

Exxon™ 溴化丁基橡胶

ExxonMobil

Exxon™ 溴化丁基橡胶 混炼和应用手册

动力, 与你我同在™



摘要

溴化丁基橡胶 (BIIR) 是含有活性溴的异丁烯-异戊二烯共聚物弹性体。由于溴化丁基橡胶主要为和丁基橡胶一样的饱和聚异丁烯主链，因此具备丁基聚合物分子的许多特性。其中包括物理强度、减震性、低渗透性以及暴露于环境下的抗老化和耐候性能。

随着卤化丁基橡胶气密层的推广和使用，现代子午线轮胎在许多方面有了突破。在轮胎气密层中使用这类橡胶可以改善气密性，提高气密层与轮胎胎体之间的粘合和轮胎耐久性。

由于溴化丁基橡胶聚合物主链高度饱和，因此其硫化过程的化学反应机理比通用弹性体（例如天然橡胶或聚丁二烯橡胶）更加复杂。卤化异戊二烯单元的立体化学结构以及常用促进剂的碱度十分重要。因此，理解溴化丁基橡胶弹性体和溴化丁基橡胶混炼胶的化学原理也变得十分重要。通过适当地配合，除了轮胎气密层以外，溴化丁基橡胶在许多其它应用方面也表现出卓越的性能，包括轮胎胎侧、汽车发动机座、特种传送带覆盖层和医药等应用领域。

1.	简介	4
2.	溴化丁基橡胶聚合物	5
3.	溴化机理和工艺概述	8
4.	溴化丁基橡胶的硫化	9
5.	溴化丁基橡胶与其它弹性体的共混	12
6.	混炼指南	16
7.	优化关键性能	18
8.	溴化丁基橡胶混炼胶加工	20
9.	使用星形支化溴化丁基橡胶提高加工性能	26
10.	溴化丁基橡胶应用	27
11.	总结	41
	附录 1	42
	附录 2	43
	附录 3	44
12.	参考文献	45

1. 简介

溴化丁基橡胶 (BIIR) 是含有活性溴的异丁烯-异戊二烯共聚物弹性体。由于溴化丁基橡胶主要为和丁基橡胶一样的饱和聚异丁烯主链，因此具备丁基橡胶分子的许多特性。其中包括物理强度、减震性、低玻璃化温度、低渗透性以及暴露于环境下的抗老化和耐候性能。

在结构上，溴化丁基橡胶与氯化丁基橡胶类似，因而也具有相似的性质；而且，由于卤素的反应活性，所以溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶一样，比丁基橡胶具有更广泛的硫化特性。卤化丁基橡胶可与不饱和通用弹性体（例如天然橡胶 (NR)、聚丁二烯橡胶 (BR) 和丁苯橡胶 (SBR)）更好地共同硫化，同时保持了高度饱和主链结构的其它特性。

与氯化丁基橡胶相比，溴化丁基橡胶的碳-溴键能低于氯化丁基橡胶的碳-氯键能，因此表现出更高的交联活性，混炼胶的硫化速度更快，能够利用更广泛的硫化体系。因此，与氯化丁基橡胶相比，溴化丁基橡胶与通用弹性体的共硫化相容性更好。EXXON[®] 星形支化溴化丁基橡胶是包含接枝的异丁烯和异戊二烯溴化共聚物。它具有独特的分子量分布，包含一小部分高分子量的星形支化分子，相比传统溴化丁基橡胶聚合物，可以改善混炼胶的加工性能。

EXXON[®] 溴化丁基橡胶牌号

表 I 显示了 EXXON[®] 溴化丁基橡胶的牌号¹。这些规格是按照门尼黏度划分，硫化性能是基于 ASTM D3958 混炼胶参考配方确定的²。溴化丁基橡胶牌号覆盖了一定范围的聚合物黏度，通过对功能溴和添加剂含量的调整，例如硬脂酸钙、环氧化大豆油 (ESBO) 和叔丁基对甲酚（丁基羟基甲苯，BHT），可以提供两种不同的硫化速度。EXXON[®] 星形支化溴化丁基橡胶牌号的差异主要体现在聚合物黏度上。所有牌号的含水量、灰分和添加剂含量均相似。

应用指南

EXXON[®] 溴化丁基橡胶的主要用途是无内胎轮胎气密层。溴化丁基橡胶混炼胶同时具备丁基橡胶的低渗透性以及轮胎胎体胶之间优异的共硫化相容性和粘合性。

通过适当地配合，在轮胎气密层混炼胶中加入 100 份溴化丁基橡胶，可以显著提高轮胎充气压力保持率 (IPR)，将进入胎体的空气扩散量降至很低，帮助最大程度地提高轮胎胎面寿命、轮胎耐久性和汽车燃油经济性。在对气密要求不高的应用领域中，可使用溴化丁基橡胶与通用弹性体（例如天然橡胶）的共混物^{1,3}。

溴化丁基橡胶具有共硫化普适性，可以形成热稳定的交联结构，使它可以被用于传送带覆盖层，尤其适合高温应用。传送带由多个层构成，这些层之间需要高强度的粘合性。

溴化丁基橡胶能够通过硫化体系快速硫化，所产生的可萃取残留物很少，因此成为医药领域中的常用弹性体。防水汽渗透特性是溴化丁基橡胶的另一大优点。

表 I

EXXON[®] 溴化丁基橡胶牌号示例¹ (ASTM D3958)

牌号	单位	2222	2235	2255	2211	2244
门尼黏度 抗氧化剂	ML 1 + 8 (125° C)	32 ± 5	39 ± 5	46 ± 5	32 ± 5	46 ± 5
	质量百分比	最小 0.02	最小 0.02	最小 0.02	最小 0.02	最小 0.02
溴	质量百分比	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.2	2.0 ± 0.2	2.1 ± 0.2	2.1 ± 0.2
稳定剂	质量百分比	1.3 ± 0.3	1.3 ± 0.3	1.3 ± 0.3	1.3 ± 0.3	1.3 ± 0.3
水含量	质量百分比	最大 0.3	最大 0.3	最大 0.3	最大 0.3	最大 0.3
性能规格标准 (流变仪 ODR 2000)						
MH	dNm	34.0 ± 7.0	37.0 ± 7.0	41.0 ± 7.0	36.0 ± 7.0	43.0 ± 7.0
ML	dNm	12.0 ± 4.5	14.0 ± 4.5	16.0 ± 4.5	12.0 ± 4.5	16.0 ± 4.5
ts2	分钟	4.0 ± 2.5	4.0 ± 2.5	4.0 ± 2.5	4.0 ± 2.5	3.5 ± 2.5
t'50	分钟	8.0 ± 3.0	7.5 ± 3.0	7.5 ± 3.0	6.0 ± 3.0	6.0 ± 3.0
t'90	分钟	10.5 ± 4.0	10.0 ± 4.0	10.0 ± 4.0	8.5 ± 4.0	8.0 ± 4.0

2 溴化丁基橡胶聚合物

溴化丁基橡胶是在己烷溶液中，将溴与丁基橡胶发生化学反应生成的。BF Goodrich 公司的 Crawford 和 Morrissey 在间歇式反应工艺中使用溴化剂（例如 n-溴代琥珀酰亚胺）进行研究之后，首先发表了使用少量溴可以对丁基橡胶加以改性的报导⁴。

在埃克森美孚化工公司，研究人员将氯元素加入丁基橡胶的己烷溶液，实现了丁基橡胶的氯化⁵。并在 1960 年于伦敦发表的论文中介绍了氯化溴化工艺⁶。此外，还介绍了卤化的化学原理以及交联机制的早期研究成果，以及硫化产物的化学和物理特性^{7,8}。

氯化丁基橡胶的商业化生产始于 1961 年。氯化丁基橡胶具备良好的特性和成本优势，在主要工业应用（例如轮胎气密层）中倍受青睐。根据合同，BF Goodrich 开展了某些丁基橡胶溴化的研究，该公司继续在市场上销售商用牌号的溴化丁基橡胶，为期约 5 年。1981 年，在积累了 21 年的卤化弹性体生产经验之后，埃克森美孚宣布进入溴化丁基橡胶生产领域。

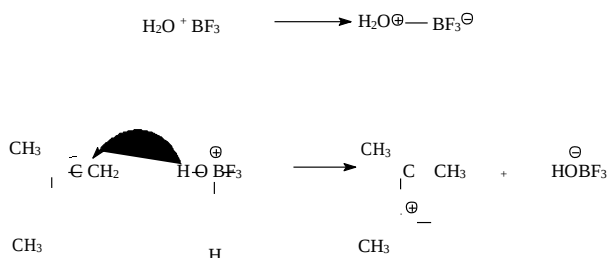
1992 年，埃克森美孚推出了商业化的全新溴化丁基橡胶牌号系列 EXXON[®] 星形支化溴化丁基橡胶，这一牌号系列具有优异的工厂加工性能。这些产品不同于传统的溴化丁基橡胶，它们具有独特的分子量分布，包含一小部分高分子量的星形支化分子⁹。

溴化丁基橡胶的商业化生产

溴化丁基橡胶的生产工艺分为两个步骤。首先是异丁烯和异戊二烯发生聚合反应，生成丁基橡胶 (IIR)，然后通过溴化来得到溴化丁基橡胶⁹。

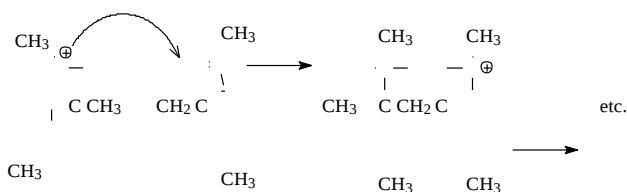
丁基橡胶 (IIR) 是使用高纯度异丁烯和异戊二烯合成的。聚合机制包含复杂的阳离子反应。催化剂体系是含引发剂的路易斯酸共引发剂。常见的路易斯酸共引发剂包括三氯化铝、二氯化烷基铝、三氯化硼、四氯化锡和四氯化钛。使用的引发剂通常是布朗斯特酸，例如水、盐酸、有机酸或卤代烷。在引发步骤中，异丁烯单体与路易斯酸催化剂进行反应时会生成带正电荷的碳阳离子（也称碳正离子）。图 1 是引发步骤的简单示意图，供演示使用。

图 1
阳离子聚合反应引发步骤的简图



在链增长步骤中单体链节不断地增长，直到发生链转移反应或链终止反应（图 2）。温度、溶剂极性以及反离子存在与否都会影响到这个放热反应的链增长。

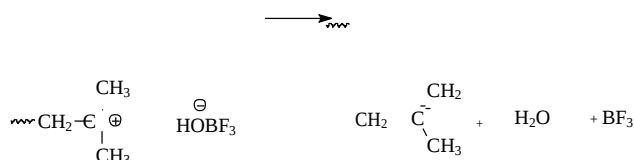
图 2
链增长步骤的简化示意图



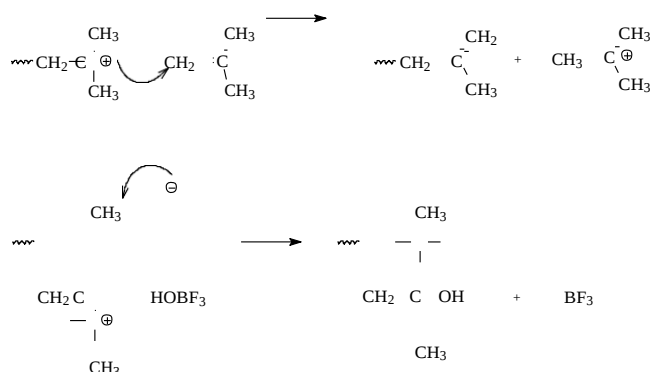
在终止高分子链增长的链转移步骤中，聚合物链的碳正离子与异丁烯或异戊二烯单体发生反应，或者与其它化学成分（例如溶剂或反离子）发生反应，中止高分子链的增长并且形成新的聚合物增长链（图 3）。降低聚合温度可以减慢链转移的速度，产生分子量更高的丁基聚合物。异戊二烯主要发生反式-1,4-加成。

聚合反应终止是通过一些方法与不断增长的碳正离子发生不可逆的破坏反应，包括：抑制离子对，共聚单体脱氢、形成稳定的烯丙基碳正离子或者与亲核试剂（例如酒精或胺）进行反应。通过这些方法可以确定终止点，控制丁基橡胶分子量，并且生成惰性聚合物，以后再进行卤化。

图 3
链终止步骤的简图



此外，可能会发生以下两种副反应：



在使用最广泛的丁基橡胶制造工艺中，当路易斯酸引发反应后，反应釜中将形成分散在氯甲烷中的丁基橡胶细小颗粒悬浮液。这个反应是强放热的，可以通过控制聚合温度（通常为 -100°C 到 -90°C）得到高分子量产物。最常见的聚合工艺使用氯甲烷作为反应溶剂，然后使用沸腾的液态乙烯冷却带走反应热量并保持所需的低温。

丁基橡胶的最终分子量主要通过控制引发速度和链转移反应速度来确定。对进料系统进行提纯，可以帮助最大限度地减

少能够终止链增长步骤的水分和含氧有机化合物。氯甲烷和

未反应的单体将随着蒸汽和热水闪蒸出，经过干燥和提纯，再重新回收到反应釜中。稳定剂（硬脂酸钙）和抗氧化剂（BHT）将被输送到热水/聚合物悬浮液中，用来稳定聚合物和防止结块。

对于普通丁基橡胶的生产，接下来通过一系列的挤出、脱水干燥步骤进行过滤和干燥，从热水悬浮液中提出聚合物。使用流化床输送带或风干装置将产品冷却到合适的包装温度。

卤化过程中，在强搅拌的反应釜内将溴加入丁基橡胶溶液。离子型卤化反应非常迅速。每反应 1 摩尔的溴分子可以释放出 1 摩尔的氢溴酸。因此，必须使用碱性溶液将反应溶液中和，例如氢氧化钠。然后，使用蒸汽和热水来闪蒸和分离溶剂。还要向其中加入硬脂酸钙，防止聚合物结块。生成的聚合物水悬浮液经过过滤、干燥和冷却等步骤的处理，工艺过程与常规（未卤化）丁基橡胶类似。最终干燥产品是小碎屑状，经过称重和压缩后打包成捆（包重为 34 公斤），然后使用 EVA 包装膜包装发运。

3. 溴化机理和工艺概述

溴化丁基橡胶是在温度约 50°C 的条件下，在丁基橡胶的己烷溶液中加入溴元素生成的。溴代反应通过类异戊二烯链节上的离子取代反应完成。溴化过程中，要对溴的量进行控制，以使弹性体中几乎每个类异戊二烯链节都与一个溴原子相结合。反应中生成的溴化氢与碱性水溶液中中和。

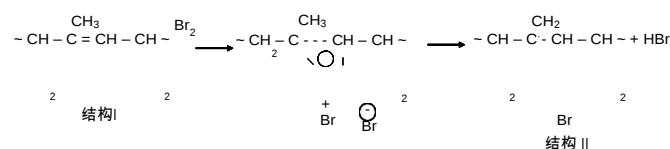
此外，还需要加入硬脂酸钙、丁基羟基甲苯 (BHT) 和环氧化大豆油 (ESBO)，以防止在完成阶段和存储期间发生脱卤化氢和氧化反应。简而言之，硬脂酸钙呈弱碱性，可与多余的溴化氢 (HBr) 发生反应，从而充当溴化丁基橡胶的稳定剂。但同时它还会抑制混炼胶的硫化速度，因此需要严格控制溴化丁基橡胶中的硬脂酸钙用量。环氧化大豆油可以中和橡胶中生成的任何游离酸，例如硬脂酸。丁基羟基甲苯广泛应用于许多弹性体的生产工艺中，它是一种抗氧化剂，有助于确保聚合物的保存期限要求并且防止降解反应。

生成的原材料通过一系列的脱水步骤，最后用塑料薄膜打包封装。丁基橡胶的生产过程能耗非常高。聚合反应在 -90 到 -100°C 条件下发生，而要得到溴化丁基橡胶成品，温度必须足够高才能除去水分。

化学反应机理

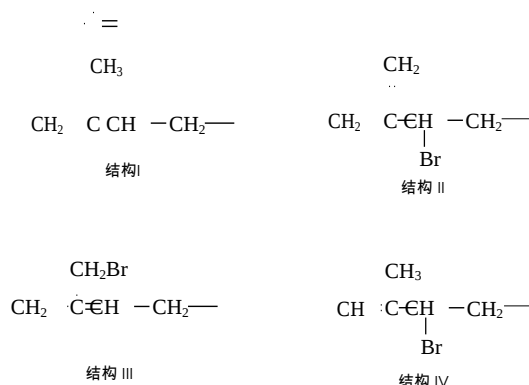
主要的溴化反应采用的是我们已经明确的溴离子反应机理，这种反应会引起双键转移并形成环外亚甲基烯丙基溴化物 (图 5：结构 II)。然后，发生有限的烯丙基重排和双键转移。

图 5
溴离子反应机理



溴化丁基橡胶中的溴含量以重量百分比(wt %)表示。图 6 显示了溴化丁基橡胶中含溴官能团的结构^{9, 10, 11}。溴的总含量包括图 6 中所示的有机溴成分，以及诸如溴化钙之类的无机溴。结构 II 是溴化丁基橡胶中的主要结构，占 50% 到 60%，其次是结构 I，占 30% 到 40%。其余约有 5% 到 15% 为结构 III。结构 IV 通常只有 1% 到 3%。

