

基于 X 射线衍射法研究改性脱硫灰基生态橡胶的制备过程及机理

张浩^{1,2}, 张磊¹, 刘秀玉¹

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

摘要 脱硫灰作为半干法脱硫技术主要副产品, 其利用难度大且成本高, 导致大量脱硫灰以直接堆放和填埋的方式处理, 不但造成环境污染, 而且浪费潜在资源。橡胶作为广泛应用的聚合物材料, 在橡胶制备加工过程中需大量使用填料改善其力学性能、加工性能和填充增容。炭黑与白炭黑作为常用的橡胶填料, 其不仅生产工艺繁杂, 而且对能源和资源消耗量大, 导致成本较高。面对上述问题, 如何利用脱硫灰开发一种价格低廉的无机橡胶填料, 既是固体废弃物高附加值利用又是资源可持续发展的重要途径之一, 也是橡胶企业大幅降低填料成本提高经济效益的重要途径之一。由于脱硫灰属于无机材料, 橡胶属于有机材料, 为了更好的降低脱硫灰界面与橡胶界面(无机界面/有机界面)的不相容性, 需要对脱硫灰进行化学改性处理。以该课题组前期取得的研究成果为基础, 创新性以改性脱硫灰取代部分炭黑制备改性脱硫灰基生态橡胶。利用 XRD 对改性脱硫灰基生态橡胶制备过程各阶段的生产物质进行测试, 即丁苯橡胶密炼胶制备阶段、改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶制备阶段和改性脱硫灰基生态橡胶制备阶段, 从微观层面揭示丁苯橡胶密炼胶制备过程、改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶制备过程和改性脱硫灰基生态橡胶制备过程, 阐明硫化过程中丁苯橡胶密炼胶与改性脱硫灰的结合机理。同时采用 SEM 对丁苯橡胶密炼胶与改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的微观形貌进行测试, 以进一步佐证所获得的相关机理。结果表明: 改性脱硫灰加入丁苯橡胶密炼胶后, 改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的最大转矩 F_{\max} 大幅下降、最小转矩 F_L 保持稳定、 $\Delta F = F_{\max} - F_L$ 显著下降, 同时焦烧时间 t_{10} 与正硫化时间 t_{90} 均缩短。硫化诱导期为 0~387 s、硫化反应期为 387~1 586 s 和硫化平坦期为 1 586~1 800 s。在硫化诱导期形成非交联网络结构、硫化反应期前期形成基本交联网络结构、硫化反应后期完善交联网络结构和硫化平坦期保持交联网络结构。以期为高附加值的脱硫灰资源化利用提供一定理论依据和技术支持。

关键词 射线衍射; 改性脱硫灰; 丁苯橡胶; 制备机理; 生态橡胶

中图分类号: TO172

文献标识码: A

DOI: 10. 3964/j. issn. 1000-0593(2020)02-0616-06

引言

半干法脱硫灰(简称脱硫灰)作为半干法脱硫技术的主要副产品^[1], 其性质不稳定, 造成难以被利用, 促使大量脱硫灰以露天堆放与直接填埋的方式进行处理, 不仅造成环境污染, 而且导致脱硫灰这一潜在资源浪费^[2]。橡胶作为现代社会广泛应用的聚合物材料, 其在制备加工过程中需要加入大量的炭黑或白炭黑作为橡胶补强填料, 以改善橡胶制品的力学性能、加工性能和填充增容^[3]。但是由于炭黑与白炭黑的

生产工艺繁杂, 对能源、资源消耗量大, 导致生产成本低, 严重制约其在橡胶领域的应用^[4]。针对上述脱硫灰难以被利用、橡胶补强填料成本高的问题, 张浩等借鉴以无机材料代替炭黑作为橡胶填料的技术^[5-6], 利用复合改性剂对脱硫灰进行化学改性, 以解决由于脱硫灰属于无机材料, 橡胶属于有机材料, 而存在脱硫灰界面与橡胶界面(无机界面/有机界面)不相容的问题。用改性脱硫灰取代部分炭黑与丁苯橡胶复合, 研究结果表明改性脱硫灰可以取代部分炭黑作为橡胶补强填料^[7-8]。上述研究表明经改性处理的脱硫灰用于橡胶领域是极为可行的, 但是对于改性脱硫灰作为橡胶补强填

