

## Preparation of environmentally friendly styrene butadiene rubber using chemical modified desulfurization ash replacing partial carbon black and its properties

Hao ZHANG<sup>1,2,3\*</sup>, Xinyu ZHANG<sup>1</sup>, Xiuyu LIU<sup>1</sup>

1. School of Civil Engineering and Architecture, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ministry of Education, Ma'anshan, Anhui 243032, China

3. School of Metallurgical Engineering, Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243032, China

**Abstract:** Desulfurization ash was chemical modified by silane coupling agents Si69 and KH550, then environmentally friendly styrene butadiene rubber was prepared using chemical modified desulfurization ash replacing partial carbon black. The optimization model was established by uniform design combination with BP neural network to acquire parameter of optimal environmentally friendly styrene butadiene rubber. Optimal environmentally friendly styrene butadiene rubber was characterized. The results showed that the preparation parameters of optimal environmentally friendly styrene butadiene rubber were contents of silane coupling agents Si69 4.3wt% and KH550 3.8wt%, content of absolute ethyl alcohol 22.1wt%, stirring speed 705 r/min and reaction temperature 82 °C. The mechanical properties of optimal environmentally friendly styrene butadiene rubber were tensile strength 19.64 MPa, tear strength 44.96 kN/m and Shore A hardness 66. The experimental results were good agreement with the predict results, relative error was 3.03%~2.65%.

**Key words:** chemical modified; desulfurization ash; carbon black; styrene butadiene rubber; uniform design; BP neural network

## 化学改性脱硫灰取代部分炭黑制备环保型丁苯橡胶及其性能

张 浩<sup>1,2,3\*</sup>, 张欣雨<sup>1</sup>, 刘秀玉<sup>1</sup>

1. 安徽工业大学建筑工程学院, 安徽 马鞍山 243032

2. 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学), 安徽 马鞍山 243002

3. 安徽工业大学冶金工程学院, 安徽 马鞍山 243032

**摘 要:** 用硅烷偶联剂 Si69 和 KH550 对脱硫灰进行化学改性, 用改性脱硫灰取代部分炭黑与丁苯橡胶复合, 制备环保型丁苯橡胶, 对其进行了表征, 采用均匀设计结合 BP 神经网络建立模型优化工艺参数。结果表明, 最优制备工艺参数为 Si69 和 KH550 用量分别为 4.3wt% 和 3.8wt%、无水乙醇用量 22.1wt%、搅拌速度 705 r/min、反应温度 82 °C, 该条件下所制环保型丁苯橡胶的力学性能为拉伸强度 19.64 MPa、撕裂强度 44.96 kN/m、邵氏 A 硬度 66。实验结果与模型预测值吻合较好, 相对误差为 3.03%~2.65%。

**关键词:** 化学改性; 脱硫灰; 炭黑; 丁苯橡胶; 均匀设计; BP 神经网络

中图分类号: TO172 文献标识码: A 文章编号: 1009-606X(2018)04-0834-05

收稿日期: 2017-10-26, 修回日期: 2017-12-01, 网络发表: 2018-01-06, Received: 2017-10-26, Revised: 2017-12-01, Published online: 2018-01-06  
基金项目: 国家博士后科学基金资助项目(编号: 2017M612051); 冶金减排与资源综合利用教育部重点实验室(安徽工业大学)资助项目(编号: KF17-08)  
作者简介: 张浩(1982-), 男, 江苏省南京市人, 博士, 副教授, 从事冶金固废资源利用和环保型建筑节能材料研究, Tel: 18755512282, E-mail: fengxu19821018@163.com.

**引用格式:** 张浩, 张欣雨, 刘秀玉. 化学改性脱硫灰取代部分炭黑制备环保型丁苯橡胶及其性能. 过程工程学报, 2018, 18(4): 834-838.  
Zhang H, Zhang X Y, Liu X Y. Preparation of environmentally friendly styrene butadiene rubber using chemical modified desulfurization ash replacing partial carbon black and its properties (in Chinese). Chin. J. Process Eng., 2018, 18(4): 834-838, DOI: 10.12034/j.issn.1009-606X.217348.

