

特约来稿

# 星形支化溴化丁基橡胶的微观结构表征与应用性能研究

牟晓娟<sup>1,2</sup>, 王衍金<sup>3</sup>, 高波<sup>1,2</sup>, 杜庆之<sup>1,2</sup>, 张敏<sup>3</sup>, 郝福兰<sup>1,2\*</sup>, 蔡颖辉<sup>1,2\*</sup>

(1. 山东省烯烃催化与聚合重点实验室, 山东 滨州 256500; 2. 黄河三角洲京博化工研究院有限公司, 山东 滨州 256500; 3. 山东京博中聚新材料有限公司, 山东 滨州 256500)

**摘要:** 研究星形支化溴化丁基橡胶(BIIR)S-2029的微观结构与应用性能, 并与常规门尼粘度BIIR2828、高门尼粘度BIIR2249、中门尼粘度BIIR2841进行对比。结果表明: 4种牌号BIIR的溴质量分数无明显区别, BIIR2249, BIIR2841, BIIR2828和BIIR S-2029混炼胶的门尼粘度和门尼应力松弛面积依次减小, 其中BIIR S-2029混炼胶的门尼粘度和门尼应力松弛面积最小, 加工性能最好; 在 $10\sim 1\ 000\ \text{s}^{-1}$ 剪切速率范围内, BIIR S-2029混炼胶具有最小的挤出胀大比和收缩率, 成型工艺性能最优; 4种牌号BIIR混炼胶的硫化特性差异不大; 受生胶相对分子质量的影响, BIIR2841和BIIR2249硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度略高于其他2种牌号BIIR硫化胶, 4种牌号BIIR硫化胶的弹性、耐屈挠性能和气密性无明显差异。

**关键词:** 溴化丁基橡胶; 星形支化; 微观结构; 门尼粘度; 流变性能; 物理性能; 气密性

**中图分类号:** TQ333.6

**文献标志码:** A

**文章编号:** 1000-890X(2022)02-0083-08

**DOI:** 10.12136/j.issn.1000-890X.2022.02.0083



OSID开放科学标识码  
(扫码与作者交流)

1955年, 美国固特里奇公司率先将溴化丁基橡胶(BIIR)投入市场, 后其作为轮胎气密层胶的主体材料被广泛使用<sup>[1-4]</sup>。近年来, 随着轮胎工业的蓬勃发展, 对BIIR的性能也提出了更高的要求。在综合平衡焦烧安全性、硫化特性和粘性的情况下, 美国埃克森美孚公司<sup>[5-6]</sup>推出了4款适用于轮胎气密层胶的BIIR, 分别为Exxon™ Bromobutyl 2222, Exxon™ Bromobutyl 2235, Exxon™ Bromobutyl 2255和星形支化Exxon™ Bromobutyl 6222。其中, 常规门尼粘度Exxon™ Bromobutyl 2222因加工性能良好、成型收缩率小以及焦烧安全期长而广泛应用, 但其在具有良好综合性能的同时, 由于高流动性, 易造成轮胎胎肩区域胶层偏薄, 因此其使用时需通过调节轮胎结构加以解决; 高门尼粘度Exxon™ Bromobutyl 2255以高拉伸强度和低流动

性受到轮胎厂家的欢迎。

Exxon™ Bromobutyl 2235是应市场需求而开发的一种中门尼粘度BIIR。近年来, 星形支化BIIR进入了人们的视野, Exxon™ Bromobutyl 6222的相对分子质量具有双峰分布特征, 在其具有良好综合性能的前提下, 混炼及压延工艺性能好。与普通BIIR相比, 星形支化BIIR用于轮胎气密层胶具有一定的优势<sup>[7-11]</sup>。

长期以来, 美国埃克森美孚公司的BIIR始终在轮胎市场上占据较大份额, 国内生产企业难以匹敌<sup>[12]</sup>。但近年来, 随着国内生产企业研发实力的增强, 多个国产牌号BIIR逐渐涌向市场并已占据一席之地。山东京博中聚新材料有限公司经过多年的研发投入, 目前已开发出4种自有牌号BIIR, 分别为常规门尼粘度BIIR2828、高门尼粘

**作者简介:** 牟晓娟(1989—), 女, 山东莱州人, 黄河三角洲京博化工研究院有限公司工程师, 硕士, 主要从事橡胶结构表征与加工应用研究工作。

\*通信联系人(fulan.hao@chambroad.com; yinghui.cai@chambroad.com)

**引用本文:** 牟晓娟, 王衍金, 高波, 等. 星形支化溴化丁基橡胶的微观结构表征与应用性能研究[J]. 橡胶工业, 2022, 69(2): 83-90.

**Citation:** MOU Xiaojuan, WANG Yanjin, GAO Bo, et al. Study on microstructure characterization and application properties of star-branched BIIR[J]. China Rubber Industry, 2022, 69(2): 83-90.