收稿日期: 2018-12-19, 修订日期: 2019-04-24

基金项目: 中国博士后科学基金项目(2017M612051), 国家自然科学基金项目(51206002), 高校优秀青年骨干人才国外访学研修项目(gxg-wfx2018021), 安徽省博士后研究人员科研活动经费项目(2017B168), 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)项目(KF17-08), 国家级大学生创新创业训练计划项目(201810360072)资助

作者简介: 张浩, 1982年生, 安徽工业大学建筑工程学院副教授 e-mail: fengxu19821018@163.com

料,在橡胶硫化过程中改性脱硫灰与橡胶结合机理的研究,目前尚未见相关研究报道。

本研究以本课题组前期在改性脱硫灰作为橡胶补强填料取得的研究成果为基础,以改性脱硫灰取代部分炭黑制备改性脱硫灰基生态橡胶。利用 X 射线衍射仪对改性脱硫灰基生态橡胶制备过程各阶段的生产物质进行测试,从微观层面揭示丁苯橡胶密炼胶制备过程、改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶制备过程和改性脱硫灰基生态橡胶制备过程,阐明硫化过程中丁苯橡胶密炼胶与改性脱硫灰的结合机理。同时采用扫描电子显微镜对丁苯橡胶密炼胶与改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的微观形貌进行测试,以进一步佐证所获得的相关机理。以期为高附加值的脱硫灰资源化利用提供一定理论依据和技术支持。

1 实验部分

1.1 材料与试剂

改性脱硫灰(自制),其硅烷偶联剂 Si69 用量、硅烷偶联剂 KH550 用量、无水乙醇用量、脱硫灰用量、反应温度、搅拌速度和搅拌时间分别为 1.1, 0.95, 5.5 和 25 g, 80 °C, 12 r · s⁻¹ 和 2 h; 丁苯橡胶(安徽欧耐橡塑工业有限公司); 硬脂酸(江苏金马油脂科技发展有限公司); 氧化锌(江苏天力锌业有限公司); 炭黑[中橡(马鞍山)化学工业有限公司]; 促进剂 NS(江苏永嘉化工有限公司); 硫磺(江苏省中良石油化工贸易有限公司)。

1.2 仪器

AL204 型分析天平(上海精密仪器仪表有限公司), XK160-320 型开放式炼胶机(扬州市灵顿测试仪器有限公司), X(S)N-10 实验型密炼机(青岛万象橡胶机械有限公司), YX-50 型四柱式平板硫化机(金坛市常胜橡胶机械厂), XY-6064Q 试片气动型冲片机(江都轩宇试验机械厂), LX-A 型(邵氏)橡胶硬度计(上海高致精密仪器有限公司), DR-6000A 型电子万能试验机(扬州德瑞仪器设备有限公司), ZBL-III 型电脑控制无转子硫化仪(江都区振邦试验机械厂)。

1.3 方法

1.3.1 改性脱硫灰基生态橡胶的制备

将 100 g 丁苯橡胶进行薄通 3~5 次,再将薄通后丁苯橡胶以反应温度 70 °C 进行混炼 240 s 后,加入 1.1 g 硬脂酸和 2.4 g 氧化锌以反应温度 70 °C 进行混炼 120 s,再加入 25 g 炭黑、1.2 g 促进剂 NS 和 1.3 g 硫磺以反应温度 70 °C 进行混炼 120 s,获得丁苯橡胶密炼胶(1# 阶段)。将 25 g 改性脱硫灰与 131 g 丁苯橡胶密炼胶进行混合后,以反应温度 70 °C 进行混炼 120 s,获得改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶(2# 阶段)。将改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶进行薄通 6~8 次、打三角包 5 次且放置 12 h 后,称取 60 g 改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶以硫化温度 145 °C 和硫化时间 1 800 s 后放置 24 h,获得改性脱硫灰基生态橡胶(硫化时间 300 s 为 3# 阶段、硫化时间 600 s 为 4# 阶段、硫化时间 1 500 s 为 5# 阶段和硫化时间 1 800 s 为 6# 阶段)。