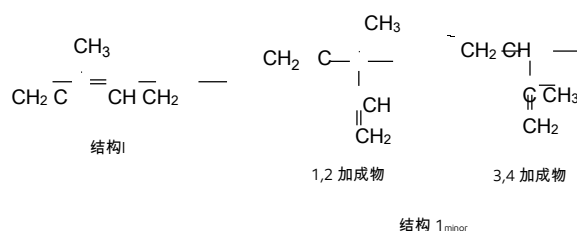
图 6
溴化丁基橡胶中的异戊二烯链节结构^{9,10,11}



异戊二烯的含量在 0.8 到 3.0 mol% 之间，具体取决于生产商和特定牌号。它们以反式-1,4 结构头尾相连排列，结合成为无规的线性共聚物。研究表明，图 6 中所述结构 1 是主要构型，约占非卤化链式异戊二烯的 94%。

据研究，结构 1_{minor} 由 1,2- 和 3,4- 加成物以及包含分支点的异戊二烯链节组成。图 7 说明了结构 1_{minor} 的三种构型。未发现任何 3,4- 加成物。有人认为 1,2- 加成物具有支化结构。虽然公认存在结构 1_{minor}，但其准确构型仍有待进一步澄清，主要困难在于这类结构在聚合物中的含量非常低^{12,13}。

图 7
有人提出的结构 1_{minor} 构型

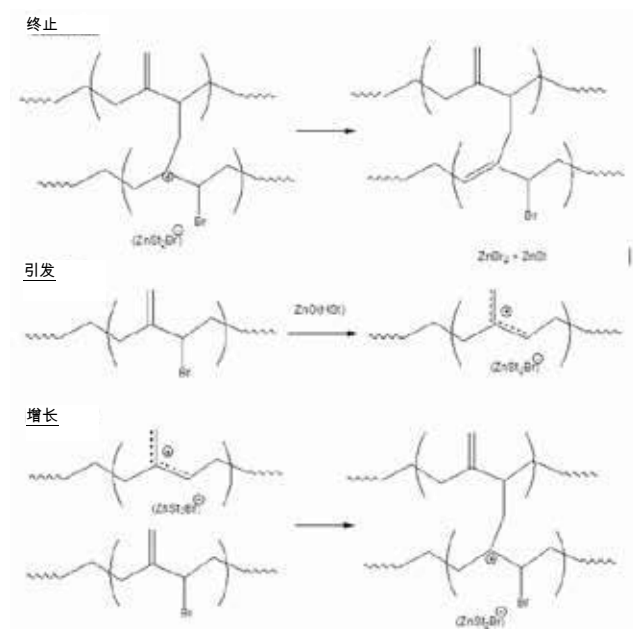


4. 溴化丁基橡胶的硫化

溴化丁基橡胶与氧化锌的交联过程会发生烷基化反应，形成碳-碳键。对溴化丁基橡胶进行脱卤化氢处理以形成卤化锌催化剂是这个交联反应的一项重要特征¹⁰。

在丁基橡胶的类异戊二烯链节溴化过程中，具备环外亚甲基基团的烯丙基溴化物结构是主要的反应结构。如果存在氧化锌，此结构通过脱溴反应进行初步交联，形成如图 8 中所示的烯丙基碳正离子。

图 8
硫化过程中烯丙基碳正离子的形成^{10,14,15,16}



未添加稳定剂时，溴化丁基橡胶的交联速度和脱卤速度要比氯化丁基橡胶快许多倍。如果使用了稳定剂，这两种卤化丁基橡胶在速度常数方面的差异将显著降低。如果添加了防焦剂和使用更复杂的硫化体系，溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶混炼胶之间明显的硫化速度差异可得到进一步调整。

硫化工艺路线

存在烯丙基溴时，可以使用多种方法来硫化溴化丁基橡胶。我们已经总结出了不同硫化剂对溴化丁基橡胶交联的影响，如需更多信息，敬请参考www.butylrubber.com.cn 网站上的手册“丁基橡胶、卤化丁基橡胶和 BIMSM 弹性体的参考硫化体系”。

氧化锌硫化体系

氧化锌与少量硬脂酸一起，可作为溴化丁基橡胶的硫化体系。氧化锌硫化体系非常简单，常用于监控产品质量以及要求可萃取物含量低的特种用途（例如药用密封件）。使用氧化锌硫化体系硫化溴化丁基橡胶时，需要注意以下事项：

- 氧化锌硫化对酸性和碱性混炼胶成分十分敏感。一般来说，酸会加快硫化速度，而碱则会减慢硫化速度。水是一种强效防焦剂，因为它会与反应中间体复合。必须将所有混炼胶成分的酸、碱和水含量考虑在内；例如，酸性黏土可加速硫化，
- 而硅酸钙和二氧化硅可减慢硫化。
- 使用硬脂酸促进氧化锌硫化时，在溴化位置会发生羧酸盐取代反应。因此，硬脂酸会加快硫化速度、降低焦烧安全性并降低最终硫化程度，这一点可通过流变仪中的扭矩变化（MH - ML 或 ΔT ）测量出来。与之相反，硬脂酸钙会同时降低硫化程度和硫化速度。

与硫磺硫化的通用弹性体（例如天然橡胶（NR）和丁苯橡胶（SBR））的交联相比，通过氧化锌硫化体系形成的碳-碳键交联可在溴化丁基橡胶中生成热稳定性更高的交联网络。附录 1 中提供了一系列弹性体的行业缩写。

使用秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐改良的氧化锌硫化体系

在不使用硫磺的情况下，添加秋兰姆或二硫代氨基甲酸盐可以提高硫化程度并缩短焦烧时间。这些硫化体系可以得到非常稳定的交联网络，压缩永久变形低，因此这些橡胶非常适合用于注射成型机械制品。

使用噻唑和次磺酰胺改良的氧化锌硫化体系

在高度不饱和的通用橡胶硫化中，巯基苯并噻唑和次磺酰胺是使用最广泛的主促进剂。与氧化锌和硫磺结合使用时，它们还十分适用于硫化 100 份含量的溴化丁基橡胶配方以及溴化丁基橡胶与不饱和弹性体的共混物¹⁰。附录 2 和 3 给出了硫化体系中所使用的各种促进剂的行业缩写。

在实际应用中，噻唑/硫磺/氧化锌硫化体系是最有效的体系之一，适合复合材料（例如轮胎气密层）中的 100 份含量的溴化丁基橡胶混炼胶。利用该体系生产的硫化产品具有耐热和耐疲劳等特性，并且对大多数轮胎胎体混炼胶具有良好的粘合性。

使用二硫化烷基酚改良的氧化锌硫化体系

二硫化烷基酚可用于调整溴化丁基橡胶混炼胶的焦烧时间或诱导时间，即使采用了防焦剂也一样。虽然含有二硫化烷基酚的硫化体系一般不在溴化丁基橡胶中用于促进共硫化，但此类硫化体系有助于根据最终成品的要求优化粘合性和耐热性。经验表明，二硫化烷基酚促进剂还可用于调整卤化丁基橡胶混炼胶的焦烧时间和硫化诱导时间。

使用烷基酚醛树脂改良的氧化锌硫化体系

烷基酚醛树脂及其卤化衍生物是适用于溴化丁基橡胶的高效硫化剂。在普通丁基橡胶中通常需要 6 至 10 份此类树脂，而在溴化丁基橡胶中只需 0.5 至 2.5 份便可获得很好的硫化程度。一般而言，与氧化丁基橡胶配合时，无需使用提供卤素的催化剂。酚醛树脂硫化过程可能会伴有烷基化反应，因此，硫化速度和交联的形成也会受到前面氧化锌硫化体系中提及的类似因素的影响¹⁰。酚醛树脂硫化提供了另一种无硫磺的硫化工艺，适合一些要求可萃取物含量低的应用领域。

仅使用硫磺的硫化体系

单独使用硫磺即可硫化溴化丁基橡胶，无需氧化锌或其它硫化剂。尽管该体系在实际应用中意义不大，但为溴化丁基橡胶的硫化普适性提供了思路。单一的硫磺硫化容易发生还原，而氧化锌硫化通常不会发生还原。使用自由基清除剂，例如酚类抗氧化剂，可以抑制仅使用硫磺的硫化体系。这可以表明此体系发生的是自由基交联机制。使用碱性氧化物可以抑制还原的趋势，例如氧化镁或氧化钙（它们可以与溴化氢发生反应）。使用硫磺体系对溴化丁基橡胶混炼胶进行硫化，可以提高溴化丁基橡胶与高度不饱和橡胶的共硫化能力，这一点非常重要。

硫化过程中形成的 N-亚硝胺

亚硝胺的形成需要含有仲胺的硫化剂。常用的促进剂中都含有仲胺基团，包括二硫代氨基甲酸盐（例如二乙基二硫代氨基甲酸盐（ZDEC））、秋兰姆（例如二硫化四甲基秋兰姆（TMTD））和次磺酰胺（例如，苯并噻唑次磺酰胺（MBS））以及一些专用促进剂（例如，二硫代吗啉（DTDM））。

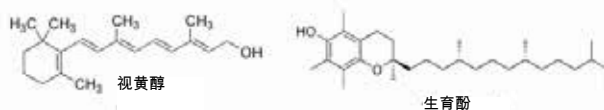
许多商业化混炼胶以及本手册中提供的某些配方中所使用的硫化剂可能会氧化成 N-亚硝胺。有四种方法可消除或抑制 N-亚硝胺的形成，包括：

- 不含仲胺基团的促进剂：伯胺次磺酰胺可以替代包含仲胺的次磺酰胺。鉴于硫化活性的差异，含仲胺的促进剂不可能“完全”被替代，因此可能需要对促进剂体系进行一些调整。不含仲胺官能团的其它硫化体系包括巯基苯并噻唑、二硫化二苯并噻唑、二硫化烷基酚和对醌二肟。
- 含有稳定仲胺基团的硫化剂：二硫化四苄基秋兰姆（TBzTD）及其硫代氨基甲酸盐可用作低分子量秋兰姆和二硫代氨基甲酸盐的替代物。由于这些促进剂分子的分子量较高，而硫化速度较低，因此需要对硫化体系进行调整。
- 通过化学方法阻止 N-亚硝胺形成：视黄醇（维生素 A）和生育酚（维生素 E）、对苯二酚和氢氧化钙是已知的 N-亚硝胺化学抑制剂（图 9）。

图 9

视黄醇和生育酚

- 填料改性：可将促进剂转化为 N-亚硝胺的氧化剂主要分布



在炭黑填料的表面。因此，正确选择炭黑填料的类型和含量可以在一定程度上抑制 N-亚硝胺的形成。

埃克森美孚在生产方面取得了重大的进步，可将影响硫化反应的痕量溴化碳氢化合物副产品减到很低。用户可以参考“产品安全说明书”，了解有关溴化丁基橡胶的成分、健康信息和操作。这些信息可在 www.butylrubber.com.cn 网站上找到。

低温硫化体系

对诸如罐衬里之类的一些应用，可能需要较低的硫化温度以及反应活性更高的硫化体系。对于使用热水的现场硫化体系，将氧化锌（5 份）、氧化铅（5 份）和 DPTU（4 份）结合使用可以在 80°C 到 100°C 之间，经过约 70 到 80 个小时将使用溴化丁基橡胶的罐衬里配方进行硫化。此硫化体系也可在室温下用于生产硫化内衬产品，但需要的时间相当长。要在室温下加快硫化速度，可以将氧化锌、二氧化锡和二氧化铈一起使用。为了获得更好的分散性并避免吸收水分，建议将氧化物混入聚异丁烯母料中。

无锌硫化体系

某些应用（例如，特种医用胶塞）中可能要求不能含锌。本手册的前文中已经提到，可以只使用硫磺来硫化溴化丁基橡胶，不过还有其它不使用硫磺的无锌硫化体系可以使用。一般而言，带有活性胺基团的分子可直接与烯丙基溴反应。

过氧化物硫化体系

普通丁基橡胶在过氧化物的作用下会发生高分子分解的情况，但溴化丁基橡胶可以与过氧化物进行交联¹⁰。主要优势如下：

- 为了实现优化的硫化效果和特性，需要选择合适的活性助剂。苯基双马来酰亚胺 (HVA-2TM) 可用作活性助剂，此外还有三聚氰酸三烯丙醇酯(TAC) 和多官能团甲基丙烯酸酯。
- HVA-2TM 可以在不使用过氧化物（或氧化锌）的情况下硫化溴化丁基橡胶
- 使用不同类型和用量的过氧化物可以调节硫化的发生条件。但是，交联密度最终还是会受助剂用量的影响。
- 在炭黑和白色填料（例如二氧化硅、碳酸钙）混炼胶中，将 1 到 2 份的过氧化二异丙苯（40% 溶液）和 0.5 到 1.5 份的 HVA-2TM 结合使用可以获得满意的效果。

使用矿物填料的硫化体系

在使用黏土、滑石粉或碳酸钙填料时，可以使用与填充炭黑的混炼胶相同类型的硫化体系。但是，由于矿物填料的化学组成和物理结构存在很大差异，因此可能有必要针对每种填料调整硫化体系成分。例如，许多黏土为酸性，因此需要在硫化体系中添加硫化防焦剂。或者，对于混炼胶包含碱性填料（例如硅酸钙或表面覆盖硬脂酸钙的碳酸钙）的硫化体系，可能需要辅助促进剂或较高含量的促进剂和硫化剂。二氧化硅呈碱性，易于吸收胺类促进剂（例如 CBS 和 TBBS），因而在加工混炼胶时特别不适合用作填料。

焦烧控制

许多混炼胶成分会改变溴化丁基橡胶和氧化锌体系配方的焦烧时间和硫化速度。在配合此类配方时，需要考虑以下事项。但是，这些事项不适用于不含氧化锌的体系。简而言之：

- 一般来说，碱性物质可延长焦烧时间。延长焦烧时间最常用的材料是氧化镁。通常氧化镁的含量为 0.1 至 0.5 份。氧化钙、硬脂酸镁和硬脂酸钙以及其它脂肪酸碱性盐也可用作防焦剂。不过，使用这些材料可能会降低硫化速度。
- 加入聚乙二醇（大约 1 份）可以增强焦烧安全性或延长焦烧时间。在要求良好成型粘性的混炼胶中，必须慎用这种材料。
- 减少硬脂酸、氧化锌和/或硫磺含量可以延长焦烧时间。
- 与 100% 溴化丁基橡胶混炼胶相比，在溴化丁基橡胶/天然橡胶共混物中加入辅助促进剂，所表现出的对焦烧时间的影响会小一些。
- 酚醛增粘树脂会降低焦烧安全性，因此其含量应尽可能低。
- 胺类抗降解剂（例如喹啉和苯二胺）可作为溴化丁基橡胶的硫化剂。为了避免过早发生硫化，应将它们作为硫化投料，而不要包含在母料中。
- 在高度不饱和的弹性体中使用防焦剂会减慢硫磺的硫化速度，但在溴化丁基橡胶中使用防焦剂通常会产生相反的效果，它可以激发氧化锌活性，因此硫化速度更快，而抗焦烧性更差。

在使用仅含硫磺的硫化体系（不含氧化锌）硫化溴化丁基橡胶时，碱性成分不会改善焦烧安全性。酚类抗氧化剂可以用来替代氧化锌。

5. 溴化丁基橡胶与其它弹性体的共混

聚合物共混可以实现许多单凭一种共聚物无法实现的性能。例如，与溴化丁基橡胶共混后，非异丁烯基弹性体可以降低透气性、提高耐热性、增加挠曲寿命和增强耐候性。与溴化丁基橡胶共混的天然橡胶可以提高成型粘性、生胶强度、弹性以及高度不饱和的橡胶基材的硫化相容性。

许多类型的混炼胶包含弹性体共混物。弹性体共混可提高耐疲劳性、降低迟滞性、提高耐开裂性和粘合性。此外，还可以改进最终轮胎制作的挤出和成型等工艺。例如，向大量合成橡胶混炼胶中加入天然橡胶将会提高成品可塑性、部件之间粘合性以及撕裂强度。

两种弹性体的相容性是指本不相容的两种聚合物在混合后表现出比原始聚合物更有用的特性。不相容的聚合物在共混后将会表现出两个玻璃化温度并且混炼胶的许多性能均会降低。如果两种聚合物可在分子水平混溶，则这两个聚合物是相容的。例如，将两种高极性聚合物（如聚氯乙烯(PVC)和丁腈橡胶(NBR)）共混将会实现真正的混溶。聚合物相容性和复合性能由三个参数决定：

- 热力学温度：通过降低表面能（即使用加工助剂）和硫化可形成微区。
- 黏度：在混合过程中可调整不同弹性体中的油/填料用量以提高相容性。
- 硫化速度：天然橡胶/三元乙丙橡胶和天然橡胶/丁基橡胶或天然橡胶/卤化丁基橡胶体系中各个聚合物之间的差别非常显著。

因此，可通过降低界面能、在混合期间改善分散性、稳定聚合物以防止混合后发生相分离，或者提高界面或区间的粘合性，实现聚合物的相容。要使两种不同成分的弹性体混溶，混合的吉布斯自由能 ΔG 必须为负。吉布斯自由能是混合焓(ΔH)、混合熵(ΔS)和温度(T)（以 $^{\circ}\text{K}$ 为单位）的函数，即

