

高剂量 γ 辐照对 SEBS/PS 共混物性能的影响

陈健 江平开 黄兴溢 汪根林

(上海交通大学化学化工学院 上海市电气绝缘与热老化重点实验室 上海 200240)

摘要 研究了高剂量(0~2.0 MGy) γ 辐照对不同配比苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物/聚苯乙烯(SEBS/PS)共混物(100/0~50/50)力学性能、电性能以及热稳定性能的影响。结果表明, PS 的加入, 可以有效改善 SEBS 的辐照稳定性。PS 的含量越高, 辐照后 SEBS/PS 共混物的拉伸强度、体积电阻率的下降幅度越小, 介电损耗因子的上升幅度越小, 热稳定性能越好。但 PS 的加入减少了共混物中聚烯烃相的含量, 使得共混物的断裂伸长率受辐照的影响较大, 特别在高剂量辐照后, PS 的含量越高的共混物断裂伸长率下降越明显。

关键词 苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS), 聚苯乙烯(PS), γ 辐照, 力学性能, 电性能, 热稳定性

中图分类号 TQ334.2, TQ327.8, TL71

苯乙烯-乙烯-丁烯-苯乙烯嵌段共聚物(SEBS)是热塑性嵌段共聚物苯乙烯-丁二烯-苯乙烯(SBS)经过选择加氢而制得的新型改性弹性体。SEBS 分子链中不含不饱和双键, 除了具有热塑性弹性体特有的弹性、易加工等性质外, 还具有优异的耐热性、耐候性、耐臭氧性、耐暴晒性, 以及优良的电性能等^[1]。

SEBS 的结构^[2,3]、耐热、光氧化^[4,5]以及化学官能团改性^[6,7]、共混^[8]等方面均有大量研究, 但就 SEBS 及其共混物的 γ -辐照效应的研究较少。SEBS 属苯乙烯-丁二烯嵌段共聚物, 本身具有一定的辐照稳定性^[9,10]。SEBS 与聚苯乙烯(PS)具有很好的相容性, 可以得到均匀性很好的共混物, 且 PS 的分子量愈小, 熔融指数愈小, 其与 SEBS 的共混效果就愈好^[12-14]。另外, PS 的混入可显著改善 SEBS 的加工性能, SEBS/PS 表观粘度^[15]、扭矩^[12]随 PS 含量的增加而减少。本文研究 PS 对 SEBS 辐射稳定性的影响。

1 材料与方法

1.1 实验材料

热塑性弹性体 SEBS: G1651H, 密度为 0.91g/cm^3 , 含 PS 质量分数为 33%, 美国 Kraton 公司; PS: STYRON666H, MFR 8 g/10 min, 密度为 1.04g/cm^3 , 美国 DOW 公司。

1.2 样片制备

将 SEBS 与 PS 按比例(100/0~50/50)混合, 加入到 HAAKE Rheometer RC90 中熔融共混, 螺杆转速为 80 r/min, 温度为 180°C , 混合过程持续约 10 min。

共混物在平板硫化仪上于 180°C 下预热 3 min, 10 Mpa 压力热压 6 min, 冷压 5 min, 制得 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 1\text{mm}$ 的样片。

样片 γ 辐照(^{60}Co , $7.4\times 10^{15}\text{Bq}$, 上海核铭辐射科技有限公司, 中国上海)在空气气氛中, 室温下完成, 剂量率为 $(5.5\pm 0.1)\text{kGy/h}$ 。

1.3 性能测试

1.3.1 力学性能 根据 ASTM D 638-2003, 厚度为 1 mm 的哑铃状试样在 CMT 5305 电子万能试验机(新三思集团, 中国广东)上进行拉伸性能测试, 拉伸速度为 250 mm/min。

1.3.2 电性能 体积电阻率根据 ASTM D 6095-1999 在 ZC-36 兆欧计(上海精细与科学仪器公司, 中国上海)上测定, 试样尺寸为 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 1\text{mm}$ 。根据 ASTM D 150-2004, 在 QS 30 高压电桥(上海精细与科学仪器公司, 中国上海)上进行介电损耗因子的测试, 试样尺寸为 $100\text{mm}\times 100\text{mm}\times 1\text{mm}$ 。