1.3.2 性能测试与表征

采用日本理学公司 Rigaku D/max2550VB/PC 型 X 射线衍射仪对改性脱硫灰基生态橡胶的制备过程各阶段生产的物质进行测试与分析,共计 6 个阶段,即丁苯橡胶密炼胶制备分析为 1# 阶段、改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶制备分析为 2# 阶段、改性脱硫灰基生态橡胶制备分析为 3#, 4#, 5# 和 6# 阶段。采用美国 FEI 公司 Quan-ta200 型扫描电子显微镜对丁苯橡胶密炼胶与改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的微观形貌进行测试与分析。依据《橡胶用无转子硫化仪测定硫化性能标准》GB/T16584—1996 对改性脱硫灰基生态橡胶的硫化曲线进行测试与分析。

2 结果与讨论

2.1 丁苯橡胶密炼胶制备分析

从图 1(a)可以看出,丁苯橡胶密炼胶中呈现一个强度较高且峰型较宽的“馒头”衍射峰,说明丁苯橡胶密炼胶中存在一定数量的非晶态结构物质。从图 1(b)可以看出,丁苯橡胶密炼胶表面均匀,极少存在粉末状物质团聚,说明硬脂酸、氧化锌、炭黑、促进剂 NS 和硫磺均较好的分散且包裹于丁苯橡胶密炼胶体系中。

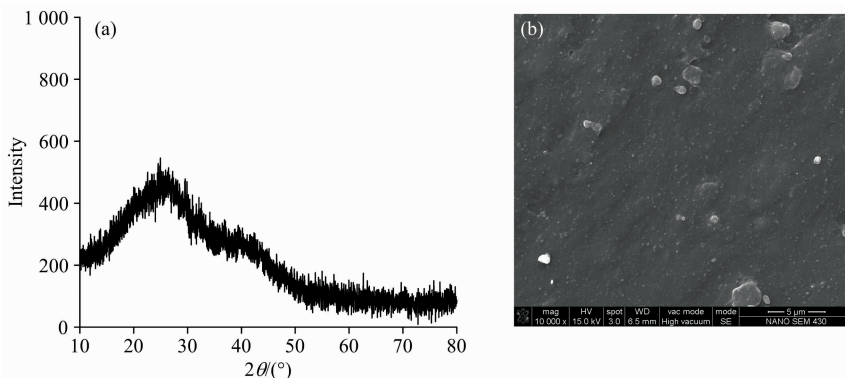


图 1 丁苯橡胶密炼胶的 XRD (a) 与 SEM (b)

Fig. 1 XRD (a) and SEM (b) of styrene butadiene rubber mixer glue

2.2 改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶制备分析

从图 2(a)可以看出, 改性脱硫灰呈现尖锐的 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰, 说明改性脱硫灰中存在大量的 CaCO_3 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$, 使其具有一定碱性。从图 2(b)可以看出, 改性脱硫灰的外观呈现近球体, 粒径分布不均, 团聚现象不显著。

从图 3(a)可以看出, 改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶不仅呈现丁苯橡胶密炼胶的典型“馒头”衍射峰, 而且呈现改性脱

硫灰的尖锐 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰; 同时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中“馒头”衍射峰、 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度与丁苯橡胶密炼胶、改性脱硫灰的衍射峰强度基本一致, 说明丁苯橡胶密炼胶与改性脱硫灰以物理方式进行复合。从图 3(b)可以看出, 改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中丁苯橡胶密炼胶对改性脱硫灰进行包裹, 但是改性脱硫灰与丁苯橡胶密炼胶之间依然存在不相容的界面。

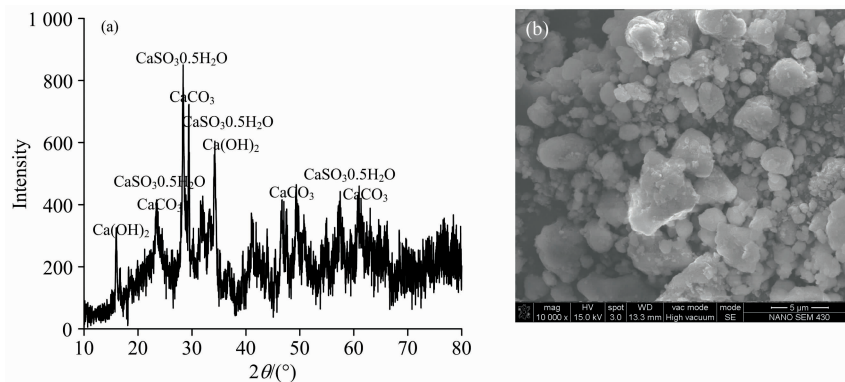


图 2 改性脱硫灰的 XRD (a) 与 SEM (b)

