

· 研究论文 ·

聚异丁烯性能的分子量依赖性

张春波^{1*} 杨博² 任敏巧¹ 贾雪飞¹ 王琨¹ 李娟¹ 张龙贵¹ 吴一弦^{3*}⁽¹⁾中石化(北京)化工研究院有限公司 北京 100013)⁽²⁾中国科学院化学研究所 北京 100190)⁽³⁾北京化工大学 化工资源有效利用国家重点实验室 北京 100029)

摘要 对不同分子量聚异丁烯(PIB)的流变性能和拉伸行为进行研究,并利用广角X射线衍射(WAXD)技术追踪了超高分子量PIB(UHMW-PIB)在单向连续拉伸和循环拉伸过程中的结构演化.明确了PIB的分子量与其黏度、黏弹性及弹性的对应关系.室温时,以弹性为主的UHMW-PIB在单向拉伸过程中表现出优异的延展性;WAXD结果表明,UHMW-PIB在拉伸至大倍率时发生拉伸诱导结晶;当拉伸倍率为11倍时,重均分子量为 3.28×10^6 g/mol的样品的结晶度约为10.7%.将UHMW-PIB的循环拉伸行为与文献中热塑性聚氨酯相比,在拉伸倍率相同的情况下,UHMW-PIB的残余倍率更低,循环拉伸回复性能更优异.在应力卸载过程中,UHMW-PIB中所形成的晶体逐渐熔化,逐渐恢复到非晶态.PIB的拉伸行为与其分子量、缠结结构及拉伸诱导结晶密切相关.研究结果有望为PIB的工业应用提供参考.

关键词 聚异丁烯,分子量,流变,循环拉伸,拉伸诱导结晶

引用: 张春波,杨博,任敏巧,贾雪飞,王琨,李娟,张龙贵,吴一弦.聚异丁烯性能的分子量依赖性.高分子学报, 2025, 56(2), 342–349

Citation: Zhang, C. B.; Yang, B.; Ren, M. Q.; Jia, X. F.; Wang, S.; Li, J.; Zhang, L. G.; Wu, Y. X. Molecular weight dependence of properties of polyisobutylene. *Acta Polymerica Sinica*, 2025, 56(2), 342–349

聚异丁烯(PIB)是由异丁烯经阳离子聚合得到的一种分子链高度饱和的线形聚合物.PIB具有优异的化学稳定性、电绝缘性、延展性、黏附性和气密性,被广泛用于作为润滑油添加剂、医药贴膏、电缆改性材料、胶黏剂、密封材料等^[1].根据数均分子量(M_n)的差异可将PIB分为低分子量($200 \text{ g/mol} \leq M_n \leq 1.0 \times 10^4 \text{ g/mol}$)、中分子量($2.0 \times 10^4 \text{ g/mol} \leq M_n \leq 4.5 \times 10^4 \text{ g/mol}$)、高分子量($7.5 \times 10^4 \text{ g/mol} \leq M_n \leq 6.0 \times 10^5 \text{ g/mol}$)和超高分子量($M_n \geq 7.6 \times 10^5 \text{ g/mol}$)^[2].

PIB优异的热氧稳定性使其成为熔体流变学重要的研究对象^[3,4],PIB作为“标准物质”在聚合物流变学的发展过程中起到了重要作用.PIB的链段松弛和整链松弛的温度依赖性相近,使其

流变行为更加符合时间-温度叠加原理^[5];对于同一PIB样品,不同实验室采用不同的流变学测量技术所得数据经时间-温度叠加原理处理后,结果相近^[6];同一PIB样品在放置五十多年后所测得的流变特性与最初样品的结果仍具有较好的一致性^[7].文献报道指出PIB分子链具有较好的柔顺性,缠结分子量(M_e)约为9400 g/mol^[8],重均分子量(M_w)达百万的高分子量(HMW-PIB)及超高分子量PIB(UHMW-PIB)中每条分子链上平均缠结数目达几百个,且分子链之间也可能发生相互缠结,正是这些缠结结构的存在使得HMW-PIB与UHMW-PIB在室温时呈高弹态,可作为热塑性弹性体使用.拉伸弹性与回复性对于弹性体而言至关重要,但是对于UHMW-PIB拉伸行为的文

2024-05-09收稿,2024-06-17录用,2024-09-27网络出版;中国石油化工股份有限公司资助项目(项目号223134).

*通信联系人, E-mail: zhangchb.bjhy@sinopec.com; wuyx@mail.buct.edu.cn

doi: 10.11777/j.issn1000-3304.2024.24132; CSTR: 32057.14.GFZXB.2024.7271

献报道却较少.

PIB的分子量决定着其性能与应用领域, 本研究以不同分子量的PIB为研究对象, 考察分子量对PIB流变性能的影响. 并研究UHMW-PIB的单向拉伸和循环拉伸行为及形变过程中的结构演化. 研究结果对指导PIB的应用具有参考价值.

1 实验部分

1.1 原料

PIB样品以异丁烯为原料通过阳离子聚合方法在实验室制备. 采用铝系共引发体系合成不同分子量的PIB样品, 通过调节引发剂用量和聚合温度来调节PIB产物的分子量. PIB-1和PIB-2的聚合温度分别为-20和-30 °C; PIB-3、PIB-4、PIB-5和PIB-6则在-100 °C下合成. 由Agilent 1260型凝胶渗透色谱仪(美国安捷伦科技有限公司)以四氢呋喃为流动相, 以聚苯乙烯为标样于40 °C测定样品的分子量. 具体的重均分子量(M_w)、数均分子量(M_n)和分子量分布指数(PDI)信息如表1所示.

