

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ СОАГЕНТА ПЕРОКСИДНОЙ ВУЛКАНИЗАЦИИ НА СВОЙСТВА СМЕСИ ПОЛИПРОПИЛЕНА С ГИДРИРОВАННЫМ БЛОК-СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛ–БУТАДИЕН–СТИРОЛ

© А. Е. Заикин, А. Р. Ахметов

Казанский национальный исследовательский технологический университет  
E-mail: azaikin@mail.ru

Поступила в Редакцию 9 октября 2018 г.

После доработки 13 ноября 2018 г.

Принята к публикации 29 ноября 2018 г.

*Исследованы закономерности изменения свойств смеси полипропилена с гидрированным блок-сополимером стирол–бутадиен–стирол, полученной в условиях динамической вулканизации, от концентрации пероксида и различных активаторов вулканизации: диметакрилата триэтиленгликоля, триаллилцианурата и триаллилизотиоцианурата. На основании экспериментальных данных об изменении доли гель-фракции в смеси, плотности вулканизационной сетки, степени кристалличности и молекулярной массы полипропилена объяснено влияние природы и концентрации пероксида и соагентов на деформационно-прочностные свойства полученного термопластичного вулканизата. Установлены возможности и условия снижения остаточной деформации сжатия и маслостойкости термоэластопласта.*

Ключевые слова: полипропилен, блок-сополимер стирол–бутадиен–стирол, термопластичный вулканизат, пероксид, соагенты вулканизации.

DOI: 10.1134/S0044461819030034

Термоэластопласты (ТЭП), обладая свойствами резин, могут многократно перерабатываться в изделия всеми высокопроизводительными способами, используемыми для термопластов, что способствует опережающему развитию рынка этих материалов [1, 2]. Наиболее широкое применение среди ТЭП нашли материалы на основе тройных блок-сополимеров стирол–бутадиен–стирол (СБС) или гидрированного СБС (ГСБС) и их смесей с другими полимерами, преимущественно полипропиленом (ПП) [3–6]. Однако эти ТЭП существенно уступают по величине остаточной деформации и стойкости к углеводородным средам не только резинам, но и динамически вулканизированным ТЭП на основе смесей полипропилена с каучуками [1, 2]. Это значительно ограничивает область применения ТЭП на основе СБС и ГСБС и делает весьма актуальной задачу снижения их остаточной деформации.

Наиболее очевидным приемом снижения остаточной деформации и повышения стойкости к растворителям различных эластомерных материалов является их вулканизация. Поэтому решить поставленную

задачу можно путем вулканизации смеси стирольного блок-сополимера с термопластом в процессе смешения (динамическая вулканизация) [7, 8]. Литературных данных о вулканизации смесей термопластов со стирольными блок-сополимерами крайне мало, в них отсутствует или ограничена информация о роли и влиянии природы агентов вулканизации на структуру и свойства таких термопластичных вулканизатов (ТПВ) [8]. Поэтому представляло интерес исследовать влияние природы соагентов пероксидной вулканизации на процесс получения, структуру и свойства термопластичного вулканизата на основе ПП и ГСБС.

### Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования были выбраны: полипропилен марки PP8300G производства ПАО Нижнекамскнефтехим, представляющий собой блок-сополимер пропилена с этиленом и характеризующийся показателем текучести расплава (ПТР) 1.2 г/10 мин и модулем упругости при изгибе

1300 МПа; гидрированный сополимер стирол–бутадиен–стирол марки SeptonV9461 производства Kurarey (Япония), содержащий 30 мас% связанного стирола и характеризующийся вязкостью 5%-ного раствора в толуоле 0.09 Па·с. В качестве пластификатора использовали белое парафиновое масло марки Primol382 производства ExxonMobil, характеризующееся кинематической вязкостью при 100°C 8.9 мм<sup>2</sup>·с<sup>-1</sup>.

Вулканизацию осуществляли пероксидом 2,5-диметил-2,5-ди-(*трет*-бутилперокси)-гексана (ДТБПГ), торговое название Trigopox 101 производства фирмы AkzoNobel. В качестве соагентов вулканизации использовали диметакрилат триэтиленгликоля (ТГМ), триаллилцианурат (ТАЦ) и триаллилизотиоцианурат (ТАИЦ) производства ФГУП НИИ полимеров им. академика В. А. Каргина.

