

## **Влияние содержания галогена на технологические свойства бромбутилового каучука**

© 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. Соболевская, 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, функциональный галоген, полидисперсность, вулканизация, резиновые смеси, шинная промышленность.

### **Аннотация**

Галобутиловые каучуки (ГБК), получаемые галогенированием бутилкаучука, являются незаменимыми материалами для производства бескамерных шин и резинотехнических изделий благодаря уникальному комплексу свойств: высокой газонепроницаемости, теплостойкости и устойчивости к окислению. В статье представлены результаты комплексного исследования влияния ключевых структурных характеристик бромбутилового каучука (ББК) – содержания функционального галогена, остаточной непередельности и молекулярно-массового распределения (ММР) – на физико-механические и технологические свойства резиновых смесей и вулканизатов. Особое внимание уделено бенчмаркингу образцов ББК производства ПАО «НКНХ» с ведущими зарубежными аналогами (Exxon, Arlanxco, Cenway). Установлено, что отличительной особенностью отечественного каучука является узкое молекулярно-массовое распределение, что положительно сказывается на газонепроницаемости готовых изделий, но одновременно повышает вязкость сырых резиновых смесей, потенциально усложняя процесс переработки.

В работе экспериментально подтверждено, что целенаправленное снижение массовой доли брома до 1.6% и ненасыщенности до 1.4-1.5 % мол. в сочетании с оптимизацией индекса полидисперсности (до значений 1.9-2.0) позволяет значительно улучшить технологичность материала. Показано, что такая оптимизация состава обеспечивает снижение вязкости компаунда по Муни на 10-15%, уменьшение усадки на 30-45% и снижение эффекта Пейна в вулканизатах, что свидетельствует о более равномерном распределении наполнителя и улучшении динамических свойств. Важным результатом работы является доказательство того, что достигнутое улучшение перерабатываемости не приводит к ухудшению прочностных характеристик и газонепроницаемости, которые сохраняются на уровне лучших зарубежных стандартов, что подтверждает конкурентоспособность отечественного продукта.

Определение содержания функционального галогена и структуры изопреновых звеньев проводилось методом ЯМР-спектроскопии на ядрах <sup>13</sup>C, что обеспечило высокую точность идентификации химических превращений в процессе галогенирования. Полученные результаты демонстрируют возможность целенаправленного регулирования химического состава и молекулярной структуры ББК для повышения его технологичности без потери эксплуатационных свойств. Разработанные подходы к корреляции структуры и свойств создают основу для импортозамещения высокотехнологичных марок бромбутилового каучука, а также подтверждают высокий экспортный потенциал продукции ПАО «НКНХ» на мировом рынке шинных и резинотехнических материалов.

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

Ерычев М.А., Маркина Е.А. Влияние содержания галогена на технологические свойства бромбутилового каучука. *Бутлеровские сообщения*. 2026. Т.86. №4. С.62-68. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-62

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

Ерычев М.А., Маркина Е.А. Влияние содержания галогена на технологические свойства бромбутилового каучука. *Бутлеровские сообщения В*. 2026. Т.13. №2. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-62/ROI-jbc-B/26-13-2-3 (Russian)

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

Mikhail A. Erychev, Elena A. Markina. The influence of halogen content on the technological properties of bromobutyl rubber. *Butlerov Communications B.* **2026.** Vol.13. No.2. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-62/ROI-jbc-B/26-13-2-3