Fig. 2 XRD (a) and SEM (b) of modified desulfurization ash

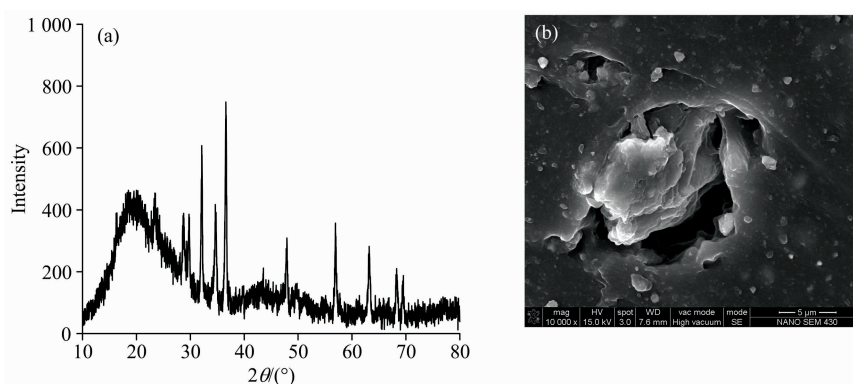


图 3 改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的 XRD (a) 与 SEM (b)

Fig. 3 XRD (a) and SEM (b) of modified desulfurization ash-based eco rubber mixer glue

2.3 改性脱硫灰基生态橡胶制备分析

从表 1 可以看出, 相对于丁苯橡胶密炼胶, 改性脱硫灰加入丁苯橡胶密炼胶后, 改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的最大转矩 F_{\max} 大幅下降、最小转矩 F_L 保持稳定、 $\Delta F = F_{\max} - F_L$ 显著下降, 说明改性脱硫灰的加入在提高自身吸附补强

作用的同时导致炭黑的定向补强作用削弱。改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的焦烧时间 t_{10} 与正硫化时间 t_{90} 均有不同程度的缩短, 这是因为改性脱硫灰中存在大量 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 属于碱性物质, 促使硫化过程的加速。

表 1 丁苯橡胶密炼胶与改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的硫化特性
Table 1 Vulcanization character of styrene butadiene rubber mixer glue and modified desulfurization ash-based eco rubber mixer glue

Sample	$F_{\max}/(\text{N} \cdot \text{m})$	$F_L/(\text{N} \cdot \text{m})$	$\Delta F/(\text{N} \cdot \text{m})$	t_{10}/s	t_{90}/s
Styrene butadiene rubber mixer glue	1.648	0.214	1.434	554	1862
Modified desulfurization ash-based eco rubber mixer glue	1.380	0.215	1.165	387	1586

从图 4 可以看出,在硫化的全过程中,改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中依然存在丁苯橡胶密炼胶的典型“馒头”衍射峰,以及改性脱硫灰的尖锐 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰,从而进一步说明丁苯橡胶密炼胶与改性脱硫灰之间未发生化学反应,是以物理方式进行复合。进一步分析图 4 可以看出,在不同硫化时间下,改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中“馒头”衍射峰、 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度存在显著差异,改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中“馒头”衍射峰、 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的变化情况见表 2。

结合图 4 与表 2 可以看出,当硫化时间为 300 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中“馒头”衍射峰、 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度与图 3 (a)中“馒头”衍射峰、 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度基本一致。这是因为改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的硫化时间为 300 s 小于焦烧时间 t_{10} 处于硫化诱导期,在此阶段少量的丁苯橡胶大分子之间发生交联反应,形成以一、二个交联键为主的非交联网络结构。

表 2 不同硫化时间下的改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的衍射峰

Table 2 Diffraction peak of modified desulfurization ash-based eco rubber mixer glue in different curing time

Curing time/s	Diffraction peak			
	“Steamed bun”	CaCO_3	$\text{Ca}(\text{OH})_2$	$\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$
0~300	Stable	Stable	Stable	Stable
300~600	Stable	Reduce	Reduce	Reduce
600~1 500	Reduce	Reduce	Reduce	Reduce
1 500~1 800	Stable	Stable	Stable	Stable