Table 1 Molecular weights of PIB samples ^a

Codes	M_w (g/mol)	M_n (g/mol)	PDI
PIB-1	5.40×10^4	2.25×10^4	2.4
PIB-2	1.17×10^5	2.98×10^4	3.9
PIB-3	6.39×10^5	1.67×10^5	3.8
PIB-4	1.24×10^6	5.63×10^5	2.2
PIB-5	2.41×10^6	9.97×10^5	2.4
PIB-6	3.28×10^6	1.67×10^6	1.9

^a The molecular weight was determined by GPC at 40 °C using tetrahydrofuran as mobile phase.

1.2 表征分析

1.2.1 示差扫描量热(DSC)测试

利用DSC 8500 (美国PE公司)对PIB样品的热行为进行测试. 首先将样品以10 °C/min的速率由30 °C降至-90 °C, 恒温3 min后, 再以10 °C/min的速率升温至30 °C, 测试过程在氮气氛围下进行.

1.2.2 流变测试

采用ARES-G2型流变仪(美国TA公司)对PIB-3、PIB-4、PIB-5和PIB-6样品进行动态频率扫描, 测试温度为190 °C, 测试时两平行板的直径为8 mm, 间距为1 mm左右, 应变设为2%, 扫描频率为0.04~100 rad/s.

1.2.3 拉伸行为表征

将分子量相对较高的PIB-3、PIB-4、PIB-5和PIB-6在190 °C下压制成厚度约为1 mm的薄片, 随后切割出总长度为28 mm的哑铃形样条, 样条中间部分的长度和宽度分别为5 mm和4 mm. 在万能材料试验机(Instron 3365)上于(25±1) °C对样品进行单向连续拉伸和循环拉伸测试, 拉伸速率为50 mm/min, 对应的应变速率为10 min⁻¹. 样品的拉伸倍率由 $R = L/L_0$ 计算得到. 循环拉伸测试时固定相应的拉伸倍率和应变速率(10 min⁻¹), 循环次数为10次.

1.2.4 广角X射线衍射(WAXD)

利用D8 DISCOVER型二维X射线衍射仪(德国布鲁克公司)测试PIB-4、PIB-5和PIB-6样品在初始状态和拉伸倍率为11倍时的WAXD图谱, X射线波长为0.154 nm, 仪器运行电压和电流分别为45 kV和0.9 mA. 二维WAXD图样由分辨率为1024×1024像素(像素大小=136 μm × 136 μm)的VANTEC-500二维探测器采集, 样品到探测器的距离为99 mm, 曝光时间为120 s. PIB-6样品的连续拉伸与回复过程中的WAXD测试在Xeuss 2.0系统(法国Xenocs公司)上完成, X射线波长为0.154 nm, 测试时采用透射模式, 二维探测器分辨率为487×619像素, 像素尺寸为172 μm × 172 μm, 曝光时间为300 s. 拉伸过程于(25±1) °C在Linkam LTS350型热台上进行, 拉伸应变速率为15 min⁻¹.

2 结果与讨论

2.1 PIB的热性能

图1为不同分子量PIB的DSC曲线, 由图1(a)可知, PIB在温度由室温降至-80 °C过程中无放热现象发生, 在随后的升温曲线图1(b)中-60 °C附近可观察到玻璃化转变过程, 不同分子量样品的玻璃化转变温度(T_g)接近. 文献^[9]中报道了聚合物的 T_g 与分子量之间的关系如式(1)所示:

$$T_g = T_g^\infty - \frac{K_g}{M_n} \quad (1)$$

其中 T_g 为给定分子量聚合物的玻璃化转变温度; T_g^∞ 为分子量无限大时对应的玻璃化转变温度; K_g 为实验常数, 也可通过理论计算获得; M_n 为聚合物的数均分子量.

PIB的 K_g 计算值为 5.1×10^4 °C·g/mol^[9], 结合

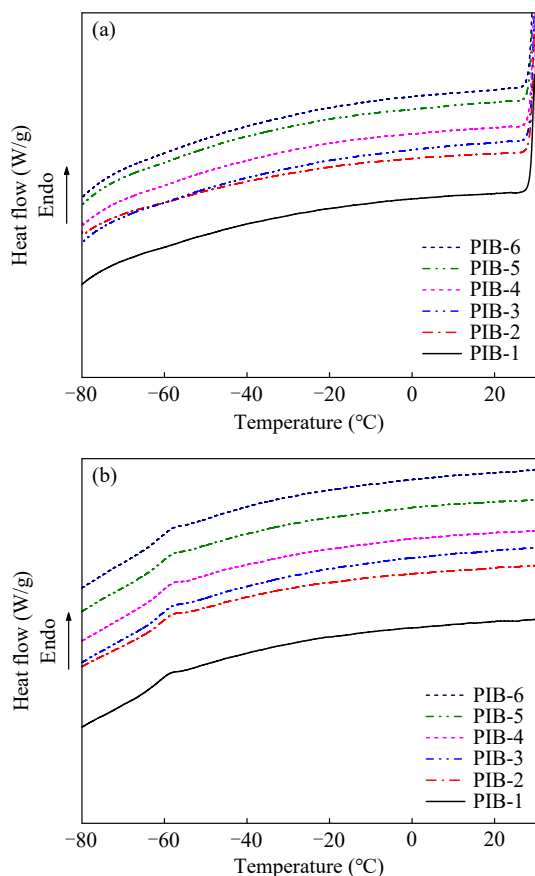


Fig. 1 DSC curves of PIB samples: (a) cooling and (b) second heating processes. The cooling and heating rates are 10 °C/min.