**Литература**

- [1] C.Y. Chu, K.N. Watson, R. Vukov. Determination of the structure of chlorobutyl and bromobutyl rubber by NMR spectroscopy rubber. *Chemistry and Technology.* **1987.** Vol.60. No.4. P.636-646. DOI: 10.5254/1.3536152.
- [2] Донцов А.А., Лозовик Г.Я., Новицкая С.П. Хлорированные полимеры. *Москва: Химия.* **1976.** С.144. [A.A. Dontsov, G.Y. Lozovik, S.P. Novitskaya. Chlorinated polymers. *Moscow: Chemistry.* **1976.** P.144. (Russian)]
- [3] B. Rodgers. Butyl rubbers. Rubber compounding: Chemistry and applications. 2nd ed. *CRC Press.* **2015.** P.109-136. DOI: 10.1201/b18401-5
- [4] Сангалов Ю.А., Минскер К.С. Полимеры и сополимеры изобутилена: Фундаментальные проблемы и прикладные аспекты. *Гилем.* **2001.** С.287-293. [Y.A. Sangalov, K.S. Minsker. Polymers and copolymers of isobutylene: fundamental problems and applied aspects. *Gilem.* **2001.** P.287-293. (Russian)]
- [5] *Патент РФ № 2361882.* Способ получения галоидированных бутилкаучуков. Сальников С.Б., Паутов П.Г., Беспалов В.П., Чуркин М.В., Чуркин В.Н., Федотов В.И. 20.07.2009. *ОАО НИИ «Ярсинтез».* [Patent RU №2361882. Method for producing halogenated butyl rubbers. S.B. Salnikov, P.G. Pautov, V.P. Bespalov, M.V. Churkin, V.N. Churkin, V.I. Fedotov. 20.07.2009. *OJSC Research Institute "Yarsintez".* (Russian)]
- [6] *Патент РФ № 2484106.* Способ приготовления раствора базового полимера для производства галобутилкаучуков. Бусыгин В.М., Сахабутдинов А.Г., Нестеров О.Н., Гавриков В.Н., Хасанов Н.Т., Софронова О.В.10.06.2013. *ОАО «Нижнекамскнефтехим».* [Patent RU No.2484106. Method for preparing a base polymer solution for the production of halobutylrubbers. V.M. Busygin, A.G. Sakhabutdinov, O.N. Nesterov, V.N. Gavrikov, N.T. Khasanov, O.V. Sofronova. 10.06.2013. *OJSC Nizhnekamskneftekhim.* (Russian)]
- [7] Максимов Д.А., Лемпорт П.С., Смоленцева И.И., Хаяров Х.Р., Гуревич П.А. Некоторые особенности микроструктуры галобутилкаучуков. *Вестник Казанского технологического университета.* **2014.** №17. С.78-83. [D.A. Maksimov, P.S. Lempport, I.I. Smolentseva, K.R. Khayarov, P.A. Gurevich. Some features of the microstructure of halobutylrubbers. *Bulletin of Kazan Technological University.* **2014.** No.17. P.78-83. (Russian)]
- [8] D.M. Cheng, I.J. Gardner, C. Frederick, A.H. Dekmezian, P. Hous, H.C. Wang. NMR studies of high unsaturation brominated butyl rubber. *Rubber Chemistry and Technology.* **1990.** Vol.63. No.2. P.265-275. DOI: 10.5254/1.3538256.
- [9] *Патент РФ № 2528558.* Способ приготовления раствора бутилкаучука и аппарат для растворения. Сальников С.Б., Добровинский В.Е., Беспалов В.П., Чуркин М.В., Чуркин В.В., Паутов П.Г., Коргичев А.Н. 20.09.2014. *ОАО НИИ «Ярсинтез».* [Patent RU No.2528558. Method for Preparing a Solution of Butyl Rubber and Apparatus for Dissolving. S.B. Salnikov, V.E. Dobrovinsky, V.P. Bespalov, V.M. Churkin, V.V. Churkin, P.G. Pautov, A.N. Korgichev. 20.09.2014. *OJSC Research Institute "Yarsintez".* (Russian)]
- [10] Минскер К.С., Берлин Ал.Ал., Дебердеев Р.Я. Энерго- и ресурсосберегающая технология получения хлорбутилкаучука с использованием трубчатых турбулентных аппаратов. *Химическая промышленность.* **2000.** №11. С.26-30. [K.S. Minsker, Al.Al. Berlin, R.Y. Deberdeev. Energy- and resource-saving technology for producing chlorobutyl rubber using tubular turbulent apparatuses. *Chemical Industry.* **2000.** No.11. P.26-30. (Russian)]
- [11] *Патент РФ № 2177952.* Способ получения галоидированного бутилкаучука. Иштерьяков А.Д., Шамсутдинов В.Г., Шияпов Р.Т., Щербань Г.Т., Лемаев Н.В. 10.01.2002. *ОАО «Нижнекамскнефтехим».* [Patent RU №2177952. Method for producing halogenated butyl rubber. A.D. Ishteryakov, V.G. Shamsutdinov, R.T. Shiyapov, G.T. Shcherban, N.V. Lemaev. 10.01.2002. *OJSC Nizhnekamskneftekhim.* (Russian)]
- [12] T. Wang, M.J. Wang, C. Ouyang. Effect of molecular parameters on the payne effect of bromobutyl rubber compounds. *Polymer Testing.* **2019.** Vol.78. P.105-112. DOI: 10.1016/j.polymeresting.2019.105112.
- [13] *ГОСТ Р ИСО 7663-2017.* Бутилкаучуки галогенированные (BIIR и CIIR). Методы оценки. Москва. *Стандартинформ.* **2018.** [GOST R ISO 7663-2017. Halogenated butyl rubbers (BIIR and CIIR). Methods of evaluation. *Moscow: Standartinform.* **2018.** (Russian)]
- [14] Mikhail A. Erychev, Elena A. Markina. The influence of halogen content on the technological properties of bromobutyl rubber. *Butlerov Communications B.* **2026.** Vol.13. No.2. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-62/ROI-jbc-B/26-13-2-3
- [15] Ерычев М.А., Маркина Е.А. Влияние содержания галогена на технологические свойства бромбутилового каучука. *Бутлеровские сообщения B.* **2026.** Т.13. №2. Id.3. DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-62/ROI-jbc-B/26-13-2-3 (Russian)