度BIIR2249、中门尼粘度BIIR2841以及星形支化BIIR S-2029。

本工作基于星形支化BIIR S-2029与其他3种牌号BIIR对比,进行了BIIR的微观结构表征,并考察其在轮胎气密层胶中的应用性能,以期为国产BIIR的市场拓展提供技术支撑。

## 1 实验

### 1.1 主要原材料

BIIR(牌号分别为S-2029,2828,2249和2841)山东京博中聚新材料有限公司产品;炭黑N660,卡博特(中国)有限公司产品;氧化镁、氧化锌、硫黄和促进剂MBTS,莱茵化学(青岛)有限公司产品;环烷油,宁波汉圣化工有限公司产品;均匀剂HA-100,嘉兴北化高分子助剂有限公司产品;酚醛增粘树脂SP1068,美国圣莱科特公司产品。

### 1.2 配方

BIIR 100,炭黑N660 59,氧化镁 0.6,硬脂酸 2,氧化锌 3,环烷油 9,均匀剂HA-100 6,酚醛增粘树脂SP1068 4,硫黄 0.5,促进剂MBTS 1.5。

### 1.3 主要设备和仪器

RM-200C型密炼机,哈尔滨哈普电气技术有限公司产品;MM150×300VF型开炼机,美国法雷尔公司产品;RCM NP24-100T4CE型平板硫化机,金伦科技(香港)有限公司产品;BioSpin GmbH 400M型核磁共振波谱仪,德国布鲁克公司产品;RH2000型毛细管流变仪,英国马尔文仪器公司产品;Agilent 1260型凝胶渗透色谱仪,美国安捷伦科技公司产品;MV Premer型门尼粘度计,美国阿尔法科技有限公司产品;Digitest II型硬度计,德国Bareiss仪器公司产品;BTE-TC02.00型拉力机,德国Zwick公司产品;VAC-V3型氧气透过率测定仪,济南兰光机电技术有限公司产品;GT-7017-E型老化箱,中国台湾高铁检测仪器有限公司产品。

### 1.4 试样制备

胶料的一段混炼在密炼机中进行,密炼室初

始温度为70℃,转子转速为60 r·min<sup>-1</sup>,混炼工艺为:加入BIIR、氧化镁、均匀剂HA-100→混炼30 s→加入1/2炭黑→混炼90 s→加入剩余小料和炭黑→待温度不低于115℃时排胶。

胶料的二段混炼在开炼机上进行,一段混炼胶在包辊后加入氧化锌、硫黄和促进剂MBTS,混炼均匀后薄通下片,胶片冷却、停放。

混炼胶在平板硫化机上硫化,硫化条件为150℃×4 min/10 MPa。

### 1.5 测试分析

(1)溴质量分数:根据核磁共振氢谱(<sup>1</sup>H NMR)计算BIIR的溴质量分数,测试温度为室温,以四甲基硅烷为内标物,氘代三氯甲烷为溶剂,分辨率为400 MHz。

(2)相对分子质量及其分布:采用凝胶渗透色谱仪测试BIIR的相对分子质量及其分布指数,流动相为四氢呋喃,流速为1 mL·min<sup>-1</sup>,样品质量浓度为1 mg·mL<sup>-1</sup>,柱温为40℃。

(3)门尼粘度:按照GB/T 1232.1—2016测试混炼胶的门尼粘度。

(4)流变性能:采用毛细管流变仪测试混炼胶的流变性能,剪切速率为10~1 000 s<sup>-1</sup>,挤出口模直径为1 mm,温度为100℃。

(5)硫化特性:按照GB/T 16584—1996测试混炼胶的硫化特性。

(6)物理性能:硫化胶的邵尔A型硬度按照GB/T 23651—2009进行测试,拉伸性能按照GB/T 528—2009进行测试,撕裂强度按照GB/T 529—2008进行测试,回弹值按照GB/T 1681—2009进行测试,透气率按照GB/T 1038—2000进行测试。

