

Exxon™ 丁基橡胶和卤化丁基橡胶

ExxonMobil

丁基橡胶和卤化丁基橡胶的 典型硫化体系手册

动力, 与你同在™



摘要

异丁烯-异戊二烯共聚橡胶 (IIR)、溴化异丁烯-异戊二烯共聚橡胶 (BIIR)、氯化溴化异丁烯-异戊二烯共聚橡胶 (CIIR) 和溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚弹性体 (BIMSM) 的硫化与通用橡胶 (GPR) 的硫化不同。丁基橡胶主链的不饱和度约为 2%。卤化丁基橡胶 (BIIR 和 CIIR) 将丁基主链与溴或氯结合, 大幅提高了位于丁基主链中的异戊二烯基单元的化学反应性。同样, 在 BIMSM 中, 溴原子与对甲基苯乙烯 (PMS) 基团键合, 由此提供完全饱和的聚合物主链化学反应性位点。丁基橡胶和卤化丁基橡胶的主链饱和度非常低, 而 BIMSM 弹性体则无主链不饱和度, 它们的独特属性已在许多工业领域得以应用。与通用橡胶相比, 这些特性包括出色的抗蒸气渗透性、优异的耐热降解性以及提高的耐化学性。但是, 异丁烯基聚合物的反应性较低, 因此硫化此类聚合物时需要特殊考虑。硫化体系的类型要根据采用此类聚合物的复合结构的功能和硫化产品的性能要求来选择。因此, 使用的硫化体系各不相同, 并且可能包括促进剂, 以及树脂、氧化锌、氧化锌和硫及醌类体系。本文将讨论适用于异丁烯基弹性体的硫化体系的类型及其选择。

1. 简介.....	4
2. 异丁烯聚合物的成分.....	5
3. 硫化机理的一般趋势.....	7
4. 异丁烯基弹性体硫化概述.....	10
5. 丁基橡胶的硫化.....	11
6. 卤化丁基橡胶.....	14
7. 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物 (BIMSM) 的硫化.....	18
8. 典型硫化体系配方.....	20
9. 总结.....	24
附录 1.....	25
10. 参考.....	26

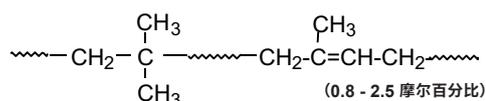
1. 简介

异丁烯基弹性体包括丁基橡胶、卤化丁基橡胶、星型支化的卤化丁基橡胶以及溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物 (BIMSM)。这些聚合物具有良好的抗渗透性、耐热性和耐氧化性，因此在轮胎气密层、内胎、硫化胶囊和包封套以及需要密封、耐热、耐氧化的其他特种应用领域内得到应用。丁基橡胶是在低于-90°C 的温度下，通过氯甲烷稀释剂经阳离子聚合而成。这些独特属性加上难以达到的生产要求，使得丁基橡胶被归入特种弹性体类别，与诸如聚丁二烯橡胶 (BR)、天然橡胶 (NR) 和苯乙烯-丁二烯橡胶 (SBR) 等通用橡胶 (GPR) 区分开来¹。

2. 异丁烯聚合物的成分

丁基橡胶 (IIR) 是异丁烯与少量 (通常约为 2%) 异戊二烯的共聚物。图 1 是丁基橡胶的示意图。

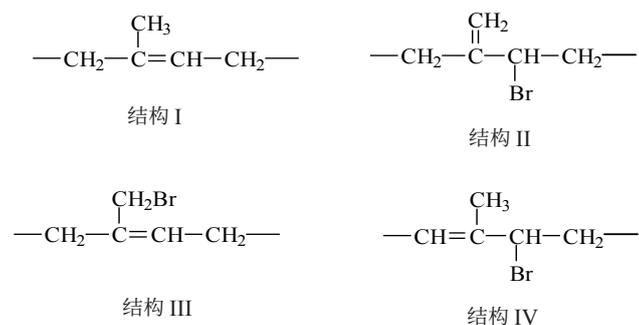
图 1
丁基橡胶的结构



氯化丁基 (CIIR) 橡胶和溴化丁基 (BIIR) 橡胶的生产方式与丁基橡胶相似, 只是增加了后续的卤化步骤。由于异丁烯单体与低浓度异戊二烯的竞聚率几乎相同, 因此这些聚合物中的异戊二烯基单元沿该聚合物链呈无规分布。

图 2 显示了在溴化丁基橡胶中发现的含卤素基团的结构^{2, 3}。大部分异戊二烯基单元为反式构型。结构 II 是卤化丁基橡胶中的主要结构, 占 50%-60%; 随后是结构 I, 占 30%-40%。结构 III 约占 5%-15%; 结构 IV 通常仅占 1%-3%。

图 2
溴化丁基橡胶中的异戊二烯基单元的结构



异丁烯与对甲基苯乙烯的共聚物具有无规结构, 这同样因为单体竞聚率几乎相同。经过聚合及后续的溴化之后, 部分对甲基苯乙烯基团转化为活性溴化甲基苯乙烯基团。这些饱和主链聚合物包含异丁烯、1-5 摩尔百分比的对甲基苯乙烯以及 0.5-1.3 摩尔百分比的溴化对甲基苯乙烯 (图 3)²。它们的玻璃化转变或二级转变温度随对甲基苯乙烯含量的增加而提高, 一般约为 -57°C。相比之下, 卤化丁基聚合物的玻璃化转变标称温度为 -59°C 至 -60°C。

图 3
溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物 (BIMSM) 的结构²

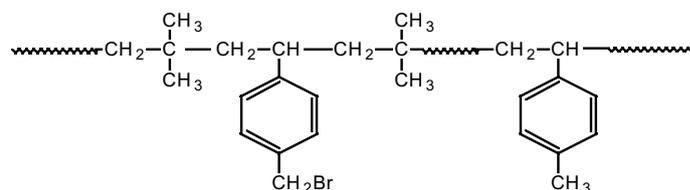


表 I 说明了埃克森美孚化工公司目前推出的商用级异丁烯弹性体及其典型成分。

表 I

埃克森美孚商用级异丁烯基弹性体

弹性体	牌号	门尼粘度 (ML1+8, 125°C)	异戊二烯 (摩尔百分比)	对甲基苯乙烯 (重量百分比)	卤素	卤素 (重量百分比)	卤素 (摩尔百分比) ¹	典型应用
丁基 (低粘度)	065	32	1.05					内胎、胶囊
	165	32	1.50					内胎、胶囊
	365	33	2.30					内胎、胶囊
丁基 (中等粘度)	068	51	1.15					内胎、胶囊
	268	51	1.70					内胎、胶囊
丁基 (高粘度)	269	57	1.70					内胎、胶囊
氯化丁基	1066	38	1.95		氯	1.26		轮胎气密层 白胎侧
溴化丁基橡胶	2222	32	1.70		溴	2.00		汽车轮胎
	2235	39	1.70		溴	2.00		汽车轮胎
	2255	46	1.70		溴	2.00		卡车轮胎气密层
	2211	32	1.70		溴	2.10		快速硫化应用
	2244	46	1.70		溴	2.10		快速硫化应用
Exxpro	3035	45		5.00	溴		0.47	硫化胶囊
	3433	35		5.00	溴		0.75	制药
	3745	45		7.50	溴		1.20	轮胎、工程制品

备注：1. 苯基溴含量

2. 丁基橡胶、氯化丁基橡胶、溴化丁基橡胶和 Exxpro 弹性体用于制药应用领域

本文概述了这组专用弹性体的硫化过程，并探讨进一步提升最终胶料机械特性和产品性能的机会。

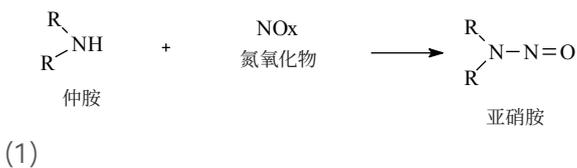
3. 硫化机理的一般趋势

影响硫化体系技术发展的五个因素：

- 消除可能产生亚硝胺的促进剂
- 促进剂在最终产品（例如轮胎）成型过程中提高抗焦烧性以及提高化合物易加工性
- 硫化体系适用于高温硫化，从而协助提高生产效率
- 提高抗返原性
- 改善硫化化合物属性（如机械特性或动力特性）

亚硝胺

亚硝胺是含有碳基团的氮基化合物。使用氨作为参考，替换一个氢原子就会生成伯胺。替换两个或三个氢原子会分别生成仲胺或叔胺。如反应式 1 所示，在促进剂（如秋兰姆类、二硫代氨基甲酸酯类和某些次磺酰胺类）中发现的仲胺可与空气中的氮氧化物发生反应，生成亚硝胺。