式(1)可知, 当PIB的 M_n 大于 5.1×10^4 g/mol, 分子量对 T_g 的影响小于1 °C, 由于本研究所选用PIB-1和PIB-2样品的 M_n 在 10^4 量级, PIB-3、PIB-4、PIB-5和PIB-6的 M_n 均大于 10^4 量级, 因此, 所测得的不同分子量PIB的 T_g 数值无明显差别.

2.2 PIB的流变性能

图2为不同分子量PIB的动态频率扫描曲线. 由图2(a)中复数黏度(η^*)随频率的变化曲线可知, 在所测定的频率范围内, η^* 的数值及曲线的斜率随PIB分子量增加而增大. 样品的流变曲线呈现出明显的剪切变稀行为. 图2(b)中, PIB-3与PIB-4的 G'' 和 G' 随频率的变化曲线存在交点, 在低频范围内 G'' 大于 G' , 以黏性为主; 在高频范围内 G' 大于 G'' , 以弹性为主; 即PIB-3与PIB-4在190 °C时为黏弹性流体. 而分子量达百万量级的PIB-5与PIB-6在整个频率测量范围内 G' 均大于 G'' , 表现为弹性, 说明UHMW-PIB在190 °C时表现出类固体的弹性流变行为. PIB的 M_w 显著地影响着流变性能, 所研究PIB的 M_w 均大于 M_c , 因此, 零切黏度与 M_w^a 成正比, 其中 $a = (3.5 \pm 0.2)^{[4]}$;

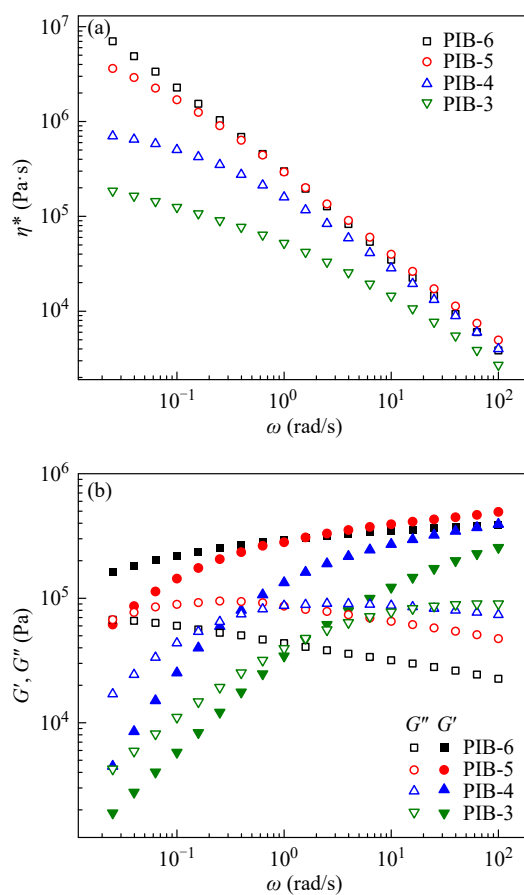


Fig. 2 Frequency (ω) dependence of (a) complex viscosity (η^*) and (b) storage modulus (G'), loss modulus (G'') for PIB samples with different molecular weights. Testing temperature is 190 °C.

熔体的弹性与缠结结构密切相关, 随着分子量增加, 每条分子链上平均缠结数目增多, 熔体的弹性增强.

2.3 PIB的拉伸行为及结构演变

2.3.1 连续拉伸

图3为不同分子量PIB样品的工程应力与拉伸倍率曲线, 分子量相对较低的PIB-1和PIB-2样品, 由于室温时无法成型而未能进行力学测试. 由图可知, 在相同拉伸倍率下PIB样品的拉伸应力随分子量增加而增大; PIB-3和PIB-4样品在拉伸倍率为5倍左右时呈现出较明显的屈服现象, PIB-3在拉伸至17倍时发生断裂; PIB-5样品在拉伸过程中也发生了屈服, 在随后的大倍率时出现应变硬化现象; PIB-6的拉伸曲线与硫化橡胶极为相似^[10], 样品在整个拉伸过程中未发生屈服, 且在大拉伸倍率时出现应变硬化. 需要指出的是, PIB-4、PIB-5和PIB-6在拉伸倍率达30倍时, 并未发生断裂, 只是由于样条从夹具中滑

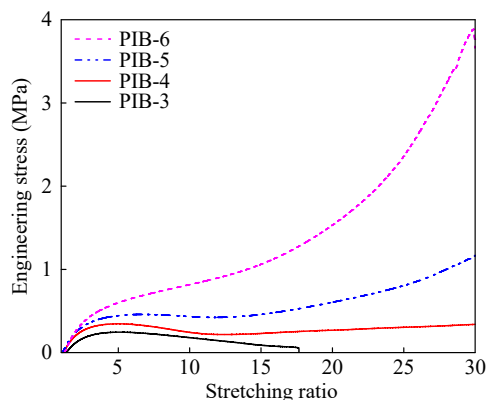


Fig. 3 The tensile curves of PIB samples with different molecular weights. The stretching strain rate is 10 min^{-1} .

