

## Современные подходы к модификации бутилкаучуков и галобутилкаучуков для получения материалов с улучшенным комплексом свойств

© Ерычев<sup>1+</sup> Михаил Андреевич, Маркина<sup>2\*</sup> Елена Александровна

<sup>1</sup> Кафедра нефтехимического синтеза. Нижнекамский химико-технологический институт. пр. Строителей, 47. г. Нижнекамск, 423570. Республика Татарстан. Россия. E-mail: erychev97@mail.ru

<sup>2</sup> ПолиЛаб Нижнекамск. ПАО «Нижнекамскнефтехим». ул. Соболековская, зд. 23, офис 129. г. Нижнекамск, 423570. Республика Татарстан. Россия. E-mail: MarkinaEAn@nknh.sibur.ru

\*Ведущий направление; <sup>+</sup>Поддерживающий переписку

**Ключевые слова:** бутилкаучук, галобутилкаучук, модификация каучука, функционализация, иономеры, полимеризация, звездообразные полимеры, изобутилен, изопрен, *n*-метилстирол.

### Аннотация

В статье представлен детальный анализ современных стратегий модификации бутилкаучуков (БК) и галобутилкаучуков (ГБК), направленных на преодоление их традиционных ограничений и существенное улучшение технологических и эксплуатационных свойств. Исследование охватывает два основных направления модернизации: целенаправленное изменение процесса полимеризации и последующую химическую модификацию готовых полимеров.

В рамках первого подхода детально рассматриваются инновационные изменения в синтезе, такие как использование альтернативных сомономеров. Ключевым примером является применение *n*-метилстирола для создания бромированных сополимеров, коммерчески представленных под маркой Ecxpro™, которые сочетают высокую барьерность с улучшенной совместимостью с наполнителями. Анализируются также методы варьирования уровня ненасыщенности в основной цепи и разработка звездообразных разветвленных архитектур (например, от компании Ecxon), что позволяет оптимизировать реологические характеристики, перерабатываемость и динамическую выносливость материала.

Второе направление фокусируется на методах функционализации, в частности, на создании иономерных форм БК и ГБК путем введения ионогенных групп. Данная модификация приводит к формированию дополнительных физических связей в полимерной матрице, что способствует значительному росту механической прочности, адгезионных свойств и термической стабильности материалов. Кроме того, открываются новые, более экологичные пути вулканизации, включая пероксидные системы, что критически важно для производства «чистых» изделий медицинского и фармацевтического назначения.

Проведенный обзор убедительно доказывает, что целенаправленная модификация БК и ГБК открывает перед этими традиционными эластомерами новые высокотехнологичные области применения. Перспективы включают производство усовершенствованных бескамерных шин с повышенной герметичностью, высокопрочных резинотехнических изделий, а также специализированных продуктов для биомедицины, где требуются уникальное сочетание биосовместимости, барьерных свойств и стерилизуемости.

### Содержание

1. Модификация бутилкаучука на стадии полимеризации
  - 1.1. Использование альтернативных сомономеров
  - 1.2. Варьирование ненасыщенности каучука
  - 1.3. Разветвление бутилового каучука
  - 1.4. Модификация бутилкаучука
2. Модификация галобутилкаучуков (готовый продукт)

### Выходные данные для цитирования русскоязычной печатной версии статьи:

Ерычев М.А., Маркина Е.А. Современные подходы к модификации бутилкаучуков и галобутилкаучуков для получения материалов с улучшенным комплексом свойств. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.85. №1. С.19-28. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-19

**Выходные данные для цитирования русскоязычной электронной версии статьи:**

Ерычев М.А., Маркина Е.А. Современные подходы к модификации бутилкаучуков и галобутилкаучуков для получения материалов с улучшенным комплексом свойств. *Бутлеровские сообщения А.* **2026.** Т.12. №1. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-19/ROI-jbc-RA/26-12-1-3

**The output for citing the English online version of the article:**

Mikhail A. Erychev, Elena A. Markina. Modern approaches to modifying butyl rubbers and halobutyl rubbers to obtain materials with an improved set of properties. *Butlerov Communications A.* **2026.** Vol.12. No.1. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-19/ROI-jbc-A/26-12-1-3