在硫化过程中，促进剂（如二硫化四甲基秋兰姆 [TMTD]）部分分解为其母体仲胺。仲胺与空气中的氮氧化物反应可能会导致生成 N-亚硝胺。在德国，工作场所空气中的 N-亚硝胺含量需要控制在工厂法规 TRGS 552 规定的范围内。此项法规规定允许的 N-亚硝胺的最高空气浓度仅为 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。汽车车厢空间现在已处于多项法规的监管之下，这些法规对此领域内的橡胶零件（包括车门和车窗密封条）具有影响。很多汽车制造商也越来越重视从其车辆的所有零件（包括诸如垫圈、发动机支架和软管等橡胶组件）中去除 N-亚硝胺⁴。表 II 中列出了亚硝胺的最高含量。

表 II

制药、食品用具中的亚硝胺限制值⁴

地点	亚硝胺 ppb 最大值	可产生亚硝胺的化合物 ppb 最大值
澳大利亚	20	400
丹麦	5	100
荷兰	1	100
加拿大	60	不适用
瑞士	10	200
德国	10	200
英国	30	100
美国	60	不适用

欧盟指令 93/11/EEC 针对某些食品应用中的可提取 N-亚硝胺实施了限制。下面列出了被认为会产生 N-亚硝胺的促进剂（有关缩写的解释，请参见“附录 1”）：

TMTD、TMTM、TETD、TBTD、DPTT、DTDM、ZDMC、ZDEC、ZDBC

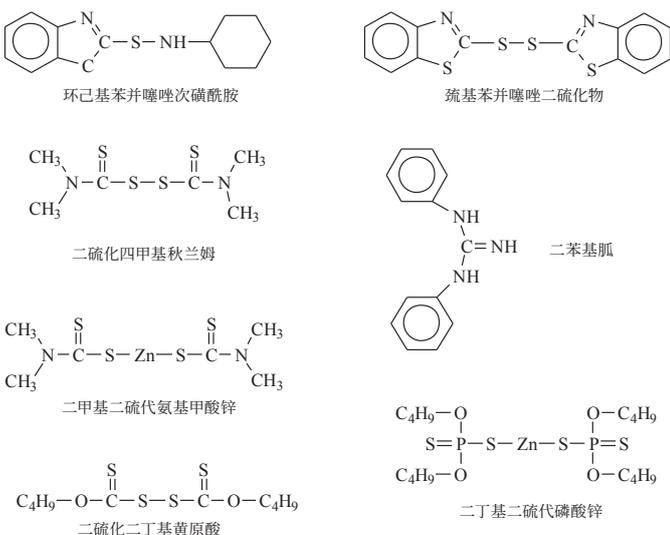
二硫化四苄基秋兰姆 (TBzTD) 和二苄基二硫代氨基甲酸酯 (ZBEC) 促进剂虽然在某些情况下可能会产生 N-亚硝胺，但被视为不属于监管关注的范围⁵。另外，还对位阻因素对秋兰姆和二硫代氨基甲酸亚硝胺形成的影响进行了研究。使用位阻较大的胺类（如二异丁胺）制造的秋兰姆类和二硫代氨基甲酸酯类生成的亚硝胺量比二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD) 生成的亚硝胺量低几个数量级。同时，在用作环苯并噻唑次磺酰胺类的辅助促进剂时，二硫化四异丁基秋兰姆具有更优秀的焦烧安全性，但硫化速度与 TMTD 相同。与众不同的是，一硫化四异丁基秋兰姆既可作为防焦剂，也可作为辅助促进剂⁶。因为基于伯胺或不含氮而不会生成 N-亚硝胺的促进剂包括：

CBS、TBBS、DOTG、DPG、MBT、MBTS、ZMBT、黄原酸盐类

适用于异丁烯基弹性体的促进剂

异丁烯基弹性体配方使用众多促进剂。图 4 显示了其中使用的部分促进剂⁷。这些促进剂包括环己基苯并噻唑次磺酰胺 (CBS)、二硫化巯基苯并噻唑 (MBTS)、二硫化四甲基秋兰姆 (TMTD)、二苯基胍 (DPG) 和二甲基二硫代氨基甲酸锌 (ZDMC)。

图 4
所选促进剂的结构⁷



目前通过添加氧化镁 (MgO) 提高抗焦烧性。在一些情况下, 使用基于次磺酰胺的硫化体系, 其结构可见于图 5 的 N-(环己基硫代) 邻苯二甲酰亚胺 (PVI)。MBTS 还可用作预硫化抑制剂。氧化钙和氧化镁可以用于氧化锌硫化卤化丁基橡胶。但它们在胺加速体系中将用作活化剂。硬脂酸钙和硬脂酸锌在氯化丁基橡胶化合物中可以作为防焦剂。与其在通用弹性体中的用途不同, 使用苯甲酸和水杨酸作为防焦烧剂不起作用。

图 5
PVI 的结构

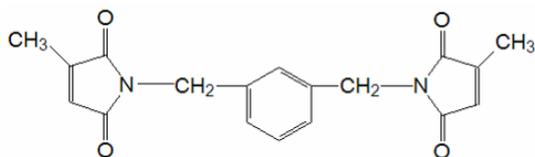


高温硫化和抗返原性

随着硫化温度不断升高, 必须注意避免在实现所需产品机械特性的同时发生返原。这意味着不会逐步提高模量, 保持稳定的交联网络。使用主要促进剂 (如 MBTS) 或次磺酰胺类 (如 TBBS) 的硫化体系易于满足此类要求。根据使用的硫化体系, 秋兰姆类、二硫代氨基甲酸盐类和黄原酸盐类的抗返原性往往更差。

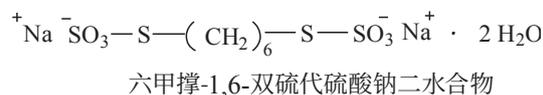
有两种抗返原剂特别值得一提。它们是双 (柠康亚酰胺甲基) 苯 (BCI-MX) 和六亚甲基-1,6-双硫代硫酸钠二水合物。二者都是专门用作抗返原剂。据信 BCI-MX (图 6) 与聚合物链反应, 形成稳定的柔性碳-碳交联, 它们将替代和取代在返原过程中消失的硫交联⁸。

图 6
1,3-双 (柠康亚酰胺甲基) 苯 (BCI-MX) 的结构



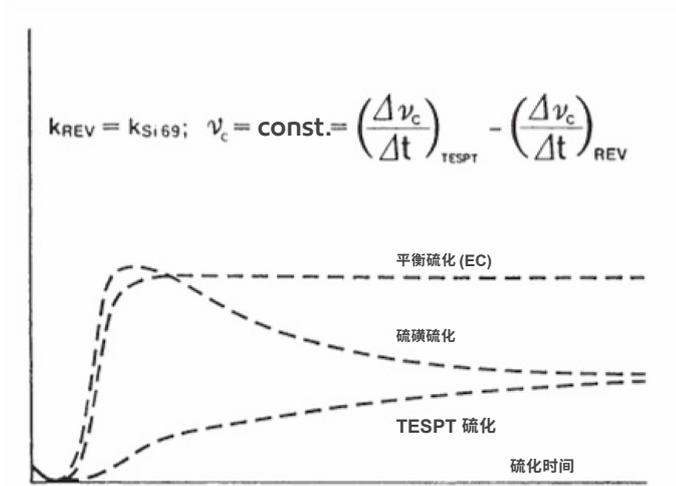
另外, 为了阻止高温返原, 可以评估六亚甲基-1,6-双硫代硫酸钠二水合物 (图 7), 因为它能分解, 并在二硫化物或多硫化物交联中插入六亚甲基-1,6-二硫基基团, 从而提供混合交联。在延长硫化期间或由于产品使用而积累热量的过程中, 多硫化物-六亚甲基交联会重新排列, 生成具有热稳定性的弹性单硫交联。在用量不超过 2.0 份的情况下, 对化合物诱导、焦烧时间或其他化合物机械特性几乎没有影响。

图 7



双官能团硅烷-偶联剂双-(3-三乙氧基硅丙基) 四硫化物具有双重功能, 既可作为硫供体, 也可作为抗返原剂⁹。这种可在整个硫化过程和后续产品使用过程中保持多硫或其他稳定网络的同时提供抗返原性的能力是有益的 (图 8)⁹。包含此类体系的天然橡胶化合物据信具有更高的耐摩擦和耐磨损特性。

图 8
EC 硫化体系流变仪曲线⁹



4. 异丁烯基弹性体硫化概述

在丁基橡胶中, 使用硫和有机促进剂, 位于异戊二烯基单元的碳-碳双键阿尔法 (α) 位的氢原子允许硫化形成交联网络。低不饱和度在传统上需要使用超速促进剂 (如秋兰姆类或硫代氨基甲酸酯类), 以便在可接受的时间和温度条件下进行硫化。也可采用酚醛树脂、双叠氮甲酸盐和醌类衍生物。硫化将沿聚合物链每隔大约 250 个碳原子引入一个化学交联, 从而生成共价键合分子网络。多硫交联在高温下的稳定性有限, 并且在很多情况下可能会重新排列, 形成单硫交联和二硫交联。这种重新排列将导致长时间暴露在高温下的硫化弹性体永久变形。树脂硫化体系 (如烷基苯酚-甲醛衍生物) 可以提供碳-碳交联, 从而形成具有较好热稳定性的硫化弹性体^{1, 2}。