脱而出现应力下降. 以上结果说明, UHMW-PIB样品具有优异的延展性, 断裂伸长率大于30倍.

PIB的拉伸行为与其内部结构的变化密切相关, 因此, 利用WAXD对拉伸前后样品的结晶结构进行表征. 如图4(a)所示, 未经拉伸(R1) PIB样品的2D-WAXD图样仅有一个弥散环, 说明此时PIB处于无定形状态, 相应的1D-WAXD曲线中衍射环位于 $q=0.99 \text{ \AA}^{-1}$. 图4(b)为拉伸倍率为11 (R11)时, PIB-4、PIB-5和PIB-6样品的WAXD结果, 2D-WAXD图样中出现了晶体的衍射, 由于取向结构的存在, 衍射环呈现明显的各向异性; 在 q 为 $0.6 \sim 1.6 \text{ \AA}^{-1}$ 范围内, 1D-WAXD曲线中

2个结晶衍射峰分别位于 $q=1.02 \text{ \AA}^{-1}$ 和 $q=1.43 \text{ \AA}^{-1}$, 相应的晶面间距分别为 0.618 和 0.438 nm . 对比图4(a)与4(b)可知, PIB在室温拉伸过程中发生了拉伸诱导结晶, 且分子量越高的样品由拉伸诱导形成的结晶衍射峰越明显; 经计算, 相同拉伸倍率时UHMW-PIB的结晶度随分子量增加而增大. 当拉伸倍率为11倍时, PIB-6样品的结晶度约为10.7%. 关于天然橡胶、合成橡胶及可结晶弹性体的拉伸诱导结晶的研究已被广泛报道^[11~13], Fuller等^[14]在1940年也曾报道过PIB的拉伸诱导结晶现象, 并给出了PIB的晶型及晶胞参数, PIB属正交晶, 晶胞参数分别为 $a=0.694 \text{ nm}$, $b=1.196 \text{ nm}$, $c=1.863 \text{ nm}$. Koch等^[15]利用同步辐射WAXD对UHMW-PIB的拉伸诱导结晶动力学进行研究, 并对所观察到的晶面进行指认, 位于 $q=1.02 \text{ \AA}^{-1}$ 处的衍射峰对应的晶面为(020), 取向后特征衍射位于赤道方向上; 位于 $q=1.43 \text{ \AA}^{-1}$ 处的衍射峰对应(131)晶面.

虽然拉伸诱导结晶的机理仍存在争议, 但是人们普遍认为形变诱导构象熵变在促进半结晶高分子的结晶方面起着重要作用^[16,17]. 室温处于橡胶态的PIB样品在未拉伸时为无定形状态, 靠内部的缠结网络支撑结构, 拉伸过程中, 分子量相对较低的样品, 分子链的松弛时间较短, 易发生

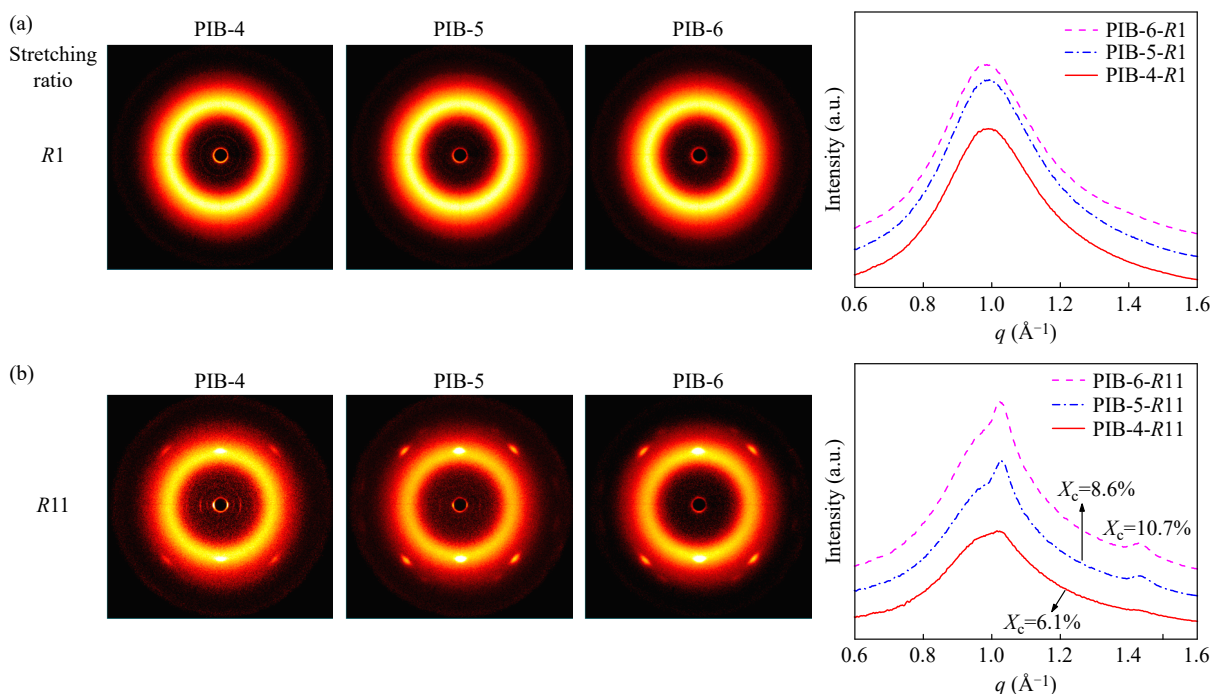


Fig. 4 2D and 1D-WAXD results of PIB-4, PIB-5, and PIB-6 under different stretching conditions: (a) initial state (R1) and (b) stretched to ratio of 11 (R11). The stretching direction is horizontal.