1.3.3 热失重分析 使用 TGA 7 热重分析仪

第一作者: 陈健, 男, 1982 年 4 月出生, 2008 年于上海交通大学获工学硕士学位, 材料学专业

收稿日期: 初稿 2007-07-12, 修回 2007-11-21

(Perkin Elmer 公司, 美国), 在 N_2 气氛下测试, 升温过程为室温至 700°C , 升温速率 $20^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

2 实验结果与讨论

2.1 γ 辐照对 SEBS/PS 共混物力学性能的影响

辐照前后的力学性能的变化, 特别是断裂伸长率的变化, 是评估聚合物降解程度最直观的参数之一^[16]。辐照过程中, 聚合物分子链的断裂、降解、交联等, 均会引起聚合物力学性能的显著变化。图 1 和图 2 分别给出了不同 γ -辐照吸收剂量后的 SEBS/PS 共混物的拉伸强度和断裂伸长率的变化关系。

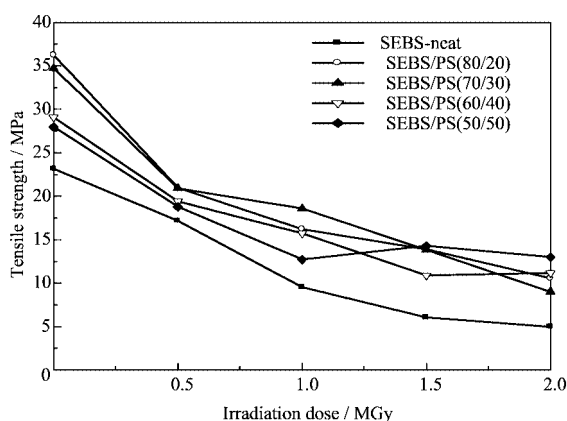


Fig.1-a Tensile strength behavior of SEBS/PS blends at different irradiation doses

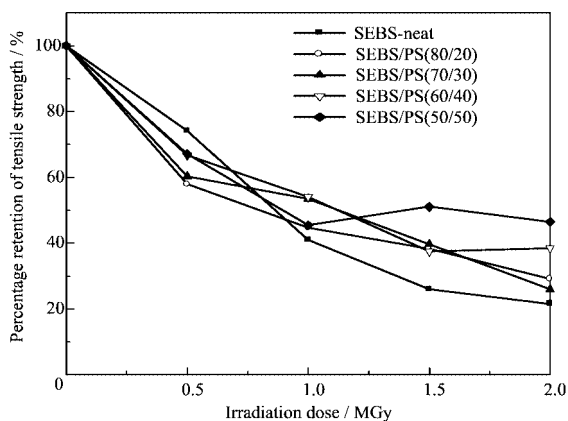


Fig.1-b Tensile strength behavior of SEBS/PS blends at different irradiation doses

据图 1 可以看出, 经过 2.0 MGy 剂量 γ 辐照后, 所有聚合物体系的拉伸强度均表现出了较大幅度的降低, 降低幅度都超过了 50% 。但相比而言, 纯的 SEBS 下降最显著, 2.0 MGy 剂量 γ 辐照后的拉伸强度仅为辐照前的 21.6% 。吸收剂量在 $0\sim 1.0\text{ MGy}$

