

<http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-4-79-86>

УДК 678:66.022.387

## **ВЛИЯНИЕ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ АНТИПИРИРУЮЩИХ ДОБАВОК НА ТЕРМИЧЕСКИЕ И ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ПОЛИУРЕТАНА И СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕН/ЭТИЛЕНПРОПИЛЕНДИЕНОВЫЙ КАУЧУК**

С. П. БОГДАНОВИЧ<sup>†</sup>, В. В. ШЕВЧЕНКО, А. А. ДАВЫДОВ

Институт механики металлополимерных систем имени В. А. Белого НАН Беларуси, ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь

*Для прогнозирования срока службы и надежности изделий из композитов на базе полипропилена/этиленпропилендиенового каучука (ПП/ЭПК) и термопластичного полиуретана (ТПУ), а также их эксплуатационной применимости значительный интерес представляют данные о термоокислительных свойствах и зависимости вязкоупругих свойств указанных материалов от температуры.*

*Цель работы — изучить влияние антипиренов (АП) на стойкость к окислению и изменение динамических механических свойств композитов на основе ТПУ и смесей ПП/ЭПК.*

*Композиционные материалы на базе ПП/ЭПК и ТПУ получали путем смешения компонентов в расплаве полимера. На дифференциальном сканирующем калориметре (ДСК) определяли стойкость полученных материалов к окислению. Влияние температуры на механические и вязкоупругие свойства композитов изучали методом динамического механического анализа (ДМА).*

*Установлено, что азотсодержащие АП — дициандиамид (ДЦДА), меламин (МА), меламин цианурат (МЦ) — оказывают армирующее влияние как на неполярную, так и на полярную полимерные матрицы, что выражается в росте динамического модуля сдвига ( $G'$ ) во всем исследуемом диапазоне температур.*

*Установлено, что тип АП оказывает неоднозначное влияние на показатели времени окислительной индукции (ВОИ): ДЦДА и МА приводят к резкой интенсификации окисления ПП/ЭПК, а МЦ заметно повышает стойкость к окислению указанной смеси. В случае ТПУ все типы исследуемых АП снижают его показатели ВОИ, ускоряя окислительные процессы, причем максимальное их падение наблюдается при использовании ДЦДА. В то же время, АП заметно снижают величину теплового эффекта от окисления ТПУ.*

**Ключевые слова:** антипирены, самозатухающие композиционные материалы, время окислительной деградации.

## **INFLUENCE OF NITROGEN-BASED FIRE RETARDANTS ON THE THERMAL AND PHYSICAL PROPERTIES AND OXIDATION RESISTANCE OF THERMOPLASTIC POLYURETHANE AND POLYPROPYLENE/ ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE RUBBER BLEND**

S. P. BOGDANOVICH<sup>†</sup>, V. V. SHEVCHENKO, A. A. DAVYDOV

V. A. Belyi Metal-Polymer Research Institute of National Academy of Sciences of Belarus, Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus

*To predict the service life and reliability of products made from composites based on polypropyl-*

<sup>†</sup>Автор, с которым следует вести переписку. E-mail: sergiy@bk.ru

ene/ethylene propylene diene rubber (PP/EPDR) and thermoplastic polyurethane (TPU), as well as their operational applicability, data on the thermal-oxidative properties and the dependences of the viscoelastic properties of these materials on temperature are of significant interest.

The purpose of the work is to study the effect of flame retardants (FR) on the oxidation resistance and changes in the dynamic mechanical properties of composites based on TPU and PP/EPDR blends.

Composite materials based on PP/EPDR and TPU were obtained by mixing the components in a polymer melt. The oxidation resistance of the produced materials was determined using a differential scanning calorimeter (DSC). The effect of temperature on the mechanical and viscoelastic properties of the composites was studied by dynamic mechanical analysis (DMA).

