

氧化亚铁硫杆菌脱硫胎面胶粉/丁苯橡胶并用胶的性能研究

李元虎¹, 赵素合^{1*}, 姜广明¹, 玉 树¹, 王雅琴², 俞汪洋²

(1. 北京化工大学 北京市新型高分子材料制备与加工重点实验室, 北京 100029; 2. 北京化工大学 生命科学与技术学院, 北京 100029)

摘要:采用氧化亚铁硫杆菌对胎面胶粉(GTR)进行脱硫再生,将生物脱硫胎面胶粉(DGTR)与丁苯橡胶(SBR)共混制备 DGTR/SBR 并用胶,并对其性能进行研究。结果表明:从氧化亚铁硫杆菌与 GTR 共培养脱硫再生过程发现,氧化亚铁硫杆菌可以代谢硫化胶粉中的化合硫,脱硫后胶粉的溶胶质量分数增大;与 GTR/SBR 并用胶相比,DGTR/SBR 并用胶的交联密度较小,物理性能显著提高;DGTR/SBR 并用胶分子间的摩擦阻力减小,玻璃化温度降低;与 GTR 相比,DGTR 与 SBR 的界面结合更好。

关键词:胎面胶粉;氧化亚铁硫杆菌;生物脱硫;丁苯橡胶;交联密度;物理性能

中图分类号:TQ333.1;TQ333.99 **文献标志码:**A **文章编号:**1000-890X(2012)03-0143-06

随着世界现代工业的迅猛发展,橡胶产品使用量逐渐加大。经炭黑补强和硫黄交联后具有三维网络结构的橡胶产品长期不能自然降解,因此废旧橡胶给生态环境带来了严重的黑色污染。随着人们环保意识的日益增强,废旧橡胶回收循环再利用成为亟需解决的问题之一。由于废旧橡胶粉的交联结构限制了分子运动及再加工性能,胶粉直接填充到生胶中,与生胶界面的结合力不强,从而导致并用胶的物理性能下降^[1-2]。

废硫化胶脱硫是指通过物理、化学、生物等方法使硫化胶交联网络中的硫交联键断裂,硫化胶分子重新获得可流动性,从而获得较好的加工性能,重新加工成型。若废硫化胶粉表面一定厚度脱硫,就能增强与基胶的界面结合力,提高并用胶的综合使用性能。目前常用废硫化胶脱硫再生方法有热机械剪切脱硫、化学脱硫、微波脱硫^[3-4]、超声波脱硫^[5-7]等,但这些方法能源消耗大,经济效益低,不符合可持续发展要求。

微生物脱硫是近年来科学工作者研究的新课

题^[8-9],是目前所期望能找到的环境友好的废橡胶脱硫再生较佳的方法之一。C. B. Fliermans^[10]利用某些微生物在 65 ℃ 下对硫化胶粉进行处理,使硫化胶化学键有选择性地断裂,并将硫从胶粉颗粒表面逐渐去除,得到表面交联网络疏松的胶粉,胶粉经微生物处理后在生胶中的用量增大。G. Straube 等^[11]将废橡胶粉放入含有噬硫细菌的溶液中,在噬硫细菌作用下,橡胶粒子表面的硫键断裂,脱硫厚度约几微米。脱硫废橡胶粉表面的硫含量明显减小,将其与基胶共混,可以强化与基胶间的相互渗透,提高与基胶间的界面结合强度。据文献报道,氧化亚铁硫杆菌^[12]、氧化硫硫杆菌^[13-14]、酵母菌^[15-16]等对硫化胶粉有较好的脱硫效果。目前研究多涉及微生物菌对纯胶硫化胶脱硫再生,有关用微生物对废轮胎胎面胶粉(GTR)的脱硫研究和效果评价少见报道。

本工作采用氧化亚铁硫杆菌对 GTR 进行脱硫再生,研究生物法脱硫胎面胶粉(DGTR)/丁苯橡胶(SBR)并用胶的性能,并与纯 SBR 和 GTR/SBR 并用胶进行对比。

1 实验

1.1 主要原材料

SBR,牌号 1502,中国石化齐鲁股份有限公

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50673009);国家“863”计划项目(2006AA06Z367)

作者简介:李元虎(1985—),男,山东日照人,北京化工大学在读博士研究生,主要从事废胶粉的脱硫再生研究。

* 通信联系人

司产品;GTR,河南濮阳胶粉厂产品;炭黑 N330,德国德固赛公司产品;DGTR,实验室自制。

1.2 配方

基本配方:SBR 100,炭黑 N330 30,氧化锌 4,硬脂酸 2,硫黄 2,促进剂 DM 1.2,促进剂 D 0.6。

1[#] 试验配方:GTR/SBR 23/77,炭黑 N330 23,氧化锌 3.08,硬脂酸 1.54,硫黄 1.54,促进剂 DM 0.92,促进剂 D 0.46。

