка быстро пе-

ремещается в высокотемпературную область реактора. Максимальная температура реактора составляла 700°C.

Анализ литературных данных [12], посвященных изучению термодеструкции на воздухе полипропилена методом ТГА, указывал на то, что основное уменьшение массы образца (более чем на 90%) происходит до температуры 400°C. Уменьшению массы при окислении образца на воздухе в методе окситермографии соответствует уменьшение содержания кислорода и увеличение содержания диоксида углерода в потоке воздуха, выходящего из реактора. Экспериментально зарегистрированные кривые (рис. 1) противоречат данным, полученным с помощью метода ТГА. Вторые пики на рис. 1 должны быть существенно меньше или отсутствовать.

Следует отметить некоторые особенности экспериментальной установки. При введении образца существует область около входа в печь высокотемпературного реактора, имеющая градиент температуры. При введении в реактор образец проходит через указанную область. Кварцевая трубка высокотемпературного реактора прозрачна, и можно видеть, как образец, находящейся на поверхности лодочки, движется в реактор.

При наблюдении за перемещением лодочки в реактор было обнаружено явление перемещения капли полипропилена по поверхности держателя лодочки. Происходило следующее: твердый образец полипропилена при введении в высокотемпературную часть реактора, находясь в градиентном температурном поле, сначала переходил в жидкое состояние, а далее преобразовывался на поверхности трубки держателя лодочки в виде капли. Капля в пространстве оставалась на месте, а держатель лодочки, к которому она была прикреплена, перемещался. Это явление наблюдалось во время медленного введения лодочки в реактор при ее перемещении со скоростью около 0.8 mm/min. Явление удалось наблюдать для образцов полипропилена с массой 20 mg. Для образцов с массой 0.27 mg это явление, по-видимому, существует. Однако каплю, образующуюся на поверхности трубки держателя, сложно зрительно заметить. На рис. 2 представлена фотография капли полипропилена, всеящей на держателе лодочки, при входе в высокотемпературную часть реактора. Масса исходного полипропилена составляла 20 mg. Отснятый фильм о перемещении всеящей капли полипропилена вдоль поверхности трубки держателя лодочки представлен в Интернете [13]. Температура, при которой наблюдается данное явление, находилась в области около 140°C.

На наш взгляд, гипотеза, описывающая это явление, сводится к следующим предположениям: капля имеет пространственные размеры и находится в градиентном температурном поле, причем температура поверхности, к которой прикреплена капля, различна. Имеется градиент температуры по поверхности прикрепления капли. Капля перемещается из области с большей температурой в область с меньшей температурой. На механизм перемещения влияют зависимость адгезии от температуры (прилипание) капли полипропилена к поверхности

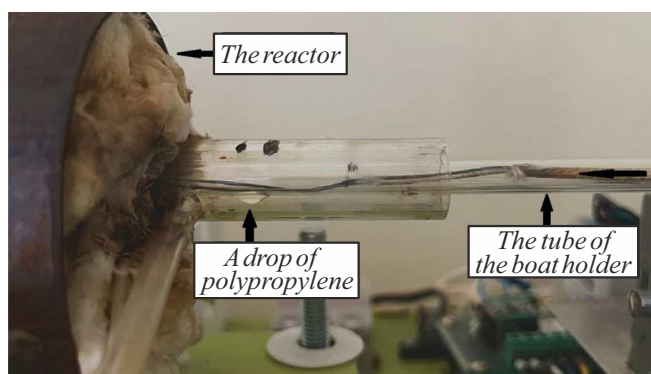


Рис. 2. Фотография капли ПП на держателе лодочки в виде кварцевой трубки. Капля остается в пространстве, отмеченном черными линиями, нанесенными на внешнюю сторону кварцевой трубки реактора. Держатель лодочки (кварцевая трубка) перемещается внутрь печи реактора. Капля ПП находится в градиентном температурном поле, пространственно мало меняя свое положение.

кварцевой трубки и зависимость поверхностного натяжения жидкого полипропилена от температуры.

Существуют ограничения по скорости перемещения капли по поверхности держателя кварцевой лодочки. Это позволяет объяснить наличие двух пиков на рис. 1. При нагревании полипропилена происходит его плавление, начинается термодеструкция материала. На это указывают первые пики на рис. 1. При этом образец в виде капли остается на поверхности кварцевой трубки держателя лодочки в определенном градиентном температурном поле. Скорость перемещения лодочки и соответственно держателя лодочки мала и составляет около 0.8 mm/min.