Исследования проводили на смеси с неизменным соотношением ПП:ГСБС:масло, равным 30:70:70. Все смеси содержали 0.9% антиоксиданта Irgapox 1010 и 0.2% Irgafos 168 производства BASF.

Смешение и вулканизацию компонентов вели на лабораторном смесителе фирмы Брабендер с объемом камеры 60 мл при скорости вращения роторов 150 об·мин<sup>-1</sup> и температуре 170°C. Компоненты смеси загружали в следующей последовательности: полипропилен, антиоксидант, ГСБС, масло, соагент вулканизации, пероксид.

Вулканизат маслonaполненного ГСБС получали следующим образом. При комнатной температуре смешивали все компоненты: порошок ГСБС, масло, соагент вулканизации и пероксид (соотношение ГСБС:масло = 1:1). Полученную смесь вулканизовали под прессом в форме при 180°C в течение 5 мин.

Условную прочность при растяжении  $\sigma$  и относительное удлинение при разрыве  $\epsilon$  измеряли на испытательной машине модели 2001P-0,5 по ISO37 при скорости перемещения зажима 500 мм·мин<sup>-1</sup>. Твердость по Шору А (H<sub>Sa</sub>) измеряли по ISO 7619 на твердомере ИТ5078 при температуре 23 ± 2°C.

Относительную остаточную деформацию при статическом сжатии (ОДС) измеряли по ISO815 методом А после выдержки 22 ч при температуре 70°C. Образцы в виде цилиндров диаметром 13 мм и высотой 6 мм для измерения ОДС получали методом прессования.

Стойкость ТЭП к углеводородам определяли по степени набухания  $\alpha$  образцов в масле N3. Испытание проводили по ГОСТ-ИСО 1817–2016 в течение 163 ч при температуре 125°C.

Золь-гель анализ ТЭП проводили в приборе Сокслета [8, 9] путем экстрагирования растворимой части кипящим *o*-ксилолом в течение 16 ч. Массу

нерастворившегося остатка сушили при 80°C 24 ч и сухой остаток приравнивали к гель-фракции. Долю гель-фракции рассчитывали по формуле

$$\text{Гель-фракция} = \frac{m_1}{m_0} \cdot 100\%,$$

где  $m_1$  — масса сухой гель-фракции после экстракции (г),  $m_0$  — масса образца перед экстракцией (г).

Плотность вулканизационной сетки  $\nu$ , выделенной из ТЭП гель-фракции, определяли по величине равновесного набухания в толуоле. Для этого сухую гель-фракцию помещали в толуол и выдерживали при 20 ± 2°C в течение 24 ч. Плотность вулканизационной сетки рассчитывали по уравнению Флори–Ренера [10]

$$\nu = -\frac{\rho_2}{\mu_2} \frac{\ln(1-\varphi_1) + \varphi_1 + \chi\varphi_1^2}{\varphi_1^{1/3} - \frac{2}{f}\varphi_1},$$

где  $\rho_2$  — плотность растворителя (г·см<sup>-3</sup>);  $\mu_2$  — молекулярная масса растворителя (г·моль<sup>-1</sup>);  $f$  — функциональность цепей сетки (= 4);  $\chi$  — параметр взаимодействия полимер–растворитель (0.503 при 20°C) [11];  $\varphi_1$  — объемная доля эластомера в набухшем образце,

$$\varphi_1 = \frac{V_0}{V_1} = \frac{m_3 / 0.91}{m_3 / 0.91 + (m_2 - m_3) / \rho_2},$$

$m_2$  — масса сухого образца перед погружением в толуол (г),  $m_3$  — масса после набухания в толуоле (г), 0.91 г·см<sup>-3</sup> — плотность ГСБС.

Молекулярную массу (ММ) исходного и экстрагированного из ТЭП полипропилена определяли вискозиметрическим методом на вискозиметре Уббелодде [12] при 135°C в растворе декалина. Молекулярную массу определяли из уравнения Марка–Хаувинка

$$[\eta] = KMM^\mu,$$

где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость (мл·г<sup>-1</sup>),  $K$  и  $\mu$  — константы для системы полипропилен–декалин, 0.001580 и 0.77 [13] соответственно при 135°C.

Скорость процесса вулканизации оценивали косвенно по скорости нарастания крутящего момента  $V_M$  на валу смесителя в процессе динамической вулканизации. На кривой зависимости крутящего момента от времени выбирался участок нарастания крутящего момента при вулканизации и рассчитывался  $V_M$  как отношение приращения крутящего момента к времени приращения.