卤化丁基橡胶可以通过用于丁基橡胶的某些相同硫化剂 (如氧化锌、双马来酰亚胺类和二硫酚类) 进行交联。由于碳-卤键能较低, 因此在亲核取代反应中, 卤素是良好的离去基团 (表 III)。使用氧化锌对卤化丁基橡胶进行交联时, 通过脱卤化氢反应形成碳-碳键, 这将生成一种具有非常稳定的交联体系的化合物, 从而提供一种具有保持良好老化性能和低压缩变形率的化合物。

表 III
碳-卤键能和键长¹⁰

键	键能 焦/摩尔	键长 纳米
-C - C-	346	0.154
-C - H	413	0.109
-C - F	452	0.138
-C - Cl	327	0.177
-C - Br	209	0.194

溴化丁基橡胶中的溴-碳键的离解能低于氯化丁基橡胶中的卤-碳键的离解能 (表 III)。可以添加环氧化大豆油 (ESBO) 以抑制异构化反应和 HBr 形成。可以使用丁基基甲苯 (BHT) 作为抗氧化剂, 来稳定聚合物。可将硬脂酸钙添加到 CIIR、BIIR 和 BIMSM 中, 作为吸酸剂来削弱由 HCl 或 HBr 催化的脱卤化氢反应。硬脂酸钙还可作为硫化防焦剂。

溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物 (BIMSM) 交联涉及碳-碳键的形成 (通常通过傅克烷基化化学反应)。二胺类、酚醛树脂和硫代硫酸盐类也可用于对 BIMSM 弹性体进行交联。这些碳-碳键具有较高的稳定性, 再加上 BIMSM 的化学饱和主链, 可以达到良好的耐热性、抗氧化老化性以及耐臭氧性。

5. 丁基橡胶的硫化

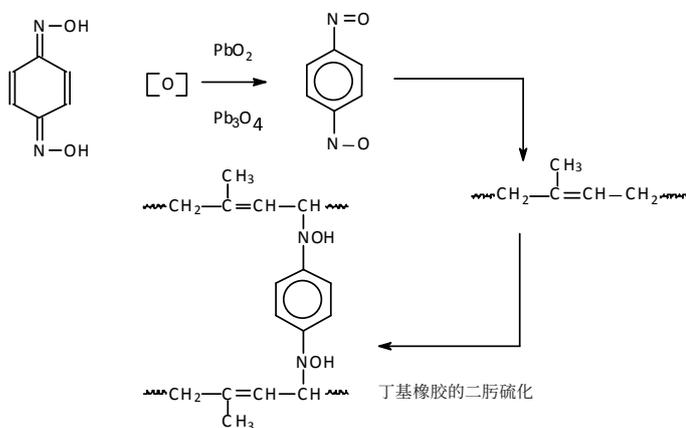
利用丁基橡胶的主要应用包括轮胎内胎、硫化胶囊、药用瓶塞和各种工程产品，如支架、片材、汽车盖板以及减震垫。这些应用需要化合物具有良好的抗老化性、抗氧化性和热稳定性。根据最终产品的应用，使用以下三种硫化体系之一^{11、12}。

- 醌二肟
- 树脂硫化
- 秋兰姆（即 TMTD）加速

醌硫化体系

丁基橡胶与对醌二肟(QDO)或对醌二肟二苯甲酸酯(DBQDO)的交联通过氧化步骤进行，该步骤将形成活性交联剂对位二亚硝基苯。使用金属氧化物（如 PbO₂、Pb₃O₄、MnO₂）或 MBTS 作为氧化剂可以提高硫化速度，从而用于在室温条件下硫化（如粘接剂）³。图 9 是一幅示意图，显示了二肟在丁基橡胶硫化中的反应。二肟硫化体系可以用于干橡胶应用。一个示例是电气绝缘体系，其中含有丁基橡胶以提高耐臭氧性。

图 9
丁基橡胶的二肟硫化³



树脂硫化体系

苯酚甲醛硫化树脂被列为可溶性酚醛树脂，即形成交联网络的三维树脂体系，与线性酚醛清漆树脂相比，它可作为增强树脂。丁基橡胶的树脂硫化取决于活性苯酚甲醛树脂中的苯酚羟甲基基团的活性。可以使用硫化树脂，如包含羟甲基基团的热反应性辛基酚甲醛树脂³。表 IV 包含典型配方，对树脂硫化体系进行了说明。要加快硫化速度，需添加卤素供体，如聚氯乙烯或氯化亚锡¹³。在本示例中，并未将聚氯乙烯计入化合物聚合物总含量。

表 IV
典型硫化胶囊配方¹³

材料	份
丁基 268	100.0
聚氯乙烯二烯	5.0
碳黑 N330	50.0
蓖麻油	5.0
氧化锌	5.0
辛基酚甲醛树脂	10.0

当一部分羟甲基基团被溴取代时，将获得活性更强且不需要活化剂的树脂硫化体系。这种树脂的一个示例是溴化辛基酚甲醛树脂³。

图 10 是一幅示意图，显示了丁基橡胶硫化过程中硫化树脂（热反应性辛基酚甲醛）的反应。在反应序列中去除水分后，外亚甲基基团和羰基氧与丁基橡胶中的异戊二烯基单元反应，形成色满环。色满环的结构非常稳定，因此在天然产物生物合成中见到。

图 10
丁基橡胶的树脂硫化¹³

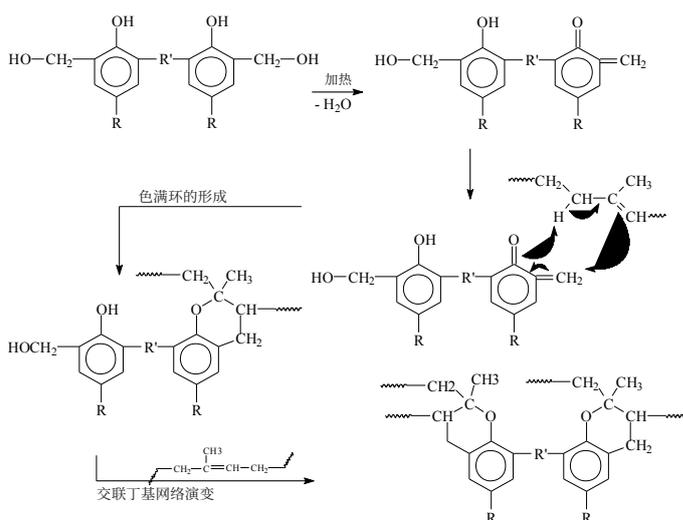


表 V¹⁶

Vultac 系列促进剂

商业名称	化学名称和功能	分子式	硫重量百分比	软化点 (°C)
Vultac 2	二硫化戊基苯酚聚合物硫供体。苯酚, 4 (1,1-二甲基丙基) - 聚合物和氯化硫	(C ₁₁ H ₁₆ O.Cl ₂ S ₂) _x	23	55
Vultac 3	二硫化戊基苯酚聚合物硫供体。苯酚, 4 (1,1-二甲基丙基) - 聚合物和氯化硫	(C ₁₁ H ₁₆ O.Cl ₂ S ₂) _x	28	85
Vultac 5	二硫化戊基苯酚聚合物硫供体。	(C ₁₁ H ₁₆ O.Cl ₂ S ₂) _x	18	85
Vultac 7	二硫化戊基苯酚聚合物硫供体。苯酚, 4 (1,1-二甲基丙基) - 聚合物和氯化硫	(C ₁₁ H ₁₆ O.Cl ₂ S ₂) _x	30	120
Vultac 710	二硫化戊基苯酚聚合物硫供体。苯酚, 4 (1,1-二甲基丙基) - 聚合物和氯化硫, 加 10% 硬脂酸	(C ₁₁ H ₁₆ O.Cl ₂ S ₂) _x	27	85

图 14 据信显示了由二硫化戊基苯酚聚合物促进剂形成的通用结构和交联。虽然这些促进剂含硫, 但由于苯酚基团的空间位阻, 二硫基团可能不易评估。硫键主要是二硫化物交联, 但也曾存在三硫化物和四硫化物交联。