时, 聚合物的拉伸强度下降非常快, 下降幅度为 $41\%\sim 54\%$, 随着吸收剂量的进一步增加, 达到 $1.0\sim 2.0\text{ MGy}$ 时, 下降得则较慢。这是因为, 在辐照初期 ($0\sim 1.0\text{ MGy}$ 阶段), 聚合物分子链主要以断裂和降解为主, 在聚合物的无定形区会形成大量的活性自由基, 这些活性自由基自身或者与氧结合反应来加速分子链的断裂, 从而导致力学性能的严重劣化。而在辐照后期 ($1.0\sim 2.0\text{ MGy}$ 阶段), 由于无定形区中的氧初期已被大大消耗, 氧化降解大为削弱, 使得交联效应和降解效应相当, 甚至交联效应占优^[17]; 拉伸强度表现为下降减慢, 或有所上升。PS 的含量亦对共混体系的力学性能有较大的影响, PS 含量大的共混物, 拉伸强度下降幅度相对减小, 比如, 2.0 MGy 剂量 γ -辐照下, 共混物 SEBS/PS (60/40) 和 SEBS/PS(50/50) 的拉伸强度仍为辐照前的 45% 左右。因此, 从拉伸强度的角度讲, PS 的加入可以改善 SEBS 的辐照稳定性。Albano 等^[18]认为, PS 加入减少了共混物中聚烯烃相 (EB) 的含量, 也就是无定形区减少, 由于 PS 相在室温下为玻璃态, 并且分子链上有大量的苯环, 苯环本身的位阻效应限制了活性自由基和氧的扩散, 从而抑制了分子链的氧化反应, 减少了聚合物的降解。后面对共混物热稳定性能的考察结果, 也很好说明了这一点。此外, PS 自身具有良好的辐照稳定性, 其含量增加也会有助于提高 SEBS/PS 共混物整体的辐照稳定性。

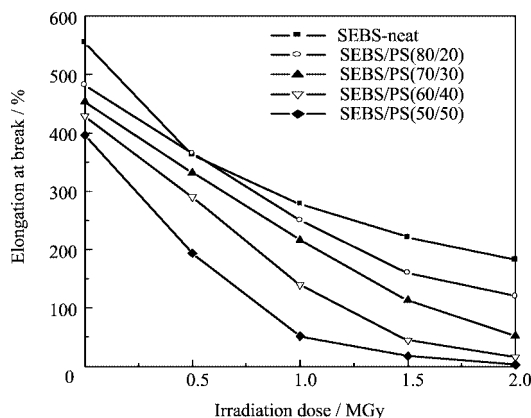


Fig. 2 Elongation at break behavior of SEBS/PS blends at different irradiation doses

根据图 2, 经过 2.0 MGy 剂量的 γ 辐照后, 共混物的断裂伸长率也出现大幅度的下降, SEBS/PS(50/50) 的断裂伸长率仅为辐照前的 3% 。一般认为, 聚合物的弹性来自于柔性链, 对于 SEBS/PS 共混体系而言, 柔性链主要存在于 SEBS 中的无定形区, 即聚烯烃相 (EB 相)。在辐照过程中, 降解主要发生在无定形区^[18], 无定形区的柔性链聚乙

烯(PE)、聚丁烯(PB)链的断裂将严重影响共混物的断裂伸长率。随着PS含量的增加,共混物中EB相含量降低,因此,在辐照前,共混物的断裂伸长率是随着PS含量的增加而降低的。由于EB相含量的不同, γ 辐照后共混物的断裂伸长率的变化也不同。纯的SEBS中橡胶相EB含量较高,一定量的PE、PB链断裂,不会引起断裂伸长率的显著变化或弹性的缺失;而EB含量较低的共混物如SEBS/PS(50/50),断裂伸长率对PE、PB链的断裂十分敏感,在1.0 MGy剂量的辐照后,断裂伸长率仅为51.5%,2.0 MGy剂量辐照后已呈脆性,类似纯的PS。

2.2 γ 辐照SEBS/PS共混物电性能的影响

在空气中,聚合物的辐射降解通常也伴随着氧化降解。在降解过程中,非极性的聚合物内会产生极性的分子或基团。当聚合物处于电场中时,极性分子或极性基团会在电场中发生极化、取向和迁移等过程^[19],研究聚合物降解前后的体积电阻率以及介电损耗可以帮助我们了解这些过程,进而分析聚合物的降解机理。Cristina Luengo等^[4,5]研究了SEBS的光氧化降解机理,发现氧化降解主要发生在EB相以及EB相和PS相的相界面处,这是由于烯烃相为无定形区,氧气容易渗入。降解过程中首先产生烃类自由基,这些自由基会结合氧生成过氧自由基,而后进行一系列的链反应,引发聚合物的降解,降解的最终产物主要是羰基类化合物,如酮、酯等。