解缠结而出现屈服；而 UHMW-PIB 样品由于分子链的松弛时间长，难以发生解缠结，在拉伸过程中未出现屈服现象。随拉伸倍率增加，分子链构象熵降低^[18]，导致结晶成核位垒降低，晶体的平衡熔点升高^[19]，PIB 中发生拉伸诱导结晶，拉伸曲线中出现应变硬化现象。

2.3.2 循环拉伸

图 5 为将样条拉伸至 9 倍后反向回复至应力为 0 并经 10 次循环所记录的循环拉伸曲线，由图可知，第一次加载—卸载周期之间力学曲线的滞后最大；拉伸应力随加载次数增加而减小；样条经拉伸后无法回复至原长，且残余倍率随循环次数增加而增大。对比图 5(a)与 5(b)可知，PIB-6 经多次循环后残余倍率相接近，其循环拉伸行为优于 PIB-5。由图 3 可知，拉伸倍率为 9 倍时，PIB-5 已经发生了由分子链解缠结而导致的屈服，在应力卸载过程中，缠结结构难以重建，因此残余倍率较大；PIB-6 在循环拉伸过程中分子链的解缠结程度较低，残余倍率明显低于 PIB-5。

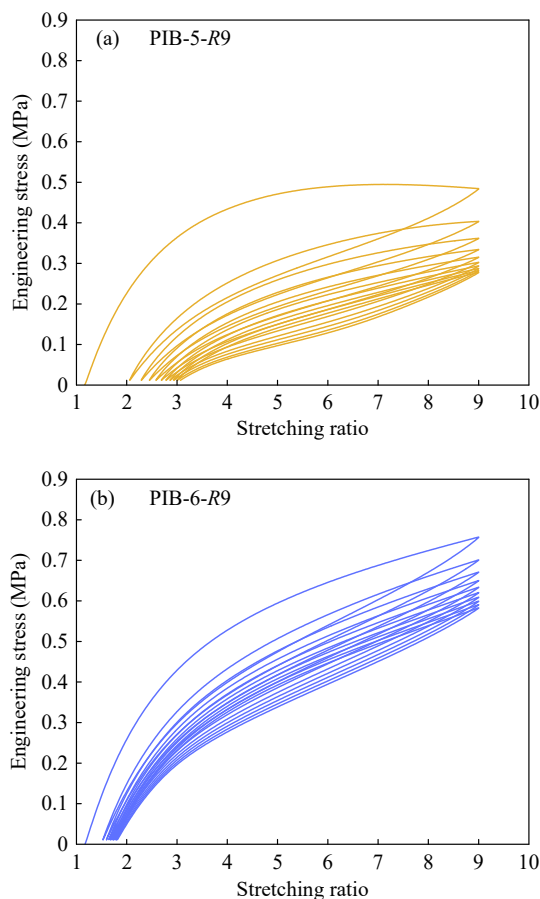


Fig. 5 The tensile loading-unloading curves of (a) PIB-5 and (b) PIB-6 stretched to ratio of 9 (R9) with ten cycles.

图 6 总结了 PIB-5 与 PIB-6 两个样品拉伸至不同倍率经循环拉伸 10 次后的残余倍率。对于同一样品，循环后残余倍率随拉伸倍率增大而增大；PIB-6 的循环残余倍率明显低于 PIB-5，即使拉伸倍率高达 10 倍，残余倍率仅为 1.97。为进一步评估 UHMW-PIB 的循环拉伸性能，将 PIB-6 拉伸至不同倍率后回复的连续循环过程展示于图 7(a)，样品的残余倍率随拉伸倍率的增加而缓慢增大。将 PIB-6 的循环拉伸行为与典型的热塑性弹性体聚氨酯(TPU)进行对比，如图 7(b)所示。与 Creton 等报道的 TPU^[20]相比，在拉伸倍率相同的情况下，PIB 的残余倍率更低，循环拉伸回复性能更优异。

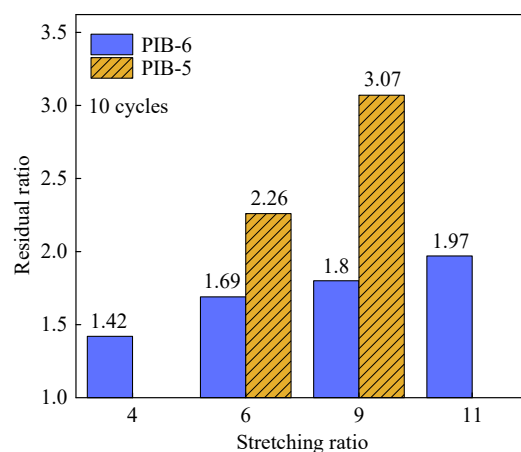


Fig. 6 Residual ratios of PIB-5 and PIB-6 after 10 cycles of different stretching ratios.