2[#] 试验配方采用 DGTR 等量替代 GTR,其余组分和用量同 1[#] 试验配方。

1.3 设备和仪器

X(S)K-160 型开炼机,上海橡胶机械一厂产品;25 t 平板硫化机,上海橡胶机械厂产品;CMT4104 型电子拉力机,深圳新三思材料检测有限公司产品;XY-1 型橡胶邵氏硬度计,上海化工机械四厂产品;P3555 B2 型盘式硫化仪,北京环峰化工机械实验厂产品;UNICO-2000 型分光光度计,上海尤尼柯仪器有限公司产品;LS-Pop(3) 型激光粒度分析仪,珠海欧美克科技有限公司产品;VA3000 1dB 型动态热力学分析仪(DMA),法国 Viscoanalyseur 公司产品;S-250MK-III 型扫描电子显微镜(SEM),英国 Bridge 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 微生物培养基的制备

氧化亚铁硫杆菌从河北承德市兴隆县三道河乡铁矿采集,经培养分离驯化获得。

废胶粉/氧化亚铁硫杆菌共培养脱硫培养基中各组分质量浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)如下:硫酸铵 1.5,氯化钾 0.05,磷酸氢钾 0.05,七水硫酸镁 0.5,硝酸钙 0.01,七水硫酸亚铁 4.43。

1.4.2 GTR 脱硫

GTR 在酒精中浸泡 24 h,清洁 GTR 表面待用。在发酵罐中加入氧化亚铁硫杆菌培养基,初始 pH 值用盐酸调到 2.5,然后 121 °C 下灭菌 20 min,培养温度为 30 °C。当氧化亚铁硫杆菌生长 24 h 后将解毒 GTR 加入,继续培养 30 d 后将胶粉取出,用去离子水冲洗后晾干待用。

1.4.3 并用胶的制备

SBR 在开炼机上薄通数次,加入氧化锌、硬脂酸、炭黑 N330,混炼均匀后加入促进剂 DM、促

进剂 D 和硫黄,最后加入 DGTR(或 GTR),薄通 10 次,制成 DGTR/SBR(或 GTR/SBR)混炼胶。混炼胶采用硫化仪测定正硫化时间(t_{90}),并在平板硫化机上进行硫化,硫化条件为 150 °C $\times$ t_{90} 。

1.5 测试分析

1.5.1 生物量

生物量采用分光光度计进行测量,采用 600 nm 的光密度代表生物量。

1.5.2 粒径分布

粒径分布采用激光粒度分析仪进行检测。

1.5.3 溶胶质量分数

将胶粉放入采用平均粒径为 45 μm 铜网制成的小袋中,用丙酮抽提 48 h 以抽出一些极性物质。将胶粉真空干燥称得质量(m_1)后放入索氏抽提器中,用甲苯抽提 72 h 后真空干燥称得质量(m_2),则溶胶质量分数(w)按下式计算:

$$w = \frac{m_1 - m_2}{m_1}$$

1.5.4 物理性能

邵尔 A 型硬度采用橡胶邵氏硬度计按照 GB/T 531.1—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)》进行测试;拉伸性能采用电子拉力机按照 GB/T 528—2009《硫化橡胶或热塑性橡胶 拉伸应力应变性能的测定》进行测试。

1.5.5 交联密度

溶胀指数按照 HG/T 3870—2008《硫化橡胶溶胀指数测定方法》进行测试,并根据 Flory-Rehner 方程计算交联密度^[17]。

1.5.6 DMA 分析

采用 DMA 对硫化胶进行温度扫描,测试条件:频率 10 Hz,应变 0.1%,升温速率 3 °C $\cdot$ min⁻¹,温度 -100 ~ +100 °C,拉伸模式。