2.2.1 体积电阻率 图3为共混物的体积电阻率随吸收剂量变化的关系图。从图中可以看出,随着吸收剂量的增加,共混物的体积电阻率均呈逐渐下降趋势。在低剂量下(0~0.5 MGy),所有共混物的体积电阻率均出现较大的降低,低于辐照前1~1.5个数量级。这主要是由以下原因造成的,在辐照初期,共混物无定形区产生大量的活性基团,且初期无定形区含有较多的氧气,链断裂、氧化等反应得以快速进行,产生带电的自由基、带电离子和极性基团,因而造成了体积电阻率的大幅下降。随着吸收剂量的增加,无定形区产生活性自由基的速度将会减缓,体积电阻率的降低速度随之减缓;特别是PS含量高的共混物,一方面无定形区相对较少,另一方面PS相阻碍了氧气扩散,降低了无定形区的氧化降解速度,从而减少了极性分子(基团)的生成,因而PS含量高的共混物SEBS/PS(70/30~50/50),在辐照的后期体积电阻率的降低速度相对前期显著减缓(如图3所示)这与力学性能的变化也是一致。

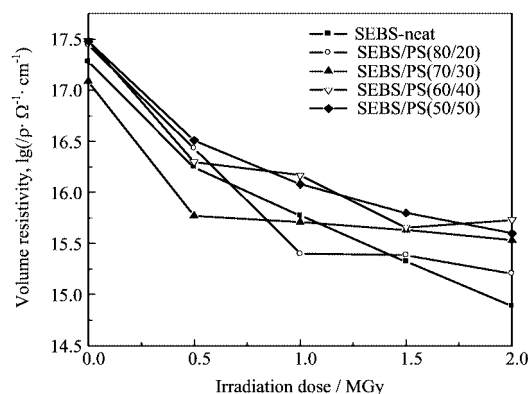


Fig. 3 Changes in volume resistivity of SEBS/PS blends at different irradiation doses

2.2.2 介电损耗因子 图4为共混物的介电损耗因子随吸收剂量的变化关系图。图中显示,各共混物的介电损耗因子均随着吸收剂量的增加而增大,且在辐照后期(1.0~2.0 MGy),随共混物中PS含量的增加,介电损耗因子增加幅度大幅减小,这与体积电阻率的变化规律是一致的。这同样可以通过共混物辐照过程中产生带电自由基、带电离子和极性分子(基团)的规律来进行解释。

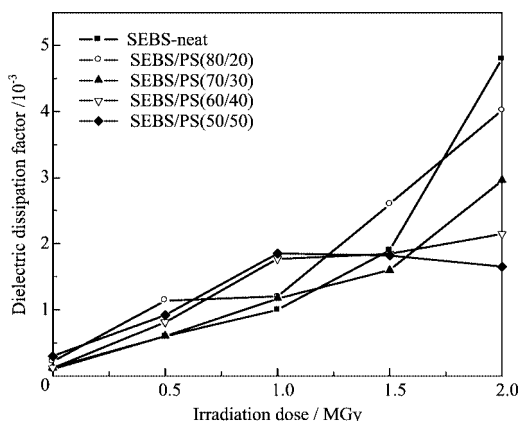


Fig. 4 Changes in dielectric dissipation factor of SEBS/PS blends at different irradiation doses

2.3 热失重分析

热失重分析常用来表征聚合物的热老化降解行为。图5~图7分别是纯的SEBS、SEBS/PS(80/20)以及SEBS/PS(60/40)在经不同剂量(0~2.0 MGy)辐照后的热失重曲线及相应的微分曲线。从图5-a和图5-b中可以看出,随着吸收剂量的增加,纯的SEBS的最大失重速率温度总体上呈现增大趋势,但1.0 MGy剂量的最大失重速率温度比0.5 MGy低。这主要是由于聚合物在射线辐照下,分子