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad \dots\dots(1)$$

可混溶的弹性体往往在链之间具有氢键或范德华力。不过，如果温度升到临界溶液温度以上，则可能会发生相分离。真正混溶的弹性体将表现出单一的玻璃化温度。

材料的溶解度参数(d)与混合焓相关。该参数定义为材料的内聚能密度（或分子之间的吸引力）的平方根，即

$$d = (\Delta E / V)^{1/2} \quad \dots\dots(2)$$

其中 ΔE 是汽化能， V 是聚合物的摩尔体积。溶解度参数以（兆帕） $^{1/2}$ 表示。经验表明，两个聚合物之间的溶解度参数之差必须小于 1.0 才能相容，但也有许多例外情况。此外，两个弹性体的体积不能发生变化，相互之间不能发生反应。溶解度参数只能通过溶解于诸如己烷、甲苯、邻苯二甲酸二异壬酯或乙醇等溶剂来间接确定。也可以使用其它方法，例如膨胀率、折射率、偶极矩测量或固有黏度来加以确定。

异丁烯基橡胶的溶解度参数范围为 15.7 至 16.6（兆帕） $^{1/2}$ ，具体取决于测试和计算方法。相比之下，聚丁二烯橡胶的溶解度参数范围为 16.2 至 17.6（兆帕） $^{1/2}$ 。腈类弹性体的溶解度参数范围为 18.4 至 21.1，具体视丙烯腈含量而定。溶聚丁苯橡胶(SBR)的溶解度参数范围为 17.1 至 17.4，具体视苯乙烯含量而定。这些溶解度参数可用于估计弹性体的混溶性。为了便于说明，假设溶解度参数为 16.6 的天然橡胶与溶解度参数为 19.4 的丁腈橡胶(NBR)进行混合，它们的溶解度参数之差为 2.8。由于差值大于 1.0，因此将这两个弹性体视为不能混溶。

溴化丁基橡胶-天然橡胶共混物

虽然溴化丁基橡胶与天然橡胶具有不同的主链结构、不同的特性等级和不同的硫化机理，但它们可按不同的配比进行共混，以获得所需的各种特性。这得益于溴化丁基橡胶硫化的普适性。溴化丁基橡胶不仅可以独立于天然橡胶-硫磺硫化体系进行硫化（只与氧化锌交联），而且可在天然橡胶存在的情况下有效使用硫磺来促进共硫化。

向天然橡胶为主的混炼胶中添加溴化丁基橡胶可降低气体和水汽渗透性，提高耐热性和抗挠裂性并增强减震性。将天然橡胶与溴化丁基橡胶共混，可提高通用橡胶混炼胶的硫化粘合性，并且可以增强成型粘性和生胶强度。在两种橡胶的共混物中，与各自橡胶混炼胶的特性相比，共混物的物理特性（特别是拉伸强度）通常会表现出显著的变化。这表明一种橡胶会干扰另一种橡胶的硫化网络，或者不可混溶的两个相会单独硫化。通过溴化丁基橡胶-天然橡胶共混，拉伸强度可等同于或高于两个均聚物的平均拉伸强度，这表明两个弹性体相之间发生了交联。对于溴化丁基橡胶含量达到或超过 80% 的共混物，采用噻唑-硫磺硫化体系通常会让共混物在各种特性之间达到最佳的平衡。低于 70% 时，建议使用二硫化烷基酚硫化体系。表 III 显示了使用氧化锌-硫磺-二硫化二苯并噻唑硫化体系的溴化丁基橡胶和溴化丁基橡胶/天然橡胶混炼胶的特性。有关针对各种应用的其它初始参考配方，请访问 www.butylrubber.com.cn¹。

溴化丁基橡胶/通用橡胶共混物的焦烧性能很难使用传统防焦剂改变。例如，水杨酸是通用橡胶(GPR)的防焦剂，但却是溴化丁基橡胶的促进剂。用于溴化丁基橡胶的碱性防焦剂通常是通用橡胶(GPR)的促进剂。因此，正确选择硫化体系和混炼胶黏度（因为这种特性会在加工期间影响混炼胶的热历程），可以设定共混物的最佳焦烧时间。对于 100 份含量的溴化丁基橡胶以及溴化丁基橡胶-天然橡胶的共混物，一种可用的防焦剂是氧化镁，用量范围为 0.1 至 0.5 份。

溴化丁基橡胶-丁基橡胶共混物

对于溴化丁基橡胶-丁基橡胶共混物，弹性体结构基本相同，但不同的反应活性提供了不同的硫化机理。由于溴化丁基橡胶具有较高的硫化活性，因此应避免使用过度硫化溴化丁基橡胶相的促进剂。简而言之：

- 将低含量的丁基橡胶与溴化丁基橡胶共混，将会延长焦烧时间，提高混炼胶的耐热性。
- 与最多 20 phr 的丁基橡胶共混会表现出类似于氯化丁基橡胶的黏度。
- 当丁基橡胶含量超过 20 份时，会显著降低与通用橡胶混合基材的粘合性。将最高百分之三十的丁基橡胶与溴化丁基橡胶共混时，可减慢硫化速度，并少量改善了老化后的性能，模量增加降低和伸长率保持更好。

由于丁基橡胶与溴化丁基橡胶具有相同的渗透性，因此与溴化丁基橡胶共混时，不会改变混炼胶的渗透性（而天然橡胶则会改变）。

溴化丁基橡胶-氯化丁基橡胶共混物

在溴化丁基橡胶-氯化丁基橡胶共混物中，这两种弹性体都具有聚异丁烯主链和卤素反应活性。两种聚合物可以在分子级别混溶，构成了理想的共硫化体系。溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶可以互换使用，对拉伸模量、拉伸强度和硫化流变仪扭矩变化的测量表明，不会对硫化程度造成明显的影响。溴化丁基橡胶与氯化丁基橡胶共混时可提高硫化速度。但是，当共混物的主要成分为溴化丁基橡胶时，氯化丁基橡胶不会降低焦烧趋势，因为活性更高的卤素成分占据主导位置。

溴化丁基橡胶-丁苯橡胶共混物

与天然橡胶相似，丁苯橡胶(SBR)也可以按任意配比与溴化丁基橡胶共混。但是，由于低粘性和生胶强度的特性，丁苯橡胶(SBR)不像天然橡胶那样适合共混。此外，与天然橡胶共混物相比，丁苯橡胶(SBR)共混物的耐热性、抗挠曲疲劳性和耐候性也较差。建议使用与溴化丁基橡胶-天然橡胶共混物相同的硫化体系。

溴化丁基橡胶-通用橡胶-三元乙丙橡胶的三元共混物

三元乙丙橡胶 (EPDM) 共聚物可用于提高溴化丁基橡胶-天然橡胶二元共混聚合物的耐臭氧性，而无需加入化学抗臭氧剂。向 50/50 EXXON[®] 溴化丁基橡胶/天然橡胶共混物中加入 10 份 VISTALON[®] 6505 (乙叉降冰片烯 (ENB) 含量高达 9%)，可以获得静态/动态耐臭氧性都极为出色的混炼胶。另一种建议使用的牌号为 VISTALON[®] 7500 (5.7% ENB)。

在这三种共混物成分中，天然橡胶可改善与相邻部件的粘合性并降低能量损失，三元乙丙橡胶 (EPDM) 可增强静态耐臭氧性，而溴化丁基橡胶则可提高抗挠曲性和动态耐臭氧性。对于通用橡胶-溴化丁基橡胶共混物，要实现高度硫化，建议使用不饱和度最高的三元乙丙橡胶 (EPDM)。有关利用溴化丁基橡胶共混物的各种应用的初始参考配方，请访问www.butylrubber.com.cn¹。

溴化丁基橡胶、乙丙橡胶 (EP) 或三元乙丙橡胶 (EPDM) 可按任意配比共混，并且可以使用氧化锌/硫磺硫化体系或过氧化物硫化体系进行共硫化。有关各种弹性体与溴化丁基橡胶的共混物的更多信息，请访问www.butylrubber.com.cn^{1,9,10}。

表 III

汽车轮胎气密层的典型配方和性能概要¹

胶料		1	2	3	4	5
原料	单位					
EXXON [®] 溴化丁基橡胶, 牌号 2222	份 (1)	100.00	90.00	80.00	70.00	60.00
天然橡胶 (工艺分类橡胶, TSR20)	PHR	----	10.00	20.00	30.00	40.00
炭黑 N660	PHR	60.00	60.00	60.00	60.00	60.00
环烷油	PHR	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
芳烃与脂肪氢化增粘树脂共混物	PHR	7.0	7.00	7.00	7.00	7.00
酚醛增粘树脂	PHR	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
氧化镁	PHR	0.15	----	----	----	----
硬脂酸	PHR	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
氧化锌	PHR	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硫	PHR	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50
二硫化二苯并噻唑 (MBTS)	PHR	1.50	1.50	1.50	1.50	1.50
总计 (份)		184.15	184.00	184.00	184.00	184.00

典型性能	测试方法	单位					
门尼黏度 ML 1 + 4	ASTM D1646	MU , 100°C	53.4	50.6	46.4	43.6	42.5
门尼焦烧	ASTM D1646	(125°C)					
增加到 5pt 的时间		分钟	29.5	22.0	19.2	16.9	16.8
流变仪 (MDR)	ASTM D5289	160 °C ; 0.5 度arc ; 60 分钟					
Mh-MI (Delta 扭矩)		分牛*米	3.7	3.3	3.8	4.4	5.1
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)		分钟	12.6	7.6	8.4	8.8	9.5
拉伸强度	ASTM D412	兆帕	9.9	9.8	9.7	10.6	11.6
断裂伸长率		%	905	908	809	774	715
模量 300%		兆帕	2.5	2.4	2.8	3.1	3.7
撕裂强度 (B 型试样) 峰值负荷	ASTM D624	牛	98.1	88.5	87.5	94.7	121.4
撕裂强度 (B 型)		千牛/米	51.2	46.1	45.7	49.6	62.0
MOCON 透氧率	埃克森美孚 公司方法	cc ³ mm/(m ² -day- mmHg) , 60°C	0.7	1.0	1.2	1.4	1.7

埃克森美孚化工公司数据。如需更全面的特性列表, 请访问网站www.butylrubber.com.cn。

6. 混炼指南

与其它弹性体混炼胶一样，溴化丁基橡胶硫化胶的最终性能取决于交联的性质和程度，以及其它混炼胶成分的类型和用量。填料（炭黑和矿物填料）、增塑剂、加工助剂、增粘树脂和抗降解剂都会在不同程度上影响到溴化丁基橡胶混炼胶的性能，正确选择这些成分对获得最佳性能至关重要。

炭黑

溴化丁基橡胶对炭黑的反应与合成弹性体大致类似。颗粒较小的炭黑（SAF、ISAF、HAF）提供了额外的补强性，而颗粒较大的炭黑（FEF、GPF、SRF）的补强性则较小。使用通用炭黑牌号（GPF），例如填充 50 至 70 份 N660 炭黑，可在混炼胶加工、补强和物理特性之间取得良好的平衡。一般来说，黏度、硬度和模量会随着混炼胶中炭黑含量的增加而提高。拉伸强度通常也会增加，然后再减小，通常在 50 至 60 份之间达到最大值。有时也将这个值称为临界填充份数。若要获得较高的补强性和耐磨性，可以使用高耐磨炭黑（HAF）。但此类炭黑需要更强的混炼来确保良好的分散。

炭黑的颗粒大小十分重要。较小的炭黑颗粒可增加黏度、硬度和模量。HAF 炭黑所产生的拉伸强度高于颗粒较大的炭黑。一般来说，HAF 填料含量为 60 份的混炼胶的拉伸强度可能高于 GPF 填料含量为 60 份的混炼胶¹⁷。

增塑剂

对于炭黑填充的溴化丁基橡胶混炼胶来说，石油基加工油是最常用的增塑剂，添加量范围为 8 至 12 份。增塑剂的含量取决于所需的混炼胶特性，例如加工和低温柔韧性要求。脂肪烃油和环烷油（尤其是后者）是首选增塑剂，因为它们可以更有效地和溴化丁基橡胶相容，而芳烃油在橡胶工业中的使用则越来越少¹⁸。芳烃油可能会引起变色、污染，表现出较短的混炼胶焦烧时间，或者由于对溴化丁基橡胶混炼胶的溶解性较差而影响低温柔韧性。无论是哪一种加工油，在混炼胶中的含量越高，成品的黏度、硬度和模量就会越低，同时渗透性也会越高。使用酯类增塑剂（例如己二酸酯和癸二辛酯）可以改善低温柔韧性。石蜡和低分子量聚乙烯虽然不被视为溶剂，但也可用于改善加工性能。

芳烃和脂肪氢化增粘树脂共混物通常用于溴化丁基橡胶含量高的气密层，填充量在 4 到 10 份之间。这种共混物可在一定程度上用作增塑剂（大约取代 4 份加工油），更重要的是，它可以增强与高度不饱和橡胶基材的硫化粘合性。此外，矿物橡胶和柏油沥青等材料也可实现这种双重功能。

矿物填料

常用矿物填料均可在溴化丁基橡胶混炼胶中使用。填料在颗粒大小和化学性质方面存在显著差异，并且它们可能会改变硫化特性。碱性填料（例如硅酸钙）和吸湿性填料可极大地减慢硫化速度，而酸性黏土可以加快硫化速度。根据颗粒大小的不同，矿物填料可以是半补强填料或非补强填料。滑石或黏土等填料的补强性较小，主要用于增加刚度或硬度。填料的选择也会影响其它特性，例如粘合性、耐屈挠性和气体阻隔性等特性。

在矿物填料中，二氧化硅的补强性最高¹⁹。不过，二氧化硅会提高混炼胶刚度，并会吸收次磺酰胺和噻唑等促进剂而极大地影响硫化速度，因此其用量应适中。增加硫化剂含量可以解决硫化速度减慢的问题。通常，颗粒尺寸越小（即表面积越大），二氧化硅所提供的拉伸强度和模量就越高。

聚乙二醇（PEG）经常与二氧化硅一起使用，有时也与硅酸盐一起使用，这可以使混炼胶成分的分散性更好。调整硫化剂含量可以消除 PEG 减慢硫化的影响。高分子量硫脲是填充二氧化硅的溴化丁基橡胶混炼胶的出色促进剂，但由于其焦烧时间较短，因此硫脲的使用会受到一些限制。

黏土（硅酸铝）的补强性不如二氧化硅，并且因为它们表面酸性方面存在不同，所以可能会影响硫化。可能需要加入其它硫化剂或使用防焦剂来弥补黏土的这种影响。煅烧黏土特别适合医药瓶塞应用，这归功于其纯度、低水分含量和颗粒一致性。高填充量的黏土（100 份）可能会导致开炼粘辊，这需要使用脱膜助剂。

当与溴化丁基橡胶混合时，滑石粉（硅酸镁）是半补强的，对硫化的影响不大。滑石粉可以提高药用密封件在针穿刺和抽取时的抗落屑性能。

白垩粉（碳酸钙）主要用作调整混炼胶成本的惰性填料。除非颗粒表面覆盖有硬脂酸钙（防焦剂）或硬脂酸（促进剂），否则白垩粉在溴化丁基橡胶混炼胶硫化中接近中性。有关在不同应用中使用各种填料的初始参考配方，请访问 www.butylrubber.com.cn¹。

矿物填料组合

两三种矿物填料的组合可以平衡机械特性和硫化速度。加入一部分煅烧黏土，可以降低硅酸盐减慢硫化的影响，而添加二氧化硅则可以抵消黏土产生的低抗撕裂性。在填料总装填量恒定为 60 份的情况下使用二氧化硅与煅烧黏土的组合时，可能需要注意以下几点：

- 热撕裂 (160°C) 强度和硬度会随着二氧化硅比例的增加而增大。
- 黏土和二氧化硅对硬度、压缩永久变形和 160°C 热撕裂强度的影响大致相同。
- 可通过二氧化硅的含量来调整压缩永久变形。

可以设计不同的实验来有效地说明无机填料共混物对混炼胶特性的影响。在树脂硫化的溴化丁基橡胶混炼胶中，可以使用 50/50 的二氧化硅与滑石粉共混物为起点，然后进一步对混炼胶特性进行优化。

经过硅烷处理的矿物填料

使用化学偶联剂可增强聚合物颜料与矿物填料的相互作用。对于溴化丁基橡胶混炼胶，添加 0.5 至 1.0 份有机硅烷（例如三甲氧基甲硅烷 (MTMO) 或氨丙基三甲氧基硅烷 (AMEO)）尤为有效。硅烷水解得到的烷氧基与填料的硅酸盐或碳酸盐反应，而巯基或氨基将与溴化丁基橡胶聚合物中的溴化异戊二烯反应。这可以显著提高补强性¹⁹。

在加入其它成分之前，务必充分混合聚合物、填料和偶联剂²⁰。氧化锌会干扰偶联反应，应在混合周期的第二阶段加入。使用偶联剂会产生较高的模量，这些偶联剂的氨基衍生物效果最明显。市场上有一些经过硅烷预处理的矿物填料，它们对溴化丁基橡胶非常有用。与 GPF N660 炭黑相比，经过硅烷预处理的矿物填料能够提供更长的焦烧时间，达到最佳硫化所需的时间更短，并且具有更好的抗裂口增长性。GPF 炭黑在热撕裂强度以及与天然橡胶混炼胶的粘合性方面表现出卓越的性能。

增粘树脂

增粘树脂广泛应用于气密层等溴化丁基橡胶领域中，在这些应用领域的成型操作中，需要对相邻轮胎构件进行拼接和组装。在设计混炼配方时，必须谨慎平衡粘性，以免与加工和成型过程中接触到的金属和其它表面发生粘结。