对比当硫化时间为 300 s 时与当硫化时间为 600 s 时可以看出,当硫化时间为 600 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中“馒头”衍射峰的强度与当硫化时间为 300 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中“馒头”衍射峰的强度基本一致;而硫化时间为 600 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度明显小于当硫化时间为 300 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度。这是因为改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的硫化时间为 600 s 大于焦烧时间 t_{10} 且远远小于正硫化时间 t_{90} 处于硫化反应期前期,在此阶段丁苯橡胶大分子之间逐步形成基本交联网络结构,并且存在较多的多硫键,增加丁苯橡胶密炼胶的束缚作用。因此丁苯橡胶密炼胶对改性脱硫灰的包裹效果增强,所以当硫化时间为 600 s 时时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度下降。

对比当硫化时间为 600 s 时与当硫化时间为 1 500 s 时可以看出,当硫化时间为 1 500 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中“馒头”衍射峰、 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度明显小于当硫化时间为 600 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中“馒头”衍射峰、 CaCO_3 衍

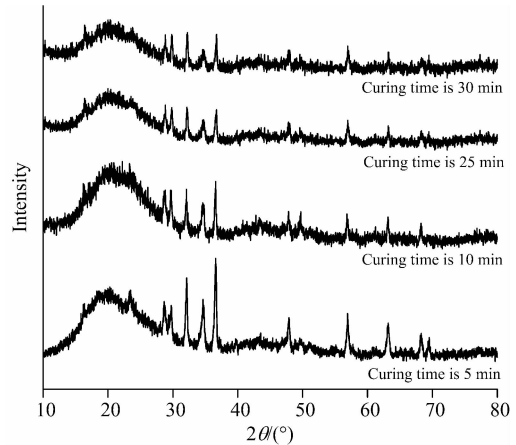


图 4 不同硫化时间下的改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的 XRD
Fig. 4 XRD of modified desulfurization ash-based eco rubber mixer glue in different curing time

因此丁苯橡胶密炼胶对改性脱硫灰的包裹效果没有增强,所以当硫化时间为 300 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中各特征衍射峰的强度无明显变化。

射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度。这是因为改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的硫化时间为 1 500 s 接近正硫化时间 t_{90} 且远远大于焦烧时间 t_{10} 处于硫化反应后期,在此阶段一方面由于时间的延长,所有的丁苯橡胶大分子均交联到网络结构上;另一方面在时间与温度的作用下,硫化反应期前期形成的多硫键进一步短化、重排生成比较稳定的结构;同时上述结构完善的过程中,进一步促使改性脱硫灰与丁苯橡胶密炼胶的固化。因此丁苯橡胶密炼胶中非晶态结构物质发生转变,并且对改性脱硫灰的包裹效果进一步增强,所以当硫化时间为 1 500 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中各特征衍射峰的强度均下降。

对比当硫化时间为 1 500 s 时与当硫化时间为 1 800 s 时可以看出,当硫化时间为 1 800 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中“馒头”衍射峰、 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度与当硫化时间为 1 500 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中“馒头”衍射峰、 CaCO_3 衍射峰、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 衍射峰和 $\text{CaSO}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ 衍射峰的强度基本一致。这是因为改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的硫化时间为 1 800 s 大于正硫化时间 t_{90} 处于硫化平坦期,在此阶段改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中已经形成的结构保持良好的物性,并没有出现过硫化现象,提高了硫化操作的安全性。因

此丁苯橡胶密炼胶对改性脱硫灰的包裹效果没有降低, 所以当硫化时间为 1 800 s 时改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶中各特征衍射峰的强度无明显变化。

3 结 论

(1) 改性脱硫灰加入丁苯橡胶密炼胶后, 改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的最大转矩 F_{\max} 大幅下降、最小转矩 F_L 保持稳定、 $\Delta F = F_{\max} - F_L$ 显著下降, 同时焦烧时间 t_{10} 与正硫

化时间 t_{90} 均缩短。

(2) 改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶的硫化诱导期为 0~387 s、硫化反应期为 387~1 586 s 和硫化平坦期为 1 586~1 800 s