(7)耐热氧老化性能:按照GB/T 17782—1999测试硫化胶的耐热氧老化性能。

(8)其他性能按常规方法进行测试。

## 2 结果与讨论

### 2.1 溴质量分数

BIIR的核磁共振氢谱如图1所示。

溴质量分数作为评价BIIR性能优劣的重要参

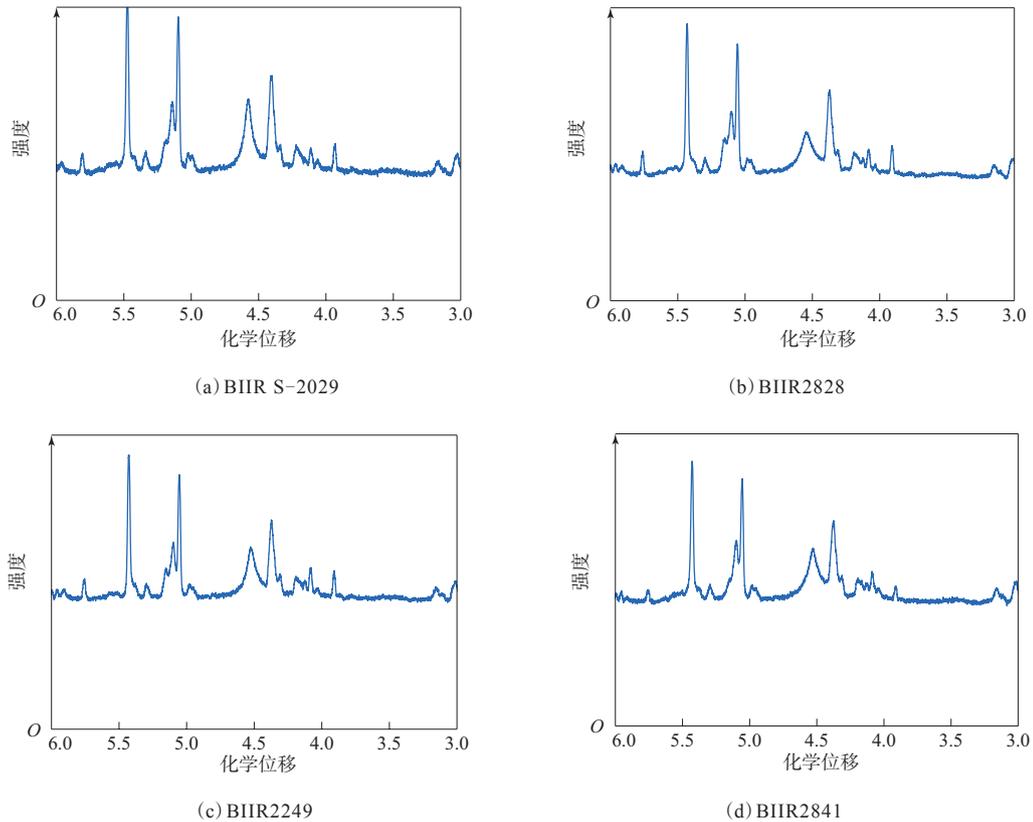


图1 BIIR的核磁共振氢谱  
Fig. 1 <sup>1</sup>H NMR spectra of BIIRs

数之一, 不仅影响其硫化交联密度, 对碳-碳双键的反应活性也有直接影响。根据文献[13]经验公式分别求得BIIR S-2029, BIIR2828, BIIR2249和BIIR2841的溴质量分数为1.96, 1.94, 1.93和1.92, 这说明不同牌号BIIR的溴质量分数无明显区别。

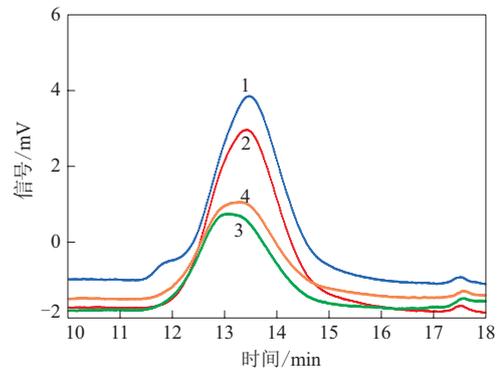
### 2.2 相对分子质量及其分布

BIIR的凝胶渗透色谱如图2所示, 相对分子质量及分布指数如表1所示, 其中 $\bar{M}_w$ 为重均相对分子质量,  $\bar{M}_n$ 为数均相对分子质量,  $\bar{M}_w/\bar{M}_n$ 为相对分子质量分布指数。

从图2和表1可以看出, 不同牌号BIIR的 $\bar{M}_w$ 和 $\bar{M}_n$ 从大到小依次均为2249, 2841, S-2029, 2828; BIIR S-2029的凝胶渗透色谱出现明显的肩峰, 即相对分子质量呈现双峰分布, 说明有星形支化大分子的存在。

### 2.3 门尼粘度和门尼应力松弛参数

胶料的门尼粘度及门尼应力松弛参数均可用于反映其加工性能优劣。一般而言, 胶料的门尼粘度与相对分子质量呈正相关, 门尼应力松弛时



1—BIIR S-2029; 2—BIIR2828; 3—BIIR2249; 4—BIIR2841。

图2 BIIR的凝胶渗透色谱  
Fig. 2 Gel permeation chromatograms of BIIRs

表1 BIIR的相对分子质量及分布指数  
Tab. 1 Molecular weights and their distribution indexes of BIIRs

