

# 咪唑类离子液体改性填料在橡胶加工中的应用

(南通万德科技有限公司,江苏省南通市,226000) 陈璐 丁阳 张红梅 韩辉升

**摘要** 离子液体是一类液态的低温熔融盐,其具有零蒸汽压、溶解能力强、离子电导率高等优良的物理化学性质,因此被应用于生物、化工、材料等领域。咪唑类离子液体是目前使用较为广泛的一类离子液体。填料在橡胶加工中应用普遍,但填料不易分散从而影响橡胶性能。阐述了使用咪唑类离子液体改性不同种类的填料应用于橡胶加工中,填料经过咪唑类离子液体改性后在橡胶中的分散性明显提高,并且橡胶的硫化速率、导电性、导热性、力学性能有明显提升效果。

**关键词** 离子液体;填料改性;分散性;橡胶

中图分类号:TH145.4+1 文献标识码:B  
文章编号:1008-0899(2024)02-0015-02

离子液体又称低温熔融盐,是指全部由离子组成且在室温或室温附近呈现液体状态的盐。离子液体一般由阳离子(如季铵盐离子、咪唑盐离子等)和阴离子(如卤素离子、四氟硼酸根离子等)组成。离子液体具有不挥发,低熔点,溶解能力强,液体状态温度范围广,结构可设计等优点,在很多方面均有研究和应用,如有机合成、分离工程、色谱分析、清洁能源等领域。在橡胶中添加不同种类填料可有效提高橡胶的耐热性、导电性、力学性能等,但填料在橡胶中不易分散,而离子液体可与填料通过氢键、范德华力、阳离子- $\pi$ 作用力等相互作用,从而改善填料在橡胶中的分散性。

## 1 对传统填料的改性

### 1.1 对白炭黑的改性

王凯凯等<sup>[1]</sup>使用1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIM.BF<sub>4</sub>)为改性剂与白炭黑、天然橡胶及其他助剂混炼,研究了BMIM.BF<sub>4</sub>对天然橡胶性能的影响,

并使用双-[ $\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si69)为改性剂与其进行对比。结果表明使用BMIM.BF<sub>4</sub>或Si69改性白炭黑均会提高填料在橡胶中的分散性,使混炼胶的焦烧时间 $t_{10}$ 和正硫化时间 $t_{90}$ 缩短,交联密度增大,耐磨性能、拉伸强度、扯断伸长率、定伸应力和撕裂强度有明显提高。虽然使用BMIM.BF<sub>4</sub>改性白炭黑的天然橡胶在耐磨性能方面比Si69改性白炭黑的天然橡胶略差,但使用BMIM.BF<sub>4</sub>作改性剂对促进天然橡胶硫化效果更明显,并且对天然橡胶的力学性能提高更显著。

王兵辉等<sup>[2]</sup>用双-[ $\gamma$ -(三乙氧基硅)丙基]四硫化物(Si69)、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIM.PF<sub>6</sub>)、1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑(AMIMCl)分别改性白炭黑,再配合其他橡胶助剂与天然橡胶混炼,制备得改性白炭黑/NR复合材料。研究结果表明Si69、BMIM.PF<sub>6</sub>、AMIMCl分别通过共价键、范德华力和氢键相互作用吸附到白炭黑表面降低了白炭黑表面的极性,减弱了其团聚现象,提高了白炭黑在橡胶中的分散性,并且改性白炭黑/NR复合材料的硫化速率加快, $t_{90}$ 明显缩短,拉伸强度、撕裂强度、定伸应力均有提高。

孙雪洋等<sup>[3]</sup>对比了1-烯丙基-3-甲基氯化咪唑(AMIMCl)、1-丁基-3-甲基咪唑四氟硼酸盐(BMIM.BF<sub>4</sub>)改性白炭黑对丁苯橡胶的作用。将离子液体与白炭黑混合后与丁苯橡胶及其他助剂混炼、硫化后制得AMI-SiO<sub>2</sub>/SBR和BMI-SiO<sub>2</sub>/SBR复合材料。实验结果表明,离子液体可以改善白炭黑在丁苯橡胶中的分散性,使混炼胶的门尼粘度降低,还能提高硫化速率,大大缩短 $t_{10}$ 和 $t_{90}$ 。添加离子液体的混

作者简介:陈璐(1990~),女,汉族,江苏南通人,本科,助理工程师,研究方向:橡胶改性及应用。

丁阳(1983~),男,汉族,江苏南通人,本科,工程师,研究方向:橡胶改性及应用。

张红梅(1982~),女,汉族,江苏南通人,本科,工程师,研究方向:聚合物开发及应用。

韩辉升(1965~),男,汉族,江苏南通人,博士,研究方向:新材料、高分子材料开发及应用。

炼胶的定伸应力、拉伸强度和撕裂强度也有所提高。其中BMIM.BF<sub>4</sub>还能提高丁苯橡胶的交联密度和耐磨性能。

## 1.2 对炭黑的改性

孙举涛等<sup>[4]</sup>使用1-丁基-3-甲基咪唑氯(BMIMCl)改性炭黑(CB),再将改性后的炭黑与丁苯橡胶和其他助剂混炼、硫化制备得BMIMCl-CB/SBR复合材料。经过BMIMCl改性的炭黑在丁苯橡胶中得分散性提高,且BMIMCl-CB/SBR复合材料的耐屈挠疲劳性能更好。