(3) 改性脱硫灰基生态橡胶密炼胶在硫化诱导期形成非交联网络结构、硫化反应期前期形成基本交联网络结构、硫化反应后期完善交联网络结构、硫化平坦期保持交联网络结构。

References

- [1] You C F, Li Y. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(6): 2754.
- [2] Chun T J, Long H M, Di Z X, et al. *Process Safety and Environmental Protection*, 2017, 105: 297.
- [3] Subhan S, Gisèle B, Olivier G, et al. *Advanced Materials Research*, 2014, 844: 97.
- [4] Morel F, Bounor-legare V, Espuche E, et al. *European Polymer Journal*, 2012, 48(5): 919.
- [5] Zhang H, Fang Y. *Journal of Alloys and Compounds*, 2019, 781: 201.
- [6] Matchawet S, Kaesaman A, Bomlai P, et al. *Electrical, Dielectric, and Dynamic Mechanical Properties of Conductive Carbon Black/Epoxy-dized Natural Rubber Composites*, 2015, 50(16): 2191.
- [7] ZHANG Hao, ZHANG Xin-yu, LIU Xiu-yu(张 浩, 张欣雨, 刘秀玉). *The Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报)*, 2018, 18(4): 834.
- [8] ZHANG Hao, GAO Qing, LIU Xiu-yu, et al(张 浩, 高 青, 刘秀玉, 等). *The Chinese Journal of Process Engineering(过程工程学报)*, 2018, 18(5): 1088.

Study on Preparation Stage and Mechanism of Modified Desulfurization Ash-Based Eco Rubber by X-Ray Diffraction

ZHANG Hao^{1,2}, ZHANG Lei¹, LIU Xiu-yu¹

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

2. Key Laboratory of Metallurgical Emission Reduction & Resources Recycling (Anhui University of Technology), Ministry of Education, Ma'anshan 243002, China

Abstract As main by-product of semi-dry desulfurization technology, desulfurization ash is very difficult to be utilized and there is a high cost for its utilization. It cannot be disposed through direct stacking and landfill, otherwise it will cause environmental pollution and waste of potential resources. Rubber is a kind of widely used polymer material, of which the mechanical properties, machining properties and filling capacity can be improved by using large amounts of fillers during preparation. Carbon black and white carbon black, as the commonly used rubber packing, can only be prepared by complicated process, which always leads to large consumption of energy and resources, resulting in higher costs. Thus, the development of desulfurization ash into low-cost inorganic rubber fillers has become one of the main methods to achieve resource sustainable development and enhance economic performance by high value-added utilization of solid wastes and cost reduction of fillers in rubber industry to a great extent, respectively. The desulfurization ash is organic while rubber is inorganic. Therefore, chemical modification is necessary to be conducted for desulfurization ash to weaken incompatibility of interface(organic/inorganic) between them. Based on the research results obtained in the early stage of this research group, in this paper, modified desulfurization ash was innovatively used to replace part of carbon black to prepare modified desulfurization ash-based eco rubber. Production materials in every stage of preparation process of modified desulfurization ash-based eco rubber were measured by XRD, such as preparation stage of styrene butadiene rubber mixer glue, preparation stage of modified desulfurization ash-based eco rubber mixer glue and preparation stage of modified desulfurization ash-based eco rubber. The preparation process of styrene butadiene rubber mixer glue, preparation process of modified desulfurization ash-based eco rubber mixer glue and preparation process of modified desulfurization ash-based eco rubber were revealed at the microscopic level, respectively, in order to explain the bonding mechanism of styrene butadiene

rubber mixer glue and modified desulfurization ash in vulcanization process. Meanwhile, microstructures of styrene butadiene rubber mixer glue and modified desulfurization ash-based eco rubber mixer glue were tested by SEM so as to further support the obtained mechanism. The results showed that after adding modified desulphurizing ash to styrene butadiene rubber, modified desulfurization ash-based eco rubber' maximum torque F_{\max} drops dramatically, minimum torque F_L remains stable, $\Delta F = F_{\max} - F_L$ is significantly reduced, meanwhile scorch time and optimum cure time are shortened. Vulcanization induction stage is 0~387 s, vulcanization reaction stage is 387~1 586 s and vulcanization flat stage is 1 586~1 800 s. Form the non- crosslinking network structure in vulcanization induction stage, form the basic crosslinking network structure in early of vulcanization reaction stage, improve the crosslinking network structure in later of vulcanization reaction stage and maintain the crosslinking network structure in vulcanization flat stage. It aims to provide some theoretical basis and technical support for high value-added desulphurization ash resource utilization.

Keywords X-ray diffraction; Modified desulfurization ash; Styrene butadiene rubber; Preparation mechanism; Eco rubber

(Received Dec. 19, 2018; accepted Apr. 24, 2019)