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

***Butlerov Communications B***  
*Advances in Chemistry & Thermophysics*

The Reference Object Identifier – ROI-jbc-B/26-13-2-3

The Digital Object Identifier – DOI: 10.37952/ROI-jbc-01/26-86-4-62/ROI-jbc-B/26-13-2-3

## **The influence of halogen content on the technological properties of bromobutyl rubber**

**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; <sup>+</sup>Corresponding author

**Keywords:** butyl rubber, halobutyl rubber, functional halogen, polydispersity, vulcanization, rubber compounds, tire industry.

### **Abstract**

Halobutyl rubbers (HBR), produced by halogenation of butyl rubber, are indispensable materials for the production of tubeless tires and rubber products due to their unique combination of properties: high gas impermeability, heat resistance, and oxidation stability. This article presents the results of a comprehensive study examining the influence of key structural characteristics of bromobutyl rubber (BIIR) – functional halogen content, residual unsaturation, and molecular weight distribution (MWD) – on the physicochemical and technological properties of rubber compounds and vulcanizates. Particular attention is paid to benchmarking HBR samples produced by PJSC NKNH with leading foreign analogues (Exxon, Arlanxeo, Cenway). It was established that a distinctive feature of domestic rubber is its narrow molecular weight distribution, which positively impacts the gas impermeability of finished products but simultaneously increases the viscosity of raw rubber compounds, potentially complicating processing.

The study experimentally confirmed that a targeted reduction in the bromine mass fraction to 1.6% and unsaturation to 1.4-1.5 % mol, combined with optimization of the polydispersity index (to values of 1.9-2.0), significantly improves the material's processability. It was shown that such compositional optimization reduces the Mooney viscosity of the compound by 10-15%, reduces shrinkage by 30-45%, and reduces the Payne effect in vulcanizates, indicating a more uniform filler distribution and improved dynamic properties. An important result of the study is the demonstration that the achieved improvement in processability does not lead to a deterioration in strength properties and gas impermeability, which remain at the level of the best international standards, confirming the competitiveness of the domestic product.

The functional halogen content and the structure of isoprene units were determined using <sup>13</sup>C NMR spectroscopy, ensuring highly accurate identification of chemical transformations during the halogenation process. The obtained results demonstrate the possibility of targeted regulation of the chemical composition and molecular structure of bromobutyl rubber to improve its processability without compromising its performance properties. The developed approaches to correlating structure and properties provide the basis for import substitution of high-tech bromobutyl rubber grades and confirm the high export potential of PJSC NKNH's products in the global tire and rubber materials market.