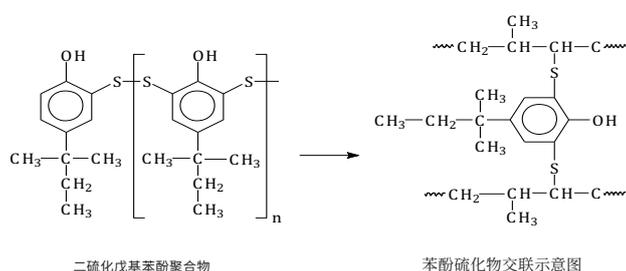
图 14^{16, 17, 18}

表 VI 表明, 即便二硫化戊基苯酚聚合物促进剂的表现活化能可能高于 TMTD, 但流变仪扭矩差 (即 DT) 或与拉伸强度、伸长率和模量相关的硫化程度可能更高, 对于 Vultac 3 而言更是如此。请注意, 这些促进剂在某些硫化体系混合物中可以改善接触面粘合程度¹⁹。例如, 人们曾研究过二硫化戊基苯酚聚合物在 NR/NBR 混合物中的使用。研究表明, 为了获得良好的反应性, 体系可能需要使用高达 4.5 份的 Vultac 3²⁰。虽然二硫化戊基苯酚聚合物在硫化中的活性机理仍不确定, 但研究表明, 当二硫化戊基苯酚聚合物替代游离硫时, 聚合物混合物中的优先硫化程度更低。已得出的结论是, 二硫化戊基苯酚聚合物部分在提高天然橡胶中的硫化中间体的溶解性方面发挥了一定作用, 另外还建立了单硫交联, 从而改善了抗返原性。

表 VI

包含 Vultac 促进剂的硫化体系

促进剂	MDR 流变仪 ΔT (dNm), 160°C	表现活化能, Ea (千焦/摩尔)	形态
TMTD	4.64	81.77	-
Vultac 2	4.79	79.52	玻璃体
Vultac 3	7.23	99.96	玻璃体
Vultac 5	6.66	100.97	粉末
Vultac 7	7.23	92.84	颗粒
Vultac 710	7.22	96.41	颗粒

6. 卤化丁基橡胶

在商业上, 氯化丁基橡胶 (CIIR) 和溴化丁基橡胶 (BIIR) 是丁基橡胶最重要的衍生物。它们主要应于轮胎气密层, 气密层化合物中的卤化丁基橡胶用量会影响现代子午线轮胎的性能。轮胎气密层的典型性能要求包括:

- 气密性
- 与轮胎胎体化合物的粘合力
- 抗疲劳性和抗开裂性
- 耐热性
- 高拉伸强度和撕裂强度

氯化丁基橡胶还可应用于白胎侧化合物。当与 NR、SBR 或 BR 混合时, 卤化丁基橡胶还可用于胎面化合物。添加异丁烯基聚合物可以提高动态损耗模量, 从而改善湿地和干地牵引性能、制动性能, 并缩短车辆制动距离。

卤化丁基橡胶的硫化

氯化丁基橡胶与溴化丁基橡胶的主要区别在于, 与碳-氯键的反应性相比, 碳-溴键的反应性更高。碳-溴键的键能最低, 键长最长 (表 III)。溴化丁基橡胶的硫化速度更快, 焦烧时间或硫化诱导期 (具有生产效率优势) 更短, 需要的硫化剂用量更少, 并使工厂能够使用比氯化丁基橡胶范围更广泛的促进剂。有多种硫化体系适用于卤化丁基橡胶及卤化丁基橡胶/通用橡胶 (GPR) 混合物。硫化体系要根据橡胶产品的使用条件和最终用途来选择。适用于卤化丁基橡胶的典型硫化体系包括:

金属氧化物

- 氧化锌会与卤化丁基橡胶和聚氯丁二烯等聚合物中的卤素发生反应。氧化镁作为防焦剂很有效果。

硫磺硫化体系

- 硫磺硫化体系可以用于轮胎气密层, 在此应用领域中, 高硫化程度、抗疲劳性、高拉伸强度和撕裂强度以及与气密层接触的组件中的通用橡胶的粘合力非常重要。典型的轮胎气密层硫磺硫化体系可以包括硫 (0.5-1.0 份)、氧化锌 (1.0-3.0 份) 和 MBTS (1.0-1.5 份)。

胺类

- 举例来说, 制药应用可能需要无锌化合物。使用二胺类 (如六亚甲基二胺氨基甲酸盐) 对溴化丁基橡胶进行硫化可能是一种解决方案。

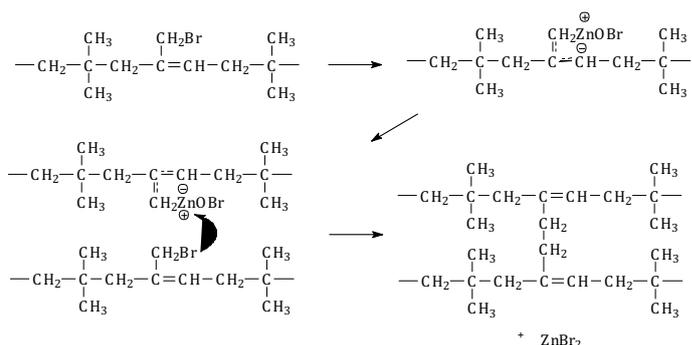
过氧化物硫化体系

- 卤化丁基橡胶可以借助过氧化物硫化体系进行交联。过氧化二异丙苯助剂 (如双马来酰亚胺) 可以产生低压永久变形、耐高温的硫化胶³。但丁基橡胶在有过氧化物的情况下会解聚。

金属氧化物硫化

金属氧化物 (如氧化锌) 将与氯化丁基和溴化丁基聚合物中的卤素发生反应。最活跃的卤素位于烯丙基位置。需要硬脂酸锌或辛酸锌作为增溶剂, 其机理被认为是亲核反应。结构 II (图 2) 是溴化丁基橡胶中有动力学助益的溴化产物。但在硫化温度下, 重新排列将导致结构 III 的数量上升。随后结构 III 会决定已实现的平衡状态²¹。图 15 显示了氧化锌在交联中发挥作用的可能方案。如果存在氧化镁, 聚合物中的卤素可与 ZnBr₂ 发生反应, 并重组形成一氧化锌 (ZnO) 和二溴化镁 (MgBr₂), 与聚氯丁烯硫化中的情形相同。

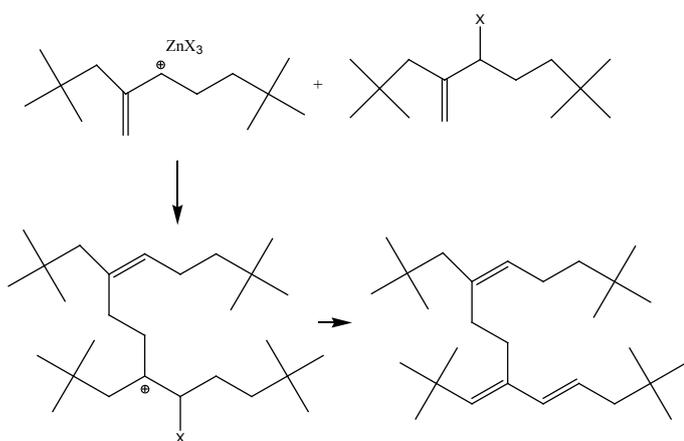
图 15 溴化丁基橡胶硫化中的氧化锌^{21、22、23}



这一方案最初是在典型化合物研究 (如 2,2,4,8,8-五甲基-4-壬烯) 的基础上提出的。人们认为最终交联结构如图 16 所示。亚甲基基团周围的空间位阻将小于 α -碳处的空间位阻, 从而增加了这种解释的可信度。降低硫或秋兰姆用量可提高溴化丁基橡胶的活性。还可通过以下方法延长门尼焦烧时间和诱导期:

- 提高 MBTS 用量 (因为 MBTS 也可作为防焦剂)
- 用烃树脂取代酚醛树脂 (如辛基酚增粘树脂)
- 降低硬脂酸用量或羧酸含量
- 避免使用胺类抗氧化剂
- 添加氧化镁 (在溴化丁基橡胶中用作防焦剂)
- 添加聚乙二醇, 因为醚基团可以作为溴化丁基橡胶的高效防焦剂。

图 16
卤化丁基橡胶交联的可能机理²⁴



氧化镁对卤化丁基橡胶体系的双重影响

表 VII 说明了氧化镁 (MgO) 对 TMTD/氧化锌硫化体系的硫化速度的影响⁶。添加 0.25 份 MgO 可使门尼焦烧时间延长十分钟, 而不会对氯化丁基橡胶的化合物特性 (如拉伸强度) 造成重大影响。如果将氧化镁的用量提高到 0.5 份, 将对硫化速度产生不利影响, 此时氧化镁将充当防焦剂。作为防焦剂, 氧化镁对除胺基硫化体系以外的所有硫化体系都很有效。在这种情况下, 氧化镁将与在交联过程中形成的氯发生反应, 从而阻止与硫化剂的适当硫化反应。

