

# 聚异丁烯共混物的辐射效应研究

张万喜 王 洪 孙家珍

(中国科学院长春应用化学研究所, 长春)

**摘要** 本文研究了聚异丁烯(PIB)与聚乙烯(PE)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、丁苯橡胶(SBR)、乙丙橡胶(EPR)、1,2-聚丁二烯(1,2-PB)共混物的辐射效应。发现聚异丁烯与EPR的机械共混物,经辐照后共混物中的PIB发生交联,而且交联是在一定辐照剂量和组成比范围内发生的。当聚异丁烯含量为70%时交联度最高。聚异丁烯与PE、1,2-PB的共混物中的聚异丁烯只发生了部分交联,而它与其它聚合物的共混物经辐照后共混物中的聚异丁烯仍然发生裂解。

**关键词** 聚异丁烯, 聚乙烯, EPR, 辐射交联, 辐射裂解

聚异丁烯(PIB)在通常条件下是一种裂解型聚合物<sup>[1-3]</sup>,经辐照后,PIB主链发生无规断裂。除主链断裂外,PIB经辐照后还产生不饱和度增加现象。对PIB的辐射效应的研究已十分广泛,但对它与其它聚合物的共混物的辐射效应研究极少,特别是有关它的共混物的辐射交联的研究还未见文献报道。

## 实 验

### 1. 材料

聚异丁烯(PIB):天津技术物理所提供;1,2-聚丁二烯:锦州炼油厂产品;乙丙共聚物(EPR):日本进口料,丙烯与乙烯摩尔比约为2/3;聚乙烯:北京燕山石油化学公司生产的高压聚乙烯;乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA):日本进口料,含醋酸乙烯16%;丁二烯-苯乙烯共聚物(SBR):吉林石油化学公司生产,丁二烯单体重量含量约75%。

### 2. 共混物的制备和辐照

分别将PIB与PE、SBR、EPR和1,2-聚丁二烯于140—145℃在开炼滚筒上混炼20 min左右,放置冷却后在油压机上热压成0.5 mm厚的试片。分别将PIB与EPR溶于甲苯中,制成2%的溶液,混合均匀后,常温蒸去溶剂,在真空中烘干样品至恒重,将所得样品用油压机热压成0.5 mm厚的试片。

将含有试片的玻璃管抽真空(2.66 Pa)并密封,用<sup>60</sup>Co  $\gamma$ 射线辐照。

### 3. 凝胶含量的测定

称量0.2 g切碎的样品,用甲苯回流抽提24 h,再用丙酮洗涤、烘干恒重称量。

### 4. DSC测定

使用美国产Perkin-Elmer DSC-7型差动扫描量热仪,以10℃/min的升温速率来测定。

## 结 果 和 讨 论

表1—4示出了聚异丁烯(PIB)与聚乙烯(PE)共混体系、PIB-EVA共混体系、PIB-SBR共混体系、PIB-1,2-PB共混体系的凝胶含量(g)与辐照剂量(R)之间的关系。

Tab 1. Gel fraction g in PIB-PE blend system obtained under different dose

| PIB (%) | R(10 kGy) |      |      |      |      |      |      |
|---------|-----------|------|------|------|------|------|------|
|         | 5         | 9    | 15   | 24   | 31   | 62   | 95   |
| 0       | 22.1      | 35.0 | 49.4 | 52.8 | 56.5 | 63.1 | 67.3 |
| 33      | 15.4      | 23.1 | 32.2 | 42.5 | 47.4 | 56.0 | —    |
| 50      | 20.2      | 37.0 | 44.6 | 53.5 | 48.5 | 43.0 | —    |
| 60      | 12.8      | 23.3 | 27.5 | 31.6 | 40.4 | —    | 36.1 |
| 70      | 8.6       | 17.5 | 35.0 | 29.0 | 28.6 | 27.7 | 26.4 |