It has been established that nitrogen-containing FR — dicyandiamide (DCDA), melamine (MA), melamine cyanurate (MC) — have a reinforcing effect on both non-polar and polar polymer matrices, which is expressed in an increase in the dynamic shear modulus ( $G'$ ) over the entire temperature range studied.

It has been established that the type of fire retardant has an ambiguous effect on the oxidative induction time (OIT): DCDA and MA lead to a sharp intensification of the oxidation of PP/EPDR, and MC significantly increases the oxidation resistance of the specified blend. In the case of TPU, all types of studied FR reduce its OIT indicators, accelerating oxidative processes, and their maximum drop is observed when using DCDA. At the same time, FR significantly reduce the magnitude of the thermal effect from TPU oxidation.

**Keywords:** flame retardants, self-extinguishing composite materials, oxidation induction time.

Поступила в редакцию 31.10.2023

© С. П. Богданович, В. В. Шевченко, А. А. Давыдов, 2023

Для приобретения полного текста статьи, обращайтесь в [редакцию журнала](#)  
Full text of articles can be purchased from the editorial office

Адрес редакции: ул. Кирова, 32а, 246050, г. Гомель, Беларусь  
Телефон/факс: +375 (232) 34 06 36 / 34 17 11

Address: Kirov St., 32a, 246050, Gomel, Belarus  
Phone: +375 (232) 34 06 36. Fax: +375 (232) 34 17 11

E-mail: [polmattex@gmail.com](mailto:polmattex@gmail.com)  
Web: <http://mpri.org.by/izdaniya/pmt/>

### Образец цитирования:

Богданович С. П., Шевченко В. В., Давыдов А. А. Влияние азотсодержащих антипиренирующих добавок на термические и физические свойства и стойкость к окислению термопластичного полиуретана и смеси полипропилен/этиленпропилендиеновый каучук // Полимерные материалы и технологии. 2023. Т. 9, № 4. С. 79–86. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-4-79-86>

### Citation sample:

Bogdanovich S. P., Shevchenko V. V., Davydov A. A. Vliyanie azotsoderzhashchikh antipiriruyushchikh do-bavok na termicheskie i fizicheskie svoystva i stoykost' k okisleniyu termoplastichnogo poliuretana i smesi polipropilen/etilenpropilendienovyy kauchuk [Influence of nitrogen-based fire retardants on the thermal and physical properties and oxidation resistance of thermoplastic polyurethane and polypropylene/ethylene-propylene-diene rubber blend]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polymer Materials and Technologies], 2023, vol. 9, no. 4, pp. 79–86. <http://doi.org/10.32864/polymmattech-2023-9-4-79-86>

### Литература

1. Давыдов А. А., Ванг Ж., Богданович С. П., Ли К., Цай Ф. Самозатухающие композиты на базе полипропилена и термопластичного полиуретана для электрических кабелей // Полимерные материалы и технологии. 2022. Т. 8, № 1. С. 24–30. doi: 10.32864/polymmattech-2022-8-1-24-30
2. Кулезнев В. Н., Шершнев В. А. Химия и физика полимеров. Москва : КолосС, 2007. 367 с.
3. Sipilä K., Joki H., Jansson A., Wogelred L. Oxidation of EPDM: oxidation depth measurements and effects on material properties. Finland : VTT Technical Research Centre of Finland, 2017. 21 p. (VTT Research Report, Vol. VTT-R-01190-17).
4. Volponi J. E., Mei L. H. I., Rosa D. S. Use of Oxidation Onset Temperature Measurements for Evaluating the Oxidative Degradation