Степень кристалличности  $X_c$  ПП в ТЭП определяли методом дифференциальной сканирующей кало-

риметрии (ДСК) [14] на приборе Q-200ТА в атмосфере азота при скорости нагрева 2 град·мин<sup>-1</sup>. Перед регистрацией ДСК образцы ТЭП подвергали отжигу при 130°C в течение 1 ч для нейтрализации различий в кристаллической структуре образцов, вызванных влиянием температурно-временных факторов приготовления. При расчете степени кристалличности учитывали долю ПП в ТЭП. В качестве величины теплового потока при плавлении 100%-ного кристаллического ПП использовали значение 160 Дж·г<sup>-1</sup> [14].

### Обсуждение результатов

На первом этапе была исследована зависимость свойств ТЭП от содержания ДТБПГ (без соагента вулканизации). С увеличением концентрации ДТБПГ происходит падение деформационно-прочностных свойств ( $\sigma$ ,  $\epsilon$ , HСа) и рост ОДС ТЭП (табл. 1). Важно отметить, что введение ДТБПГ не вызывает нарастания крутящего момента на валу смесителя —  $V_M$  равно нулю (табл. 1).

Известно, что пара полипропилен и ГСБС несовместима и при смешении образует систему с взаимопроникающей структурой в интервале концентрации ПП 10–55 об% [3–5]. Поэтому для объяснения наблюдаемых фактов (табл. 1) необходимо учесть изменения, происходящие в фазе каждого полимерного компонента под действием ДТБПГ.

Сначала были проанализированы изменения в фазе ГСБС. Золь-гель анализ показал, что введение 1.6% ДТБПГ приводит к образованию в исследуемой смеси 17% гель-фракции, что составляет 42% от массы содержащегося в ТЭП ГСБС. Сшивка, как правило, вызывает рост прочности и снижение ОДС фазы ГСБС. Так, экспериментально установлено, что введение 1.6% ДТБПГ вызывает повышение прочности маслonaполненного ГСБС (ГСБС:масло = 1:1) с 1.3 до 1.6 МПа. Как следствие должна расти прочность и снижаться ОДС всего ТЭП, однако реально наблюдается противоположная картина.

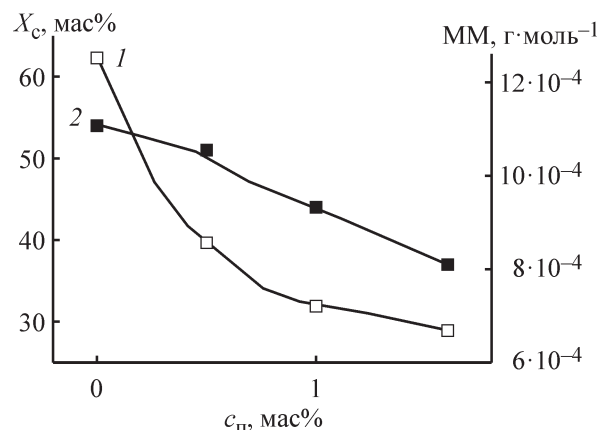


Рис. 1. Зависимость молекулярной массы ММ (1) и степени кристалличности  $X_c$  (2) фазы полипропилена в ТЭП от содержания ДТБПГ  $c_{п}$ .

Наиболее вероятно, что наблюдаемое снижение механических свойств и рост ОДС ТЭП (табл. 1) связаны с изменениями, происходящими в фазе полипропилена при действии ДТБПГ. Исследования показали, что повышение концентрации ДТБПГ вызывает весьма существенное снижение молекулярной массы ММ и степени кристалличности  $X_c$  фазы полипропилена (рис. 1). Снижение ММ полипропилена под действием радикалов общеизвестно, оно происходит по механизму  $\beta$ -расщепления через стадию отщепления пероксидным радикалом водорода от третичного атома углерода в основной цепи полимера [15] и используется в промышленности для получения полипропилена с высоким ПТР (более 35 г/10 мин) [16].