Tab 2. Gel fraction g in PIB-EVA blend system obtained under different dose

| PIB (%) | R(10 kGy) |      |      |      |      |      |      |
|---------|-----------|------|------|------|------|------|------|
|         | 5         | 7    | 10   | 15   | 30   | 60   | 90   |
| 0       | 61.2      | 72.2 | 81.7 | 89.3 | 90.5 | 97.5 | —    |
| 50      | 10.1      | 22.6 | 37.4 | 44.5 | 48.7 | 49.2 | 50.6 |
| 60      | 16.5      | 17.7 | 28.9 | 34.6 | 38.4 | 35.2 | 35.0 |
| 70      | 10.9      | 17.1 | 25.4 | 25.3 | 28.4 | 28.2 | 28.0 |

Tab 3. Gel fraction g in PIB-SBR blend system obtained under different dose

| PIB (%) | R(10 kGy) |      |      |      |      |      |
|---------|-----------|------|------|------|------|------|
|         | 3         | 7    | 10   | 15   | 25   | 60   |
| 0       | 20.1      | 57.1 | 65.1 | 78.1 | 84.0 | —    |
| 50      | 12.3      | 27.6 | 29.2 | 36.5 | 42.7 | 45.5 |
| 62      | 10.0      | 20.2 | 23.6 | 25.5 | 33.0 | 35.6 |
| 100     | 0         | 0    | 0    | 0    | 0    | 0    |

Tab 4. Gel fraction g in PIB-1,2 PB blend system obtained under different dose

| PIB (%) | R(10 kGy) |           |       |           |       |           |
|---------|-----------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|
|         | 5         |           | 10    |           | 15    |           |
|         | $g_a$     | $g_{PIB}$ | $g_a$ | $g_{PIB}$ | $g_a$ | $g_{PIB}$ |
| 0       | 97.0      | 0         | 98.0  | 0         | 99.0  | 0         |
| 40      | 63.5      | 5.3       | 63.8  | 5.0       | 64.2  | 4.8       |
| 50      | 52.7      | 4.2       | 52.9  | 3.9       | 54.3  | 4.8       |
| 65      | 42.6      | 8.7       | 44.9  | 10.6      | 45.0  | 10.4      |
| 70      | 32.4      | 3.3       | 33.4  | 4.0       | 34.2  | 4.5       |

$g_a$ —指共混物的总凝胶含量(%)。 $g_{PIB}$ —是将 1,2-PB 看作单独存在于共混体系中,然后用测得的总凝胶量减去它的凝胶量而估算出的 PIB 的凝胶含量(%)。

从表中可以看出, PIB-PE 共混体系经辐照后,共混物中的 PIB 产生了轻度交联,交联度较小。PIB-1,2-PB 共混体系有一定程度的交联。PIB-EVA、PIB-SBR 共混体系中的 PIB 基本上没有发生交联(在误差范围内)。

上述体系均属多相体系, 例如, PIB-1,2-PB 共混物。图 1 示出了该共混物的低温 DSC 曲线。从图 1 中可以看到在 213 K 和 254 K 处有两个分离的  $T_g$  转变峰, 它们分别对应于 PIB 和 1,2-PB 的  $T_g$ 。共混体系的  $T_g$  转变的分离标志着体系内多相结构的存在, 所以, PIB-1,2-PB 体系为非互溶体系。而 PIB-1,2-PB 共混体系有一定程度的交联, 可能是 1,2-PB 中的外双键的强化交联效应造成的。本文认为可能是由于体系均匀程度差造成上述共混体系中的交联型聚合物对聚异丁烯的辐射效应没有很大影响, 聚异丁烯仍保持裂解组分的性质, 基本上没有交联。