表 VII
使用氧化镁 (MgO) 延迟硫化^{3,6}

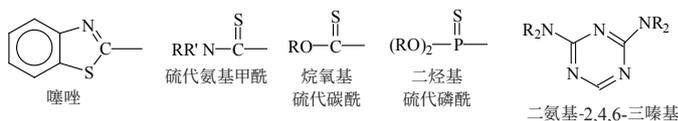
化合物	1 (份)	2 (份)	3 (份)	4 (份)
TMTD	1.00	1.00	1.00	1.00
MgO	0.00	0.25	0.50	0.00
门尼焦烧时间, 126.5°C				
t-5	5.0	15.0	30.0	8.0
在 153.0°C 下硫化 45 分钟				
拉伸强度 (兆帕)	17.9	18.8	16.6	17.8
伸长率 (%)	315	335	380	320
300% 模量 (兆帕)	17.2	16.4	12.8	16.3

配方 (份): 氯化丁基 100 份, 抗氧化剂 2246 1.0 份, HAF 50 份, 硬脂酸 1.0 份, ZnO 5.0 份, 硫化体系如上所示。

MBTS 加速硫化

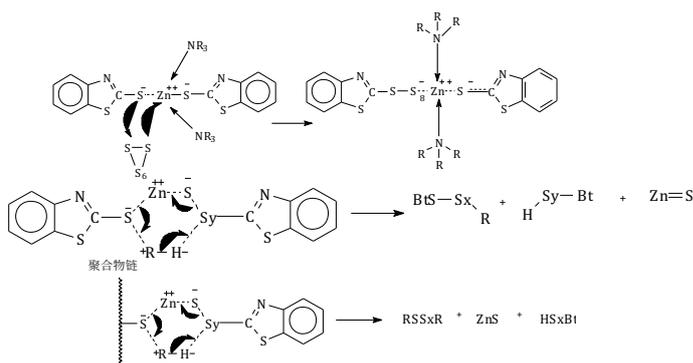
促进剂往往基于图 17 中所示的五种结构之一¹⁴: 噻唑、硫代氨基甲酸酯、烷氧基硫代碳酸酯、二烷基硫代磷酸酯或二氨基-2,4,6-三嗪基。

图 17
有机促进剂的基本结构¹⁴



与噻唑一样, MBTS 在硫化反应中具有双重功能。首先是作为防焦剂, 其次是在硫交联形成过程中作为促进剂, 在该过程中, MBTS 与 ZnO 反应形成硫化剂。随后, 其中间体可与聚合物发生反应, 形成交联 (图 18)¹⁴。

图 18
硫化剂与交联形成图示¹⁴



虽然最终硫化程度或交联密度可能较低,但在缺少氧化锌的情况下, MBTS 可对橡胶进行硫化,如图 19 所示¹⁴。MBTS 与溴发生初期反应,导致 MBTS 耗尽,这可能是观察到延迟反应的原因。同样, MBTS 在用量较高时可以作为防焦剂。

图 19
MBTS 加速交联¹⁴

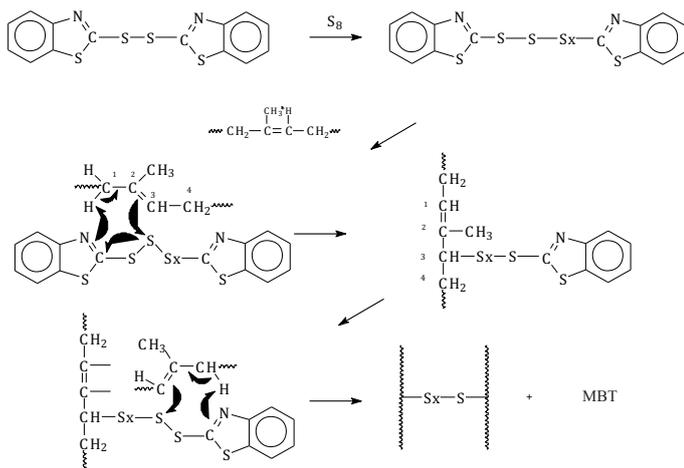


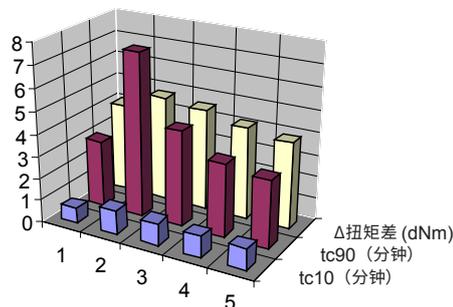
表 VIII 说明了 MBTS 浓度对流变仪诱导时间、硫化程度和硫化速度的影响。

表 VIII
MBTS 的阻滞效果

化合物	1 (份)	2 (份)	3 (份)	4 (份)	5 (份)
氧化锌	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
硫	0.5	0.5	0.50	0.50	0.50
MBTS	0.0	0.5	1.0	1.2	2.0
流变仪 (MDR), 180°C, 0.5° 弧度					
Mh - MI (dNm)	4.04	4.78	4.58	4.16	3.92
tc10 (分钟)	0.68	1.04	0.99	0.96	0.95
tc90 (分钟)	3.02	7.38	4.33	3.31	3.05
速度 (dNm/分钟)	1.83	2.34	2.38	2.62	2.84

图 20 表明使用 0.5 份 MBTS 可将流变仪诱导时间 (tc10, 180°C) 从 0.68 分钟延长到 1 分钟左右。随着 MBTS 从 0.5 份增加到 2.0 份,流变仪 tc90 硫化时间先延长至 7.3 分钟,随后又缩短至 3.1 分钟。这进一步说明了 MBTS 在卤化丁基橡胶硫化过程中作为防焦剂和主要促进剂的双重作用。

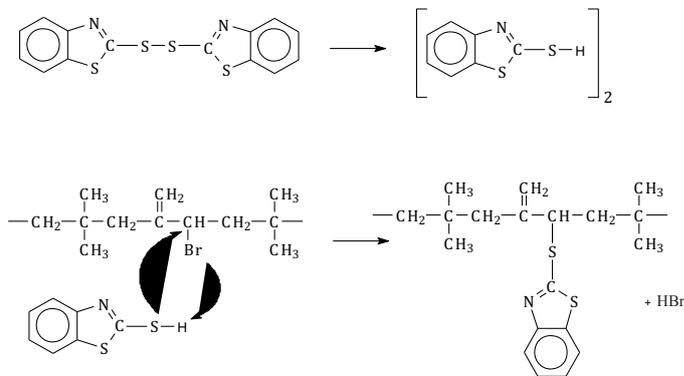
图 20
MBTS (份) 和 MDR 流变仪 (180°C, 0.5° 弧度)



	1	2	3	4	6
tc10 (分钟)	0.68	1.04	0.99	0.96	0.95
tc90 (分钟)	3.02	7.38	4.33	3.31	3.05
Δ扭矩差 (dNm)	4.04	4.78	4.58	4.16	3.92

提出的 MBTS 阻滞机理如图 21 所示。MBTS 由于与溴发生初期反应而耗尽可能是观察到延迟反应的原因。

图 21
MBTS 的阻滞作用



其他卤化丁基橡胶硫化体系

- 卤化丁基橡胶 TMTD 加速硫化的替代体系: 采用 TMTD 进行硫化时会生成亚硝胺, 所以不推荐使用。但二硫化四苄基秋兰姆 (TBzTD) 或其锌衍生物、二苄基二硫代氨基甲酸锌 (ZBEC) 与次磺酰胺促进剂 (如 CBS) 联合使用时很容易达到 TMTD 的化合物特性。可以添加氧化镁, 帮助控制焦烧和硫化速度。
- Vultac、二硫化戊基酚促进剂: Vultac 系列的硫供体可以用于基于氯化丁基橡胶的轮胎化合物, 该化合物需要具有与天然橡胶或 NR/SBR 混合物的良好粘合力。这些化合物往往表现出高硫化程度, 这可通过 MBTS 和 MgO 进行控制。但使用氧化镁还可提高与压光辊的粘合力, 增加模垢。对于溴化丁基橡胶, 使用二硫化戊基酚聚合物会导致焦烧时间缩短, 从而限制其应用。

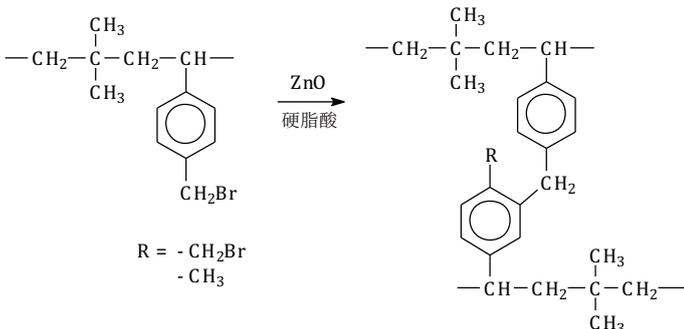
- 二胺类和硫脲类: 在卤化丁基橡胶的硫化中, 二胺类和硫脲类是非常有效的促进剂。
- 过氧化物: 溴化丁基橡胶可与过氧化物交联。为了获得最佳硫化效果, 需要使用苯基双马来酰亚胺 (HVA-2) 等助剂。通常, 1.0 至 2.0 份过氧化二异丙苯和 0.5 至 1.5 份 HVA-2 可为填充碳黑和粘土的溴化丁基橡胶化合物提供充分的硫化环境。