**Литература**

- [1] J.P. Kennedy. Living carbocationic copolymerization. Synthesis and characterization of isobutylene/p-methylstyrene copolymers. *Polymer International.* **1995.** April. P.258-272. DOI: 10.1002/poc.610080409.
- [2] Judit Puskas. Living carbocationic copolymerization of isobutylene with styrene. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* **2007.** 45. P.1778-1787. DOI: 10.1002/pola.21945
- [3] Judit Puskas. Synthesis, characterization, and crosslinking of novel stars comprising eight poly(isobutylene-azeotropic-styrene) copolymer arms with allyl or hydroxyl termini. Living azeotropic copolymerization of isobutylene and styrene. *Polym. Sci. A: Polym. Chem.* **2001.** 39. P.1515-1524. DOI: 10.1002/pola.1128
- [4] *Patent EP № 1449859.* Process for production of high-isoprene butyl rubber. R. Resendes, G. Kaszas. Publication 25.08.**2004.** BAYER INC.
- [5] Аксенов В.И. Производство каучуков специального назначения. *Промышленное производство и использование эластомеров.* **2011.** №4. С.3-11.
- [6] H.C. Wang, K. W. Powers, J.V. Vusco. A novel butyl rubber for improved processability. *Rubber Division of the American Chemical Society, Mexico City, Mexico.* **1989.** May. P.9-12.
- [7] *Patent US № 10047174B1.* Polymerization initiating system and method to produce highly reactive olefin functional polymers. P. Dimitrov, R.J. Severt, T. Skourlis, J. Weber, J. Emert. Publication 14.08.**2018.** Infineum International Ltd.
- [8] Matthew J. Carboxylic acid-functionalized butyl rubber: synthesis, characterization, and physical properties. *Industrial & Engineering Chemistry Research.* **2015.** 54(17). P.4763-4772. DOI: 10.1021/acs.iecr.5b00421
- [9] *Patent US № 9856335B2.* Production of highly reactive low molecular weight PIB oligomers. S. Shaikh, R. Lawson. Publication 2.01.**2018.** TPC GROUP LLC
- [10] Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антонович Ю.О., Давлетбаева И.М. Химия и технология синтетического каучука. *Москва: Химия, Колос.* **1987.** 318с.
- [11] *Patent WO № 2018058245A1.* Multi-modal polyisolefin compositions and processes therefor. S. Guo, G. Davidson, B. Binder. Publication 5.04.**2018.** Arlanxeo Canada Inc.
- [12] *Patent WO № 1994010214A1.* Polymeric phosphonium ionomers. P. Arjunan, J.A. Olkusz. Publication 11.05.**1994.** ExxonMobil Chemical Patents Inc.
- [13] *Patent US № 9809665.* Polyisobutylene production process with improved efficiencies and/or for forming products having improved characteristics and polyisobutylene products produced thereby. K.R. Menschig, S. Shaikh, S.R. Ponnuswamy, R. Lawson. Publication 7.11.**2017.** TPC GROUP LLC.
- [14] Mikhail A. Erychev, Elena A. Markina. Modern approaches to modifying butyl rubbers and halobutyl rubbers to obtain materials with an improved set of properties. *Butlerov Communications A.* **2026.** Vol.12. No.1. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-19/ROI-jbc-A/26-12-1-3
- [15] Ерычев М.А., Маркина Е.А. Современные подходы к модификации бутилкаучуков и галобутилкаучуков для получения материалов с улучшенным комплексом свойств. *Бутлеровские сообщения А.* **2026.** Т.12. №1. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-19/ROI-jbc-RA/26-12-1-3

The English version of the article have been published in the international edition of the journal

***Butlerov Communications A***  
*Advances in Organic Chemistry & Technologies*

*The Reference Object Identifier* – ROI-jbc-A/26-12-1-3

*The Digital Object Identifier* – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-85-1-19/ROI-jbc-A/26-12-1-3

## Modern approaches to modifying butyl rubbers and halobutyl rubbers to obtain materials with an improved set of properties

Mikhail A. Erychev,<sup>1+</sup> Elena A. Markina<sup>2\*</sup>

<sup>1</sup> *Department of Petrochemical Synthesis. Nizhnekamsk Chemical-Technological Institute. Stroiteley Ave., 47. Nizhnekamsk, 423570. Republic of Tatarstan. Russia. Phone: +7 987 423 1835. E-mail: erychev97@mail.ru*

<sup>2</sup> *PolyLab Nizhnekamsk. PJSC "Nizhnekamskneftekhim. Sobolekovskaya St., 23, office 129. Nizhnekamsk, 423570. Republic of Tatarstan. Russia. Phone: +7 917 280 7065. E-mail: MarkinaEAn@nknh.sibur.ru*

\*Supervising author; +Corresponding author

**Keywords:** butyl rubber, halobutyl rubber, rubber modification, functionalization, ionomers, polymerization, star-shaped polymers, isobutylene, isoprene, *p*-methylstyrene.

### Abstract

This article presents a detailed analysis of modern modification strategies for butyl rubbers (BR) and halobutyl rubbers (HBR), aimed at overcoming their traditional limitations and significantly improving their processing and performance properties. The study covers two main areas of modernization: targeted modification of the polymerization process and subsequent chemical modification of the finished polymers.

The first approach examines in detail innovative changes in synthesis, such as the use of alternative comonomers. A key example is the use of *p*-methylstyrene to create brominated copolymers, commercially available under the Exxpro™ brand, which combine high barrier properties with improved compatibility with fillers. Methods for varying the level of unsaturation in the backbone and the development of star-shaped branched architectures (such as those from Exxon) are also analyzed, allowing for optimization of the rheological properties, processability, and dynamic endurance of the material. The second area focuses on functionalization methods, specifically the creation of ionomeric forms of BR and HBR by introducing ionogenic groups. This modification leads to the formation of additional physical bonds in the polymer matrix, which significantly increases the mechanical strength, adhesive properties, and thermal stability of the materials. Furthermore, new, more environmentally friendly vulcanization routes are being opened up, including peroxide systems, which is critical for the production of "clean" medical and pharmaceutical products.

This review convincingly demonstrates that targeted modification of BR and HBR opens up new high-tech applications for these traditional elastomers. Potential applications include the production of improved tubeless tires with increased air tightness, high-strength rubber products, and specialized biomedical products that require a unique combination of biocompatibility, barrier properties, and sterilizability.

### Contents

1. Modification of Butyl Rubber at the Polymerization Stage
  - 1.1. Use of Alternative Comonomers
  - 1.2. Varying Rubber Unsaturation
  - 1.3. Branching of Butyl Rubber
  - 1.4. Modification of Butyl Rubber
2. Modification of Halobutyl Rubbers (Finished Product)