项 目	BIIR牌号			
	S-2029	2828	2249	2841
$\bar{M}_w \times 10^{-4}$	16.1	11.6	22.8	18.0
$\bar{M}_n \times 10^{-4}$	50.5	47.4	59.8	54.7
$\bar{M}_w/\bar{M}_n$	3.14	4.09	2.63	3.05

间 $t_{80}$  (转矩衰减80%所用时间)、门尼应力松弛面积、门尼应力松弛斜率均可单独表征胶料的加工性能,其中以门尼应力松弛面积表征最好<sup>[14-15]</sup>。

BIIR混炼胶的门尼粘度和门尼应力松弛参数如表2所示。

表2 BIIR混炼胶的门尼粘度和门尼应力松弛参数  
Tab.2 Mooney viscosities and Mooney stress relaxation parameters of BIIR compounds

项 目	BIIR牌号			
	S-2029	2828	2249	2841
门尼粘度[ML(1+8) 125 °C]	31	33	47	41
门尼应力松弛参数(125 °C)				
$t_{80}/s$	10.14	10.23	22.07	15.99
门尼应力迟豫面积	148	155	474	315
门尼应力松弛斜率	0.698 9	0.737 6	0.536 0	0.608 0

从表2可以看出, BIIR2249, BIIR2841, BIIR2828, BIIR S-2029混炼胶的门尼粘度和门尼应力松弛面积依次减小。由此表明, BIIR S-2029混炼胶可以更快速地消除加工过程中由于变形产生的内应力,加工性能最为优异。

## 2.4 流变性能

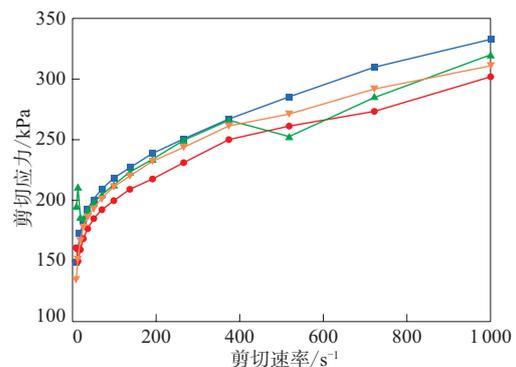
不同加工工艺对应的剪切速率范围不同,传统的门尼粘度测试速率为 $2 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$  (相当于 $1.6 \text{ s}^{-1}$ 的剪切速率),其反映的是胶料稳态下的剪切流变性能<sup>[16-17]</sup>,不能很好地表征胶料在实际加工工艺条件下的剪切流变行为。基于此,本工作采用毛细管流变仪考察了不同剪切速率下BIIR混炼胶的流变性能。BIIR混炼胶的挤出形貌如图3所示(从左至右挤出速率依次为 $50, 375, 520, 720 \text{ s}^{-1}$ ), BIIR混炼胶的剪切应力-剪切速率曲线如图4所示。

在橡胶制品的成型加工过程中,尤其在胶料高速流动时,当剪切速率或剪切应力超过某个临界值,胶料就会出现从层流到湍流、从流线稳定到流线紊乱的转变,造成橡胶制品的形貌受损,影响产品质量<sup>[18]</sup>。从图3可以看出,在低剪切速率下,4种BIIR混炼胶的挤出胶条表面较为光滑,当挤出速率达到 $720 \text{ s}^{-1}$ 时, BIIR2828和BIIR2841混炼胶



图3 BIIR混炼胶的挤出形貌

Fig. 3 Extrusion morphologies of BIIR compounds



■—BIIR S-2029; ●—BIIR2828; ▲—BIIR2249; ▼—BIIR2841。

图4 BIIR混炼胶的剪切应力-剪切速率曲线

Fig. 4 Shear stress-shear rate curves of BIIR compounds

的挤出胶条出现畸变现象,而BIIR2249混炼胶的挤出胶条在剪切速率为 $520 \text{ s}^{-1}$ 时就出现了明显的

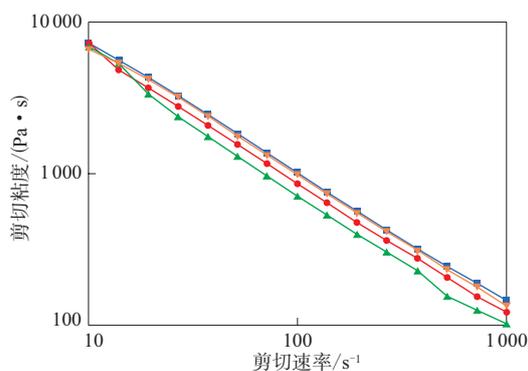
有规畸变。

从图4可以看出,在 $520\text{ s}^{-1}$ 剪切速率下,BIIR2249混炼胶的剪切应力明显下降,分析认为这是胶料发生了粘-滑转变,原因是在挤出过程中,混炼胶与毛细管流变仪的口模壁有强的吸附、摩擦作用,橡胶分子链之间存在强缠结作用,剪切速率提高时,混炼胶与口模内壁的剪切应力增大,达到足以克服其相互作用的摩擦力和吸附力,混炼胶熔体就会发生脱附、滑移。