1.5.7 SEM 分析

将拉伸断裂试样的断面进行喷金处理后,采用 SEM 对断面形貌进行观察。

2 结果与讨论

2.1 GTR

GTR 的粒径分布曲线和 SEM 照片分别如图 1 和 2 所示。

从图 1 可以看出,GTR 粒径基本均小于

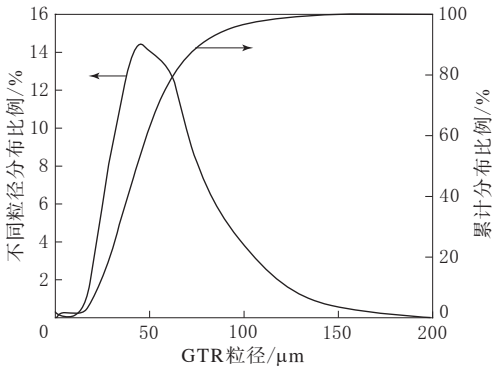


图 1 GTR 的粒径分布曲线

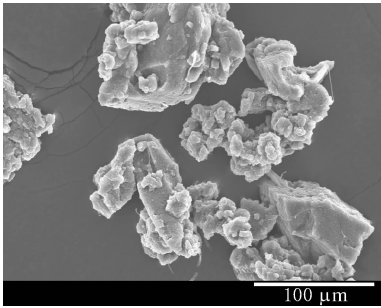
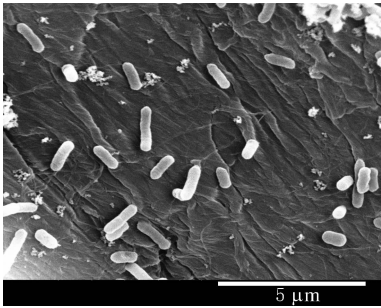


图 2 GTR 的 SEM 照片(放大 400 倍)

100 μm , 约有 74% 粒子粒径分布在 30~75 μm 之间, 且主要集中在 50 μm 左右。从图 2 可以看出, GTR 粒子呈不规则形态, 且表面较粗糙。

2.2 氧化亚铁硫杆菌

培养基中氧化亚铁硫杆菌的 SEM 照片如图 3 所示。



放大 1 万倍。

图 3 培养基中氧化亚铁硫杆菌的 SEM 照片

从图 3 可以看出, 氧化亚铁硫杆菌呈短杆状, 长度约为 2 μm , 直径约为 0.5 μm 。16srDNA 序列分析结果经基因文库 (GenBank) 检索, 进行序列同源性比较, 结果表明本课题组分离到的菌体与参考物种嗜酸氧化亚铁硫杆菌同源度达 99%, 可鉴定为氧化亚铁硫杆菌。

氧化亚铁硫杆菌与 GTR 共培养脱硫过程中生物量和硫酸根离子质量浓度变化曲线如图 4 所示。

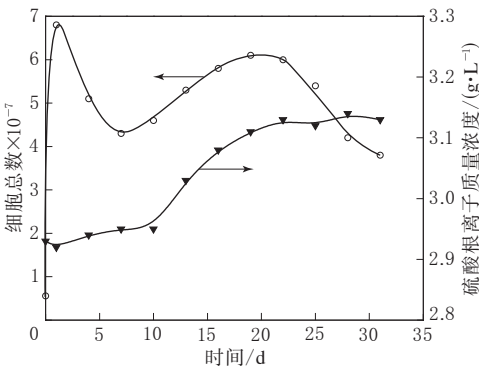


图 4 脱硫过程培养基中生物量和硫酸根离子质量浓度变化曲线

从图 4 可以看出, 氧化亚铁硫杆菌在 1 d 内迅速分裂增长, 加入 GTR 后, 6 d 之内细胞总数减少, 这是因为 GTR 还有残留的化学物质影响了菌体的生长; 硫酸根离子浓度略有增大, 说明氧化亚铁硫杆菌繁殖速度慢, 脱硫效果有限。从第 7 d 到第 21 d, 细胞总数持续增加, 硫酸根离子质量浓度增大了 0.19 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 说明菌体生长速度加快, 并能从胶粉表面获得硫, 将其代谢为硫盐。21 d 之后, 细胞总数持续减少, 而硫酸根离子质量浓度基本保持不变, 这可能是因为能够让菌体获取的处于胶粉表面的硫已经消耗殆尽。

2.3 溶胶质量分数

从胶粉的溶胶质量分数可评价氧化亚铁硫杆菌对 GTR 的脱硫程度。GTR 溶胶质量分数为 4.69%, DGTR 溶胶质量分数为 7.43%。虽然胶粉发生了主链和交联键断裂, 但是溶胶质量分数依然很小。这是因为氧化亚铁硫杆菌为水溶性菌体, 很难进入胶粉内部, 生物脱硫只发生在胶粉粒子表面, 内部结构保持不变。

2.4 物理性能

纯 SBR, GTR/SBR 和 DGTR/SBR 并用胶的物理性能如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 与纯 SBR 相比, 并用胶的溶胀指数增大, 交联密度减小。这是因为胶粉的溶胀指数大于纯 SBR 的溶胀指数, 并且填充胶粉后, SBR 中的硫黄和促进剂更易向胶粉中迁移, 所以交联键的总量减少。与 GTR/SBR 并用胶相比, DGTR/SBR 并用胶的邵尔 A 型硬度和交联