При быстром перемещении лодочки с держателем в реактор со скоростью около 70 mm/min капля полипропилена не успевает переместиться относительно поверхности держателя лодочки. Это приводит к тому, что капля ПП попадает в высокотемпературную зону реактора, достаточную для быстрого окисления полипропилена, и окисляется. При этом расходуется кислород из потока воздуха (второй отрицательный пик поглощения кислорода и положительный пик выделения диоксида углерода на рис. 1).

Финансирование работы

Работа финансировалась за счет средств бюджета ФГБУН „Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского Российской академии наук“. Дополнительных грантов на проведение или руководство данным исследованием получено не было.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] В.Е. Ситникова, А.А. Пономарева, М.В. Успенская, *Методы термического анализа* (Университет ИТМО, СПб., 2021).
- [2] Б.К. Зуев, *Способ окситермографии*, патент РФ № 2411509 (опубл. 10.02.2011).
- [3] И.В. Роговая, Б.К. Зуев, Т.В. Титова, С.В. Моржухина, А.Е. Сараева, В.Г. Филоненко, *Журн. аналит. химии*, **71** (10), 1069 (2016). DOI: 10.7868/S0044450216100121 [I.V. Rogovaya, B.K. Zuev, T.V. Titova, S.V. Morzhukhina, A.E. Saraeva, V.G. Filonenko, *J. Anal. Chem.*, **71** (10), 1022 (2016). DOI: 10.1134/S1061934816100117].
- [4] Б.К. Зуев, В.Г. Филоненко, Д.С. Нестерович, Р.Д. Поликарпова, *Журн. аналит. химии*, **73** (10), 763 (2018). DOI: 10.1134/S0044450218100171 [B.K. Zuev, V.G. Filonenko, D.S. Nesterovich, P.D. Polikarpova, *J. Anal. Chem.*, **73** (10), 973 (2018). DOI: 10.1134/S106193481810013].
- [5] Б.К. Зуев, П.Д. Поликарпова, В.Г. Филоненко, А.С. Коротков, А.Е. Сараева, *Журн. аналит. химии*, **74** (4), 315 (2019). DOI: 10.1134/S0044450219030137 [B.K. Zuev, P.D. Polikarpova, V.G. Filonenko, A.S. Korotkov, A.E. Saraeva, *J. Anal. Chem.*, **74** (4), 410 (2019). DOI: 10.1134/S1061934819030134].
- [6] Е.О. Александрова, Р.В. Новичков, А.Ю. Оленин, Б.К. Зуев, *Журн. физ. химии*, **91** (3), 513 (2017). DOI: 10.7868/S0044453717030013 [E.O. Aleksandrova, R.V. Novichkov, A.Yu. Olenin, B.K. Zuev, *Russ. J. Phys. Chem. A*, **91** (3), 555 (2017). DOI: 10.1134/S0036024417030013].
- [7] Б.К. Зуев, И.В. Роговая, Р.В. Ларкович, *Журн. аналит. химии*, **75** (9), 792 (2020). DOI: 10.31857/S0044450220090236 [B.K. Zuev, I.V. Rogovaya, R.V. Larkovich, *J. Anal. Chem.*, **75** (9), 1147 (2020). DOI: 10.1134/S106193482009018X].
- [8] G.Yu. Grigoriev, A.S. Lagutin, Sh.Sh. Nabiev, B.K. Zuev, V.A. Filonenko, A.V. Legin, D.O. Kirsanov, *Acta Astron.*, **163**, 126 (2019). DOI: 10.1016/j.actastro.2019.03.071
- [9] Б.К. Зуев, *Способ исследования органических веществ, преимущественно характеристик окислительной термодеструкции органических полимеров*, патент РФ № 2794417 (опубл. 17.04.2023).
- [10] А.Е. Михнева, Б.К. Зуев, в сб. *Тез. докл. VIII Всероссийской (заочной) молодежной конференции „Достижения молодых ученых: химические науки“*, отв. редактор Р.М. Ахметханов (Уфа, 2023), с. 354–356.
- [11] Б.К. Зуев, В.Г. Филоненко, А.С. Коротков, С.В. Моржухина, Е.А. Денисова, А.Е. Михнева, М.Ю. Яблоков, И.О. Кучкина, в сб. *Всероссийская конференция с международным участием „Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем“*, под общ. ред. П.П. Гладышева (Дубна, 2021), с. 67–73.
- [12] С.М. Ломакин, И.Л. Дубинкова, С.М. Березина, Г.Е. Заиков, *Высокомолекуляр. соединения А*, **48** (1), 90 (2006).
- [13] *Окситермография, явление перемещения органического вещества (полипропилена) в температурном поле* [Электронный ресурс]. <https://rutube.ru/video/c12ee7fc45dc168f5c728c09924ea0e/> (дата обращения 21.05.2024).