从形变能角度分析,BIIR2249的相对分子质量最大,分子链缠结最为严重,外界施加能量时,分子链不能够及时运动而耗散掉多余能量,就会以其他形式表现出来<sup>[19]</sup>,比如图3中表现出来的畸变形成新表面。

从图3还可以看出,在不同剪切速率下,BIIR S-2029混炼胶的挤出胶条表面始终光滑,挤出性能最为优异。

BIIR混炼胶的剪切粘度-剪切速率曲线如图5所示。



注同图4。

图5 BIIR混炼胶的剪切粘度-剪切速率曲线

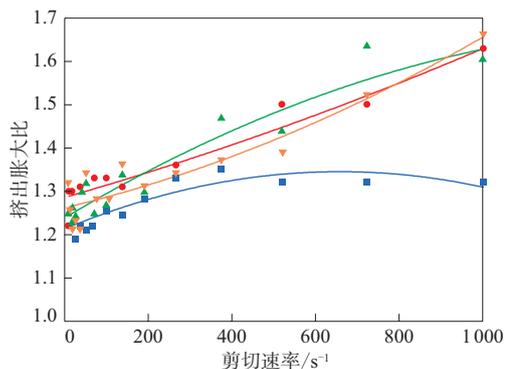
Fig. 5 Shear viscosity-shear rate curves of BIIR compounds

一般而言,随着剪切速率的增大,混炼胶首先出现剪切变稀行为,接着粘度不再下降,趋于稳定,这对混炼(密炼)过程中转子转速的确定具有指导意义。适当的剪切速率不仅可以降低胶料混炼的能耗,还可以避免其粘度波动影响产品质量稳定。从图5还可以看出,在剪切速率介于 $10\sim 1\ 000\text{ s}^{-1}$ 时,4种牌号BIIR混炼胶均表现出明显的

剪切变稀行为,结合图3和4混炼胶的剪切应力及挤出胶条形貌变化,可以选定适合的胶料混炼的剪切速率。

另一方面,相对分子质量大的柔性橡胶分子链在剪切流程中粘-切依赖性大,在强剪切场中橡胶分子链易断裂,导致胶料的粘度明显降低。图5中BIIR2249混炼胶的剪切粘度-剪切速率曲线对此有较好的结果验证,其他3种BIIR混炼胶的剪切变稀行为无明显区别。

橡胶分子链在经过毛细管流变仪的口模入口区或在口模内壁附近时会受到拉伸和剪切作用,引起构象变化,该形变虽然会有部分松弛,但仍有部分保留,因而混炼胶挤出口模后会弹性恢复而胀大,挤出物直径与口模直径之比称为挤出胀大比。BIIR混炼胶的挤出胀大比-剪切速率曲线如图6所示。



注同图4。

图6 BIIR混炼胶的挤出胀大比-剪切速率曲线

Fig. 6 Extrusion swelling ratio-shear rate curves of BIIR compounds

从图6可以看出,在 $10\sim 1\ 000\text{ s}^{-1}$ 剪切速率范围内,BIIR S-2029混炼胶具有最小的挤出胀大比。这是因为BIIR S-2029混炼胶具有最小的门尼应力松弛面积,在离开口模时可以更快消除弹性形变产生的内应力,弹性恢复明显减弱,尺寸稳定性更优<sup>[20]</sup>。

## 2.5 收缩性

与轮胎其他半成品部件一样,气密层也会出现收缩或尺寸稳定性差等问题,许多情况下,这是

轮胎成型过程中问题,如接头开裂、成型工艺差的根源;其次,轮胎成型后气密层过多的收缩会导致其从外胎脱离,造成严重的胎坯缺陷。目前对轮胎气密层的收缩率及稳定性控制越来越严格,减小半成品部件的收缩率可以更好地满足要求,因此将混炼胶的收缩率作为评价气密层性能优劣的指标之一<sup>[20]</sup>。BIIR混炼胶的收缩性试验结果如图7所示。

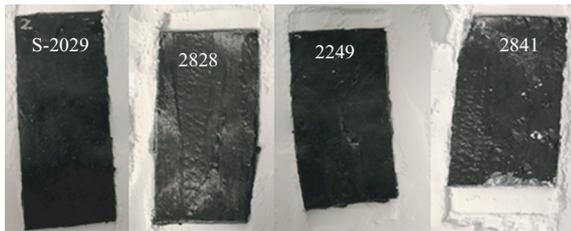


图7 BIIR混炼胶的收缩性试验结果

Fig. 7 Test results of shrinkages of BIIR compounds

BIIR S-2029, BIIR2828, BIIR2249和BIIR2841混炼胶的收缩率依次为21.4%, 31.7%, 35.5%, 34.2%。结合图7可以看出, BIIR S-2029混炼胶的收缩率明显较小,其他3种牌号BIIR混炼胶的收缩率相当,且BIIR2249和BIIR2841混炼胶在停放后出现翘曲现象。混炼胶的收缩机理与挤出胀大类似,混炼胶所受外力消除后, BIIR S-2029因具有最小的门尼应力松弛面积,可以快速消除形变产生的内应力,从而使收缩率减小。