## 1 前言

半干法脱硫灰(简称脱硫灰)是半干法脱硫的主要副产品,其矿物组成为亚硫酸钙、硫酸钙和剩余的脱硫剂<sup>[1]</sup>。由于利用难度大且成本高,大量脱硫灰直接堆放和填埋,不但污染环境,而且浪费潜在资源<sup>[2]</sup>。大规模且高附加值利用脱硫灰,对解决目前的环境问题,实现环境减负、企业增效,具有重要意义。

橡胶作为一种聚合物材料,制备过程中需添加填料以改善其力学性能、加工性能和填充增容<sup>[3]</sup>。炭黑与白炭黑作为常用的橡胶填料不仅生产工艺繁杂,且能源和资源消耗量大,导致成本较高<sup>[4]</sup>。为大幅降低橡胶填料的成本,研究人员利用无机材料如粉煤灰、漂珠等代替部分炭黑取得了良好效果<sup>[5,6]</sup>。脱硫灰的性质与粉煤灰、漂珠等较相近,化学组成主要为 SiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaO、FeO/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、MgO 和 SO<sub>3</sub> 等,用脱硫灰代替部分炭黑作为橡胶填料是可行的。脱硫灰为无机物,橡胶为有机物,为了更好地降低无机/有机界面的不相容性,可对脱硫灰进行化学改性,以提高所制橡胶的性能。

本研究以硅烷偶联剂 Si69 和 KH550 为改性剂对脱

硫灰进行化学改性,用改性脱硫灰取代部分炭黑与丁苯橡胶复合,制备环保型丁苯橡胶,考察了 Si69 和 KH550 用量、无水乙醇用量、搅拌速度和反应温度对环保型丁苯橡胶力学性能的影响,通过均匀设计与 BP 神经网络结合建立优化模型,获得制备环保型丁苯橡胶的最优工艺参数,利用红外光谱、X 射线衍射和扫描电子显微镜对其进行表征,以期开发一种高附加值的脱硫灰资源化利用新途径和可替代部分炭黑的廉价无机填料。

## 2 实验

### 2.1 材料与试剂

脱硫灰(中冶宝钢技术服务有限公司),其化学成分见表 1。丁苯橡胶(吉林化工集团公司),ZnO(工业纯,安徽含山锦华氧化锌厂),硬脂酸[CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>16</sub>COOH,工业纯,合肥皖荣化工有限责任公司],无水乙醇(化学纯,国药集团化学试剂有限公司),炭黑(工业纯,江西黑猫炭黑股份有限公司),硫磺(工业纯,临沂市罗庄新安化工厂),促进剂 N-叔丁基-2-苯并噻唑次磺酰胺(工业纯,山东尚舜化工有限公司),硅烷偶联剂 Si69 和 KH550[工业纯,德国德固赛(中国)投资有限公司]。

表 1 脱硫灰的化学成分

Table 1 Chemical composition of desulfurization ash

Component	CaO	SO <sub>3</sub>	Cl	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Others
Content/wt%	59.24	32.12	3.21	1.75	1.33	0.567	0.512	0.384	0.300	0.587

### 2.2 实验设备与分析仪器

FA1204B 型精密电子天平(上海精密仪器仪表有限公司),SHR-10A 型高速混合机(张家港市新威尔机械有限公司),BINDER M115 型真空恒温干燥箱(上海默西科学仪器有限公司),X(S)K-160 型开放式炼胶机(泰州科德机械有限公司),YX-50 四柱式平板硫化机(金坛市常胜橡胶机械厂),KY-3220-2L 实验室专用小型橡塑密炼机(东莞市厚街开研机械设备有限公司),CP-4102 型气动冲片机(江都区振邦试验机械厂),LX-A 型(邵氏)橡胶硬度计(余姚市三信计量检测仪器有限公司),WDW-20 型电子万能试验机(上海松顿仪器制造有限公司),MDR-2000E 智能电脑型硫化仪(无锡市蠡园电子化工设备有限公司),Nicolet6700 型傅立叶变换红外光谱仪(FT-IR,美国尼高力公司),D/Max/200PC 型 X 射线衍射仪(XRD,日本理学公司),Quan-ta200 型扫描电镜(SEM,美国 FEI 公司)。