无反应活性的酚基树脂或酚醛树脂是溴化丁基橡胶混炼胶的有效增粘树脂。炔酚树脂也非常有效，但价格比较昂贵。一般而言，上述树脂用量为 2 到 4 份时就可以获得足够的自身粘性。另外，酚醛树脂会缩短溴化丁基橡胶的焦烧时间，因此会影响硫化过程。

使用烃类树脂，例如 2 到 6 份 Escorez[®] 1102，可以获得良好的自粘性以及与其它橡胶混炼胶的粘性²⁰。虽然与酚基树脂相比，这些树脂作为增粘树脂效果略差，但是它们对混炼胶焦烧安全性的影响较小。酚基树脂和烃类树脂通常可以互换，这就为橡胶厂的生产技术人员提供了一种额外的手段来控制粘性水平，因为粘性可能会随着季节交替、工厂环境条件和混炼胶组成而发生变化。对于非溴化丁基橡胶混炼胶，实现良好的粘性可能需要数量更多的增粘树脂。

抗降解剂

溴化丁基橡胶混炼胶的聚合物官能度低，聚合物主链几乎完全饱和，通常无需额外的抗氧化剂或抗臭氧剂。如果需要暴露在恶劣条件下或者与高度不饱和橡胶共混，则可以添加抗降解剂，但在选择抗降解剂时务必小心谨慎。胺类抗降解剂可以直接与聚合物链中的烯丙基溴反应，可能导致焦烧时间缩短。胺类还可能会导致未硫化混炼胶在存储期间门尼黏度上升（门尼蠕变）。

隔离剂

碱土金属硬脂酸盐可在橡胶产品生产过程中用作隔离剂。它们同时也是溴化丁基橡胶的硫化防焦剂，在使用时可能需要调整硫化体系的成分。而硬脂酸和硬脂酸锌对大部分溴化丁基橡胶的硫化体系有促进作用。

7. 优化关键性能

溴化丁基橡胶混炼胶具有许多重要性能，可广泛应用于通用弹性体无法胜任的众多要求严格的领域。这些优异的性能如下所述：

耐热性

溴化丁基橡胶具备良好的高温性能，尤其适用于要求低渗透性的场合。由于其反应活性低，并且能够形成碳-碳和单硫交联，硫化的溴化丁基橡胶能够在高温情况下持续使用较长的时间。如果需要长期承受非常高的温度，应避免使用秋兰姆的硫化体系。在硫化体系中加入磷酸盐促进剂可以提高溴化丁基橡胶混炼胶的抗硫化还原性，例如二丁基二硫代磷酸锌 (ZBPD)、二硫化烷基酚和二丁基硫脲（在某些情况下）。

虽然确实有一些弹性体的耐热性更好，但这些弹性体在特种应用下通常会发生还原反应。与许多其它高度不饱和弹性体相比，溴化丁基橡胶能够更好地保持其特性。通常，对于卤化丁基橡胶混炼胶，炭黑由于其耐热性而优于矿物填料，而 FEF 及 HAF 牌号炭黑（分别为 N550 和 N330）相比其它炭黑具备更好的高温性能。如需获取溴化丁基橡胶弹性体的其它初始参考配方以便进一步进行开发工作，请访问网站 www.butylrubber.com.cn¹。

渗透性

溴化丁基橡胶的渗透性低，并且能够与高度不饱和的橡胶共硫化，因此成为阻气阻水应用领域的理想聚合物之选，例如轮胎气密层和药用密封件。例如，在室温下，100 份含量的溴化丁基橡胶混炼胶与 100 份含量的天然橡胶混炼胶相比，前者的渗透性要小 10 倍。

设计低渗透性溴化丁基橡胶混炼胶配方的一般性准则如下：

- 氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶和星形支化(SB) 溴化丁基橡胶在混炼胶渗透性方面的效果是相同的。
- 混炼胶渗透性主要受溴化丁基橡胶/通用橡胶聚合物配比的影响，其次受其余成分（例如，油、填料和增塑剂）的影响。100 份含量的溴化丁基橡胶混炼胶可以达到很低的透气性和透水性。将溴化丁基橡胶和通用橡胶共混后，其渗透性可以根据聚合物配比计算得出。
- 以下方法也可以降低透气性：
 - 填料体积含量最多增加到约 50%。超过这一用量时，由于橡胶相不连续，渗透性会急剧增加。
 - 降低加工油或其它增塑剂的含量。
 - 使用大粒径填料。
 - 使用滑石或磨成粉的牡蛎壳等片状填料。

所有弹性体在温度升高时通常会表现出渗透性上升。

与其它弹性体的粘合性

溴化丁基橡胶的几种主要应用集中在复合结构方面。在这些应用场合中，要求胶料能够与通用橡胶混炼胶长期粘合。无论是共混还是单一成分，溴化丁基橡胶混炼胶都与通用橡胶混炼胶有着良好的硫化粘合性。下面概述了影响粘合性的因素。

- **溴化丁基橡胶牌号**：各种溴化丁基橡胶牌号都与通用橡胶有着良好的共硫化粘合性。在一些情况下，根据要粘合到的基材，一些硫化速度非常快的牌号由于其硫化反应速度快，可以实现更好的共硫化粘合性。
- **基材类型**：粘合程度主要取决于所粘合基材或混炼胶的成分。下面提供了溴化丁基橡胶与通用橡胶的粘合强度，强度由强到弱依次排列：

天然橡胶 > 丁苯橡胶 > 聚丁二烯橡胶。

- **共混弹性体**：溴化丁基橡胶无需与通用弹性体共混便可实现良好的共硫化粘合性。但是，如果需要共混，天然橡胶由于能够增强界面交联并且易于加工，因此是首选材料。如果相邻组件丁苯橡胶含量百分比较高，则可通过在溴化丁基橡胶混炼胶中添加丁苯橡胶来提高粘合性。
- **填料体系**：使用大颗粒、补强性低的炭黑或矿物填料可以获得更好的粘合性。首选的炭黑为 SRF，其次为 GPF，二者性能相近。在溴化丁基橡胶含量为 100 份的气密层中，比 GPF 补强性更好的炭黑对于粘合性的影响是决定性的。大部分矿物填料都具备可接受的粘合性，但对耐挠裂性有不利影响。

增塑剂和加工助剂

在轮胎气密层等应用中使用的溴化丁基橡胶混炼胶包含 5 到 10 份油。在这个范围内，层间粘合性一般不受含油率的影响。在溴化丁基橡胶含量超过 70% (>70 份) 的混炼胶中，加入 5 到 10 份特定加工助剂（例如芳烃和脂肪氢化增粘树脂共混物）以及矿物橡胶可以提高与其它橡胶混炼胶的粘合性。

举例而言，如果使用硫磺的硫化体系中含有硫磺、二硫化二苯并噻唑 (MBTS)、氧化锌和硬脂酸，则可以让溴化丁基橡胶混炼胶能够与通用橡胶混炼胶良好地粘合，这在轮胎胎体混炼胶中已经广泛应用。因此，可以对建议的硫化体系进行设计和优化，使用 3.0 份氧化锌、0.50 份硫磺和 1.5 份二硫化二苯并噻唑。如果将氧化镁用作焦烧抑制剂，则应将其含量控制在最低程度（例如，0.05 份到 0.15 份），因为氧化镁对粘合性会产生不良影响。

对于轮胎，气密层组件随着轮胎转离印痕产生的高频率、恒定的应变循环下发生挠曲。由于轮胎胎体的厚度，气密层暴露在可能导致挠裂的条件下。为了获得最优的抗挠裂和耐疲劳性能，最好使用低模量混炼胶，这样在轮胎的使用中产生的应力较小²¹。在混炼胶中还需要耐热网络，特别是在商用车的轮胎中，这样才能在高温工作环境下不致降解。因此，在配合溴化丁基橡胶气密层时，或许还需要一些额外的准则：

- 对浅黑色或非黑色填料（即碳酸钙、黏土、滑石）使用中等补强型炭黑填料（例如，GPF、FEF 或 SRF）。
- 设计低模量混炼胶（300% 模量的建议目标值为 2.0 兆帕至 4.0 兆帕范围内）²²。
- 帮助最大限度地提高组份分散性，避免可能会引起裂纹的缺陷。
- 使用大约 1.0 至 3.0 份氧化锌可以平衡耐裂纹生长性和粘合性。

松香酸衍生物（例如木松香）表现出耐挠性、抗裂口生长性和耐疲劳性。某些情况下，相较于在较高硫化温度下硫化较短时间，在较低硫化温度下硫化较长时间能够获得更好的耐挠性，这是因为减少了低分子量配合添加剂的挥发，而且交联分布更好。

溴化丁基橡胶是一种非极性、饱和烃类弹性体。在非极性烃类溶剂中，未硫化的溴化丁基橡胶将充分溶解。在经过硫化后，溴化丁基橡胶在非极性烃类溶剂中将会充分溶胀。相比之下，它们在极性溶剂中不可溶解或不易溶胀。

溴化丁基橡胶可以在以下材料中溶解或溶胀：

- 脂肪烃：己烷、庚烷、癸烷。
- 环烃：环己烷。
- 氯化烃：四氯化碳。
- 烷基化芳烃：甲苯或二甲苯。

溴化丁基橡胶在以下材料中不可溶解或不可溶胀：

- 酮：丙酮、2-丁酮。
- 醇：乙醇、乙二醇。
- 酯类溶剂。

较高的硫化程度对于帮助最大程度地延长在液体介质中的使用寿命来说至关重要。填料和增塑剂的选择也具有显著影响。炭黑通常可以实现较高的硫化程度，因此是首选材料。二氧化硅、滑石和白垩粉会受到矿物酸的侵蚀，但对于动物油、植物油和磷酸酯液压油具有良好的耐受能力。溴化丁基橡胶可耐受矿物酸和碱，但不耐受高浓度硝酸、硫酸和氯磺酸。对于耐酸混炼胶，建议使用硫酸钡填料。不建议使用二氧化硅和碳酸钙填料。

压缩永久变形

对于溴化丁基橡胶的压缩永久变形性能，最重要的影响因素是硫化体系。应该选择能够生成碳-碳或单硫交联（即较短的稳定交联）的硫化体系。因为溴化丁基橡胶硫化机理的普适性，所以可轻易地满足这一要求。在 175°C 二次硫化 2 小时后，会显著降低压缩永久变形性能，这接近于专门配合的过氧化物硫化 EPM/EPDM 混炼胶的压缩永久变形性能。与矿物填料相比，炭黑填料可以使溴化丁基橡胶混炼胶具备较低的压缩永久变形特性。矿物填料只应采用黏土和滑石。高含量的硅颜料可生成具有高压缩永久变形值的混炼胶。

耐臭氧能力

由于溴化丁基橡胶具有高饱和度，因此表现出良好的耐臭氧侵蚀性。它优于通用橡胶。高填充量的填料和增塑剂对耐臭氧性具有不利影响，尤其是高含量芳烃油，即使用量中等也是如此。在溴化丁基橡胶混炼胶硫化体系中加入硫化树脂、高分子量硫脲（例如 DBTU）和二硫化烷基酚聚合物，可生成具有更高耐臭氧性的硫化橡胶。

耐候性

填充炭黑的溴化丁基橡胶混炼胶具有良好的耐候性。浅色混炼胶应调配到最大程度地减少紫外线造成的降解。在改进矿物填充混炼胶的耐候性时，可考虑以下建议的方法。

- 获得较高的硫化程度。
- 使用较低含量的高品质石蜡增塑剂。
- 加入紫外线吸收剂（例如二氧化钛）。
- 根据具体的应用领域，使用最多 10 份石蜡来保护表面。
- 尽量避免使用黏土，尤其是硬质黏土。通常更好地是使用碳酸钙、滑石和二氧化硅。

8. 溴化丁基橡胶混炼胶加工

本部分讨论加工工艺，介绍对溴化丁基橡胶产品制造至关重要的步骤和技术。虽然溴化丁基橡胶在无内胎轮胎气密层中运用最为广泛，但以下建议可能同样适合其它应用领域。图 10 提供了轮胎气密层混炼胶加工流程图。气密层混炼胶通常采用两步混炼法，再进行压延或挤出成片，然后用于轮胎成形。下面详细讨论了各个加工步骤。

以下混炼建议适用于 100 份溴化丁基橡胶气密层混炼胶、以溴化丁基橡胶为主的溴化丁基橡胶-通用橡胶共混气密层和其它应用领域中的众多溴化丁基橡胶混炼胶。

通用准则

- 建议采用两步法来混炼溴化丁基橡胶混炼胶。在第一个非终炼阶段（母胶）中，应加入除氧化锌、其它硫化剂和促进剂以外的所有组份。
- 第一阶段（非终炼阶段）混炼的单车重量，应该要比相应的通用橡胶混炼胶高出约 5% 到 10%。务必使用足够高的批料重量，避免混料中有气泡存留并保证良好的剪切以便分散混料成分。
- 聚合物的存储温度不宜过低。使用冷的聚合物可能会导致组份分散不好以及车料中带有凝胶。在使用前聚合物的温度至少应达到室温，最好是经过预热（例如，在 40°C 的条件下预热 24 小时）。用烘房预热溴化丁基橡胶时应小心谨

慎，因为可能会出现聚合物降解²⁰。

混炼准则

表 IV 显示了溴化丁基橡胶气密层的建议混炼工艺。实际时间因特定的设备设计和转子转速而异²⁰。对于密炼机混炼：氧化锌是溴化丁基橡胶的硫化剂，应在第二阶段中添加。

- 防焦剂（氧化镁）在第一阶段初期添加可获得最佳效果。
- 增塑剂滞后添加，以便在混炼初期形成最大剪切力。

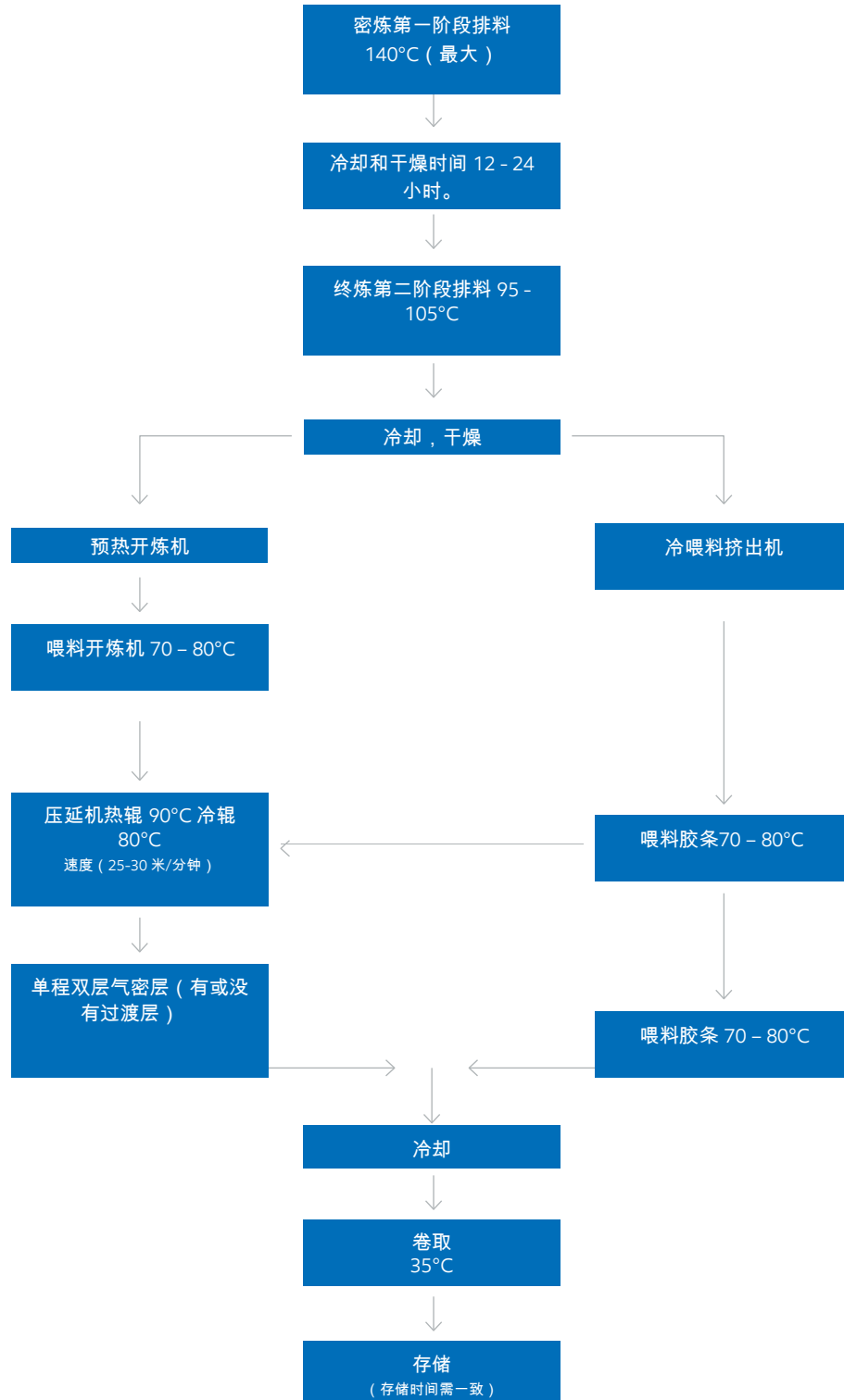
- 母胶或非终炼胶排料温度超过 145°C 可能会导致聚合物发生脱卤化氢反应，从而降低硫化胶性能。
- 第二步的单车重量应是混炼机要求的标准重量。
- 为了提高聚合物与炭黑的分散性，需要将聚合物在混炼机中塑炼约 30 秒，然后再添加其它成分。这可以提高填料融入聚合物的速度，一般而言总体混炼时间会缩短。