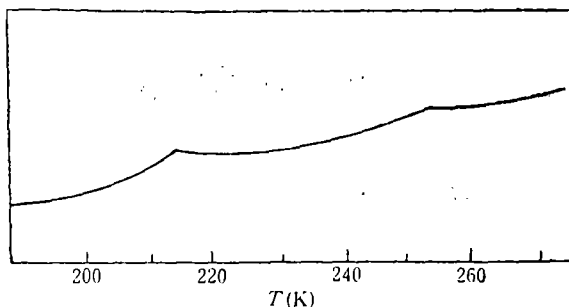


Fig 1. The DSC curve of PIB-1,2-PB blend  
PIB/1,2-PB = 50/50

表 5、6 示出了机械共混和溶液共混的

PIB-EPR 共混物的凝胶含量与辐照剂量间的关系。表 5 中的 PIB 的凝胶含量( $g_{PIB}$ )和 EPR 的凝胶含量( $g_{EPR}$ )是按假定 EPR 是独立存在于体系中, 其交联度不受其它共存高聚物的影响而求出的。

从表 5 中所列结果可知, PIB 与 EPR 共混以后在一定剂量(20—300 kGy)和组成(50—80% PIB)范围内, PIB 发生了交联, 因为其凝胶含量大大超过了体系中 EPR 的总含量。在 PIB 含量为 70% 时, 交联的效果尤为显著。

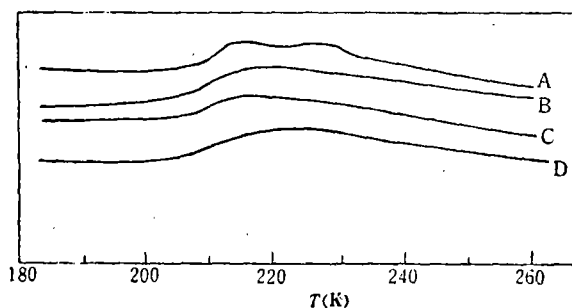


Fig 2. The DSC curve of PIB-EPR blend

(A) PIB/EPR = 70/30, Solution blending

(B) PIB/EPR = 70/30,  $R = 15 \times 10^4$  Gy

(C) PIB/EPR = 70/30;

(D) PIB/EPR = 50/50

比较表 5、6 的结果可见, PIB-EPR 共混体系的交联情况还与共混的方式有关。机械共混时 PIB 可交联, 而溶液共混时不发生交联, 这可能是由于体系的互溶性的不同而造成的。机械共混是在持续加热, 温度高于体系的熔化温度的条件下进行的, 因而 PIB 和 EPR 共混较好, 体系比较均匀, 但溶液共混则是在常温下进行的, 互溶性要差一些。对共混体系进行低温 DSC 分析的结果(见图 2)也证实上述推断是较合理的。从图 2 中的 DSC 曲线可见, 溶液共混物的 DSC 曲线呈双峰, 有两个  $T_g$  转变温度。机械共混的体系经辐照后,  $T_g$  转变升高。

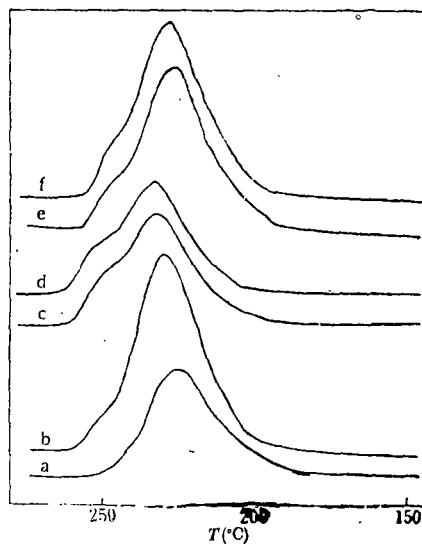


Fig 3. TG Scans on PIB-EPR blends

|               | a  | b  | c  | d  | e  | f  |
|---------------|----|----|----|----|----|----|
| PIB(%)        | 60 | 60 | 50 | 50 | 70 | 70 |
| R( $10^4$ Gy) | 0  | 15 | 0  | 15 | 0  | 15 |