Уменьшение  $X_c$  (рис. 1) свидетельствует о снижении степени регулярности макромолекул ПП, которое в условиях радикально-цепного процесса может быть обусловлено образованием разветвленных и сшитых молекулярных структур в ПП. Известно, что при введении пероксида в чистый ПП его степень кристалличности почти не снижается, и разветвленных и сшитых структур образуется крайне мало [15]. В нашем случае добавление к полипропилену блок-сопо-

Таблица 1

Свойства термоэластопласта с различным содержанием ДТБПГ

ДТБПГ, мас%	ОДС, %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	HСа, усл. ед.	$V_M$ , Н·м·с <sup>-1</sup>
0	55	8.5	880	56	—
0.5	54	8	780	55	0
1	64	4.4	590	52	0
1.6	67	2.5	410	50	0

лимера ГСБС в условиях пероксидной вулканизации вызывает образование в фазе полипропилена разветвленных структур, что позволяет с большой степенью вероятности говорить о прививке макромолекул полипропилена к ГСБС. Аналогичный вывод о причинах снижения степени кристалличности фазы полипропилена в его вулканизованных пероксидом смесях с каучуками делают и другие исследователи [17, 18].

Снижение величин ММ и  $X_c$  фазы полипропилена хорошо объясняет наблюдаемое падение  $\sigma$ ,  $\epsilon$  и ОДС исследуемой смеси (табл. 1). На фоне существенного снижения молекулярной массы полипропилена даже не наблюдается роста крутящего момента на валу смесителя при вулканизации смеси (табл. 1), несмотря на образование до 40% гель-фракции в фазе ГСБС. Как видно из экспериментальных данных (табл. 1), снижение значений ММ и  $X_c$  фазы полипропилена оказывает более сильное влияние на величины  $\sigma$ ,  $\epsilon$  и ОДС ТЭП, чем образование до 40% сшитых структур в фазе ГСБС. Более значительный вклад фазы полипропилена в свойства ТЭП неудивителен, ведь в динамически вулканизованных смесях эластомера с термопластом последний обычно образует дисперсионную среду, а эластомер — дисперсную фазу [19–21].

Вулканизация смеси полипропилена и ГСБС одним ДТБПГ без соагента не позволяет достичь желаемого практического результата. Существенно повысить эффективность пероксидной вулканизации эластомеров позволяют различные органические соединения с несколькими ненасыщенными связями, такие соединения принято называть соагентами вулканизации [22, 23]. Далее исследовали зависимости свойств ТЭП от содержания соагентов пероксидной вулканизации при неизменной концентрации пероксида (табл. 2).

Повышение концентрации любого из соагентов приводит к падению величин ОДС,  $\epsilon$ ,  $\alpha$  и росту значений  $\sigma$  и  $HSa$ , степень изменения этих свойств зависит от типа соагента (табл. 2). Наиболее значительное снижение ОДС,  $\alpha$  и рост скорости вулканизации  $V_M$  вызывает ТАЦ, несколько меньшее — ТАИЦ, самое меньшее снижение ОДС наблюдается при вводе ТГМ. Но зато ТГМ дает самое значительное повышение  $\sigma$  и наименьшее снижение  $\epsilon$ . Наименьший рост  $\sigma$  и наибольшее снижение  $\epsilon$  вызывает ТАИЦ. ТАЦ по степени роста  $\sigma$  и снижения  $\epsilon$  занимает промежуточное положение между ТГМ и ТАИЦ.

Механические свойства исследуемой смеси определяются параметрами каждой из полимерных фаз,

Таблица 2

Свойства ТЭП с различным содержанием соагентов вулканизации при концентрации ДТБПГ 1.6 мас%

Соагент вулканизации	Содержание соагента, мас%	ОДС, %	$\sigma$ , МПа	$\epsilon$ , %	$HSa$ , усл. ед.	$V_M$ , Н·м·с <sup>-1</sup>	$\alpha$ , %
—	0	67	2.5	410	50	0	—
ТГМ	1	48	4.5	400	63	0.31	180
ТГМ	3	40	5.4	360	65	0.3	108
ТГМ	5	41	6	350	65	0.18	108
ТГМ	7	40.5	6.5	370	65	0.15	102
ТГМ	9	40	6.95	462	66	0.1	100
ТАИЦ	1	44	4.25	325	60	0.35	130
ТАИЦ	3	43	4.4	225	62	0.52	88
ТАИЦ	5	38	4.5	150	68	0.55	73
ТАИЦ	9	32	4.6	120	70	0.65	67
ТАЦ	1	40	3.9	260	61	0.38	155
ТАЦ	3	36	4.8	220	67	0.52	130
ТАЦ	5	35.5	5.0	170	68	0.65	90
ТАЦ	9	31	5.4	158	70	0.5	58