### 2.3 实验方法

#### 2.3.1 环保型丁苯橡胶制备

脱硫灰的化学改性:将一定量硅烷偶联剂 Si69 和 KH550 与无水乙醇混合,室温下加入脱硫灰,放入高混

机中在一定温度下以一定速度搅拌 2 h,得化学改性脱硫灰前驱物,放入烘箱中干燥,得化学改性脱硫灰。均匀实验设计配方见表 2<sup>[7,8]</sup>。

表 2 化学改性脱硫灰的均匀实验设计方案<sup>[7,8]</sup>

Table 2 Uniform design of chemical modified desulfurization ash<sup>[7,8]</sup>

No.	Si69 /wt%	Absolute ethyl alcohol/wt%	KH550 /wt%	Stirring speed /(r/min)	Reaction Temperature/°C
1	1.0	10	3.5	1250	55
2	2.0	20	1.5	1000	55
3	3.0	5	4.5	500	65
4	4.0	15	1.5	1500	65
5	5.0	25	4.5	1250	75
6	1.0	5	2.5	750	75
7	2.0	15	5.5	500	85
8	3.0	25	2.5	1500	85
9	4.0	10	5.5	1000	95
10	5.0	20	3.5	750	95

环保型丁苯橡胶制备:将 200 g 丁苯橡胶放入开炼机薄通 3~5 次,放入密炼机(温度 70 °C)中混炼 4 min,加入 2 g 硬脂酸和 5 g 氧化锌混炼 2 min,加入 50 g 炭黑与 50 g 改性脱硫灰混炼 2 min,加入 2 g 促进剂和 3 g 硫磺混炼 2 min,即得密炼胶,取出备用。将密炼胶放入开炼机薄通 6~8 次,打三角包 5 次后放置 12 h。称取

60 g 密炼胶,使用四柱式平板硫化机于 145 ℃下硫化一定时间后放置 24 h,得环保型丁苯橡胶。

2.3.2 环保型丁苯橡胶的表征

根据 GB/T528-2009《硫化橡胶或热塑性橡胶拉伸应力应变性能的测定》测试环保型丁苯橡胶的拉伸性能,根据 GB/T529-2008《硫化橡胶或热塑性橡胶撕裂强度的测定(裤型、直角形、新月形试样)》测试环保型丁苯橡胶的撕裂强度,根据 GB/T531.1-2008《硫化橡胶或热塑性橡胶压入硬度试验方法第 1 部分:邵氏硬度计法(邵尔硬度)》测试环保型丁苯橡胶的硬度,用 FT-IR 分析其表面结构,用 XRD 分析矿物组成,用 SEM 分析微观形貌。

2.3.3 数据处理方法

BP 神经网络模型构建步骤:(1) 确定输入层节点数  $n$ ; (2) 确定输出层节点数  $m$ ; (3) 隐含层节点数  $J=(n+m)^{1/2}+a(a=1\sim10)^{[9]}$ ; (4) 确定传递函数及算法:网络模型函数为 newff,输入层和隐含层传递函数为 tansig,输出层传递函数为 purelin,误差采用 Levenberg-Marquardt 方法<sup>[10-12]</sup>计算。

3 结果与讨论

3.1 环保型丁苯橡胶的力学性能

用改性脱硫灰 1~10 替代部分炭黑所制环保型丁苯橡胶 1~10 的力学性能见表 3,可以看出,不同改性脱硫灰对环保型丁苯橡胶的力学性能影响较大。环保型丁苯橡胶具有良好的力学性能,其拉伸强度为 14.14~19.10 MPa、撕裂强度为 35.90~44.19 kN/m、邵氏 A 硬度为 64~66。

表 3 环保型丁苯橡胶的力学性能

Table 3 Mechanical properties of environmentally friendly styrene butadiene rubber