表IV
溴化丁基橡胶气密层混炼胶的建议混炼工艺²⁰

时间（分钟）		温度 (°C)	第一个阶段（非生产）
0.0			投入聚合物、脂肪氢化增粘树脂/芳烃树脂共混物、氧化镁
0.5-0.7			加入炭黑
~ 1.5-2.0		110-115	加入油、树脂、硬脂酸
~ 3.0-4.0		125-140	排料 (温度最高为 140°C)

第二个阶段（生产）		
0.0		投入第一阶段混炼胶、氧化锌、硫磺和二硫化二苯并噻唑
2.0	105	排料，最高温度为 105°C

图 10
气密层混炼胶加工



开炼机混炼

在一些情况下，必须在双辊开炼机上完成混炼。两辊速比 1.25:1，慢速（前）辊温度 40°C，快速辊 55°C 时，可以达到最佳效果。建议采用以下开炼机混炼工序：

- 将聚合物的一部分轧制成平滑连续的胶带，形成较少的滚动堆积胶。最好将上一批溴化丁基橡胶留下少量用作“引胶”以帮助添加新的聚合物和后续的混炼胶成分。
- 加入焦烧抑制剂、酸性接受体、硬脂酸并逐步少量加入四分之一的填料。
- 加入剩余的聚合物，打开轧机以保留小的辊压边。
- 逐步少量加入填料，调宽辊距以随着料重量的增加而保持较少的滚动堆积胶。应该在增塑剂之前加入补强填料。增塑剂应与非补强型颜料一起逐步添加。
- 最后添加硫化剂，确保批料温度低于 105°C。超过 105°C 就可能出现混炼胶焦烧。

通过开炼制备压延机喂料

- 建议使用双辊操作（预热轧机以及后面的喂料轧机），确保混料具有恒定的质量和温度。
- 在两个开炼机上应使滚动堆积胶保持尽可能少，以减少空气残留。切勿过炼。
- 溴化丁基橡胶粘冷辊。因此，接取辊的温度应比另一个辊低 10° 到 15°C。
- 压延喂料的温度应保持在 70° 到 80°C 之间。
- 建议轧辊的速率比为 1.1:1。

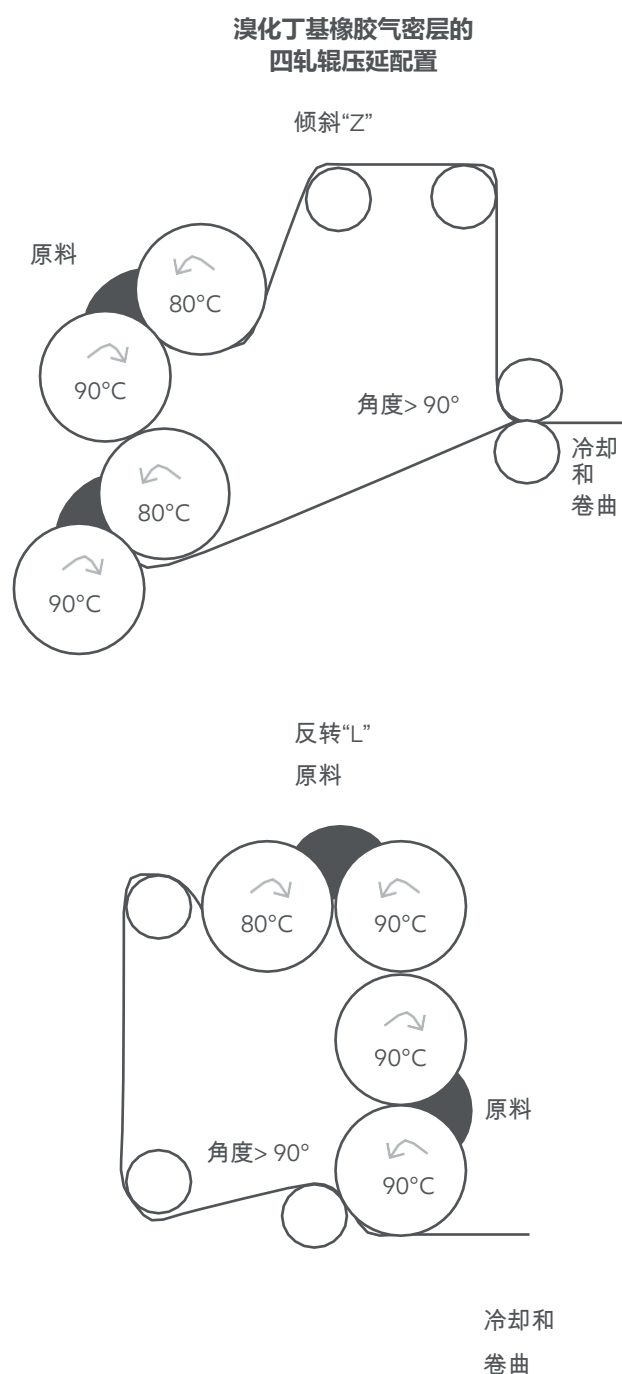
通过挤出机制备压延喂料

- 建议使用挤出机强制喂料，防止匿料和空气残留。
- 挤出机头和螺杆区域的温度应调节到压延机的喂料温度 70° 到 80°C。保持螺杆的温度低于机头。
- 此方法通常用于向压延机提供连续的带状喂料。因此，调节挤出机和压延机的速度使它们同步对于减小压延机上的滚动堆积胶和防止混炼胶在挤出机头中焦烧非常重要。

气密层压延工艺的配置

用来压延气密层的三辊和四辊压延配置多种多样。在四辊配置中，倾斜“Z”和反转“L”最为常用。这两种配置的示例以及建议的辊温见图 11。

图 11
压延机配置



注：埃克森美孚化工公司数据。

请访问网站 www.butylrubber.com.cn，全面了解轮胎气密层混炼胶工艺。

气密层加工

气密层通常是用一层或两层有时甚至是三层压延胶片叠加在一起制成，以帮助最大程度减少空气残留和气孔的影响。层叠的胶片可以通过成型鼓转动数周来准备，因为气密层由轮胎成型机上的供料架供给。

压延机设置

要查看有关加工溴化丁基橡胶混炼胶的压延设置和条件的更多讨论，请进一步参阅以下网址的内容：www.butylrubber.com.cn。但是，作为指导，此处重点说明几点：

- 在开炼操作中，溴化丁基橡胶混炼胶倾向于粘冷辊。接取辊的温度应当比其它辊的温度低 10° 至 15°C。
- 冷辊（接取辊）温度应当在 75° 到 85°C 之间，热辊的温度应当在 85° 到 95°C 之间。
- 在压延机压区保留小的辊压边以防止空气残留，这一点非常重要。
- 确保压延机辊、冷却筒以及卷绕辊的速度都是同步的。整个系统的速度差不能超过卷绕辊速度的 2%。过度的拉伸可能使未硫化轮胎的接头由于气密层高度收缩而分开。
- 当复合两片气密层时，在到达正的压延辊压力点之前需要保持各层分开。尽可能采用大接触角（大于 90 度）。胶片在压延辊之前接触可能造成层间残留空气。
- 带有厚织物包套的大直径压延辊通过延长复合压力可以减少气泡。
- 帮助最大程度地冷却压延的气密层有利于保持粘性和生胶强度。卷取处的卷内温度不应高于 35°C。
- 处理过的棉质或聚丙烯衬布可用于存放压延的气密层。
- 溴化丁基橡胶混炼胶的典型压延速度为每分钟 25 到 30 米。
- 气密层应该老化至少 4 小时，以确保胶料完全冷却，使其应力松弛，从而使未硫化轮胎的气密层流动降到很低（在这种情况下，一致性是非常重要的）。

气密层的挤出

总体而言，气密层的挤出比压延要简单。但是，这种方法的一个缺陷是混炼胶在挤出机头中可能发生焦烧。因此，建议使用具有非常好的焦烧安全性的混炼胶。简而言之：

- 应使用双辊开炼机或其它适当的工艺向挤出机供料。
- 喂料口中的混炼胶温度应该为 70°C 至 80°C，而挤出的气密层温度最高可达 100°C。
- 建议对挤出机主动进料，以防止挤出机匿料，从而导致空气残留。

如果挤出机螺杆有破损或者不匹配，会使螺杆和机头之间出现多余的间断空隙，这样将导致空气残留，在最终产品中则出现气泡。

防止气密层中出现气泡

由于溴化丁基橡胶气密层的透气性很低，因此在气密层加工和轮胎成型过程中，可能出现气泡。通常情况下，气泡可能出现在以下三个位置：

- 在气密层内。
- 在气密层的两层之间，或者在气密层和过渡层之间。
- 在气密层和胎体第一层之间的接缝处。

防止气密层内出现气泡的措施

- 确保气密层混料得到充分混合（各种成分进行了良好的分散）以防止出现气孔。
- 使胶料在混炼、压延和/或挤出的悬挂冷却系统中完全干燥。
- 确保所有返回胶都已干燥并且完全分散。

防止气密层之间出现气泡的措施

- 避免使用高挥发性加工油。
- 将气密层复合在一起时，胶片应该以大接触角贴合在一起，以防止在初始压延辊压力点之前接触。使用具有缓冲表面的大直径压延辊。
- 避免压延机辊温过高，在帮助最大程度上降低原料焦烧并保持其粘性。
- 确保充分冷却以保持粘性。
- 避免使用黏度很低的胶料。

防止气密层和轮胎胎体之间出现气泡的措施

- 优化使用成型设备上的压辊轮。应当将压辊轮设置为从成型转鼓的中心位置开始接触，并朝着胎圈部位移动，以排出残留的空气。
- 检查胎体帘线中的湿度水平。应当尽可能将帘线存储在低湿度的环境中。

有关更多预防出现气泡的信息，请参阅网站 www.butylobutyl.com.cn 上的手册“Tire Halobutyl Innerliner Compound Processing Guidelines”（轮胎卤化丁基橡胶气密层混炼胶加工工艺指南）。

有关更多预防出现气泡的信息，请参阅网站 www.butylobutyl.com.cn 上的手册“Tire Halobutyl Innerliner Compound Processing Guidelines”（轮胎卤化丁基橡胶气密层混炼胶加工工艺指南）。

注模产品准则

溴化丁基橡胶混炼胶通过模压、转注、注射成型技术可生产高度复杂的设计产品。包含溴化丁基橡胶的混炼胶显示出以下特性：

- 具有很高的热稳定性，在成型温度下不会出现硫化还原或降解情况。
- 具有很好的流动特性（适合快速填充模具），并且易于脱模。
- 在成型温度下具有高硫化速度，成型周期短。
- 合适的焦烧时间。
- 很高的耐候性，能抵挡臭氧、气候和日照的侵蚀。
- 对于各种气体和水气具有很低的渗透性。

与模压和转注相比，注射成型需要更加注意耐焦烧性，因为它在工艺流程中有更高的热历史。针对注射成型，建议使用以下硫化体系：(i) 氧化锌-二硫代氨基甲酸锌；(ii) 氧化锌-酚醛硫化树脂。下面的一些建议也可用于优化溴化丁基橡胶模塑制品的生产流程。

- **模腔流动**：要获得上佳的模腔流动，请使用较低黏度牌号的溴化丁基橡胶。使用高含量的增塑剂可以增加模腔流动。同样，使用加工助剂或低分子量的聚乙烯也可以增加模腔流动。软黏土（如 Whitetex 黏土或 Mistrion 蒸汽滑石粉）可提供很好的模腔流动特性。混炼胶的抗焦烧性（尤其是在注射成型操作中）也影响模腔流动。
- **有无气泡**：由于溴化丁基橡胶混炼胶的渗透性较低，可能需要特别注意防止形成气泡。通常可以通过在模塑周期的先期进行泄压和充压操作（先快速释放模压，然后再立即重新加压）来消除气泡。
- **热撕裂**：炭黑是防止热撕裂的首选材料。在填充了矿物的胶料中，添加二氧化硅将有助于提高脱模时的抗热裂性。

模具污染和粘黏

某些溴化丁基橡胶混炼胶可能污染硫化模具，导致成品外观质量不佳，脱模困难以及热传导性低。因此请参考以下几点建议：

- 使用硅脱模喷剂。但是用量要适中，因为它们容易影响接合性
- 使用内隔离剂，如：
 - 低分子量聚乙烯
 - 石蜡
 - 硬脂酸盐，但是需要考虑它对硫化的潜在影响。

某些模具污染问题与所使用的树脂硫化体系有关。

模具腐蚀

某些钢制模具或铝制模具可能会受到溴化丁基橡胶混炼胶硫化的影响。大部分溴化丁基橡胶硫化体系的中间产物中都会有溴化锌，它的含量虽然很低，但仍可能与某些模具金属产生化学反应。建议采用下列防范措施：

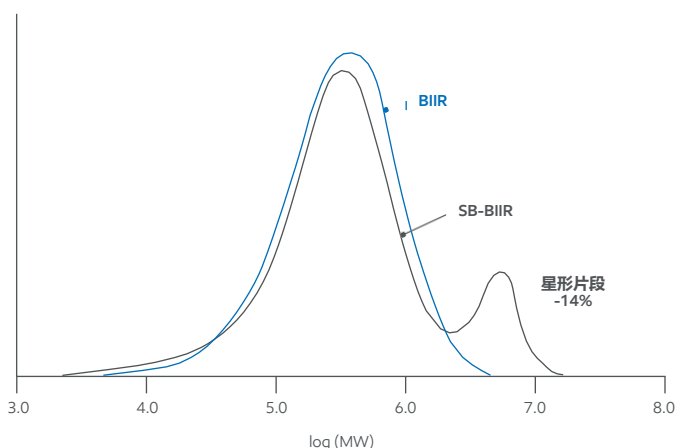
- 在混炼胶中使用大颗粒填料。
- 使用 pH 大于 5 的填料。
- 使用除酸剂，如氧化镁或溴化锌络合剂（尽管这些物质可能阻碍硫化）。
- 使用内隔离剂（在上面的“模具污染和粘黏”讨论项下列出）。
- 使用抗腐蚀的高质量模具材料。用聚四氟乙烯或其他热固性聚合物涂覆模具也十分有效。

9. 使用星形支化溴化丁基橡胶提高加工性能

EXXON[®] 星形支化溴化丁基橡胶牌号是包含聚合支化剂的异丁烯-异戊二烯溴化共聚物。添加支化剂将产生带有独特双峰分布的聚合物（图 12），其中包含高分子量的“星形支化”片段和稍低分子量的线性组分。这种低分子量的片段构成了聚合物的主要部分。

星形支化(SB) 溴化丁基橡胶的高分子量部分可以形成较高的生胶强度，并且不会对应力松弛产生不良影响。另一方面，低分子量的部分会产生更快的应力松弛。因此，与传统的溴化丁基橡胶聚合物相比，星形支化溴化丁基橡胶提供了增强的加工性能（如混炼、压延和挤出），并为如轮胎成型等操作流程提供了更好的生胶强度-应力松弛关系。

图 12
星形支化溴化丁基橡胶



星形支化溴化丁基橡胶保留了传统溴化丁基橡胶的其它特性，如低渗透性、高防老化和耐热性、低玻璃化温度以及高共硫化普适性等。

气密层加工

由于星形支化溴化丁基橡胶能快速松弛应力且生胶强度高，因此它能够为工厂加工气密层混炼胶提供几个重要的优势：

- 更快速、更有效的混炼
- 更好的设备脱模
- 更低的气泡率。

这些改进可以提高轮胎生产效率和产品质量。在同等的松弛时间内，星形支化溴化丁基橡胶显示出更高的生胶强度。同样，在同等的生胶强度下，星形支化溴化丁基橡胶具有更短的应力松弛时间。

气密层混炼胶

在配合方面，星形支化溴化丁基橡胶的特性与传统溴化丁基橡胶类似。它们在硫化特性、与炭黑、油以及其它成分的反应等方面非常相近。由于星形支化部分在硫化网络结构上形成的差异，星形支化溴化丁基橡胶混炼胶可能显示出稍高的模量和稍短的伸长率。与相对应的溴化丁基橡胶混炼胶比较，星形支化溴化丁基橡胶混炼胶在生胶强度、应力松弛和挤出膨胀性方面都显示出优势。在取得星形支化溴化丁基橡胶方面的经验后，通过优化星形支化溴化丁基橡胶混炼胶配方和加工条件，可以进一步加以改进。

10. 溴化丁基橡胶应用

由于溴化丁基橡胶具有饱和性、安全性和环保性，这些聚合物在很多领域都有广泛应用，包括轮胎和汽车零部件以及医药和工业产品等领域。以下列举了这些产品的一些示例：

轮胎气密层

现代充气轮胎属于工程技术含量很高的产品，它包含许多特殊组件。气密层就是其中一个重要组件。它的作用是作为空气和湿气的阻隔层，帮助最大程度地降低气体透过轮胎进行扩散。这样，它可以保持适当的充气压力，从而帮助最大程度地降低充气不足、更高的滚动阻力（更低的汽油经济性）、更低的轮胎耐久性以及更差的操控和其他性能所带来的负面影响。因此，它有助于将其它轮胎组件因氧化侵蚀而造成的不利影响降到很低²¹。