**Таблица 3**  
Содержание гель-фракции и плотность ее вулканизационной сетки в ТЭП  
при разном количестве соагента (концентрация ДТБПГ 1.6%)

Соагент вулканизации	Содержание соагента, мас%	ГСБС, %	Гель-фракция, %	$\nu \cdot 10^4$ , моль·см <sup>-3</sup>
—	0	40	17	0.1
ТГМ	1	40	35	0.2
ТГМ	3	39	37	0.25
ТГМ	5	38	38	0.3
ТГМ	7	37	44	1.75
ТГМ	9	36	43	2.35
ТАИЦ	1	40	39	0.15
ТАИЦ	3	39	41	0.4
ТАИЦ	5	38	47	0.8
ТАИЦ	9	36	50	4.8
ТАЦ	1	40	41	0.3
ТАЦ	3	39	45	0.85
ТАЦ	5	38	48	1.4
ТАЦ	9	36	51	5.3

такими как: молекулярная масса и степень кристалличности фазы ПП, густота вулканизационной сетки фазы ГСБС и морфология смеси.

Исследования показали, что введение любого соагента вызывает увеличение количества гель-фракции и рост плотности вулканизационной сетки (табл. 3). Наибольший рост доли гель-фракции, плотности вулканизационной сетки и скорости нарастания крутящего момента на валу смесителя наблюдается при вводе ТАЦ, немного меньше — при вводе ТАИЦ. Введение ТГМ дает заметно меньшее количество гель-фракции и менее плотную сетку и скорость вулканизации. Такое влияние природы соагента на долю гель-фракции и густоту сетки понятно: ТАЦ и ТАИЦ имеют три активные группы в молекуле, а ТГМ — только две. Можно отметить, что при относительно высоких концентрациях соагентов (5–9%) доля гель-фракции превышает долю ГСБС, соагента и пероксида вместе взятых (табл. 2). Это свидетельствует о том, что некоторая часть гель-фракции образована ПП и что макромолекулы полипропилена участвуют в процессах сшивки и прививки.

Рост доли гель-фракции и плотности вулканизационной сетки объясняет снижение значений ОДС и  $\alpha$ . Наблюдается довольно хорошая корреляция — чем

больше доля гель-фракции и плотнее сетка (табл. 3), тем ниже значение ОДС у ТЭП (табл. 2) независимо от природы соагента.

Также увеличением доли гель-фракции и густоты вулканизационной сетки фазы ГСБС можно объяснить рост  $\sigma$  и снижение  $\epsilon$  ТЭП при введении соагентов, поскольку вулканизация повышает прочность фазы ГСБС. Так, увеличение ТАЦ от 0 до 5% в присутствии 1.6% пероксида приводит к росту значения  $\sigma$  смеси ГСБС/масло (1/1) без полипропилена с 1.6 до 3.35 МПа и падению  $\epsilon$  с 690 до 530%. Однако корреляция между долей гель-фракции и величиной  $\sigma$  ТЭП наблюдается лишь в пределах каждого из соагентов вулканизации, абсолютной корреляции без учета природы соагента не наблюдается (табл. 2, 3). Это заставляет предположить, что на прочность и относительное удлинение ТЭП оказывают влияние изменения в фазе полипропилена, вызванные вводом соагентов.

Поэтому далее исследовали изменение величин ММ и  $X_c$  фазы полипропилена в ТЭП от природы и концентрации соагентов вулканизации при постоянном содержании пероксида (рис. 2, а, б).

Влияние концентрации соагентов на ММ и  $X_c$  фазы полипропилена довольно сложное (рис. 2), что