No.	Tensile strength/MPa	Tear strength/(kN/m)	Shore A hardness
1	16.16	38.25	65
2	18.48	40.27	64
3	15.74	43.44	65
4	14.14	38.91	66
5	17.36	43.59	64
6	14.69	41.43	65
7	15.12	42.02	66
8	16.87	37.11	65
9	16.65	35.90	65
10	19.10	44.19	64

3.2 BP 神经网络优化模型

3.2.1 BP 神经网络模型的训练

采用均匀实验设计结合 BP 神经网络构建优化模型。以五因素(硅烷偶联剂 Si69 用量、无水乙醇用量、硅烷偶联剂 KH550 用量、搅拌速度和反应温度)为输入层的 5 个神经元,以三指标(拉伸强度、撕裂强度和邵 A 硬

度)为输出层的 3 个神经元,以 5-S-3 型网络结构作为 BP 神经网络优化模型的结构。

为检验拟合数据与计算精度,以表和 3 的数据作为训练样本,设定最大训练次数为 10000 次,目标误差为  $10^{-5}$ ,当训练误差小于目标误差时,训练结束。所建 BP 神经网络模型经过 10000 次训练后,训练误差为  $3.11\times10^{-7}$ ,远小于目标误差,表明所建 BP 神经网络模型能充分反映输入层与输出层之间的映射关系,可用于模拟改性脱硫灰替代部分炭黑制备环保型丁苯橡胶的工艺参数与力学性能。

3.2.2 BP 神经网络模型的优选

利用逐项密集扫描技术对五因素取值,同时自动剔除不符合要求的数据。将符合要求的数据作为预测样本直接输入 BP 神经网络模型进行预测,从样本预测值中选取最优力学性能(预测结果),拉伸强度为 20.16 MPa、撕裂强度为 46.32 kN/m、邵氏 A 硬度为 68,其对应的制备工艺参数为硅烷偶联剂 Si69 和 KH550 用量 4.3wt% 和 3.8wt%、无水乙醇用量 22.1wt%、搅拌速度 705 r/min、反应温度 82 ℃。

按以上条件制备最优环保型丁苯橡胶,其拉伸强度为 19.64 MPa、撕裂强度为 44.96 kN/m、邵氏 A 硬度为 66,与预测值的相对误差分别为 2.65%、3.02% 和 3.03%,进一步验证了所建 BP 神经网络模型的预测精度较高。

3.2.3 最优环保型丁苯橡胶的表征

从图 1 可以看出,与脱硫灰相比,最优改性脱硫灰在 3700~3400  $\text{cm}^{-1}$  处的 O-H 伸缩振动峰、1600~1400  $\text{cm}^{-1}$  处的 O-H 非对称伸缩振动峰和 1100~900  $\text{cm}^{-1}$  处的 Si-O 不对称伸缩振动峰明显降低,表明硅烷偶联剂 Si69 和 KH550 与脱硫灰表面的羟基发生了化学作用,明显改善了脱硫灰的表面性质,尤其降低了  $\text{CO}_3^{2-}$  与硅氧四面体的无机特性,有利于改性脱硫灰与丁苯橡胶复合。

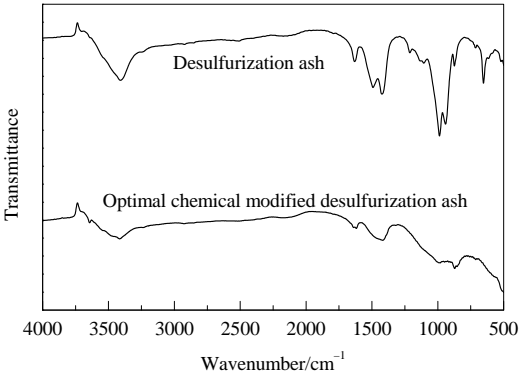


图 1 脱硫灰与最优化学改性脱硫灰的红外光谱  
Fig.1 FT-IR spectra of desulfurization ash and optimal chemical modified desulfurization ash

从图2可以看出, 最优化学改性脱硫灰有多个尖锐的衍射峰, 表明其中含大量  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ ; 丁苯橡胶呈一个强度高且峰型较宽的衍射峰, 属于典型的“馒头”衍射峰, 表明其中含大量非晶体物质; 掺入最优化学改性脱硫灰所制最优环保型丁