## 2.6 硫化特性

BIIR混炼胶的硫化特性如表3所示。

从表3可以看出,4种牌号BIIR混炼胶的硫化特性相差不大。

表3 BIIR混炼胶的硫化特性(160 °C)

Tab. 3 Curing characteristics of BIIR compounds(160 °C)

项 目	BIIR牌号			
	S-2029	2828	2249	2841
$t_{s1}/\text{min}$	9.07	10.33	8.83	8.84
$t_{10}/\text{min}$	5.10	5.00	4.55	4.40
$t_{90}/\text{min}$	36.07	34.88	35.25	35.05
$F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	1.43	1.33	1.88	1.86
$F_{\text{max}}/(\text{dN} \cdot \text{m})$	5.89	4.96	6.06	5.96
$F_{\text{max}} - F_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	4.46	3.63	4.18	4.10

## 2.7 物理性能

BIIR硫化胶的物理性能见表4。

表4 BIIR硫化胶的物理性能

Tab. 4 Physical properties of BIIR vulcanizates

项 目	BIIR牌号			
	S-2029	2828	2249	2841
密度/( $\text{Mg} \cdot \text{m}^{-3}$ )	1.140	1.136	1.141	1.143
邵尔A型硬度/度	55	53	53	54
100%定伸应力/MPa	1.2	1.0	1.2	1.2
300%定伸应力/MPa	3.9	2.9	4.1	4.2
拉伸强度/MPa	10.4	10.5	11.4	11.0
拉伸伸长率/%	826	898	821	805
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	36	37	36	37
回弹值/%	12.3	12.3	12.0	11.9
耐屈挠性能(屈挠238万次)	无裂纹	无裂纹	无裂纹	无裂纹
透气率 $\times 10^{10}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	3.64	3.97	3.60	3.87
100 °C $\times$ 48 h热氧老化后				
邵尔A型硬度/度	59	54	57	57
100%定伸应力/MPa	1.5	1.2	1.4	1.5
300%定伸应力/MPa	4.8	3.4	4.7	4.8
拉伸强度/MPa	9.8	9.9	10.7	10.5
拉伸伸长率/%	774	838	796	770
撕裂强度/( $\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$ )	37.	36	39	38
100 °C $\times$ 72 h热氧老化后				
透气率 $\times 10^{10}/(\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	5.12	4.80	3.84	4.00

从表4可以看出: BIIR S-2029和BIIR2828硫化胶老化前后的物理性能基本一致,气密性<sup>[21]</sup>无明显差异; BIIR2249硫化胶和BIIR2841硫化胶由于受生胶相对分子质量的影响,老化前后300%定伸应力和拉伸强度略高于其他2个牌号BIIR硫化胶;4种牌号BIIR硫化胶老化前后的弹性、耐屈挠性能和气密性差别不大。

## 2.8 动态力学性能

BIIR硫化胶的动态力学性能见图8。

一般而言,硫化胶60 °C时的损耗因子( $\tan\delta$ )越大,滚动阻力越高,而轮胎气密层的滚动阻力对轮胎的滚动阻力贡献占比为10%左右。

从图8可以看出,在52~78 °C范围内, BIIR S-2029硫化胶的 $\tan\delta$ 与BIIR2828硫化胶较为一致,略大于BIIR2249硫化胶和BIIR2841硫化胶。这是因为BIIR2249和BIIR2841的平均相对分子质量大,相对分子质量分布较窄,分子链端基少,动态下分子间作用力大,因此其硫化胶的 $\tan\delta$ 小。