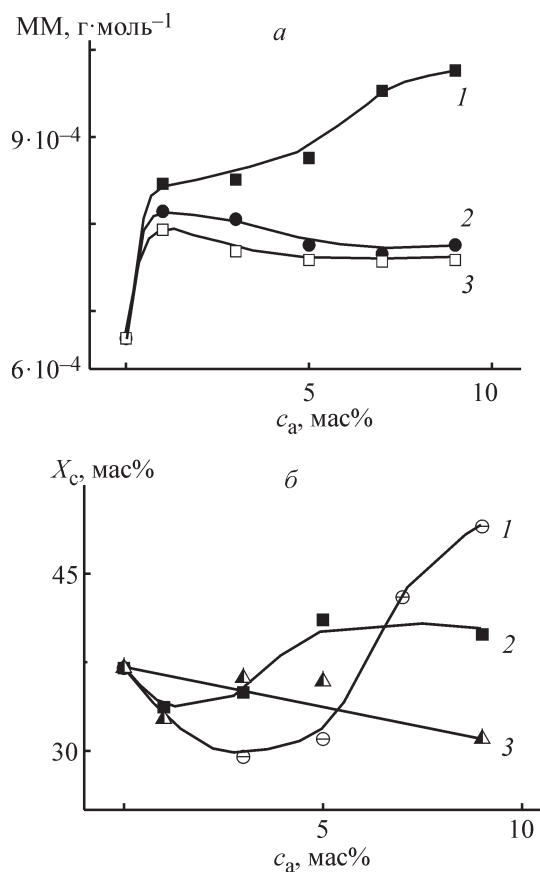


Рис. 2. Зависимость молекулярной массы  $MM$  (а) и степени кристалличности  $X_c$  (б) фазы полипропилена в ТЭП от содержания соагентов  $c_a$  вулканизации (содержание ДТБПГ 1.6 мас%).

1 — ТГМ, 2 — ТАЦ, 3 — ТАИЦ.

свидетельствует о множестве происходящих при вулканизации смеси конкурирующих химических процессов.

При небольших концентрациях (до 1%) все соагенты увеличивают значения  $MM$  полипропилена, экстрагированного из ТЭП. При более высокой концентрации ТГМ продолжает повышаться  $MM$ , но менее эффективно, чем при низкой концентрации, а ТАИЦ и ТАЦ вместо дальнейшего повышения  $MM$  фазы полипропилена немного снижают ее (рис. 2).

Рост величины  $MM$  полипропилена (рис. 2, а) при вводе соагентов пероксидной вулканизации отмечали многие исследователи [15, 24, 25], его можно объяснить двумя причинами. Соагенты реагируют с макрорадикалами полипропилена и предотвращают их деструкцию по механизму  $\beta$ -расщепления [11, 17]. Кроме того, акрилаты и аллильные соединения легче отдают свой водород радикалам [23], поэтому они быстрее реагируют с пероксидными радикалами, чем полипропилен, что тормозит образование макроради-

калов полипропилена и их дальнейшую деструкцию. В итоге эти две реакции уменьшают количество актов расщепления макромолекул полипропилена.

Вместе с тем аллильные группы легче окисляются, чем алканы или арилы [23, 26]. Окисление ненасыщенных соединений кислородом воздуха в присутствии радикально-цепных процессов при температуре выше  $180^\circ C$  идет до образования пероксидных соединений [27], которые инициируют новые радикальные цепи и вызывают дополнительную деструкцию полипропилена. Поэтому при высоких концентрациях ТАЦ и ТАИЦ вызывают снижение величины  $MM$  полипропилена. Аналогичное обращение антиокислительного действия на полимеры характерно и для многих аминных и фенольных ингибиторов радикальных процессов, при низких концентрациях они являются стабилизаторами полимеров, а при высоких концентрациях окисляются до пероксидов и участвуют в вырожденном разветвлении радикальных цепей [27].

Сложной является и зависимость степени кристалличности полипропилена  $X_c$  от концентрации соагентов. Введение небольшого количества (до 2–3%) любого соагента вызывает снижение степени кристалличности фазы полипропилена (рис. 2), что вполне закономерно и обусловлено прививкой к макромолекулам полипропилена как самих соагентов, так и цепей полипропилена и ГСБС, в том числе и через соагент. Такое действие ДТБПГ в присутствии соагентов на кристалличность полипропилена отмечали многие исследователи [8, 17, 19, 28]. Прививка нарушает регулярность макромолекул полипропилена и снижает их способность к кристаллизации. Но при более высоких концентрациях для ТГМ и ТАЦ наблюдается рост величины  $X_c$ , наиболее значительный в случае ТГМ (рис. 2, б). Это свидетельствует об уменьшении количества актов прививки к макромолекулам полипропилена. Аналогичное с минимумом изменение степени кристалличности фазы полипропилена в зависимости от концентрации соагента уже наблюдали ранее для смеси полипропилена и бутадиен-нитрильного каучука при вулканизации пероксидом в присутствии ТГМ [29] и для смеси полипропилена с ГСБС при вулканизации пероксидом с триакрилатом триметилпропана [8].