由图 4 可知，UHMW-PIB 经大倍率拉伸会发生诱导结晶，结晶结构的变化势必会影响材料的循环拉伸行为。因此，利用 WAXD 原位地表征 PIB-6 在应力连续加载和卸载过程中的结构变化，图 8 为 2D-WAXD 图样。图 8(a)是初始样品的 WAXD 二维图样，样品处于各向同性的无定形状态。加载过程中(图 8(b))，随着拉伸倍率的增加，衍射图样由各向同性逐渐变为各向异性；当拉伸倍率为 3 倍(R3)时，无定形区发生微弱取向；R5 时样品中无定形区的取向变得明显；当拉伸倍率增至 6 倍(R6)时，样品内出现了取向的晶体，图 9(a)中，R6 的 1D WAXD 曲线在 $q=1.02 \text{ \AA}^{-1}$ 处出现结晶衍射峰；随拉伸倍率增加，衍射峰强度增强，说明样品的结晶度随拉伸倍率增大而增加；相对应地，图 7(a)中拉伸应力随之增大。如图 8(c)与图 9(b)所示，当应力回复至 0，样

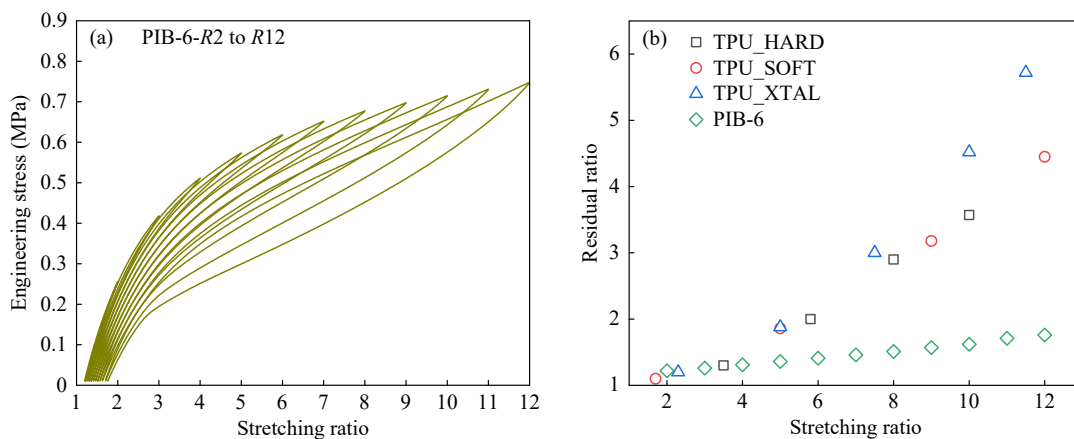


Fig. 7 (a) Cyclic deformation curves for PIB-6; (b) The residual ratio versus stretching ratio for PIB-6 and three TPU samples from the work of Creton *et al.* [20].

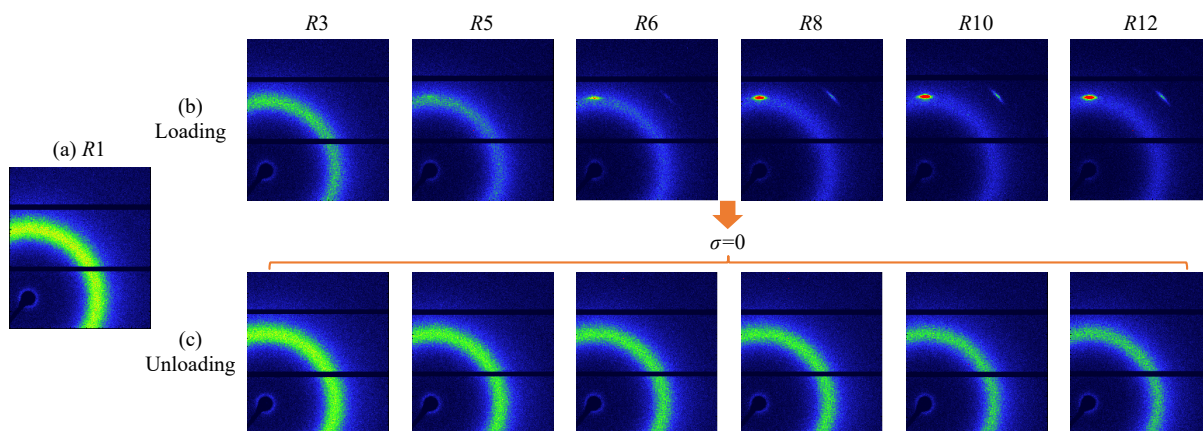


Fig. 8 2D-WAXD patterns of PIB-6 during loading and unloading processes. The stretching direction is horizontal.

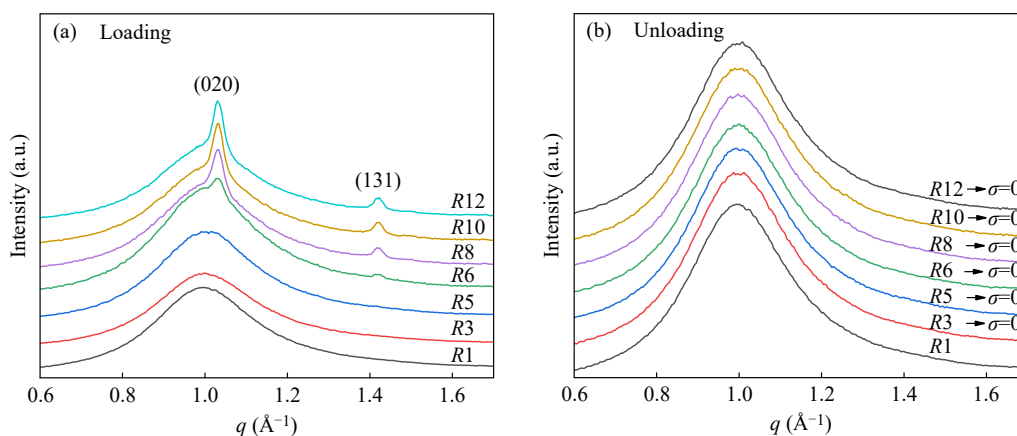


Fig. 9 1D-WAXD profiles of PIB-6 during (a) loading and (b) unloading processes.