7. 溴化异丁烯-对甲基苯乙烯共聚物 (BIMSM) 的硫化

BIMSM 弹性体表现出了很多优于通用橡胶或其他异丁烯基聚合物的特性。例如, 与卤化丁基橡胶相比, BIMSM 抗渗透性更低, 热稳定性、耐臭氧性、氧化稳定性更高, 粘合水平也更高²⁵。图 22 显示了 BIMSM 交联的典型示意图。

图 22

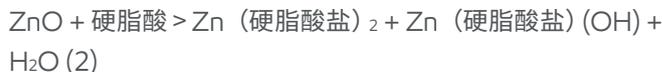
BIMSM 交联的示意图



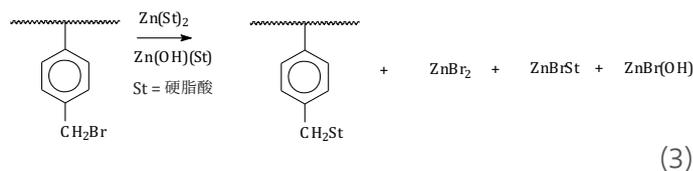
与溴化丁基橡胶不同, 在仅使用 ZnO 时, BIMSM 硫化速度较慢, 硫化程度也较低。但在很多情况下, 在填充碳黑的 BIMSM 化合物中使用 1.0 份 ZnO 和 2.0 份硬脂酸就足以达到理想的硫化程度。硬脂酸锌也可以硫化 BIMSM, 还可通过添加大约 1.0 份 ZnO 最大程度地减少返原。因此, 如果希望 BIMSM 硫化体系生成具有足够抗焦烧性和抗返原性以及良好机械特性的硫化产物, 则该体系需要包含噻唑 (如 MBTS)、硫、ZnO 和硬脂酸。缺少锌的硫化体系和过氧化物体系对于 BIMSM 不起作用。

由于 BIMSM 主链中缺少碳-碳双键, 并且存在具有活性的苄基溴化物, 因此硫化化学反应将与其他异丁烯基弹性体的硫化机理不同。BIMSM 的交联涉及通过由溴化锌催化的傅克烷基化反应形成碳-碳键。硬脂酸可以作为 BIMSM 硫化的促进剂^{2, 25}。氧化锌与硬脂酸反应形成的硬脂酸锌可与 BIMSM 发生反应, 并可替代苄基溴。在缺少硬脂酸的情况下, 硫化速度会比较慢。

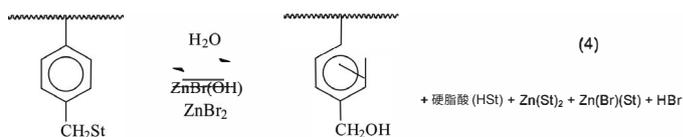
现在已确定使用氧化锌时进行 BIMSM 硫化的几个特殊步骤。在传统的硫化过程中, 最初步骤是形成硬脂酸的锌盐 (反应式 2)。



据信生成路易斯酸产物是控制诱导期或化合物焦烧时间的步骤。另外, Zn(OH)Br、Zn(Br)(St) 和 ZnBr₂ 的浓度也将升高 (反应式 3)。



第三步涉及通过苄基溴化物基团之间的烷基化反应形成交联网络, 同时形成溴化氢。溴化氢继续与氧化锌发生反应, 形成更多数量的路易斯酸 (反应式 4)²⁶。



这表现为硫化程度提高或流变仪扭矩增大。硫化过程的最后一个阶段 (即第四个阶段) 是硫化曲线的成熟阶段或平台阶段。表 IX 说明了氧化锌浓度对流变仪诱导时间、硫化速度和流变仪最大转矩 (作为硫化程度的度量) 的影响。一些一般推论包括:

- 将 ZnO 浓度降至低于 1.0 份的水平, 会导致苄基溴化物过量
- 苄基溴化物含量较高对抗老化不利
- 过量的硬脂酸将导致渗透性提高
- ZnO 与溴的摩尔比最好是 0.9

表 IX

氧化锌用量对 BIMSM²⁶ 硫化的影响

化合物	1	2	3	4	5	6
ZnO	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
硬脂酸	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
诱导时间 (ODR 流变仪, 160°C)						
t ₂ (分钟)	13.97	11.30	9.77	8.22	6.15	5.85
硫化速度 (dNm/分钟)	3.09	5.85	9.83	11.18	11.26	9.12
Mh (dNm)	27.70	43.25	48.22	49.85	49.75	49.80

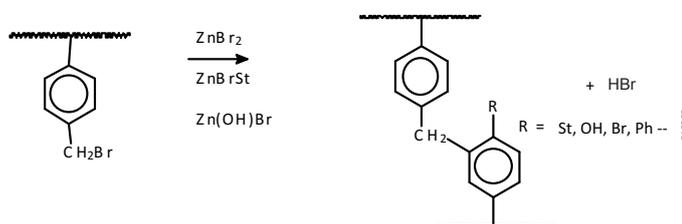
表 X 表明硬脂酸对诱导时间和硫化速度具有显著影响。虽然硬脂酸锌可以硫化 BIMSM，但此类化合物焦化时间往往更短。如果没有氧化锌，溴化氢（这是一种强酸，通过烷基化反应产生）可以与硬脂酸锌发生反应，生成更稳定的溴化锌 (ZnBr₂)。

表 X

硬脂酸对 BIMSM²⁶ 硫化的影响

化合物	1	2	3	4	5	6
硬脂酸	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
ZnO	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
诱导时间 (ODR 流变仪, 160°C)						
t ₂ (分钟)	60.9	31.7	9.5	7.1	6.2	5.2
硫化速度 (dNm/分钟)	1.6	3.4	9.8	9.5	7.3	4.4
Mh (dNm)	52.2	54.2	49.2	47.2	52.5	29.1

然后重新生成硬脂酸，如反应式 5 所示。 (5)



提高硬脂酸的量可能会产生润滑效果，使用振荡圆盘硫化仪可测量到表观粘度和化合物挺度下降。但是，由于聚合物链中自由基裂解释放的溴增加，还可能发生返原。这可以通过增加化合物中的氧化锌用量来调整。

8. 典型硫化体系配方

异丁烯基聚合物将采用各种硫化体系，具体取决于最终硫化产品的要求。例如，轮胎气密层要求具有良好的抗疲劳性、高撕裂强度以及与轮胎中相邻组件的良好粘合力。因此，具有共硫化能力、足够抗疲劳性和抗挠曲寿命的硫磺体系是气密层化合物的优选。硫化胶囊需要在高温环境下作业并且重复循环利用，因此必须具有稳定的交联，并且不易受返原或其他氧化过程的影响。在此类情况下，树脂的硫化体系为首选。

丁基橡胶

表 XI 说明了适用于丁基橡胶的醌、树脂和硫促进剂典型硫化体系。这些硫化体系为进一步开发提供了起点。

表 XI

适用于丁基橡胶的典型硫化体系^{1、2}

硫化体系	醌	树脂	树脂	含硫促进剂
单位	份	份	份	份
应用领域	电缆护套	硫化胶囊	硫化胶囊	内胎
ZnO	5.0	5.0	5.0	5.0
MgO	2.0	-	-	-
硬脂酸	-	-	1.0	2.0
硫	-	-	-	2.0
MBTS	-	-	-	0.5
TMTD	-	-	-	1.0
聚氯丁二烯	-	5.0	-	-
树脂 (a)	-	10.0	-	-
树脂 (b)	-	-	12.0	-
对苯醌二肟	2.0	-	-	-
总份数	9.0	20.0	18.0	10.5

备注：树脂 (a) 是热反应性辛基酚甲醛树脂
树脂 (b) 是溴化辛基酚甲醛热反应性树脂

卤化丁基橡胶

表 XII 展示了一组适用于卤化丁基弹性体的典型硫化体系。这包括适用于溴化丁基橡胶子午线轮胎气密层的树脂、硫促进剂体系以及可能适用于难以接近位置的管道密封的低温硫化体系。这些硫化体系同样可作为进一步开发的起点。