链的降解和交联是同时存在的, 吸收剂量和共混物的组成的不同, 会导致降解和交联的比例有所不同。根据上面的讨论, 辐照降解主要发生在 SEBS 中的 EB 相, 辐照前期 PE 和 PB 链断裂产生大量活性自由基, 由于 EB 相中含有较多的氧气, 分子链的氧化降解较快, 可能与分子链交联的速度相当或者超过交联速度; 这样, 在辐照前期主要降解为主, 分子大量断裂, 分子量下降, 因此, 1.0 MGy 剂量时的最大失重速率温度出现了降低。而在辐照后期, 由于前期氧气的大量消耗, 分子链氧化降解的速度大大降低, 因而以交联为主, 在图中体现为 1.5 MGy 和 2.0 MGy 剂量最大失重速率温度增高, 热稳定性增加。

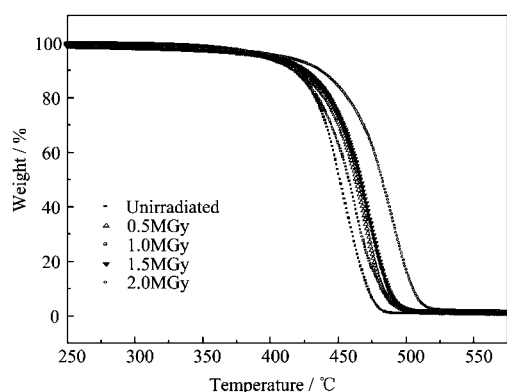


Fig.5-a TGA of neat SEBS at different irradiation dose

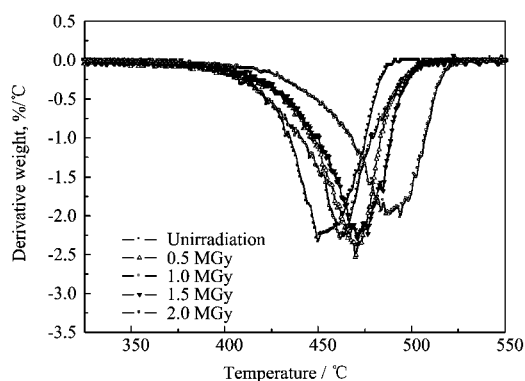


Fig.5-b The 1st derivative of the TGA curves of neat SEBS

从图 6-a、图 6-b 和图 7-a、图 7-b 可以看出, SEBS/PS(80/20)、SEBS/PS(60/40)的热失重变化呈现出与纯 SEBS 同样的规律, 即在辐照前期(0.5 MGy), 共混物的最大失重速率温度降低, 而后随着吸收剂量的增加, 最大失重速率温度逐渐升高。但共混物经辐照后的最大失重速率温度均比纯的 SEBS 经相同剂量辐照的要低, 如表 1 所示。这说明 PS 的加入, 降低了 SEBS 中的 EB 分子链的交联几率。原

因可能是 PS 在常温下具有很大的刚性, 限制了 EB 链的活动, 减少了断裂链的交联几率。另外, 从表 1 中可以看出, SEBS/PS(60/40)各吸收剂量的最大失重速率温度变化幅度比纯的 SEBS 和 SEBS/PS(80/20)均要小, 说明 SEBS/PS(60/40)在辐照过程中降解和交联效应较弱, 较为稳定。主要原因是, 随 PS 含量的增加, 一方面氧气的扩散受到限制, 减少了 EB 相的氧化降解; 另一方面 EB 链的运动亦受到限制, 减少了交联。可见, PS 的加入改善了 SEBS 的辐照稳定性。