При пероксидной вулканизации полимеров соагент участвует в основном в двух конкурирующих химических процессах: прививке к полимеру и гомополимеризации соагента [22, 23, 30]. Полученные результаты (рис. 2, б) свидетельствуют о том, что в среде полипропилена при концентрациях более 2–3% такие соагенты, как ТГМ и ТАЦ, больше склонны

к гомополимеризации, чем к прививке (сополимеризации). По-видимому, при низкой концентрации соагента число столкновений его молекул друг с другом мало, и они вынуждены прививаться к окружающим его макромолекулам полипропилена. При увеличении концентрации соагента его молекулы все чаще сталкиваются друг с другом, более предпочтительной становится реакция гомополимеризации соагента. Этому способствует тот факт, что соагенты легче отдают свой водород и, следовательно, быстрее вступают в реакцию с радикалами, чем макромолекулы полипропилена. Но для ТАИЦ и при концентрации более 3% наблюдается дальнейшее падение величины  $X_c$ , что свидетельствует об увеличении актов прививки к полипропилену (рис. 2).

Однако в фазе ГСБС картина иная. Повышение концентрации соагентов во всем исследованном интервале ведет к увеличению степени их прививки к макромолекулам, о чем свидетельствует рост доли гель-фракции и плотности ее вулканизационной сетки (табл. 3).

Наблюдаемые изменения параметров ММ и  $X_c$  фазы полипропилена (рис. 2) отражаются на механических свойствах ТЭП. Экспериментально наблюдаемое весьма существенное увеличение прочности ТЭП при введении небольших (до 1%) количеств соагентов (табл. 2) обусловлено не только вулканизацией фазы ГСБС, но и в значительной степени ростом молекулярной массы полипропилена.

При более высоких концентрациях соагентов изменение величин ММ и  $X_c$  фазы полипропилена также оказывает влияние на механические свойства ТЭП. За счет наиболее значительного повышения степени кристалличности и молекулярной массы фазы полипропилена при вводе ТГМ он существенно других соагентов повышает величину  $\sigma$  ТЭП (табл. 2). По этой же причине у ТЭП с ТГМ наблюдается самое высокое значение  $\epsilon$ . ТАИЦ вызывает самое сильное снижение степени кристалличности фазы полипропилена при наименьшем повышении молекулярной массы (рис. 2), это обуславливает самое слабое повышение  $\sigma$  и максимальное падение  $\epsilon$  ТЭП (табл. 2) из всех соагентов. Ввод ТАЦ приводит к промежуточным между ТАИЦ и ТГМ изменениям параметров ММ и  $X_c$  фазы полипропилена (рис. 2), что аналогичным образом отражается на росте  $\sigma$  и падении  $\epsilon$  ТЭП (табл. 2).

### Выводы

Пероксидная вулканизация композиции полипропилен–ГСБС–масло в условиях смешения в присут-

ствии соагентов, таких как диметакрилат триэтиленгликоля, триаллилцианурат и триаллилизотиоцианурат, позволяет значительно снизить остаточную деформацию при статическом сжатии и повысить стойкость к углеводородам получаемого термоэластопласта при сохранении удовлетворительных физико-механических свойств. Природа и концентрация соагента вулканизации оказывает значительное влияние на плотность вулканизационной сетки фазы ГСБС, на степень кристалличности и молекулярную массу фазы полипропилена и как результат на свойства термоэластопласта. Оптимальный комплекс свойств наблюдается при использовании в качестве соагента триаллилцианурата.