表 XII

适用于卤化丁基橡胶的典型硫化体系^{2,3}

硫化体系	含硫促进剂 ²	硫次磺酰胺 ²	氧化锌和树脂 ³	室温硫化 ³	过氧化物 ³
单位	份	份	份	份	
应用领域	气密层	聚合物混合物	制药	片材	蒸汽软管
ZnO	3.0	2.0	3.0	5.0	-
ZnCl ₂	-	-	-	2.0	-
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	-	-
硫	0.5	1.0	-	-	-
MBTS	1.5	-	-	-	-
TBBS	-	1.5	-	-	-
树脂 (a)	-	-	2.0	-	-
氯化亚锡 (SnCl ₂)	-	-	-	2.0	-
过氧化二异丙苯 (DiCup)	-	-	-	-	2.0
HVA-2	-	-	-	-	1.0
总份数	6.0	5.5	6.0	9.0	3.0

备注：树脂 (a) 是热反应性辛基酚甲醛树脂

BIMSM 弹性体

表 XIII 展示了五个适用于 BIMSM 的硫化体系。

表 XIII

适用于 BIMSM 弹性体的典型硫化体系²

硫化体系	金属氧化物	含硫促进剂	超速促进剂体系	树脂	胺类
单位	份	份	份	份	
应用领域	减震装置	气密层	工程制品	硫化胶囊	工程制品
ZnO	2.0	1.0	1.0	1.0	1.0
硬脂酸锌	3.0	-	-	-	-
硬脂酸	-	2.0	2.0	2.0	2.0
硫	-	1.0	-	1.5	-
MBTS	-	2.0	-	1.5	-
ZDEDC	-	-	1.0	-	-
三甘醇	-	-	2.0	1.0	-
树脂 (a)	-	-	-	5.0	-
DPPD	-	-	-	-	0.5
总份数	5.0	6.0	6.0	12.0	3.5

备注：树脂 (a) 是热反应性辛基酚甲醛树脂

表 XIV 展示了一组精选的典型化合物配方，共包含五种配方，其中三种分别适用于丁基橡胶、氯化丁基橡胶和溴化丁基橡胶，还有两组适用于 BIMSM 弹性体。这些典型化合物配方展示了通过利用试验性含硫促进剂的硫化体系获取的典型特性。

表 XIV

硫化体系类型对异丁烯基弹性体基础特性的影响

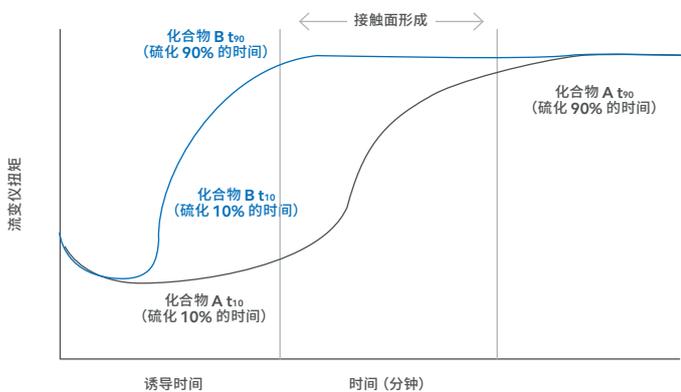
	1 典型 BIMSM 化合物	2 含硬脂酸锌的 BIMSM	3 典型丁基橡胶 化合物	4 典型氯化丁基 化合物	5 典型溴化丁基 化合物
母炼胶	(份)	(份)	(份)	(份)	(份)
BIMSM	100.0	100.0	-	-	-
丁基 268	-	-	100.0	-	-
CIIR 1066	-	-	-	100.0	-
BIIR 2222	-	-	-	-	100.0
碳黑 N660	60.0	60.0	70.0	60.0	60.0
环烷油	8.0	8.0	-	8.0	8.0
石蜡油	-	-	25.	-	-
芳烃/脂肪族烃树脂混合物	7.0	7.0	-	7.0	7.0
酚醛增粘树脂	4.0	4.0	-	4.0	4.0
烃树脂	-	-	3.0	-	-
硬脂酸	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
MgO	-	-	-	0.2	0.2
终炼胶	(份)	(份)	(份)	(份)	(份)
硫	0.5	0.5	2.0	0.5	0.5
MBTS	1.5	1.5	2.0	1.5	1.2
氧化锌	1.0	-	5.0	1.0	1.0
硬脂酸锌	-	2.0	-	-	-
二丁基二硫代磷酸锌 (ZBPD)	-	-	2.0	-	-
总份数	183.0	184.0	210.0	183.2	182.9
典型结果	(份)	(份)	(份)	(份)	(份)
门尼粘度 (ML1+4, 100°C)	69.0	65.0	45.0	55.0	56.0
流变仪 (MDR), 160°C, 0.5° arc					
Δ扭矩差 (dNm)	7.3	2.3	7.3	3.1	3.5
t _c 10 分钟	2.5	4.4	-	0.9	2.2
t _c 90 分钟	6.1	4.4	25.0	3.3	12.8
硫化速度指数	27.8	33.3	4.0	41.7	9.4
拉伸强度 (兆帕)	10.6	9.1	11.1	9.2	9.6
伸长率 (%)	565	817	665	868	837

300% 模量 (兆帕)	10.6	9.1	11.1	9.2	9.6
硬度 (邵氏 A)	61	58	49	51	47
抗撕裂强度 (KN/m)	58.0	60.0	39.0	56.0	54.0

埃克森美孚化工公司数据

异丁烯基弹性体高度饱和, 因此通常需要超速促进剂 (例如秋兰姆 [TMTD] 和二硫代氨基甲酸酯 [ZDMC]) 来实现有效硫化。虽然通用橡胶中使用的促进剂 (例如 TMTD 和 ZDMC) 的各种替代品已得到评估, 但尚未出现可直接替代的候选品种。无论复合材料 (例如轮胎) 中使用何种硫化体系, 在轮胎硫化温度下, 各相邻组件之间的硫化速度必须接近。图 23 展示了两种不相容的硫化速度, 虽然各个组件具有良好的机械特性, 但复合材料可能会由于硫化期间未形成良好的接触面粘合力而分离。

图 23
硫化速度相容性²⁷



总而言之, 新的硫化体系必须满足以下要求:

- 充分的诱导时间
- 高温 (即 160°C 以上的温度) 抗返原性
- 复合材料产品中相邻组件之间达到充分的粘合力

典型硫化系统是新开发的项目的起点, 当进行胶料试验时, 应根据最终产品的预定用途对此类体系进行评估。

9. 总结

异丁烯基弹性体的硫化机理看起来比通用橡胶的硫化机理更复杂。异丁烯基弹性体的主链高度饱和，因此需要超速促进剂进行有效硫化。但其中很多促进剂都会产生亚硝胺，因此不建议使用。通常用于异丁烯基弹性体的硫化体系往往基于