- of Isotactic Polypropylene // *Journal of Polymers and the Environment*, 2004, vol. 12, pp. 11–16. doi: 10.1023/B:JOEE.000003123.68569.0e
5. Mason L. R., Reynolds A. B. Standardization of oxidation induction time testing used in life assessment of polymeric electric cables // *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 66, is. 9, pp. 1691–1702. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19971128)66:9<1691::AID-APP7>3.0.CO;2-8
  6. Füglein E. A Study on the Oxidation Behavior of Cooking Oils by Means of HP-DSC [Электронный ресурс]. URL: <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/application-literature/a-study-on-the-oxidation-behavior-of-cooking-oils-by-means-of-hp-dsc> (дата обращения: 20.09.2023).
  7. Schmid M., Ritter A., Affolter S. Determination of oxidation induction time and temperature by DSC // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, vol. 83, is. 2, pp. 367–371. doi: 10.1007/s10973-005-7142-5
  8. Blaine R. L., Lundgren, C. J., Harris M. B. Oxidative Induction Time — A Review of DSC Experimental Effects // *Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques* / eds. A. T. Riga, G. H. Patterson. USA : ASTM, 1997, pp. 3–15.
  9. ASTM D3895-19. Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry. USA : ASTM, 2019. 7 p.
  10. ГОСТ 56756-2015. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 6. Определение времени окислительной индукции (изотермическое ВОИ) и температуры окислительной индукции (динамическая ТОИ). Москва : Стандартинформ, 2016. 12 с.
  11. ГОСТ 12423-2013. Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов (проб). Москва : Стандартинформ, 2014. 8 с.
  12. Прокопчук Н. Р. Полимерные материалы с повышенной устойчивостью к энергетическим и химическим воздействиям // Первый съезд ученых Республики Беларусь : сборник материалов, Минск, 1–2 ноября 2007 г. Минск, 2007. С. 349–359.
  13. Бартев Г. М., Бартев А. Г. Релаксационные свойства полимеров. М. : Химия, 1992. 384 с.
  14. Песецкий С. С., Богданович С. П., Собылева Т. М. Упрочнение полиамида 6 при гибридном наполнении коротким базальтовым волокном и наноглиной // Доклады НАН Беларуси, 2017. Т. 61, № 2. С. 74–83.
  15. Tanaka F. Amines as catalysts: dynamic features and kinetic control of catalytic asymmetric chemical transformations to form C–C bonds and complex molecules // *The Chemical Record*, 2023, vol. 23, is. 7. doi: 10.1002/tcr.202200207
  16. 2.1.2 – Tertiary amines // Vilar W. Química e tecnologia dos poliuretanos. Rio de Janeiro : Vilar Consultoria Tecnica, 2002 [Электронный ресурс]. URL: <https://poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter2/212Amines.htm> (дата обращения: 20.09.2023).
  17. Nguyen T., Gregersen O., Maennle F. Thermal oxidation of polyolefins by mild pro-oxidant additives based on iron carboxylates and lipophilic amines: degradability in the absence of light and effect on the adhesion to paperboard // *Polymers*, 2015, vol. 7, pp. 1522–1540. doi: 10.3390/polym7081468