### Список литературы

- [1] Holden G., Kricheldorf H. R., Quirk R. P. Thermoplastic elastomers. Munich: Hanser Publishers, 2004. 540 p.
- [2] Drobny J. G. Handbook of thermoplastic Elastomers. Norwich: William Andrew Publ., 2014. 441 p.
- [3] Ohlsson B., Hassander H., Tornell B. // Polym. Eng. Sci. 1996. V. 36. N 4. P. 501–510.
- [4] Ohlsson B., Tornell B. // Polym. Eng. Sci. 1996. V. 36. N 11. P. 1547–1556.
- [5] Veenstra H., van Lent B. J. J., van Dam J., de Boer A. P. // Polymer. 1999. V. 40. N 24. P. 6661–6672.
- [6] Sengupta P., Noordermeer J. W. M. // J. Elastomers Plastics. 2004. V. 36. N 4. P. 307–331.
- [7] Yun J., Patel R., Worley II D. C. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. N 5. P. 2996–3005.
- [8] Wu Y., Shentu B., Weng Z. // J. Appl. Polym. Sci. 2017. V. 134. N 5. P. 44392.
- [9] Naskar K., Noordermeer J. W. M. // J. Elastomers Plastics. 2006. V. 38. N 1. P. 163–180.
- [10] Rahmat M., Ghasemi I., Karrabi M., Azizi H., Zandi M., Riahinezhad M. // Exp. Polym. Lett. 2015. V. 9. N 12. P. 1133–1141.
- [11] Ovejero G., Perez P., Romero M. D., Guzman I., Diez E. // Eur. Polym. J. 2007. V. 43. N 4. P. 1444–1449.
- [12] Bawn By C. E. H., Freeman R. F. J., Kamaliddin A. R. // Trans. Faraday Soc., 1950. V. 46. P. 1107–1112.
- [13] URL: <http://www.ampolymer.com/Mark-Houwink.html>/сайт фирмы «Американская корпорация полимерных стандартов», 2018 (дата обращения: 03.10.2018).
- [14] Danusso F., Gianotti G. // Eur. Polym. J. 1968. V. 4. P. 165–171.
- [15] Romani R., Corrieri V., Braga F., Ciardelli F. // Polymer. 2002. V. 43. N 4. P. 1115–1131.
- [16] Azizi H., Ghasemi I. // Polym. Testing. 2004. V. 23. N 2. P. 137–143.

- [17] *Leite P. R. S., Soares B. G., Sirqueira A. S.* // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 120. N 2. P. 981–991.
- [18] *Chen Y., Xu C., Cao L., Wang Y., Fang L.* // J. Phys. Chem. Ser. B. 2013. V. 117. N 25. P. 7819–7825.
- [19] *Antunes C. F., Machado A. V., van Duin M.* // Eur. Polym. J. 2011. V. 47. N 7. P. 1447–1459.
- [20] *Абду-Сабет С., Дамма С.* Полимерные смеси. Т. 2. Функциональные свойства. Гл. 35 / Под ред. Д. Р. Пола и К. Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. В. Н. Кулезнева. СПб: НОТ, 2009. 606 с. [*Paul D. R., Bucknall C. B.* Polymer Blends: Formulation and Performance. New York: Wiley, 2000. 608 p.].
- [21] *Bhadane P. A., Virgilio N., Favis B. D.* // Am. Inst. Chem. Eng. J. 2006. V. 52. N 10. P. 3411–3420.
- [22] *Kruzalak J., Sykora R., Hudec I.* // Rub. Chem. Technol. 2017. V. 90. N 1. P. 60–88.
- [23] *Dluzneski P. R.* // Rub. Chem. Technol. 2001. V. 74. N 3. P. 451–492.
- [24] *Babu R. R., Singha N. K., Naskar K.* // J. Appl. Polym. Sci. 2009. V. 113. N 5. P. 1836–1852.
- [25] *Babu R. R., Singha N. K., Naskar K.* // Exp. Polym. Lett. 2010. V. 4. N 4. P. 197–209.
- [26] *Марч Дж.* Органическая химия. Реакции, механизмы и структура. Углубленный курс для университетов и химических вузов. В 4 т. Т. 1 / Пер. с англ. / М.: Мир, 1987. 381 с. [*March J.* Advanced organic chemistry. Reactions, Mechanisms and Structure. New York: Wiley, 1985].
- [27] *Эмануэль М. Н., Бучаченко А. Л.* Химическая физика молекулярного разрушения и стабилизации полимеров / Под ред. Н. С. Ениколопян. М.: Наука, 1988. С. 234–238.
- [28] *Chatterjee K., Naskar K.* // eXPRESS Polym. Lett. 2007. V. 1. N 8. P. 527–534.
- [29] *Заикин А. Е., Бобров Г. Б.* // ЖПХ. 2015. Т. 88. № 5. С. 757–765 [*Zaikin A. E., Bobrov G. B.* // Russ. J. Appl. Chem. 2015. V. 88. N 5. P. 800–807].
- [30] *Murgic Z. H., Jelencic J., Murgic L.* // Polym. Eng. Sci. 1998. V. 3. N 4. P. 689–692.
-