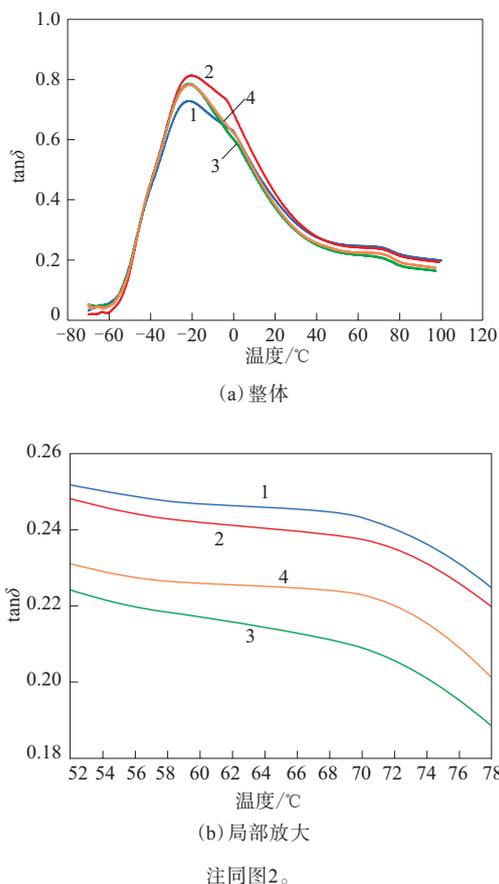


图8 BIIR硫化胶的动态力学性能

Fig. 8 Dynamic mechanical properties of BIIR vulcanizates

### 3 结论

(1) 星形支化BIIR S-2029、常规门尼粘度BIIR2828、高门尼粘度BIIR2249和中门尼粘度BIIR2841的溴质量分数无明显区别,门尼粘度和门尼应力松弛面积从大到小依次为BIIR2249, BIIR2841, BIIR2828, BIIR S-2029,其中BIIR S-2029的门尼粘度和门尼应力松弛面积最小,加工性能最好。

(2) 在 $10 \sim 1\,000\text{ s}^{-1}$ 剪切速率范围内,BIIR S-2029混炼胶具有最小的挤出胀大比和收缩率,成型工艺性能最优。

(3) 4种牌号BIIR混炼胶的硫化特性相差不大,受生胶相对分子质量的影响,BIIR2841硫化胶和BIIR2249硫化胶的300%定伸应力和拉伸强度略高于其他2种牌号BIIR硫化胶,4种牌号BIIR硫化胶的弹性、耐屈挠性能和气密性无明显差异。

### 参考文献:

- [1] PARENT J S, THOM D J, WHITE G, et al. Thermal stability of brominated poly (isobutylene-co-isoprene) [J]. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, 2001, 39 (12): 2019-2026.
- [2] JIPA S, GIURGINCA M, SETNESCU T, et al. Thermo-oxidative behavior of halobutyl and butyl elastomers [J]. Polymer Degradation and Stability, 1996, 54 (1): 1-6.
- [3] 袁亚东, 黄义钢, 高绪风, 等. 国产溴化丁基橡胶在全钢载重子午线轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业, 2016, 36 (11): 658-660.  
YUAN Y D, HUANG Y G, GAO X F, et al. Application of domestic BIIR in inner liner of truck and bus radial tire [J]. Tire Industry, 2016, 36 (11): 658-660.
- [4] 臧亚南, 寇景. 溴化丁基橡胶的研究进展[J]. 化工时刊, 2010, 24 (11): 54-56.  
ZANG Y N, KOU J. Research and development on BIIR [J]. Chemical Industry Times, 2010, 24 (11): 54-56.
- [5] 何海燕, 徐宏德. 溴化丁基橡胶的结构研究进展[J]. 化工新型材料, 2016, 44 (4): 44-46.  
HE H Y, XU H D. Advance in structure research of brominated butyl rubber [J]. New Chemical Materials, 2016, 44 (4): 44-46.
- [6] MALMBERG S M, PARENT J S, PRATT D A, et al. Isomerization and elimination reactions of brominated poly (isobutylene-co-isoprene) [J]. Macromolecules, 2010, 43 (20): 8456-8461.
- [7] 周中磊, 郭文莉, 李树新. 具有支化结构溴化丁基橡胶的合成及表征[J]. 化工新型材料, 2008, 36 (6): 27-29.  
ZHOU Z L, GUO W L, LI S X. Synthesis and characterization of branched brominated butyl rubber [J]. New Chemical Materials, 2008, 36 (6): 27-29.
- [8] 赵锦波. 线形丁基橡胶新型引发剂体系的研究以及星形支化丁基橡胶的合成[D]. 北京: 北京化工大学, 2008.
- [9] 李群, 王志远. 星形接枝溴化丁基橡胶在轮胎气密层中的应用[J]. 轮胎工业, 2019, 39 (7): 414-417.  
LI Q, WANG Z Y. Application of star grafted brominated butyl rubber in inner liner of tire [J]. Tire Industry, 2019, 39 (7): 414-417.
- [10] 周元林, 付万发, 谷兵. 溴化丁基橡胶/酚醛硫化树脂复合胶乳的制备与硫化[J]. 化工进展, 2008, 27 (10): 1601-1604.  
ZHOU Y L, FU W F, GU B. Preparation and cure of BIIR/phenolic resin vulcanizing agent composite latex [J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2008, 27 (10): 1601-1604.
- [11] 陈奕, 薛行华. 溴化丁基橡胶概述[J]. 广州化工, 2017, 45 (8): 1-3, 21.  
CHEN Y, XUE X H. Summary of brominated butyl rubber [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45 (8): 1-3, 21.
- [12] 王海涛, 丁乃秀, 高立君. 国产溴化丁基橡胶2032微观结构及性能的研究[J]. 橡胶工业, 2017, 64 (1): 35-38.  
WANG H T, DING N X, GAO L J. Microstructure and properties of domestic BIIR2032 [J]. China Rubber Industry, 2017, 64 (1):