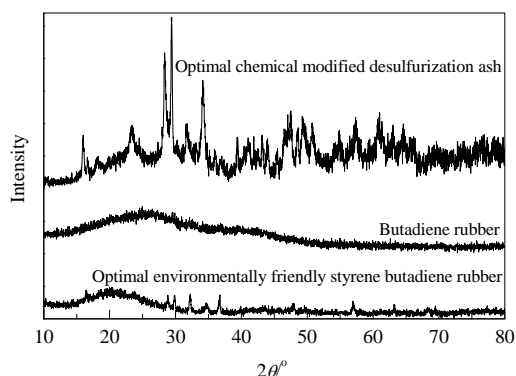


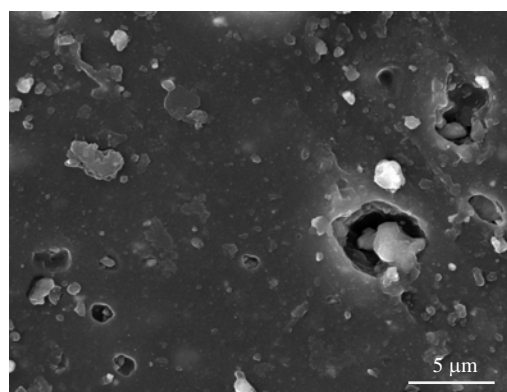
图2 最优化学改性脱硫灰、丁苯橡胶和最优环保型丁苯橡胶的XRD谱

Fig.2 XRD patterns of optimal chemical modified desulfurization ash, butadiene rubber and optimal environmentally friendly styrene butadiene rubber

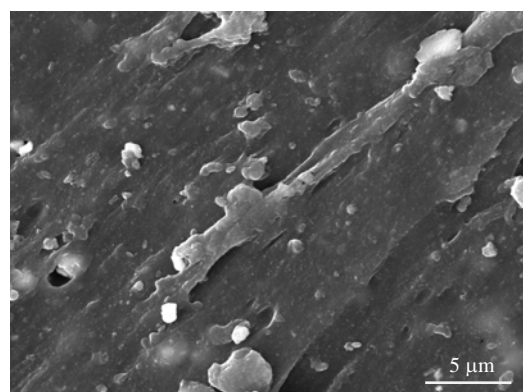
苯橡胶中不仅存在最优化学改性脱硫灰的衍射峰, 而且存在丁苯橡胶的典型“馒头”衍射峰, 同时既没有原有衍射峰消失, 也没有新衍射峰出现, 表明最优化学改性脱硫灰与丁苯橡胶界面之间以物理吸附为主进行复合。

进一步对比图2可以看出, 最优环保型丁苯橡胶中的化学改性脱硫灰的多个尖锐衍射峰强度明显小于最优化学改性脱硫灰的衍射峰强度; 最优环保型丁苯橡胶的典型“馒头”衍射峰强度与丁苯橡胶的衍射峰强度基本一致, 表明丁苯橡胶有效包裹了最优化学改性脱硫灰。

从图3可以看出, 加入未改性脱硫灰所制丁苯橡胶中脱硫灰出现一定团聚, 且与丁苯橡胶之间出现明显的不相容现象, 这是因为脱硫灰未经化学改性, 造成有机/无机界面相容性差, 导致脱硫灰极易在丁苯橡胶表面脱落, 大幅降低丁苯橡胶的力学性能。最优环保型丁苯橡胶中最优化学改性脱硫灰分散性良好, 与丁苯橡胶相容性好, 这是因为脱硫灰经硅烷偶联剂 Si69 和 KH550 改性后, 其表面无机特性降低, 提高了其在有机/无机界面的相容性。



(a) Butadiene rubber prepared with non-modified desulfurization ash



(b) Optimal environmentally friendly styrene butadiene rubber

图3 加入未改性脱硫灰所制丁苯橡胶和最优环保型丁苯橡胶的SEM照片

Fig.3 SEM images of butadiene rubbers prepared with non-modified desulfurization ash and optimal modified desulfurization ash