- 树脂硫化
- 硫磺加速的硫化
- 使用金属氧化物（例如氧化锌）
- 二脒基体系

具体体系的选择取决于聚合物类型和最终硫化产品的具体使用要求。

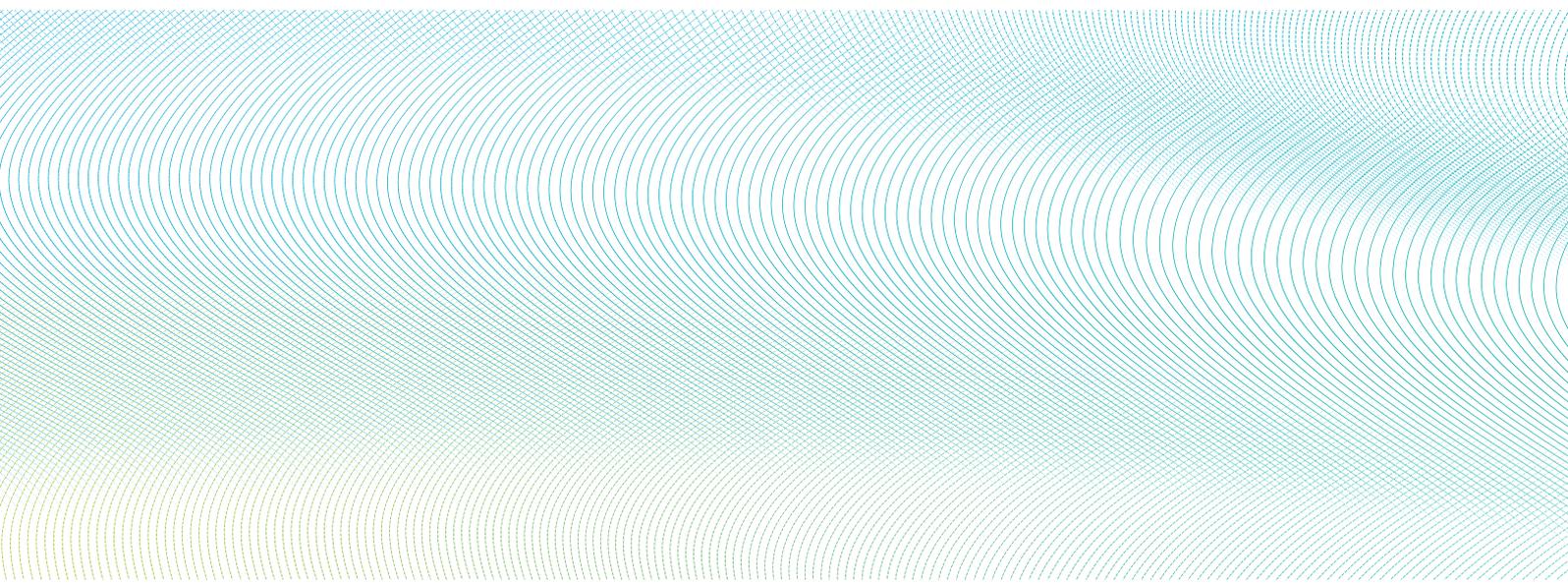
附录 1

关于促进剂的行业公认缩写

缩写或商业描述	化学名称	功能
CBS	N-环己基-2-苯并噻唑次磺酰胺	促进剂
BCI-MX	1,3-双(柠檬酰亚胺甲基)苯	抗返硫性
CTP、PVI	N-(环己基硫代)邻苯二甲酰亚胺	防焦剂
DBQDO	二苄基-p-醌二肟	醌硫化
DCBS	二环己基苯并噻唑次磺酰胺	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	促进剂
DPG	二苄基胍	促进剂
DPPD	N,N'-二苄基对苯二胺	抗氧化剂
DPTU	N,N'-二苄基硫脲	促进剂
DTDM	4,4-二硫代二吗啉	硫化剂
ETU	亚乙基硫脲	促进剂
HTS	六亚甲基-1,6-双硫代硫酸钠二水合物	抗返原剂
MBS	2-(4-吗啡啉基硫代-苯并噻唑	促进剂
MBT	巯基苯并噻唑	促进剂
MBTS	巯基苯并噻唑次磺酰胺	促进剂
QDO	对苯醌二肟	醌硫化
TBBS	叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺	促进剂
TBSI	N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺	促进剂
TBzTD	二硫化四苄基秋兰姆	促进剂
TMTD	二硫化四甲基秋兰姆	促进剂
TMTM	一硫化四甲基秋兰姆	促进剂
Vultac 2	二硫化戊基苯酚聚合物 (23% 硫)	载硫剂
Vultac 3	二硫化戊基苯酚聚合物 (28% 硫)	载硫剂
Vultac 5	二硫化戊基苯酚聚合物 (18% 硫)	载硫剂
Vultac 7	二硫化戊基苯酚聚合物 (30% 硫)	载硫剂
Vultac 710	二硫化戊基苯酚聚合物 (27% 硫, 10% 硬脂酸 [HSt])	载硫剂
ZDMC	二甲基二硫代氨基甲酸锌	促进剂
ZDEC	二乙基二硫代氨基甲酸锌	促进剂
ZBDC	二丁基二硫代氨基甲酸锌	促进剂
ZBEC	二苄基二硫代氨基甲酸锌	促进剂
ZIX	异丙基黄原酸锌	促进剂 (低温)
ZBPD	二丁基二硫代磷酸锌	促进剂

10. 参考

1. EN Kresge, RH Schatz, HC Wang. Isobutylene Polymers. Encyclopedia of Polymer Science and Engineering. Volume 8. 2nd edition. P 423 – 448. John Wiley and Sons, Inc 1987.
2. WH Waddell, AH Tsou. Butyl Rubber. In 'Rubber Compounding, Chemistry and Applications'. Ed MB Rodgers. Marcel Dekker, Inc. New York, 2004.
3. JV Fusco, P Hous. Butyl and Halobutyl Rubbers. In Rubber Technology, 3rd Edition. Editor M Morton. Van Nostrand Reinhold, 1987.
4. Technical Bulletin. Nitrosamine Solutions. Akrochem Corporation. 2003.
5. T Kuhlmann. A new thiuram acceleration without dangerous and volatile nitrosamines. Kautschuk Gummi Kunststoffe, Volume 42, P 878-9. 1989.
6. RW Layer, DW Chasar. Minimizing Nitrosamines Using Sterically Hindered Thiuram Disulfides/Dithiocarbamates. Rubber Chem & Technol. Vol 67(2), P 299-313
7. WH Waddell, MB Rodgers. Rubber Compounding. In Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 5th Edition. 2004
8. RN Datta, AJ deHoog, JH Wilbrink, WF Verhelst, MS Ivany. Perkalink 900: Reversion Resistant Tire Compounding Without Compromise. International Tire and Exhibition Conference paper 18A. 1994
9. WH Waddell, MB Rodgers. The Science of Rubber Compounding. In Science and Technology of Rubber, 3rd Edition. John Wiley and Son, NY. 2005. (in press)
10. JA Dean. Lange's Handbook of Chemistry. 14th Edition. McGraw-Hill. New York. 1992
11. JJ Higgins, FC Jagisch, NE Stucker. Butyl Rubber and Polyisobutylene. In Handbook of Pressure Sensitive Adhesive Technology, 2nd Edition. Editor D. Satas. Van Nostrand Reinhold. 1989.
12. B Struck. Tackifying, Curing, and Reinforcing Resins. In Rubber Technology Compounding and Testing for Performance. Edited by J.S. Dick, Hanser, Cincinnati 2001.
13. JV Fusco, P Hous. Butyl and Halobutyl Rubbers. In the Vanderbilt Rubber Handbook. 13th Edition. RT Vanderbilt Company. Norwalk CT. 1990.
14. L Batman, CG Moore, M Porter, B Saville. Chemistry of Vulcanization. In Chemistry and Physics of Rubber Like Substances. (Chapter 15, p465). Maclaren Press, London. 1963.
15. MP Ferrandino, JA Sanders, SW Hong. Tetrabenzylthiuram disulfide: A Secondary Accelerator for Stable Crosslink Systems in Tire Applications. Presented at a meeting of the American Chemical Society Rubber Division, Philadelphia. 1995.
16. Atofina Chemicals. Technical Bulletin. 'Vultac Rubber Chemicals'. 1996.
17. DD Flowers, JV Fusco, DS Tracey. Advancements in new tire sidewalls with a new isobutylene based copolymer. Rubber World, March. 1994
18. Atofina Product Literature. Vultac 3 in Chlorinated Butyl Rubber Innerliners
19. RL Zapp. Rubber Chemistry and Technol. Vol 46(2) Page 251-274. 1973
20. A Tinker. Crosslink Distribution and Interfacial Adhesion in Vulcanized Blends of Natural Rubber and Nitrile (NBR). Rubber Chemistry and Technol. Vol 63, Page 503 – 515, 1990
21. JC Scott, GDF White, DJ Thom, RA Whitney, W Hopkins. J Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry. Vol 41. P 1915-1926. 2003
22. I Kuntz, RL Zapp, RJ Panchrov. The Chemistry of the Zinc Oxide Cure of Halobutyl. Rubber Chemistry and Technol. Vol 57(4) P813 – 825. 1984.
23. AY Coran. Vulcanization. In Science and Technology of Rubber. 2nd Edition. Ed. JE Mark, B Erman, FR Eirich, Academic Press. 1994.
24. R Vukov. Zinc oxide crosslinking chemistry of halobutyl elastomers, A model compound approach. Rubber Chemistry and Technology, Vol 57(2). Page 284 – 290. 1984
25. AT Tsou, WH Waddell. Isobutylene-based Elastomers. Presented at a Meeting of The American Chemical Society Rubber Division, Grand Rapids, MI. 2004
26. D Xie, HC Wang, MW Johnston. FTIR Spectroscopic Studies on Curing of Brominated Poly(Isobutylene-co-4-Methylestyrene). Presented at a Meeting of the American Chemical Society Rubber Division, San Francisco. 2003.
27. W.H. Waddell, M.B. Rodgers. Tire Applications of Elastomers 2. Casing Presented at a Meeting of the American Chemical Society, Rubber Division, Grand Rapids, MI, 2004.



©2017 埃克森美孚。除非另有说明，否则埃克森美孚、埃克森美孚徽标、互锁“X”设备及本文中使用的其他产品或服务名称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内，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、页脚、免责声明及其他信息。使用者不可将本文件全文或部份复制到任何网站。埃克森美孚不保证典型（或其他）数值。本文件包含的所有数据是基于代表性样品的分析，而不是实际运送的产品。本文件所含信息仅是所指明的产品或材料未与其他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、担保或以其他方式保证此信息或所描述产品、材料或工艺的适用性、适合于某一特定用途、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可，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。
照片中所示的产品代表埃克森美孚化工树脂的当前或潜在的可行应用。

有关 ExxonMobil™ HDPE 树脂的更多信息，请访问：

exxonmobilchemical.com

XXXXXXXX

ExxonMobil

动力，与你我同在™