- 35-38.
- [13] 王娟,李树新,郭文莉. 溴化丁基橡胶溴含量的测定[J]. 合成橡胶工业,2007,30(6):423-426.
- WANG J,LI S X,GUO W L. Determination of bromine content of brominated butyl rubber[J]. China Synthetic Rubber Industry,2007,30(6):423-426.
- [14] 张茹,廖小雪,廖双泉,等. 机械剪切对天然橡胶分子量及其性能的影响[J]. 高分子通报,2019(12):26-33.
- ZHANG R,LIAO X X,LIAO S Q, et al. Effect of mechanical shear on the molecular weight and properties of natural rubber[J]. Chinese Polymer Bulletin,2019(12):26-33.
- [15] 朱连超,吴来春,李世强. 门尼应力松弛测试在天然橡胶中的应用[J]. 轮胎工业,2018,38(5):308-312.
- ZHU L C,WU L C,LI S Q. Application of Mooney stress relaxation test on natural rubber compound[J]. Tire Industry,2018,38(5):308-312.
- [16] CANTALOUBE B, COCARD S. Revisiting the rheological characterization of NR using a Mooney viscometer[J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe,2004,57(4):168-171.
- [17] 吴其晔,巫静安. 高分子材料流变学[M]. 北京:高等教育出版社,2002.
- [18] 吴恒澜,丁雪佳,薛海蛟,等. EVA/EPDM共混改性沥青的动态剪切流变性能[J]. 中国塑料,2009,23(5):32-36.
- WU H L,DING X J,XUE H J, et al. Dynamic rheological behavior of EVA/EPDM modified bitumen[J]. China Plastic,2009,23(5):32-36.
- [19] 吴其晔. 高分子物理学[M]. 北京:高等教育出版社,2011.
- [20] 赫炜,邱迎昕,陈家辉,等. 星形支化丁基橡胶S-IIR1451的性能及其在硫化胶囊中的应用[J]. 轮胎工业,2019,39(9):548-553.
- HE W, QIU Y X, CHEN J H, et al. Properties of star-branched butyl rubber S-IIR1451 and its application in tire bladder[J]. Tire Industry,2019,39(9):548-553.
- [21] RODGERS B, JACOB S, SHARMA B B, et al. Aging and permeability of bromobutyl based innerliner compounds[J]. Rubber World,2010,242(6):22-28.

收稿日期:2021-08-07

## Study on Microstructure Characterization and Application Properties of Star-branched BIIR

MOU Xiaojuan<sup>1,2</sup>, WANG Yanjin<sup>3</sup>, GAO Bo<sup>1,2</sup>, DU Qingzhi<sup>1,2</sup>, ZHANG Min<sup>3</sup>, HAO Fulan<sup>1,2</sup>, CAI Yinghui<sup>1,2</sup>

(1. Shandong Provincial Key Laboratory of Olefin Catalysis and Polymerization, Binzhou 256500, China; 2. The Yellow River Delta Chambroad Institute Co. Ltd, Binzhou 256500, China; 3. Shandong Chambroad Sinopoly New Material Co., Ltd, Binzhou 256500, China)

**Abstract:** The microstructure and application properties of star-branched brominated butyl rubber (BIIR) S-2029 were studied and compared with conventional Mooney viscosity BIIR2828, high Mooney viscosity BIIR2249 and middle Mooney viscosity BIIR2841. The results showed that, there was no significant difference in the bromine content among the four brands of BIIRs. The Mooney viscosity and Mooney stress relaxation area of BIIR2249, BIIR2841, BIIR2828 and BIIR S-2029 compounds decreased in turn. BIIR S-2029 compound had the smallest Mooney viscosity and Mooney stress relaxation area, so it had the best processing properties. In the shear rate range of  $10 \sim 1\,000\text{ s}^{-1}$ , BIIR S-2029 compound had the smallest extrusion swell ratio and shrinkage rate, and its molding process performance was the best. The curing characteristics of the four brands of BIIR compounds had little difference. Affected by the molecular weight of raw rubber, the modulus at 300% elongation and tensile strength of BIIR2841 and BIIR2249 vulcanizates were slightly higher than those of other two brands of BIIR vulcanizates, and there was no significant difference in elasticity, flexure resistance and air tightness among the four brands of BIIR vulcanizates.

**Key words:** BIIR; star-branched; microstructure; Mooney viscosity; rheological property; physical property; air tightness