## 4 结论

以硅烷偶联剂 Si69 和 KH550 化学改性脱硫灰, 部分代替炭黑制备环保型丁苯橡胶, 对其进行了表征, 通过均匀设计与 BP 神经网络结合建立优化模型, 获得最优工艺参数, 得出如下结论:

(1) 最优环保型丁苯橡胶制备工艺参数为硅烷偶联剂 Si69 和 KH550 用量分别为 4.3wt% 和 3.8wt%、无水乙醇用量 22.1wt%、搅拌速度 705 r/min、反应温度 82℃。

(2) 最优环保型丁苯橡胶的力学性能为拉伸强度 19.64 MPa、撕裂强度 44.96 kN/m、邵氏 A 硬度 66, 与

预测结果的相对误差分别为 2.65%、3.02% 和 3.03%。

## 参考文献

- [1] You C F, Li Y. Desulfurization characteristics of rapidly hydrated sorbents with various adhesive carrier particles for a semidry CFB-FGD system [J]. Environ. Sci. Technol., 2013, 47(6): 2754-2759.
- [2] Zhou Y G, Peng J, Zhu X, et al. Hydrodynamics of gas-solid flow in the circulating fluidized bed reactor for dry flue gas desulfurization [J]. Powder Technol., 2010, 205(1): 208-216.
- [3] Zhuang P, McBride M B, Xia H, et al. Health risk from heavy metals via consumption of food crops in the vicinity of dabaoshan mine [J]. Sci. Total Environ., 2009, 407(5): 1551-1561.
- [4] 杨晋涛, 范宏, 卜志扬, 等. 蒙脱土填充补强丁苯橡胶及对橡胶

- 硫化特性的影响 [J]. 复合材料学报, 2005, 22(2): 38–45.
- Yang J T, Fan H, Bu Z Y, et al. Montmorillonite reinforced SBR and effect on the vulcanization of rubber [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2005, 22(2): 38–45.
- [5] Raza M A, Westwood A, Brown A, et al. Characterization of graphite nano platets and the physical properties of graphite nano platelets/silicone composite for thermal interface applications [J]. *Carbon*, 2011, 49(13): 4269–4279.
- [6] Chen L, Lu L, Wu D J, et al. Slicone rubber/graphite nanosheet electrically conducting nano composite with a low percolation threshold [J]. *Polym. Compos.*, 2007, 28(4): 493–498.
- [7] 张浩, 许谨, 曹现雷. 基于 BP 神经网络优化制备 Cu–Ce/TiO<sub>2</sub> 及其光催化活性研究 [J]. *环境科学学报*, 2015, 35(8): 2450–2456.
- Zhang H, Xu J, Cao X L. Optimizing preparation and photocatalytic activity of Cu–Ce/TiO<sub>2</sub> based on BP neural network [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2015, 35(8): 2450–2456.
- [8] Amjady N, Keynia F. A new neural network approach to short term load forecasting of electrical power systems [J]. *Energies*, 2011, 4(3): 488–503.
- [9] Nawi N M, Khan A, Rehman M Z. A new levenberg marquardt based back propagation algorithm trained with cuckoo search [J]. *Procedia Technol.*, 2013, 11(1): 18–23.
- [10] 孙晓燕. RBF 神经网络在入侵检测中的应用研究 [D]. 合肥: 合肥工业大学, 2009: 34–36.
- Sun X Y. Application and research of RBF neural network in intrusion detection [D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2009: 34–36.
- [11] 韩敏, 王亚楠. 求解非线性回归问题的 Newton 算法 [J]. *计算机学报*, 2010, 33(5): 841–846.
- Han M, Wang Y N. A Newton algorithm for nonlinear regression [J]. *Chinese Journal of Computers*, 2010, 33(5): 841–846.
- [12] 杨铎. 基于 Gauss–Newton 法的空间管形拟合算法的研究 [J]. *大连大学学报*, 2014, 35(3): 19–23.
- Yang D. Space tube-shaped fitting slgorithm based on spatial Gauss–Newton method [J]. *Journal of Dalian University*, 2014, 35(3): 19–23.