溴化丁基橡胶兼具气体和湿气低渗透性、高耐热性、高耐屈挠性以及高不饱和橡胶的共硫化能力等优势，特别适合用于气密层。100% 的溴化丁基橡胶混炼胶气密层凭借其很低的渗透性，提供了出色的充气压力保持率 (IPR)。适当充气的轮胎可发挥预期性能，为车辆驾驶员提供充分的牵引力、车辆操控以及转向控制。表V 和图 13 显示了一系列气密层混炼胶的氧气渗透系数¹。一般而言，增加气密层中天然橡胶的含量，会使更多空气透过气密层进入轮胎内部。

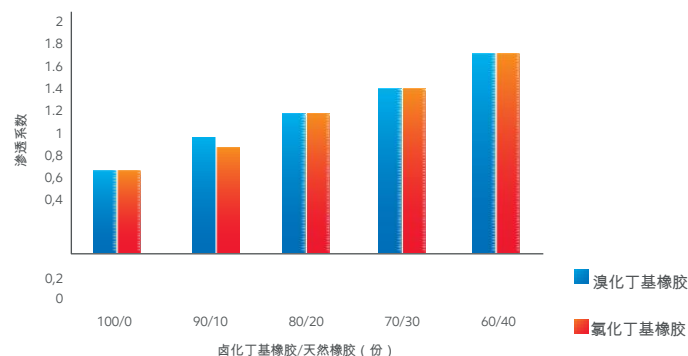
表 V
100 份含量的卤化丁基橡胶以及卤化丁基橡胶/天然橡胶共混物对埃克森美孚化工气密层渗透系数的影响

原料 (i)(ii)	份数	份数	份数	份数	份数
EXXON 溴化丁基橡胶，牌号 2222	100.0	90.0	80.0	70.0	60.0
天然橡胶(TSR 20)		10.0	20.0	30.0	40.0
MOCON 透氧率。 (埃克森美孚测试方法) 渗透系数 60°C cc·mm/(m ² ·day·mmHg)	0.7	1	1.2	1.4	1.7

(i) 埃克森美孚化工公司数据。如需更全面的特性列表，请访问网站www.butylrubber.com.cn。
(ii) 埃克森美孚参考气密层配方（份）：溴化丁基橡胶或氯化丁基橡胶：100，N660-GPR 炭黑：60，环烷烃油：芳烃与脂肪氢化增粘树脂共混物：7，氧化镁：0.15（仅在 100 份配方中，与天然橡胶的共混物中不含氧化镁），氧化锌：1，硫磺：0.50，二硫化二苯并噻唑：1.50

图 13

100 份含量的卤化丁基橡胶以及卤化丁基橡胶/天然橡胶共混物对埃克森美孚化工气密层渗透系数的影响¹



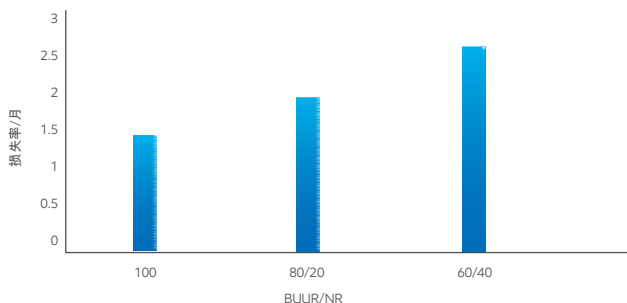
相对于通用橡胶气密层，溴化丁基橡胶气密层显示出非常低的湿气渗透性。例如，空气压缩机管路中冷凝的湿气可能在充气过程中进入轮胎的气室。溴化丁基橡胶含量高的气密层能够帮助最大程度地降低湿气从气室扩散到子午线轮胎的胎体和带束层帘线，从而降低钢帘线腐蚀的可能性。对于帘线和带束层均为全钢的商用子午线卡车轮胎而言，此特性尤为重要。

充气压力保持率 (IPR)

图 14 显示了充气压力保持率的值与卤化丁基橡胶含量的相关性。与卤化丁基橡胶/天然橡胶共混物相比，溴化丁基橡胶和氯化丁基橡胶的渗透性很低，具有更好的气体阻隔性，可降低轮胎的帘布层内压。因此，增加轮胎气密层中的溴化丁基橡胶含量可提高轮胎的充气压力保持率 (IPR)。

图 14

轮胎充气压力保持率：以每月的压力损失百分比度量²¹。



帘布层内压 (ICP)

溴化丁基橡胶含量高的气密层可使轮胎帘布层内压积聚降到很低。无内胎的轮胎是由多个组件复合而成的压力容器，这些复合组件之间具有一定渗透性。气室和大气之间的压力差在不同的轮胎组件之间形成压力梯度，并且导致在轮胎胎体内部形成压力积聚。此胎体内部压力最常在胎侧的帘线区域测定，因此称为帘布层内压 (ICP)。

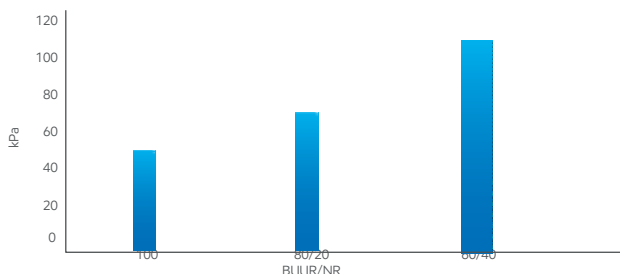
对于透过轮胎的空气扩散进行的有限元建模可用于展示 100 份含量溴化丁基橡胶气密层显著降低帘布层内压的能力。高帘布层内压可能导致胎体帘布层变弱和分离，并可能增加轮胎钢帘线包胶或贴胶等组件的氧化可能性。

从图 15 可以看出，随着轮胎气密层中溴化丁基橡胶含量的增加，轮胎帘布层内压显著降低。

溴化丁基橡胶与氯化丁基橡胶具有相同的气体阻隔性能。低渗透性气密层可降低带束层边缘分离的倾向，从而提高轮胎耐久性。从轮胎中溢出的空气包括氧气，而氧气会导致轮胎内部组件氧化。使用溴化丁基橡胶含量高的气密层，可以降低胎体帘布层和其它内部组件中的空气压力，从而减缓这些组件的氧化降解。

图15

天然橡胶-溴化丁基橡胶混合物对轮胎帘布层内压 (ICP) 的影响²¹



总的来说，溴化丁基橡胶气密层可以帮助最大程度地保持轮胎充气压力、降低帘布层内压以及减缓轮胎内部的氧化降解，从而提高无内胎轮胎的耐久性。含 100 份溴化丁基橡胶的轮胎气密层具有很低的渗透性。

气密层混炼胶

由于溴化丁基橡胶能够很好地与高度不饱和橡胶混炼胶粘合，因此，对于卡车轮胎的 100 份含量卤化丁基橡胶气密层以及需要最大硫化后粘合性的其它苛刻应用场合而言，它比氯化丁基橡胶更受欢迎。有关溴化丁基橡胶气密层混炼胶开发的详细信息，请参阅本手册前面的章节。此外，www.butylrubber.com.cn 网站上提供了埃克森美孚初始参考配方的详细信息，可作为轮胎气密层或其它应用方案开发的起点¹。

溴化丁基橡胶牌号

溴化丁基橡胶系列牌号涵盖不同的聚合物黏度和硫化速度。但是，只有四种牌号适合用于气密层，因为它们在焦烧安全性、硫化速度以及黏度方面取得了良好的平衡。它们是 EXXON 溴化丁基橡胶牌号 2222、2235 和 2255（表 I）以及 EXXON 星形支化溴化丁基橡胶牌号 6222。如果轮胎硫化过程中需要高生胶强度和抗气密层流动，建议使用高黏度牌号溴化丁基橡胶 2255。低黏度牌号（溴化丁基橡胶 2222 和星形支化丁基橡胶 6222）提供以下几方面好处：工艺生产、轮胎成型、压延后具有较低的收缩率、在成型操作过程中轮胎扩展后更快的压力释放。低黏度牌号在加工时的热积聚程度低，所以具有更长的焦烧安全时间。如需获得更好的气密层接缝接合，低黏度牌号也是首选材料。但是，在要求非常严格的“紧密”轮胎构造中，低黏度牌号的柔软性会导致轮胎胎体层帘线周围出现比较高的流动性以及胎肩区稀化。溴化丁基橡胶 2235 属于中间的牌号，可根据工厂加工设备、加工规格以及最终混炼胶机械特性要求酌情选用。

星形支化溴化丁基橡胶是最新的溴化丁基橡胶牌号，具有独特的分子量分布，它提高了加工性能，而不会对溴化丁基橡胶的有益特性产生负面影响。星形支化溴化丁基橡胶在气密层生产（混炼和压延）方面已显示出优异的加工性能，而且它很好地平衡了生胶强度和应力松弛，从而实现更好的轮胎成型操作。

表 VI 提供了 100 份溴化丁基橡胶简化配方中两种标准溴化丁基橡胶牌号的试验室数据比较。这些简化的配方有助于展示不同的门尼黏度牌号对于混炼胶黏度和硫化特性的直接影响。

表 VI
溴化丁基橡胶简化配方的比较(ASTM D3958)

材料	单位			
EXXON 溴化丁基橡胶，牌号 2222	份 (1)	100.0		
EXXON 溴化丁基橡胶，牌号 2235			100.0	
EXXON 溴化丁基橡胶，牌号 2255				100.0
炭黑 N330	PHR	40.0	40.0	40.0
氧化锌	PHR	5.0	5.0	5.0
硬脂酸	PHR	1.0	1.0	1.0
总计 (份)		146.0	146.0	146.0

指标	测试方法	单位和条件			
门尼黏度 ML 1 + 4	ASTM D1646	MU , 100°C	78.7	91.5	106.5
流变仪 (MDR)	ASTM D5289	160°C ; 0.5° arc ; 60 分钟			
Mh-MI (Delta 扭矩)		dNm	4.0	3.9	4.0
Ts2 (增加到 2 个单位的时间)			9.1	8.1	6.7
Tc50 (扭矩增大 50% 所需时间)			8.9	7.7	6.9
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)		分钟	18.5	16.6	17.4

埃克森美孚化工公司数据。如需更全面的特性列表，请访问网站www.butylrubber.com.cn。

可从 www.butylrubber.com.cn 网站查看埃克森美孚化工公司参考配方中溴化丁基橡胶牌号 2222、2235、2255 的特性。气密层配方特性的典型趋势如下：

- EXXON[®] 溴化丁基橡胶牌号 2222 与 EXXON[®] 溴化丁基橡胶牌号 2255 相比，显示出更快的松弛速度。
- 高黏度溴化丁基橡胶牌号显示出更高的混炼胶门尼黏度
- 所有牌号的硫化弹性体拉伸特性大致相当，只有 EXXON[®] 溴化丁基橡胶牌号 2255 的拉伸强度稍高。

增塑剂（包括油）含量低的溴化丁基橡胶混炼胶显示出较低的渗透性值。

填料和油

通常，溴化丁基橡胶含量高或者 100% 的气密层中使用的炭黑牌号为 N660，或者是类似的中等补强型炭黑（炭黑含量为 50 至 60 份，与约 8 到 10 份增塑剂一起使用）。此组成能够与其它轮胎混炼胶很好地粘合，在长期的轮胎测试中展现出良好的耐疲劳性以及接头耐久性。

使用非黑色填料可能会降低效率，因为这些填料可能导致加工困难（粘性高），并且可能对弹性性能和接头耐久性产生不利影响。黏土、白垩粉以及其它低补强或半补强型填料可按中等含量（20 至 30 份）与 N660 炭黑一起使用。使用矿物填料可能降低透气性。高炭黑含量（即大于 65 份）或更多补强型的黑色填料（如 HAF 牌号）往往会降低与其它轮胎混炼胶的粘合性。溴化丁基橡胶-天然橡胶气密层共混物更适合使用补强性更高的炭黑以及含量中等的矿物填料。

由于溴化丁基橡胶在石蜡油和环烷油中可以溶解，因此更偏向于使用这两种油。可以使用芳烃油，但是它们会降低混炼胶的焦烧安全性，所以需要对硫化体系做出调整。此外，由于其它行业方面的考虑，芳烃油的使用正逐渐减少。如上所述，增塑剂（包括油）含量低的溴化丁基橡胶混炼胶显示出低渗透性。

混炼胶焦烧时间

如果溴化丁基橡胶混炼胶中包含基于氧化锌的硫化体系，则使用氧化镁 (MgO) 和聚乙二醇 (PEG) 可提高焦烧安全性。通常，使用 0.10 至 0.50 份的防焦剂（具体取决于生产条件和混炼胶配方）即可提供充分的焦烧时间。但是，添加聚乙二醇会导致老化粘性降低，而添加氧化镁会导致粘合性降低。所以，使用聚乙二醇或氧化镁作为防焦剂时务必小心。

加工助剂

在溴化丁基橡胶气密层中不必使用加工助剂即可获得满意的加工性能。但是，在溴化丁基橡胶含量高的气密层中，可以使用芳烃-脂肪氢化增粘树脂共混物或矿物橡胶，它们可以提高与相邻基于天然胶的组件的硫化粘合性。硫化速度和硫化程度将仅受到轻微影响。研究表明，这些材料可提高相容性，因为它们的树脂组成中存在脂肪烃和芳烃特性。

硫化体系

溴化丁基橡胶含量不低于 80 份的气密层的硫化体系通常基于氧化锌、硫磺和二硫化二苯并噻唑，并使用氧化镁作为防焦剂。此体系能够良好地平衡各个重要的气密层特性，如耐焦烧性、硫化速度特性、拉伸强度、与其它混炼胶的粘合性以及耐热性和抗折裂性。有关硫化体系和溴化丁基橡胶气密层的详细信息，请访问网站 www.butylrubber.com.cn。一般而言，要获得各特性的最佳平衡，例如在参考气密层配方中使用 EXXON[®] 溴化丁基橡胶牌号 2222，请参见表 VII 中的建议配合成分含量。

表 VII

硫化体系组成¹⁰

成分	含量 (份)	原因
ZnO	1-3	耐疲劳防老化性，焦烧安全性，硫化速度和模量。
MBTS	0.8-1.5	与通用橡胶组件的粘合性。
硫	0.3-0.5	提升模量，硫化速度，拉伸强度。
氧化镁	0.1-0.5	焦烧安全性，平衡粘合力、硫化速度和硫化时间性能，帮助最小化其不利影响。

如果混料中的溴化丁基橡胶含量低于 70 份，为了获得相当的特性平衡，可以考虑使用基于聚合二硫化烷基促进剂的硫化体系。

改进特定的气密层特性

通过优化使用混配材料，可改进许多其它重要的胶料特性。例如：

- **粘性**：通过在压延或挤出后快速冷却气密层并在配方中使用增粘树脂，可提高成型粘性。通常使用 2.0 至 4.0 份的酚醛增粘树脂。也可使用 2.0 至 6.0 份的烃类树脂，如 Escorez™ 牌号 1102。与酚醛树脂相比，烃类树脂具有更好的耐焦烧性且成本更低，因而更受欢迎。与使用烃类树脂的混炼胶相比，使用酚醛树脂的混炼胶通常在老化后仍能保持高粘性水平。在温度较高的工厂环境中，应优先采用烃类树脂；而在温度较低的工厂环境中，使用酚醛树脂可获得更好的性能。
- **耐挠裂性**：通过下面列出的配合方法，可进一步提高溴化丁基橡胶气密层的耐挠裂性：
 - 使用 50 至 65 份的中等补强型炭黑填料体系。
 - 避免使用矿物填料或其它非黑色填料。
 - 在硫化体系中使用 1.0 至 3.0 份氧化锌。
 - 低模量（300% 模量在 3.0 至 6.0 兆帕之间）和高伸长率（700% 或更高）的混炼胶。
 - 使用石蜡油或环烷油，不要使用芳烃油。
 - 在混炼胶中添加少量木松香（松香酸）。此方法可能会降低焦烧安全性，需要通过调整配方来弥补。
- **与通用橡胶混炼胶的粘合性**：使用酚醛增粘树脂或矿物橡胶可以提高硫化粘合性。其它配合方法建议如下：
 - 使用 50 至 60 份的中等补强型炭黑填料（如 GPFN660）。
 - 在硫化体系中至少使用 0.8 份的二硫化二苯并噻唑，并尽可能少使用氧化镁 (MgO) 或聚乙二醇 (PEG)。

轮胎胎面胶

研究发现，将溴化丁基橡胶与其它轮胎胎面橡胶共混，可以改善某些轮胎特性。其中一个重要特性就是冬季（湿雪地）轮胎的性能。这些轮胎采用更多凹槽的花纹，与路面的净接触面更少，可以穿透并抓住湿滑的雪。在胎面胶配方中加入卤化丁基橡胶聚合物，可以提高混炼胶迟滞性并增加损耗角 $\tan \delta$ ，从而获得更好的轮胎牵引性能。表 VIII 中显示了一个冬季轮胎胎面的参考配方，该配方使用 EXXON™ 溴化丁基橡胶牌号 2222、聚丁二烯橡胶以及天然橡胶的 40/40/20 配比共混物¹。

耐高温的传送带

大型传送带系统是高度复杂的系统，这种系统通常包含 6 个组件：传送带、传动系统、支承总成、紧固系统、给料系统以及卸料系统。最常见的传送带包括以下组件：核心的加强层、层与层之间的摩擦或阻隔组件（某些情况下）、承载负重的外层以及与滑轮接触的内层。织物增强型传送带通常由聚酯或尼龙制成。钢丝绳增强型传送带可以使用镀铜线或线缆、镀锌钢缆或铜丝网。铜线和织物增强件覆盖了一层橡胶，其配方在成分上类似于轮胎中的帘线外层和织物外层混炼胶。镀锌线增强外层混炼胶的配方通常有所不同。传送带设计的强度要求规定了增强件的层数²⁴。