Tab 5. Gel fraction g in melt mixing PIB-EPR blend system obtained under different dose

| R(10 kGy) | g(%)             | PIB (%) |      |      |      |      |
|-----------|------------------|---------|------|------|------|------|
|           |                  | 0       | 50   | 60   | 70   | 80   |
| 0         | g <sub>a</sub>   | 0       | 0    | 0    | 0    | 0    |
| 4         | g <sub>EPR</sub> | 50.1    | 25   | 20   | 15.0 | 10   |
|           | g <sub>PIB</sub> | 0       | 23   | 25   | 19.7 | 10.1 |
| 8         | g <sub>EPR</sub> | 71.5    | 35.8 | 28.6 | 21.4 | 14.3 |
|           | g <sub>PIB</sub> | 0       | 17.7 | 18.5 | 25.4 | 17.1 |
| 15        | g <sub>EPR</sub> | 82.9    | 41.4 | 33.1 | 24.9 | 16.6 |
|           | g <sub>PIB</sub> | 0       | 19.4 | 21.3 | 30.6 | 21.1 |
| 30        | g <sub>EPR</sub> | 87.5    | 43.7 | 35.0 | 26.3 | 17.5 |
|           | g <sub>PIB</sub> | 0       | 17.9 | 14.6 | 32.6 | 21.3 |

Tab 6. Gel fraction g in solution blending PIB-EPR system obtained under different dose

| PIB(%) | R(10 kGy) |     |      |
|--------|-----------|-----|------|
|        | 5         | 10  | 15   |
| 70     | 9         | 8.6 | 16.3 |
| 80     | 0         | 0   | 1.8  |

图 3 示出了机械共混的 PIB-EPR 共混物的热失重分析曲线。从图可以看到, 在 PIB/EPR 为 60/40、70/30 时, 经  $1.5 \times 10^5 \text{ Gy}$  辐照后的样品, 比未辐照样品的起始分解温度和分解达最大速度的温度都高, 这证明 PIB 在此共混体系中确实发生了交联。

比较 PIB 的几个共混体系, 按常规来看 1,2-聚丁二烯中含有大量的外双键, 由于不饱和键易被高能射线激发而引发交联, 因而它更易与 PIB 发生交联, 但实验结果与预想的不同, 虽有交联, 但量很少。由此可见, 在裂解-交联型聚合物共混体系中, 裂解型聚合物是否可能发生交联, 体系微观相容性是至关重要的。但又不是交联充分的条件。

### 参 考 文 献

- [1] E. J. Lawton, A. M. Bueche and J. S. Balwit, Nature, London, 172, 76(1953).
- [2] P. Alexander, R. M. Black and A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A 232, 31(1955).
- [3] P. Alexander and A. Charlesby, Proc. Roy. Soc., A 230, 136(1955).

(稿件收到日期: 1989 年 8 月 31 日)

## RADIATION EFFECTS ON THE BLENDS OF POLYISOBUTYLENE

Zhang Wanxi, Wang Hong and Sun Jiazhen

(Changchun Institute of Applied Chemistry, Academia Sinica Changchun)

**ABSTRACT** In this paper, the radiation effects on the blends of polyisobutylene with polyethylene, EVA, SBR, EPR and 1,2-Polybutadiene have been studied. It was found that radiation crosslinking take place in the melt mixing PIB/EPR blend at the range of  $R = 4 \times 10^4 - 3 \times 10^5$  Gy and  $\text{PIB}\% = 50-80$  and when the content of PIB in the blend reach 70%, the crosslinking density of PIB is the largest. PIB in PIB/PE and PIB/1,2-PB blends produce a little crosslinking, while PIB in the blends of PIB with the other polymers take place degradation after irradiation.

**KEYWORDS** Polyisobutylene, Polyethylene, EPR, Radiation crosslinking, Radiation degradation