## References

1. Davydov A. A., Vang Zh., Bogdanovich S. P., Li K., Tsay F. Samozatukhayushchie kompozity na baze polipropilena i termoplastichnogo poliuretana dlya elektricheskikh kabeley [Self-extinguishing composites based on polypropylene and thermoplastic polyurethane for electric cables]. *Polimernye materialy i tekhnologii* [Polimernye materialy i tekhnologii], 2022, vol. 8, no. 1, pp. 24–30. doi: 10.32864/polymmattech-2022-8-1-24-30
2. Kuleznev V. N., Shershnev V. A. *Khimiya i fizika polimerov* [Chemistry and physics of polymers]. Moscow : KolosS Publ., 2007. 367 p.
3. Sipilä K., Joki H., Jansson A., Wogelred L. *Oxidation of EPDM: oxidation depth measurements and effects on material properties*. Finland : VTT Technical Research Centre of Finland, 2017. 21 p. (VTT Research Report, Vol. VTT-R-01190-17).
4. Volponi J. E., Mei L. H. I., Rosa D. S. Use of Oxidation Onset Temperature Measurements for Evaluating the Oxidative Degradation of Isotactic Polypropylene. *Journal of Polymers and the Environment*, 2004, vol. 12, pp. 11–16. doi: 10.1023/B:JOEE.000003123.68569.0e
5. Mason L. R., Reynolds A. B. Standardization of oxidation induction time testing used in life assessment of polymeric electric cables. *Journal of Applied Polymer Science*, 1997, vol. 66, is. 9, pp. 1691–1702. doi: 10.1002/(SICI)1097-4628(19971128)66:9<1691::AID-APP7>3.0.CO;2-8
6. Füglein E. A Study on the Oxidation Behavior of Cooking Oils by Means of HP-DSC. Available at: <https://analyzing-testing.netzsch.com/ru/application-literature/a-study-on-the-oxidation-behavior-of-cooking-oils-by-means-of-hp-dsc> (accessed 20 September 2023).
7. Schmid M., Ritter A., Affolter S. Determination of oxidation induction time and temperature by DSC. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2006, vol. 83, is. 2, pp. 367–371. doi: 10.1007/s10973-005-7142-5
8. Blaine R. L., Lundgren, C. J., Harris M. B. Oxidative induction time – A review of DSC experimental effects. *Oxidative Behavior of Materials by Thermal Analytical Techniques*. Eds. A. T. Riga, G. H. Patterson. USA : ASTM, 1997, pp. 3–15.
9. ASTM 3895-19. Standard Test Method for Oxidative-Induction Time of Polyolefins by Differential Scanning Calorimetry. USA : ASTM, 2019. 7 p.
10. ГОСТ 56756-2015. Пластмассы. Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Часть 6. Определение времени окислительной индукции (изотермическое ВОИ) и температуры окислительной индукции (динамическая ТОИ) [State Standard 56756-2015. Plastics. Differential scanning calorimetry (DSC). Part 6. Determination of oxidative induction time (isothermal OIT) and oxidative induction temperature (dynamic OIT)]. Moscow : Standartinform Publ., 2016. 12 p.
11. ГОСТ 12423-2013. Пластмассы. Условия кондиционирования и испытания образцов (проб) [State Standard 12423-2013. Plastics. Conditioning conditions and testing of samples (samples)]. Moscow : Standartinform Publ., 2014. 8 p.
12. Прокопчук Н. Р. Полимерные материалы с повышенной устойчивостью к энергетическим и химическим воздействиям [Polymer materials with increased resistance to energy and chemical influences]. *Pervyy s'ezd uchenykh Respubliki Belarus'* [First Congress of Scientists of the Republic of Belarus]. Minsk, 2007, pp. 349–359.
13. Bartenev G. M., Barteneva A. G. *Relaksatsionnyye svoystva polimerov* [Relaxation properties of polymers]. Moscow : Khimiya Publ., 1992. 384 p.
14. Pesetskiy S. S., Bogdanovich S. P., Sodyleva T. M. Uprochnenie poliamida 6 pri gibridnom napolnenii korotkim bazal'tovym voloknom i nanoglinoy [Polyamide 6 reinforcement by hybrid short basalt fiber and organoclay filling]. *Doklady NAN Belarusi* [Doklady of the National Academy of Sciences of Belarus], 2017, vol. 61, no. 2, pp. 74–83.
15. Tanaka F. Amines as catalysts: dynamic features and kinetic control of catalytic asymmetric chemical transformations to form C–C bonds and complex molecules. *The Chemical Record*, 2023, vol. 23, is. 7. doi: 10.1002/tcr.202200207
16. 2.1.2 – Tertiary amines (2002). Available at: <https://poliuretanos.com.br/Ingles/Chapter2/212Amines.htm> (accessed 20 September 2023).
17. Nguyen T., Gregersen O., Maennle F. Thermal oxidation of polyolefins by mild pro-oxidant additives based on iron carboxylates and lipophilic amines: degradability in the absence of light and effect on the adhesion to paperboard. *Polymers*, 2015, vol. 7, pp. 1522–1540.

doi: 10.3390/polym7081468

---