品的 WAXD 谱图已与初始状态(R1)基本相同, PIB-6中各向异性的结晶衍射峰消失, 样品由结晶态恢复至非晶态. 图 7(a)中应变回复过程中由于样品结晶度降低, 拉伸应力逐渐减小, 且小于相同拉伸速率下加载过程中的应力. WAXD的结果表明, UHMW-PIB 的连续循环拉伸过程伴随着

内部结晶结构的形成与消失.

3 结论

通过对不同分子量 PIB 的流变行为进行研究, 明确了分子量与 PIB 的黏弹性和弹性的对应关系. PIB 样品的拉伸行为同样具有分子量依赖性, 相

同拉伸倍率下的应力随分子量增加而增大, 由分子链解缠结导致的拉伸屈服随分子量增加而消失. 以弹性为主的UHMW-PIB样品表现出优异的延展性和回弹性, 循环拉伸后残余倍率低于文献报道中聚氨酯热塑性弹性体. WAXD结果表明, UHMW-PIB在拉伸至大倍率时发生诱导结晶, 导

致应变硬化现象的发生, 且结晶度随分子量增加而增大; 在应力卸载过程中, 所形成的晶体会逐渐熔化, 恢复到非晶态. 本文的研究说明PIB的分子量、缠结结构和拉伸诱导结晶过程对于其流变与拉伸行为具有显著影响, 将PIB的结构与性能进行关联能够为PIB的工业应用提供参考.