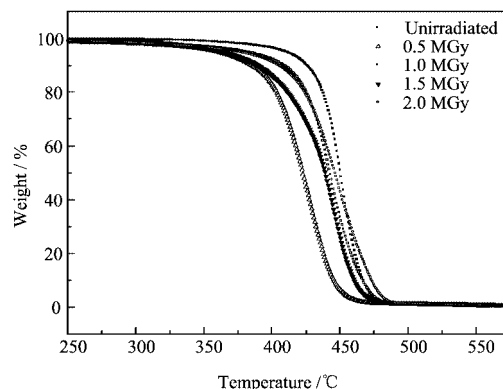


Fig.6-a TGA of SEBS/PS(80/20) blend at different irradiation dose

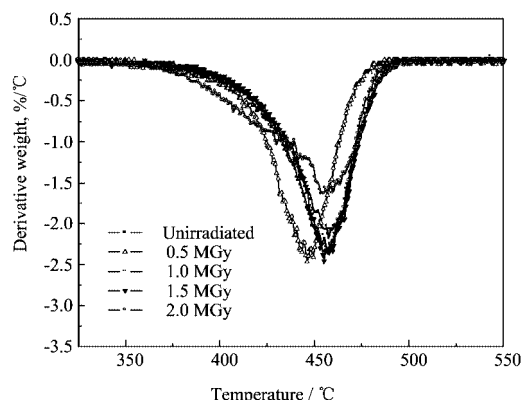


Fig.6-b The 1st derivative of the TGA curves of SEBS/PS(80/20) blend

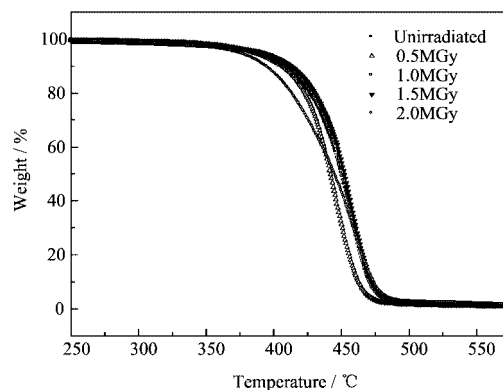


Fig.7-a TGA of SEBS/PS(60/40) blend at different irradiation dose

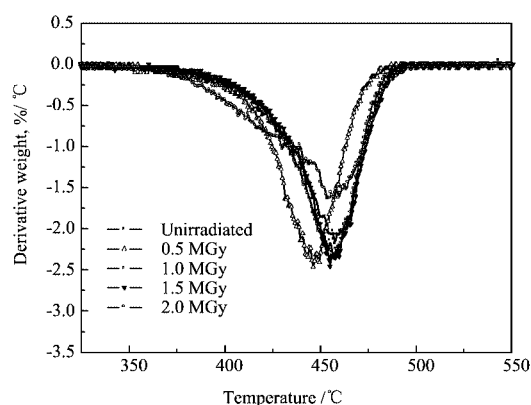


Fig.7-b The 1st derivative of the TGA curves of SEBS/PS(60/40) blend

Table 1 The temperature of the maximum weight-loss rate of samples at different irradiation doses (°C)

Sample	Unirradiated	0.5 MGy	1.0 MGy	1.5 MGy	2.0 MGy
Neat SEBS	450	470	461	471	489
SEBS/PS (80/20)	451	429	442	444	450
SEBS/PS (60/40)	458	446	455	457	457

3 结论

(1) 随着 γ 辐照吸收剂量的增加, SEBS/PS 共混物的拉伸强度逐渐降低, 降低速度比纯的 SEBS 要慢。随着 PS 含量的增加, 拉伸强度下降幅度也逐渐减小; 但 PS 含量的增加会使辐照后的共混物的断裂伸长率迅速降低, 当 PS 质量分数达 50% 时, 2.0 MGy 剂量辐照后, 共混物断裂伸长率几乎为 0。

(2) 辐照过程中, PS 的加入抑制了 SEBS 的氧化降解反应, 减少了极性分子(基团)的生成, 共混物 SEBS/PS 的体积电阻率的下降幅度、介电损耗因子的上升幅度均比纯 SEBS 的小, 且随着 PS 含量的增加幅度变化越小。

(3) 共混物 SEBS/PS 和纯的 SEBS 在辐照初期氧化降解反应几率大于交联反应几率, 最大失重速率温度在 0.5 MGy 或 1.0 MGy 剂量时有所降低; 在辐照后期, 主要发生交联反应, 最大失重速率温度随剂量增加而升高。另外, PS 含量增加使得共混物在辐照过程中最大失重速率温度变化幅度减小, 说明 PS 可增加 SEBS 的辐照稳定性。