传送带系统所消耗的功率可以看做是以下几个组成部分的总和：

- 移动负重所需的功率。
- 移动传送带或克服运动阻力所需的功率。
- 克服滑轮摩擦力所需的功率。
- 操作翻斗机所需的功率。
- 传送带处于倾斜面时提升材料或负重高度所需的功率。

在特殊工作环境（如高温条件或食品加工设备）下运行的传送带，其外层混合物可以使用基于三元乙丙橡胶或卤化丁基橡胶的配方。

卤化丁基橡胶混炼胶在耐热和耐化学传送带中的应用已有多年。表 IX 显示了一个采用 EXXON™ 溴化丁基橡胶牌号 2255 的优质传送带外层的参考配方，该配方适用于制造需要耐高温的编织传送带部件。表中的配方显示出良好的耐热老化性（最高温度 150°C）、良好的撕裂强度以及耐磨性。此外，还可以使用 EXXON™ 氯化丁基橡胶制造高品质传送带外层。如需更多参考配方作为方案开发的起点，请访问 www.butylrubber.com.cn¹。

表 VIII

冬季轮胎胎面的参考配方- EXXON[®] 溴化丁基橡胶牌号 2222、聚丁二烯橡胶与天然橡胶的 40/40/20 配比共混物

材料	单位	用量
EXXON [®] 溴化丁基橡胶, 牌号 2222	PHR	40.00
聚丁二烯橡胶 (BR)	PHR	40.00
天然橡胶 SMR 20	PHR	20.00
沉淀法二氧化硅 (高分散性)	PHR	75.00
双-[3-(三乙氧基硅)丙基]-多硫化物 (50%)	PHR	7.80
芳烃加工油	PHR	30.00
N-(1,3-二甲基丁基)-N'-苯基对苯二胺 (6PPD)	PHR	1.50
二苯胍 (DPG)	PHR	2.00
硬脂酸	PHR	1.00
1,2-双氢-2,2,4-三甲基咪啉	PHR	1.00
氧化锌	PHR	2.00
硫	PHR	0.80
N-特丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (TBBS)	PHR	1.50
总计 (份)		222.60

指标	测试方法基于	单位和条件	典型值
流变仪 (MDR)	ASTM D5289	160°C, 30 分钟, 0.5 度 arc	
MI (最小扭矩)		dNm	8.0
Mh (最大扭矩)		dNm	19.1
Mh-MI (Delta 扭矩)		dNm	11.1
Tc50 (扭矩增大 50% 所需时间)		分钟	5.5
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)		分钟	8.2
		在 160°C 下硫化 10 分钟 (2)	
拉伸强度	ASTM D412	兆帕	16.0
断裂伸长率		%	647
模量 300%		兆帕	5.9
硬度	ASTM D 2240	邵氏硬度 A	65.0
Din 磨损	ASTM D 5963	ARI	122
ARES 动态特性	ExxonMobil 方法	应变为 2%, 1Hz, 0°C	
G'		兆帕	9.51
G''		兆帕	2.47
Tg δ			0.26
ARES 动态特性		应变为 2%, 1Hz, 60°C	
G'		兆帕	5.04
G''		兆帕	0.76
Tg δ			0.15

埃克森美孚化工公司数据。如需更全面的特性列表, 请访问网站www.butylrubber.com.cn。

表 IX
采用Exxon™ 溴化丁基橡胶牌号 2255的优质传送带覆盖层的典型配方

材料		单位	用量
EXXON™ 溴化丁基橡胶，牌号 2255		PHR	100.00
炭黑牌号 N220		PHR	45.00
环烷油		PHR	5.00
聚合 2,2,4-三甲基-1,2-二氢化喹啉		PHR	1.00
氧化镁		PHR	0.15
硬脂酸		PHR	1.00
氧化锌		PHR	2.00
硫		PHR	2.00
二硫化二苯并噻唑 (MBTS)		PHR	1.00
二硫化戊基苯酚		PHR	1.00
总计 (份)			158.15
指标	测试方法基于	单位和条件	典型值
流变仪 (MDR)		160°C ; 30 分钟 ; 0.5 度 arc	
MI (最小扭矩)	ASTM D5289	dNm	3.2
Mh (最大扭矩)		dNm	14.2
Mh-MI (Delta 扭矩)		dNm	11.1
Tc10 (扭矩增大 10% 所需时间)		分钟	1.7
Tc50 (扭矩增大 50% 所需时间)		分钟	9.0
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)		分钟	19.7
硫化速度 (tc50 时的速度)		dNm /分钟	1.0
		在 160°C 下硫化 25 分钟 (2)	
拉伸强度	ASTM D412	兆帕	16.5
断裂伸长率		%	310.7
模量 100%		兆帕	4.3
模量 200%		兆帕	10.9
模量 300%		兆帕	16.0
断裂能		焦耳	10.4
撕裂强度 (B 型试样) 平均值	ASTM D624	KN/m	79.1
撕裂强度 (C 型试样) 平均值	ASTM D624	KN/m	32.2
硬度	ASTM D2240	邵氏硬度 A	62.0
回弹性	DIN 53512	% , 23°C	13.0
Din 磨损	ASTM D5963	ARI	95

埃克森美孚化工公司数据。如需更全面的特性列表，请访问网站www.butylrubber.com.cn。

耐化学性油罐衬里胶

众所周知，异丁烯基弹性体本身就具有耐受普通浓度酸碱的特性。溴化丁基橡胶可提供比普通丁基橡胶聚合物更高的硫化普适性。这些弹性体不能耐受高浓度硝酸、硫酸或氯磺酸。

药物

卤化丁基橡胶混炼胶广泛用于药用密封件，因为它们具有下面这些特性：

- 对气体和湿气的低渗透性。
- 化学和生物惰性。
- 硫化体系中的可萃取物含量低。
- 耐热性、耐臭氧性以及防紫外线。
- 针穿刺过程中的自密封性能和低落屑性能。

溴化丁基橡胶无需添加氧化锌即可进行硫化，这是某些胶塞应用必须满足的要求。溴化丁基橡胶适用的药用密封件类型的应用范围包括：抗生素包装的胶塞、输血设备以及血样采集设备。可使用低黏度的溴化丁基橡胶牌号，此类牌号可以使配合密封件混炼胶时降低增塑剂用量，或者完全不用增塑剂。这种方法可降低低分子量烃类可萃取成分的用量。增塑剂含量低也会降低密封件的渗透性。表 X 提供了一个采用 EXXON[®] 溴化丁基橡胶牌号 2211 的药用密封件初始参考配方。表 XI 展示了一个采用 EXXON[®] 溴化丁基橡胶牌号 2211 的初始配方，以及药用密封件的参考树脂硫化体系。表 XII 显示了一个采用 EXXON[®] 溴化丁基橡胶牌号 2211 的药用密封件的初始参考配方，以及一个硫磺硫化体系。

药用密封件

溴化丁基橡胶密封件配方通常采用煅烧黏土或滑石粉作为基础填料。可加入中等含量（最高 30 份）的二氧化硅来进一步防止热撕裂。含量更高的二氧化硅往往会减慢硫化速度。在密封件配方的混炼胶中，应尽可能保证其它成分的纯度。应该采用药用等级的氧化锌，且其中不含铅和硫。增塑剂应当采用惰性材料，如低分子量聚乙烯或石蜡。根据密封件生产需要遵循的特殊规格要求，可能允许使用少量的饱和白油。

表 X
牌号为 2211 的 EXXON™ 溴化丁基橡胶药用密封件的典型配方

材料	单位	用量	
EXXON™ 溴化丁基橡胶，牌号 2211	PHR	100.00	
煅烧高岭土	PHR	90.00	
二氧化钛	PHR	4.00	
正丁烯异丁烯共聚物	PHR	5.00	
氧化镁	PHR	3.00	
六亚甲基二胺氨基甲酸酯	PHR	0.75	
总计 (份)		202.75	
指标	测试方法基于	单位和条件	典型值
门尼黏度 ML1+4	ASTM D1646	100°C 时的 MU	87.0
流变仪 (MDR)	ASTM D5289	180°C，40 分钟，0.5 度arc	
MI (最小扭矩)		dNm	2.2
Mh (最大扭矩)		dNm	7.5
Mh-MI (Delta 扭矩)		dNm	5.3
Tc50 (扭矩增大 50% 所需时间)		分钟	1.1
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)		分钟	3.0
拉伸强度	ASTM D412	兆帕	4.6
断裂伸长率		%	665
模量 100%		兆帕	1.2
模量 200%		兆帕	1.8
模量 300%		兆帕	2.2
抗撕裂性 (C 型试样) 平均值	ASTM D624	KN/m	18.5
硬度	ASTM D2240	邵氏硬度A	47.0
压缩永久变形	ASTM D395 方法B	22 小时，120°C，25%	66.0

埃克森美孚化工公司数据。如需更全面的特性列表，请访问网站www.butylrubber.com.cn。

表 XI
牌号为 2211 的 EXXON[®] 溴化丁基橡胶的药用密封件的典型配方，树脂硫化

材料	单位	用量
EXXON [®] 溴化丁基橡胶，牌号 2211	PHR	100.00
煅烧高岭土	PHR	90.00
二氧化钛	PHR	4.00
正丁烯异丁烯共聚物	PHR	5.00
氧化锌	PHR	2.00
辛基苯酚甲醛树脂	PHR	2.00
总计 (份)		203.00

指标	测试方法基于	单位和条件	典型值
门尼黏度 ML1+4	ASTM D1646		100°C 时的 MU
流变仪 (MDR)	ASTM D5289		180°C，40 分钟，0.5 度arc
MI (最小扭矩)			dNm
Mh (最大扭矩)			dNm
Mh-MI (Delta 扭矩)			dNm
Tc50 (扭矩增大 50% 所需时间)			分钟
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)			分钟
			在 180°C 下硫化 4 分钟 (2)
拉伸强度	ASTM D412		兆帕
断裂伸长率			%
模量 100%			兆帕
模量 200%			兆帕
模量 300%			兆帕
抗撕裂性 (C 型试样) 平均值	ASTM D624		KN/m
硬度	ASTM D2240		邵氏硬度A
压缩永久变形	ASTM D395 方法B		22 小时，120°C，25%

埃克森美孚化工公司数据。如需更全面的特性列表，请访问网站www.butylrubber.com.cn。

表 XII
牌号为 2211 的 EXXON™ 溴化丁基橡胶的药用密封件的典型配方，硫黄硫化

材料	单位	用量	
EXXON™ 溴化丁基橡胶，牌号 2211	PHR	100.00	
煅烧高岭土	PHR	50.00	
采用硅烷处理的滑石粉	PHR	40.00	
二氧化钛	PHR	4.00	
正丁烯异丁烯共聚物	PHR	5.00	
氧化镁	PHR	3.00	
硫	PHR	1.00	
总计 (份)		203.00	
指标	测试方法基于	单位和条件	典型值
门尼黏度 ML1+4	ASTM D1646	100°C 时的 MU	66
流变仪 (MDR)	ASTM D5289	180°C，30 分钟，0.5 度 arc	
MI (最小扭矩)		dNm	1.6
Mh (最大扭矩)		dNm	9.4
Mh-MI (Delta 扭矩)		dNm	7.8
Tc50 (扭矩增大 50% 所需时间)		分钟	2.5
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)		分钟	5.4
		在 180°C 下硫化 7 分钟 (2)	
拉伸强度	ASTM D412	兆帕	8.0
断裂伸长率		%	625
模量 100%		兆帕	2.4
模量 200%		兆帕	3.7
模量 300%		兆帕	4.3
硬度	ASTM D2240	邵氏硬度 A	53.0

埃克森美孚化工公司数据。如需更全面的特性列表，请访问网站www.butylrubber.com.cn。

加工

首先将弹性体添加到密炼机中，接着分三步添加黏土和其它白色填料，在最后的填料添加阶段添加增塑剂。建议的排胶温度为 110° 至 125°C。如果模内温度可以保持在 105°C 以下，则可通过一步法混炼工序添加氧化锌和其它硫化剂。否则，应在混炼周期的第二阶段或在冷开炼机上加入硫化剂。硫化通常是通过模压成型完成，但也可以使用注射成型完成。生产计划采用短硫化时间，一般为 4 到 8 分钟。

球胆

对于运动球类产品中使用的球胆，需要尽可能高的气密性，因此，在这个行业中广泛使用丁基橡胶和溴化丁基橡胶。溴化丁基橡胶可与天然橡胶共混，以获得更好的接头强度和更快的硫化速度，同时还能保持良好的气密特性。表 XIII 中显示了一个易于工厂加工的溴化丁基橡胶/天然橡胶共混物参考配方。一般来说，生产厂家非常注重易加工性和接头粘性之间的平衡。

胶粘剂

丁基类聚合物固有的粘性、抗老化性和低渗透性使它们广泛用在各种胶粘剂应用场合。基于溴化丁基橡胶的气门嘴胶粘剂，在丁基橡胶-溴化丁基橡胶内胎混炼胶与基于天然橡胶或丁基橡胶的预硫化气门嘴之间表现出良好的粘合性。

汽车动力部件

溴化丁基橡胶具有高减震、快速硫化且不易还原以及出色的抗老化等特性，特别是其热曲挠疲劳性能，因此广泛适用于各种震动控制的应用中。与普通丁基橡胶聚合物不同，溴化丁基橡胶可配合为具有中等级别的抗油性。它在各种汽车动力部件的应用包括支撑托架、卡车车体支架、发动机座及排气管挂架。表 XIV 中显示了汽车动力部件的初始参考配方。

建议的配方

如需适用于各种应用（包括气密层）的埃克森美孚化工初始参考配方，请访问 www.butylrubber.com.cn。这些初始参考配方可以作为开发研究的良好起点。

表 XIII
牌号为 2222 的 EXXON 溴化丁基橡胶球胆 80/20 的典型配方，与天然橡胶共混

材料	单位	用量
EXXON 溴化丁基橡胶，牌号 2222	PHR	80.00
天然橡胶 SMR20	PHR	20.00
炭黑 N 330	PHR	55.00
碳酸钙	PHR	20.00
环烷油	PHR	6.00
硬脂酸	PHR	2.00
脂肪烃增粘树脂	PHR	4.00
N-特丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺 (TBBS)	PHR	1.50
硫	PHR	1.00
氧化锌	PHR	3.00
异丙基黄原酸四硫	PHR	1.00
总计 (份)		193.5

指标	测试方法基于	单位和条件	典型值
门尼黏度 ML1+4	ASTM D1646	100°C 时的 MU	57.5
门尼焦烧 (125°C 条件下)	ASTM D1646		
最小黏度		MU	25.0
增加到 5pt 的时间		分钟	28.7
流变仪 (MDR)	ASTM D5289	160°C ; 30 分钟 ; 0.5 度 arc	
Mh-MI (Delta 扭矩)		dNm	9.3
Tc50 (扭矩增大 50% 所需时间)		分钟	5.0
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)		分钟	11.1
流变仪 (MDR)	ASTM D5289	180°C , 30 分钟 , 0.5 度 arc	
Mh-MI (Delta 扭矩)		dNm	9.5
Tc50 (扭矩增大 50% 所需时间)		分钟	1.5
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)		分钟	3.0
		在 160°C Tc90 + 2 分钟 (2)	
拉伸强度	ASTM D412	兆帕	13.0
断裂伸长率		%	457
模量 300%		兆帕	8.5
抗撕裂性 (B 型试样) 平均值	ASTM D624	KN/m	58.0
抗撕裂性 (C 型试样) 平均值	ASTM D624	KN/m	31.3
硬度	ASTM D2240	邵氏硬度 A	59
回弹性	ASTM D1054	%, 23°C	13.4

参照配方：www.butylrubber.com.cn，混炼胶 E13 埃克森美孚化工公司数据。如需更全面的特性列表，请访问网站www.butylrubber.com.cn。

表 XIV

牌号为 2255 的 EXXON[®] 溴化丁基橡胶汽车动态部件的典型配方

材料	单位	用量
EXXON [®] 溴化丁基橡胶，牌号 2255	PHR	100.00
炭黑 N330	PHR	40.00
环烷油	PHR	15.00
硬脂酸	PHR	2.00
氧化锌	PHR	2.00
二硫化二苯并噻唑 (MBTS)	PHR	1.00
异丙基黄原酸锌 (ZIX)	PHR	1.0
硫	PHR	0.50
总计 (份)		161.50

指标	测试方法基于	单位和条件	典型值
门尼黏度 ML1+4	ASTM D1646	100°C 时的 MU	50.2
门尼焦烧	ASTM D1646	(125°C)	
增加到 5pt 的时间		分钟	17.0
增加到 10pt 的时间		分钟	19.2
流变仪 (MDR)	ASTM D5289	160°C ; 30 分钟 ; 0.5 度 arc	
Mh-MI (Delta 扭矩)		KN/m	4.1
Tc50 (扭矩增大 50% 所需时间)		分钟	2.4
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)		分钟	6.3
流变仪 (MDR)	ASTM D5289	180°C , 30 分钟 , 0.5 度 arc	
Mh-MI (Delta 扭矩)		KN/m	4.1
Tc50 (扭矩增大 50% 所需时间)		分钟	0.9
Tc90 (扭矩增大 90% 所需时间)		分钟	1.8
拉伸强度	ASTM D412	兆帕	13.9
断裂伸长率		%	704
模量 300%		兆帕	4.0
断裂能		焦耳	12.0
抗撕裂性 (B 型试样)	ASTM D624	牛	105.6
抗撕裂性 (B 型试样) 平均值		KN/m	54.4
硬度	ASTM D2240	邵氏硬度 A	54.0
回弹性	ASTM D1054	23°C , %	14.1