REFERENCES

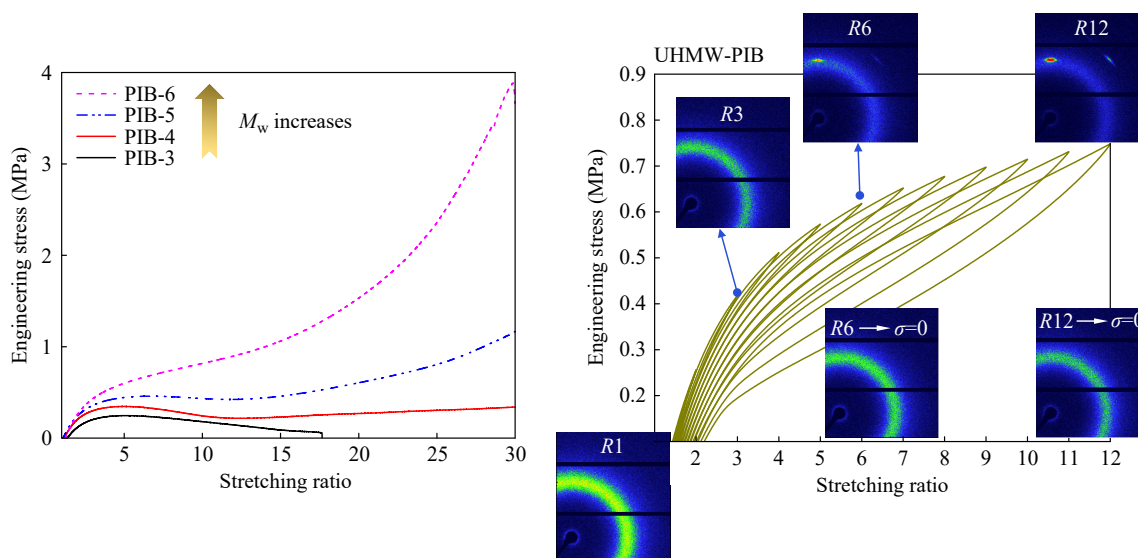
- 1 李慧芳, 贾军纪, 黄安平, 朱博超. 聚异丁烯的性能及应用. 广东化工, **2014**, 41(8), 84, 90.
- 2 魏绪玲, 徐典宏, 龚光碧, 张华强, 梁滔, 李晶, 徐小妹, 朱晶. 国内外聚异丁烯生产现状. 合成橡胶工业, **2020**, 43(6), 521–526.
- 3 Roy, D.; Roland, C. M. Reentanglement kinetics in polyisobutylene. *Macromolecules*, **2013**, 46(23), 9403–9408.
- 4 Ransom, T. C.; Roy, D.; Puskas, J. E.; Kaszas, G.; Roland, C. M. Molecular weight dependence of the viscosity of highly entangled polyisobutylene. *Macromolecules*, **2019**, 52(14), 5177–5182.
- 5 Plazek, D. J.; Zheng, X. D.; Ngai, K. L. Viscoelastic properties of amorphous polymers. I. Different temperature dependences of segmental relaxation and terminal dispersion. *Macromolecules*, **1992**, 25(19), 4920–4924.
- 6 Drucker, D. C. In: Harrison, V. G. W. ed. *Proceedings of the Second International Congress on Rheology*. London: Butterworth, **1954**. 156–163.
- 7 Plazek, D. J.; Chay, I. C.; Ngai, K. L.; Roland, C. M. Viscoelastic properties of polymers. 4. Thermorheological complexity of the softening dispersion in polyisobutylene. *Macromolecules*, **1995**, 28(19), 6432–6436.
- 8 Santangelo, P. G.; Roland, C. M.; Puskas, J. E. Rheology of star-branched polyisobutylene. *Macromolecules*, **1999**, 32(6), 1972–1977.
- 9 卢新亚, 姜炳政. 高聚物玻璃化转变温度和分子参数的关系II. 分子量对玻璃化转变温度的影响. 高分子学报, **1990**, (5), 532–537.
- 10 Treloar, L. R. G. *The Physics of Rubber Elasticity*. Oxford: Oxford UK, **1975**. 2–3.
- 11 Tosaka, M.; Murakami, S.; Poompradub, S.; Kohjiya, S.; Ikeda, Y.; Toki, S.; Sics, I.; Hsiao, B. S. Orientation and crystallization of natural rubber network as revealed by WAXD using synchrotron radiation. *Macromolecules*, **2004**, 37(9), 3299–3309.
- 12 Toki, S.; Sics, I.; Ran, S. F.; Liu, L. Z.; Hsiao, B. S.; Murakami, S.; Tosaka, M.; Kohjiya, S.; Poompradub, S.; Ikeda, Y.; Tsou, A. H. Strain-induced molecular orientation and crystallization in natural and synthetic rubbers under uniaxial deformation by *in-situ* synchrotron X-ray study. *Rubber Chem. Technol.*, **2004**, 77(2), 317–335.
- 13 Zhu, P.; Dong, X.; Wang, D. J. Strain-induced crystallization of segmented copolymers: deviation from the classic deformation mechanism. *Macromolecules*, **2017**, 50(10), 3911–3921.
- 14 Fuller, C. S.; Frosch, C. J.; Pape, N. R. X-ray examination of polyisobutylene. *J. Am. Chem. Soc.*, **1940**, 62(8), 1905–1913.
- 15 Koch, M. J. H.; Bordas, J.; Schöla, E.; Broecker, H. C. Kinetic study of the crystallization of stretched polyisobutylene using synchrotron radiation. *Polym. Bull.*, **1979**, 1(10), 709–714.
- 16 Zhao, B. J.; Li, X. Y.; Huang, Y. J.; Cong, Y. H.; Ma, Z.; Shao, C. G.; An, H. N.; Yan, T.; Li, L. B. Inducing crystallization of polymer through stretched network. *Macromolecules*, **2009**, 42(5), 1428–1432.
- 17 Candau, N.; Laghmach, R.; Chazeau, L.; Chenal, J. M.; Gauthier, C.; Biben, T.; Munch, E. Strain-induced crystallization of natural rubber and cross-link densities heterogeneities. *Macromolecules*, **2014**, 47(16), 5815–5824.
- 18 Flory, P. J. Thermodynamics of crystallization in high polymers. I. Crystallization induced by stretching. *J. Chem. Phys.*, **1947**, 15(6), 397–408.
- 19 Zhang, C. B.; Liu, C.; Wang, L.; Zhao, Y.; Liu, G. M.; Wang, D. J. Verification of thermodynamic theories of strain-induced polymer crystallization. *Chem. Commun.*, **2022**, 58, 286–289.
- 20 Scetta, G.; Ju, J. Z.; Selles, N.; Heuillet, P.; Ciccotti, M.; Creton, C. Strain induced strengthening of soft thermoplastic polyurethanes under cyclic deformation. *J. Polym. Sci.*, **2021**, 59(8), 685–696.

Research Article

Molecular Weight Dependence of Properties of Polyisobutylenes

Chun-bo Zhang^{1*}, Bo Yang², Min-qiao Ren¹, Xue-fei Jia¹, Shen Wang¹, Juan Li¹, Long-gui Zhang¹, Yi-xian Wu^{3*}⁽¹⁾SINOPEC (Beijing) Research Institute of Chemical Industry Co., Ltd., Beijing 100013)⁽²⁾Institute of Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190)⁽³⁾State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029)

Abstract The rheological and tensile behaviors of polyisobutylenes (PIBs) with different molecular weights were studied. The structural evolution of ultrahigh molecular weight PIB (UHMW-PIB) during uniaxial and cyclic deformation was traced by wide-angle X-ray diffraction (WAXD). The molecular weight of PIB in relation to its viscosity, viscoelasticity and elasticity was determined. The UHMW-PIB, which is mainly elastic, exhibits excellent ductility during uniaxial tensile process. The results of WAXD indicate that the stretch-induced crystallization takes place in the UHMW-PIB when stretched to large ratio. As the stretching ratio is 11, the crystallinity of UHMW-PIB with weight-average molecular weight of 3.28×10^6 g/mol is as high as 10.7%. The UHMW-PIB shows good strain recovery performance after cyclic stretching. Compared to the thermoplastic polyurethane in the literature, the residual ratio of UHMW-PIB is much lower when the stretching ratio is the same. In the unloading process, the formed crystallites will gradually melt and return to the amorphous state. The tensile behavior of PIB is closely related to its molecular weight, entanglement structure and stretch-induced crystallization. This work would provide reference for the industrial application of PIB.



Keywords Polyisobutylene, Molecular weight, Rheology, Cyclic deformation, Stretch-induced crystallization

* Corresponding authors: Chun-bo Zhang, E-mail: zhangchb.bjhy@sinopec.com

Yi-xian Wu, E-mail: wuyx@mail.buct.edu.cn