参考文献

- 1 刘大华. 合成橡胶工业手册, 北京: 化学工业出版社, 1992, 12-13
LIU Dahua. Synthetic rubber industry handbook, Beijing: Chemical Industry Press, 1992, 12-13
- 2 Wang Y, Shen J S, Long C F. Polymer, 2001, **42**(20): 8443-8446
- 3 Indukuri K K, Lesser A J. Polymer, 2005, **46**(18): 7218-7229
- 4 Luengo C, Allen N S, Edge M, *et al.* Polymer Degradation and Stability, 2006, **91**(4): 947-956
- 5 Allen N S, Edge M, Wilkinson A, *et al.* Polymer Degradation and Stability, 2000, **71**(1): 113-122
- 6 Wright T, Jones A S, Harwood H J. J Appl Polym Sci, 2002, **86**(5): 1203-1210
- 7 Jones A S, Wright T, Smook M A, *et al.* J Appl Polym Sci, 2003, **88**(5): 1289-1295
- 8 陈惠芬, 王霞, 孙静, 等. 塑料工业, 2006, **34**(4): 1-4
CHEN Huifen, WANG Xia, SUN Jing, *et al.* Plastic Industry, 2006, **34**(4): 1-4
- 9 哈鸿飞, 吴季兰. 高分子辐射化学-原理与应用, 北京: 北京大学出版社, 2002, 78-79
HA Hongfei, WU Jilan. Radiation chemistry of polymer - principle and application, Beijing: Perkin University Press, 2002, 78-79
- 10 吴季兰, 戚生初. 辐射化学, 北京: 原子能出版社, 1993, 214-217
WU Jilan, QI Shengchu. Radiation chemistry, Beijing: Atomic Energy Press, 1993, 214-217
- 11 Steller R, Zuchowska D, Meissner W, *et al.* Radiat Phy Chem, 2006, **75**(2): 259-267
- 12 Ghosh S, Khastgir D, Bhowmick A K. J Appl Polym Sci, 1998, **67**(12): 2015-2025
- 13 Rek V, Grguric T H, Jelcic Z, *et al.* Macromol Symp, 2003, **202**: 143-150
- 14 Picchioni F, Aglietto M, Passaglia E, *et al.* Polymer, 2002, **43**(11): 3323-3329
- 15 Raha S, Kao N, Bhattacharya S N. Polym Eng Sci, 2005, **45**(10): 1432-1444
- 16 Torikai A, Shirakawa H, Nagaya S, *et al.* J Appl Polym Sci, 1990, **40**(9-10): 1637-1646
- 17 Albano C, Reyes J, Ichazo M N, *et al.* Nucl Instrum Method Phy Res B, 2003, **208**: 485-488
Albano C, Reyes J, Ichazo M N, *et al.* Polym Degradation Stab, 2003, **80**(2): 251-261

- 18 何曼君, 陈维孝. 高分子物理, 上海: 复旦大学出版社, 2001, 380-400

HE Manjun, CHEN Weixiao. Polymer Physics, Shanghai: Fundan University Press, 2001, 380-400

Effects of high doses of gamma irradiation on the mechanical, electrical and thermal properties of SEBS/PS blends

CHEN Jian JIANG Pingkai HUANG Xingyi WANG Genlin

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanghai Jiao Tong University, Shanghai Key Lab of Electric Insulation and Thermal Aging, Shanghai 200240, China)

ABSTRACT The effects of high doses (0~2.0 MGy) of gamma irradiation, at room temperature and in the presence of air, on the mechanical, electrical and thermal behavior of styrene-ethylene-butadiene-styrene/polystyrene (SEBS/PS) blends (100/0~50/50) has been studied. From the obtained results, it has been indicated that the gamma irradiation stability of SEBS was enhanced by blending with PS. After the irradiation treatment, the tensile strength, volume resistivity of blends decreased and the dielectric dissipation factor of blends increased as the absorbed dose increased. Thermal analysis data show that the introduction of PS improved the thermal property of the blends. The decrease of polyolefin content with addition of PS in the blends made the elongation at break of blends decrease intensively with the increasing of absorbed dose, especially at high doses.

KEYWORDS Styrene-ethylene-butadiene-styrene (SEBS), Polystyrene (PS), Gamma irradiation, Mechanical property, Electrical property, Thermal stability

CLC TQ334.2, TQ327.8