埃克森美孚化工公司数据。请访问网站www.butylrubber.com.cn，获取更全面的特性列表。

全球供应与支持

埃克森美孚化工公司在以下地区生产溴化丁基橡胶：美国德克萨斯州的贝塘和路易斯安那州的巴吞鲁日，英国的福利市以及日本的鹿岛市。多年来，埃克森美孚化工公司通过多样化的原材料和加工控制方案，显著提高了产品的质量。

我们在以下国家/地区设有研发实验室：美国德克萨斯州的贝塘市新泽西州的柯林顿市；比利时的马赫伦（毗邻布鲁塞尔）以及印度的班加罗尔，这些实验室为生产和市场运营提供坚强的技术支持。在我们全球各地的化工产品办事处中，经验丰富的员工可以为客户提供销售和支持等方面的贴心服务。请访问 www.butylrubber.com.cn，获取有关牌号、数据表、产品安全说明书（仅限美国）、应用、配方的信息以及其它新闻事件和有用的链接。

11. 总结

溴化丁基橡胶是实际生产中主要的异丁烯基聚合物。这得益于它的不渗透性以及在硫化体系中的普适性。它是轮胎气密层应用领域的主要弹性体。为了便于说明，在表 XVIII 中总结和比较了氯化丁基橡胶与溴化丁基橡胶混炼胶的特性。溴化丁基橡胶也在特殊用途方面有广泛应用，例如医用胶塞、轮胎胎侧和胎面混炼胶、特种传送带覆盖层以及汽车动力部件。本手册提供了以下方面的基本信息：商业化供应的溴化丁基橡胶范围，如何生产这些类型的橡胶，活性类异戊二烯和溴化异戊二烯基团的立体化学结构。

此外，本手册还讨论了某些配合指南，以及如何使用生产设备加工最终橡胶配方。还概括了一些注意事项，例如最大容量混炼胶混炼、非终炼胶排胶温度、终炼胶排胶温度以及优化的压延工艺条件。EXXON™ 星形支化溴化丁基橡胶 6222 具有双峰分子量分布，在挤出和压延过程中还具有其他一些优势。这一系列弹性体具有许多重要特性，例如不渗透性、耐热性、粘合性、混炼胶黏度、脆化点、生胶强度以及抗收缩性，使它们成为当前适用的各种应用中的首选橡胶。

表 XVIII
氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶对比

氯化丁基胶的优点	溴化丁基胶的优点
1. 耐焦烧性	1. 起硫时间短
2. 良好的不渗透性	2. 良好的不渗透性
3. 抗硫化返原性	3. 较快的硫化速率
4. 热稳定性	4. 与其他组件粘合较好
5. 混炼胶容易操作加工	5. 广泛的硫化体系类型

附录 1

在异丁烯基弹性体中业界公认的聚合物和添加剂缩写

AU	聚酯型氨基甲酸酯
BR	聚丁二烯橡胶
BIIR	溴化异丁烯-异戊二烯橡胶 (溴化丁基橡胶)
BHT	抗氧化剂。防止降解。
CIIR	氯化异丁烯-异戊二烯橡胶 (氯化丁基橡胶)
CPE	氯化聚乙烯
CR	氯丁二烯橡胶
CSM	氯磺化聚乙烯
EAM	乙烯-醋酸乙烯共聚物
EPDM	三聚乙烯、丙烯以及在链中具有残留不饱和部分的二烯烃
EPM	乙烯丙烯共聚物
EU	聚醚氨基甲酸酯
ESBO	环氧化大豆油。环氧基捕获所有酸，包括过量的硬脂酸。水平大约为 1.3%
GPR	通用橡胶
HNBR	氢化丁腈橡胶
IIR	丁基橡胶
IR	合成聚异戊二烯
NBR	丁腈橡胶
SBR	丁苯橡胶
E-SBR	乳聚丁苯橡胶
S-SBR	溶聚丁苯橡胶
X-NBR	羧基丁腈橡胶
X-SBR	羧基丁苯橡胶
Y-SBR	苯乙烯和丁二烯嵌段共聚物

附录 2
业界公认的促进剂缩写

缩写或商品名	化学名	功能
CBS	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺	主促进剂
BCI-MX	1,3-双 (柠康酰亚胺甲基) 苯	抗还原
CTP	N- (环己基硫代) 邻苯二甲酰亚胺	防焦剂
DBQDO	对醌二肟二苯甲酸酯	醌硫化
DCBS	二环己基苯并噻唑次磺酰胺	主促进剂
DETU	二乙基硫脲	促进剂
DBTU	二丁基硫脲	促进剂
DOTG	二邻甲苯胍	辅助促进剂
DPG	二苯胍	辅助促进剂
DPPD	二苯基对苯二胺	促进剂
DPTU	N,N'-二苯基硫脲	促进剂
DTDM	4,4-二硫代吗啉	硫化剂
ETU	乙基硫脲	促进剂
HTS	六亚甲基-1,6-双 (硫代硫酸)	抗还原
	二钠盐、二水合物	
MBS	N-氧二乙基-2-苯并噻唑次磺酰胺	主促进剂
	-磺酰胺	主促进剂
MBT	巯基苯并噻唑	促进剂
MBTS	二硫化二苯并噻唑	主促进剂
QDO	对醌二肟	醌硫化
TBBS	特丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺	主促进剂
TBSI	N-特丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺	主促进剂
TBzTD	二硫化四苄基秋兰姆	辅助促进剂
TMTD	二硫化四甲基秋兰姆	辅助促进剂
TMTM	一硫化四甲基秋兰姆	辅助促进剂
二硫化戊基苯酚 1	二硫化戊基苯酚聚合物 (23% 硫)	给硫剂
二硫化戊基苯酚 2	二硫化戊基苯酚聚合物 (28% 硫)	给硫剂
二硫化戊基苯酚 3	二硫化戊基苯酚聚合物 (18% 硫)	给硫剂
二硫化戊基苯酚 4	二硫化戊基苯酚聚合物 (30% 硫)	给硫剂
二硫化戊基苯酚 5	二硫化戊基苯酚聚合物 (27% 硫 , 10% 硬脂酸)	给硫剂
ZDMC	二甲基二硫代氨基甲酸锌	辅助促进剂
ZDEC	二乙基二硫代氨基甲酸锌	辅助促进剂
ZDBC	二丁基二硫代氨基甲酸锌	辅助促进剂
ZBEC	二苄基二硫代氨基甲酸	辅助促进剂
ZIX	异丙基黄原酸锌	低温促进剂
ZBPD	二丁基偶磷二硫化锌	促进剂

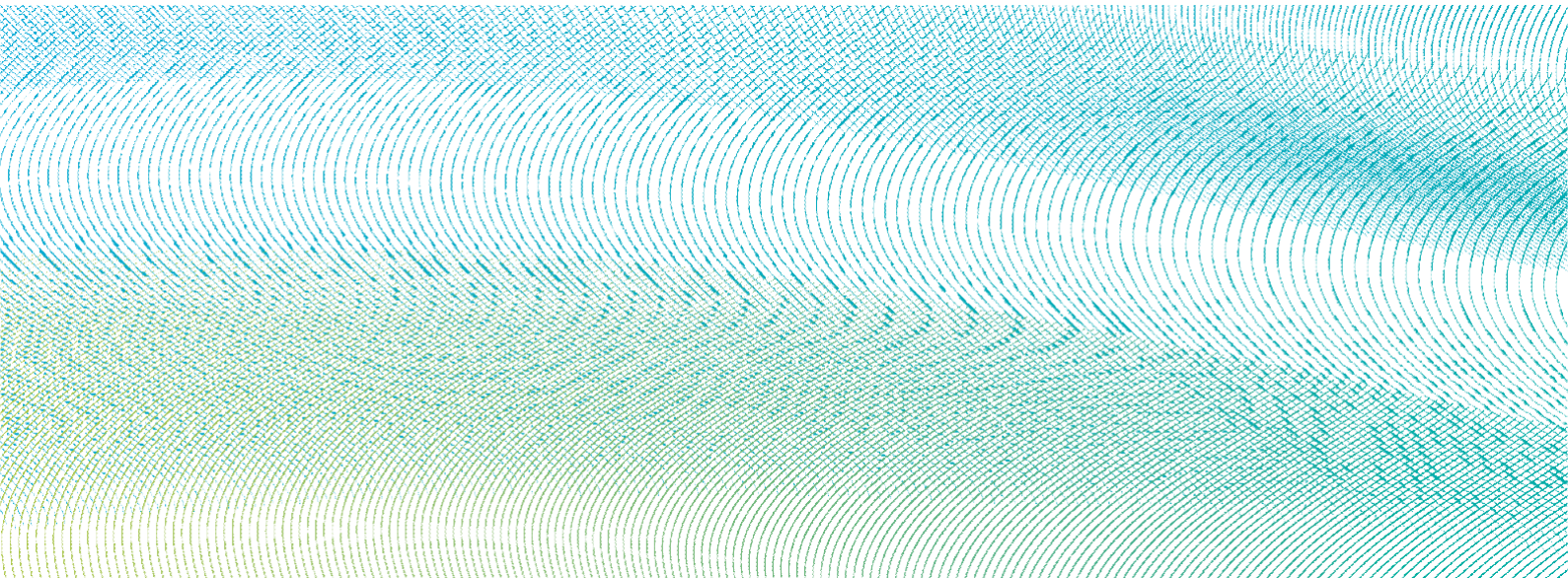
附录 3

各种混炼胶成分常用术语列表

Altax	二硫化苯基噻唑
重晶石	硫酸钡
BHT 抗氧化剂	丁基化羟基甲苯
DEG	二甘醇
I 号硫化剂	六亚甲基二胺氨基甲酸盐
Di-Cup 40C	过氧化二异丙苯 (409 有效成分)
Escorez TM 1102	基于石油的树脂
Flexon TM 876	石蜡矿物油
Flexon TM 641	环烷烃矿物油
Flexon TM 580	环烷烃矿物油
Flexon TM 391	芳烃矿物油
MBI	巯基苯并咪唑
MBT	巯基苯并噻唑
MBTS	二硫化苯基噻唑
矿物橡胶	软沥青和沥青烯的共混物
Parapol 2225	低分子量异丁烯-丁烷共聚物
防焦剂W	水杨酸
群青蓝	蓝色颜料
木松香	松香酸衍生物

12. 参考文献

1. www.butylrubber.com.cn。
2. American Society for Testing and Materials。ASTM D3958。橡胶标准测试方法 – 测定溴化丁基橡胶 (BIIR) 和氯化丁基橡胶 (CIIR) (卤化异丁烯异戊二烯橡胶)。《ASTM 标准年鉴》，费城。第 09.01 2000 卷，
3. www.exxonmobilchemical.com.cn。
4. R.A.Crawford 和 R.T.Morrissey。美国专利：2,681,899，1959 年 6 月；2,698,041，1954 年 12 月；2,720,479，1955 年 10 月。
5. F.P.Baldwin，R.M.Thomas，美国专利号。2,944,578，1960 年 7 月。
6. F. P. Baldwin，D.J.Buckley、I. Kuntz、S.B. Robinson，《Rubber and Plastic Age》，伦敦，第 42 卷，第 500-1961 页。
7. R. M. Thomas 和 W.J.Sparks，美国专利 2,356,127，1937 年。
8. F. P. Baldwin、I. Kuntz，《Encyclopedia of Chemical Technology》，第二次补印。Interscience，1960 年。
9. WH Waddell、AH Tsou。“丁基橡胶”(Butyl Rubber)，《橡胶混配：化工与应用》(Rubber Compounding, Chemistry and Applications)。Ed B Rodgers。纽约 Marcel Dekker, Inc. 出版，2004 年。
10. S Solis、MB Rodgers、N Tambe、BB Sharma、WH Waddell。“异丁烯基弹性体硫化综述”，摘自在美国德克萨斯州圣安东尼奥市举办的一次美国化学学会橡胶分会会议，2005 年。
11. JV Fusco、P Hous。Butyl and Halobutyl Rubbers.摘自《Rubber Technology》第 3 版。编辑人员：M Morton。Van Nostrand Reinhold，1987 年。
12. DM Cheng、IJ Gardner、HC Wang、CB Frederick、AH Dekmezian。“丁基与溴化丁基橡胶结构的光谱研究”(Spectroscopic Studies of the Structure of Butyl and Bromobutyl Rubbers)，《橡胶化工与技术》(Rubber Chemistry and Technology)，第 63 (2) 卷，第 265-275 页，1990 年。
13. JL White、TD Shaffer、CJ Ruff、JP Cross。“异丁烯/异戊二烯共聚物中混入异戊二烯：丁基橡胶中分支的 NMR 标识”NMR Identification of Branching in Butyl Rubber。摘自《Macromolecules》。第 28 卷，第 3290-3300 页，1995 年。
14. I Kuntz、RL Zapp、RJ Panchrov。The Chemistry of the Zinc Oxide Cure of Halobutyl。Rubber Chemistry and Technol.第 57(4) 卷，第 813-825 页，1984 年。
15. AY Coran。Vulcanization.In Science and Technology of Rubber.第 2 版。Ed.JE Mark，B Erman，FR Eirich，Academic Press，1994 年。
16. R Vukov。Zinc oxide crosslinking chemistry of halobutyl elastomers, A model compound approach.摘自《Rubber Chemistry and Technology》第 57(2) 卷，第 284-290 页，1984 年。
17. WA Wampler、TF Carlson、WR Jones。炭黑。《橡胶混配：化工与应用》(Rubber Compounding, Chemistry and Applications)。Ed B Rodgers。纽约 Marcel Dekker, Inc. 出版，2004 年。
18. HG Money Penny、KH Menting、FM Gregg。“常规混配”(General Compounding)，《橡胶混配：化工与应用》(Rubber Compounding, Chemistry and Applications)。Ed B Rodgers。纽约 Marcel Dekker, Inc. 出版，2004 年。
19. W Meon，A Blume，HD Luginsland，S Uhrlandt。Silica and Silanes。《橡胶混配：化工与应用》(Rubber Compounding, Chemistry and Applications)。Ed B Rodgers。纽约 Marcel Dekker, Inc. 出版，2004 年。
20. Bharat B. Sharma、Brendan Rodgers、Don Tracey、Nitin Tambe 和 Dirk Rouckhout。摘自《Tire Halobutyl Rubber Innerliner Processing Guidelines》。于美国化学学会橡胶分部的一次会议上发表，俄亥俄州辛辛那提，2006 年。
21. WH Waddell、MB Rodgers。Tire Applications of Elastomers。3.气密层。摘自在美国密歇根州大瀑布市举办的一次美国化学学会橡胶分会会议。2004 年。
22. B Rodgers，BB Sharma，R Webb，T Takashi，N Tambe，D Lohse，W Weng。Advances in Tire Innerliner Technologies。Indian International Rubber J. 2006 年 7 月。另见《Rubber World》，第 234 (3) 卷，第 36-41 页，2006 年。
23. DC Young，Application of fatigue Methods Based on Fracture Mechanics for Tire Compound Development。摘自《Rubber Chem.Tech.》，1990 年第 63 卷，第 567-581 页。
24. GW Burrowes、B Rodgers。Compound Development and Applications。《橡胶混配：化工与应用》(Rubber Compounding, Chemistry and Applications)。Ed B Rodgers。纽约 Marcel Dekker, Inc. 出版，2004 年。



©2017 埃克森美孚。埃克森美孚 (ExxonMobil)、埃克森美孚徽标 (ExxonMobil logo) 和连接的“X”设计及在本文件中使用的任何其他产品或服务名称，除非另有标明，否则均为埃克森美孚的商标。未经埃克森美孚的事先书面授权，不得分发、展示、复印或改变本文件。使用者可在埃克森美孚授权的范围，分发、展示和/或复印本文件，但必须毫无改动并保持其完整性，包括所有的页眉、脚注、免责声明及其它信息。使用者不可将本文件全文或部分复制到任何网站。埃克森美孚不保证典型（或其它）数值。本文包含的数据均根据对具有代表性的样品，而非实际运送的产品所作分析得出。本文件所含信息仅是所指明的产品或材料未与任何其它产品或材料结合使用时的相关信息。我们的信息基于收集之日被认为可靠的数据，但是，我们并不明示或暗示地陈述、担保或以其它方式保证此信息或所述产品、材料或工艺的适销性、适宜于某一特定用途、不侵犯专利权、适用性、准确性、可靠性或完整性。使用者对其感兴趣的领域使用该材料、产品或工艺所做的一切决定负全部责任。我们明确声明将不对由于任何人使用或依赖本文件所含任何信息而导致的或与此相关的直接或间接遭受或者产生的任何损失、损害或伤害承担责任。本文件不应视作我们对任何非埃克森美孚产品或工艺的认证，并且我们明确否认任何相反的含意。“我们”、“我们的”、“埃克森美孚化工”或“埃克森美孚”等词语均为方便而使用，可包括埃克森美孚化工公司、埃克森美孚公司，或由它们直接或间接控制的任何关联公司中的一家或者多家。照片所示产品代表埃克森美孚化工所生产树脂的当前或潜在可行应用。

有关 ExxonMobil[®] 高密度聚乙烯树脂的更多信息，请访问：
exxonmobilchemical.com.cn

B0917-050E49

ExxonMobil
动力, 与你我同在[™]