王小溪<sup>[5]</sup>通过物理研磨法以1-十六烷基-3-甲基咪唑溴盐(C<sub>16</sub>MIMBr)和1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐(AMIMCl)作改性剂分别与炭黑研磨混合得到离子液体改性的炭黑,将改性后的炭黑与硅橡胶及其他助剂混炼、硫化制得复合材料。经过离子液体改性的炭黑在硅橡胶中分散得更均匀,使炭黑在硅橡胶中形成均匀的导电网络,提高了复合材料的导电性。

## 2 对碳纳米填料的改性

### 2.1 对多壁碳纳米管的改性

碳纳米管是一种一维碳纳米材料,其独特的结构和良好的性能使其在聚合物复合材料中有不错的应用前景。但碳纳米管长径比很大且碳纳米管之间的范德华力使其容易缠绕,导致在橡胶中发生团聚。离子液体作为表面改性剂可有效改善碳纳米管在橡胶中的分散性。

使用1-丁基-3-乙基咪唑氯(EMIMCl)改性多壁碳纳米管(MWCNT),再与丁腈橡胶(NBR)和其他助剂混炼、硫化得IL-MWCNT/NBR复合材料。EMIMCl与多壁碳纳米管通过阳离子- $\pi$ 、 $\pi$ - $\pi$ 作用使EMIMCl吸附在多壁碳纳米管表面,降低了碳纳米管的表面能,使其在丁腈橡胶中分散更均匀。

### 2.2 对氧化石墨烯的改性

王经逸等<sup>[6]</sup>使用1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIM.PF<sub>6</sub>)改性氧化石墨烯(GO),再与天然橡胶(NR)和其他助剂混炼、硫化制得GO-IL/NR复合材料其力学性能和导热性能均有明显提升。当GO-IL的用量为0.5份时,GO-IL/NR复合材料的力学性能达到最大,100%定伸应力、300%定伸应力、拉伸强度和撕裂强度比未加GO的天然橡胶分别提高了51%、86%、6%、36%。

## 3 对其他填料的改性

赵明明等<sup>[7]</sup>使用1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸盐(BMIM.PF<sub>6</sub>)改性炭黑-白炭黑双相粒子(CSDPF),再与天然橡胶(NR)和其他配合剂混炼,最终制得BMI-CSDPF/NR复合材料。CSDPF添加量增加时,影响了固定添加量的BMIM.PF<sub>6</sub>隔离CSDPF与碱性促进剂,也无法起到硫化促进剂的作用,所以混炼胶的硫化速度随着BMI-CSDPF的添加量先增加后降低。CSDPF较少时,充足的BMIM.PF<sub>6</sub>可以有效提高CSDPF在橡胶中的分散性,提高拉伸强度,当BMI-CSDPF添加量为30份时,混炼胶的拉伸性能最好。

## 4 结语

使用离子液体改性填料应用在橡胶加工中的研究已取得初步成果,其环境友好、性能独特的特点使其在橡胶加工领域有广阔的应用前景。但是,离子液体种类繁多,如何选择合适的离子液体及离子液体的使用量等还需系统、深入的研究。

### 参考文献

- [1]王凯凯,杜爱华.离子液体对白炭黑填充天然橡胶性能的影响[J].合成橡胶工业,2018,41(6):460-464
- [2]王兵辉,熊玉竹,吴胜学,等.离子液体改性白炭黑/天然橡胶复合材料的制备及性能[J].高分子材料科学与工程,2018,34(5):84-90
- [3]孙雪洋,刘涛,杜爱华.离子液体改性白炭黑补强丁苯橡胶性能的研究[J].橡胶工业,2018,65(4):416-420
- [4]孙举涛,曲丽,张萍,等.离子液体改性炭黑补强溶聚丁苯橡胶性能的研究[C].中国化学会第28届学术年会,成都,2012
- [5]王小溪.咪唑基离子液体修饰炭黑/硅橡胶复合材料的压阻特性研究[D].合肥:合肥工业大学,2018
- [6]王经逸,张旭敏,刘鹏章,等.离子液体改性氧化石墨烯对天然橡胶性能的影响I.物理机械性能和导热性能[J].合成橡胶工业,2016,39(1):10-14
- [7]赵明明,王少君,卢阳,等.离子液体改性无机材料制备橡胶导热助剂[J].化工进展,2014,33(8):2130-2133