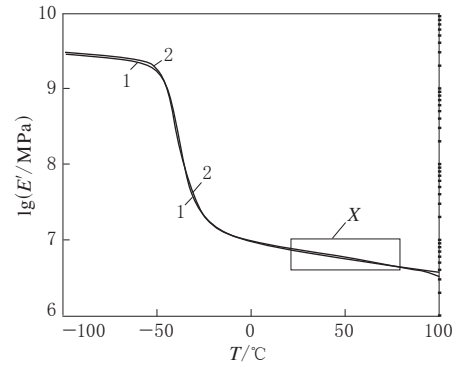
表 1 纯 SBR、GTR/SBR 和 DGTR/SBR 并用胶的物理性能

项 目	基本配方	试验配方	
		1#	2#
邵尔 A 型硬度/度	62	64	62
100%定伸应力/MPa	2.3	2.2	1.8
300%定伸应力/MPa	11.1	10.4	8.2
拉伸强度/MPa	14.9	15.1	16.5
拉断伸长率/%	382	423	483
溶胀指数	2.19	2.37	2.46
交联密度 $\times 10^4$ / (mol $\cdot$ cm $^{-3}$)	2.29	1.48	1.39

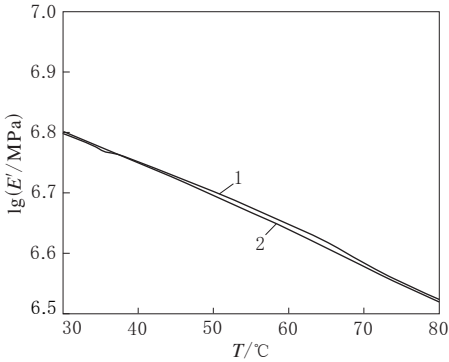
密度减小,拉伸强度和拉断伸长率明显增大,综合性能获得明显改善。这说明 DGTR 表面的交联键确实发生了断裂,与基胶分子间的相互渗透性增强,界面结合力增大,在拉伸过程中基体受力较均匀,导致物理性能整体提高,从而进一步证明氧化亚铁硫杆菌对 GTR 的脱硫效果较好。

2.5 DMA 分析

GTR/SBR 和 DGTR/SBR 并用胶的储能模量(E')-温度(T)和损耗因子($\tan\delta$)- T 曲线分别如图 5 和 6 所示。



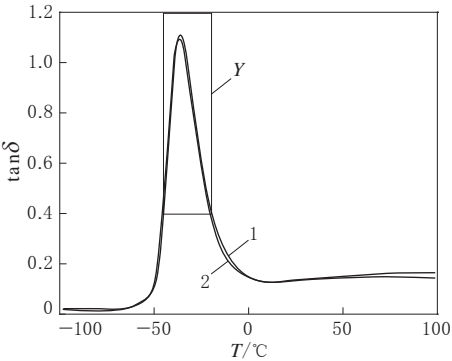
(a)全图



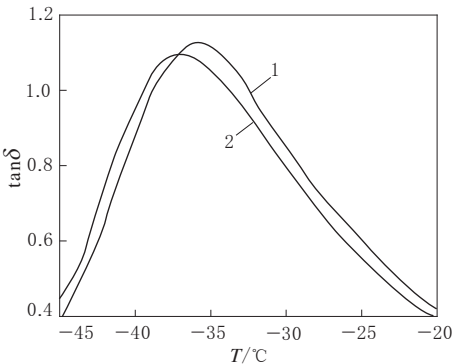
(b)(a)中X处的放大图

1—GTR/SBR 并用胶;2—DGTR/SBR 并用胶。

图 5 GTR/SBR 和 DGTR/SBR 并用胶的 $\lg E'-T$ 曲线



(a)全图



(b)(a)中Y处的放大图

注同图 5。

图 6 GTR/SBR 和 DGTR/SBR 并用胶的 $\tan\delta-T$ 曲线

从图 5 可以看出,并用胶在玻璃态和高弹态的 E' 相差不大,DGTR/SBR 并用胶在高弹态的 E' 略小,说明交联密度较小。从图 6 可以看出,DGTR/SBR 并用胶的最大 $\tan\delta$ 值减小, $\tan\delta$ 峰面积减小,玻璃化温度(T_g)向低温偏移。这表明 DGTR/SBR 并用胶的交联密度减小,致使填充胶料的分子活动能力增强,形成良好的界面结构,降低了分子间的内摩擦损耗, T_g 降低。

2.6 SEM 分析

纯 SBR,GTR/SBR 和 DGTR/SBR 并用胶的 SEM 照片如图 7 所示。

从图 7(a)可以看出,纯 SBR 硫化胶的拉伸断面光滑平整,断裂线细小并呈放射状发展,说明纯胶在拉伸过程中,各部位受力均匀,无明显的应力集中。从图 7(b)和(c)可以看出,GTR/SBR 并用胶的拉伸断面粗糙,承受外力作用时胶粉与基胶界面区域会产生较大的外延形变,在胶粉周围留下较明显的断裂线,并且有很多胶粉被拔出的空洞。GTR 与 SBR 基体界面存在明显间隙,说明

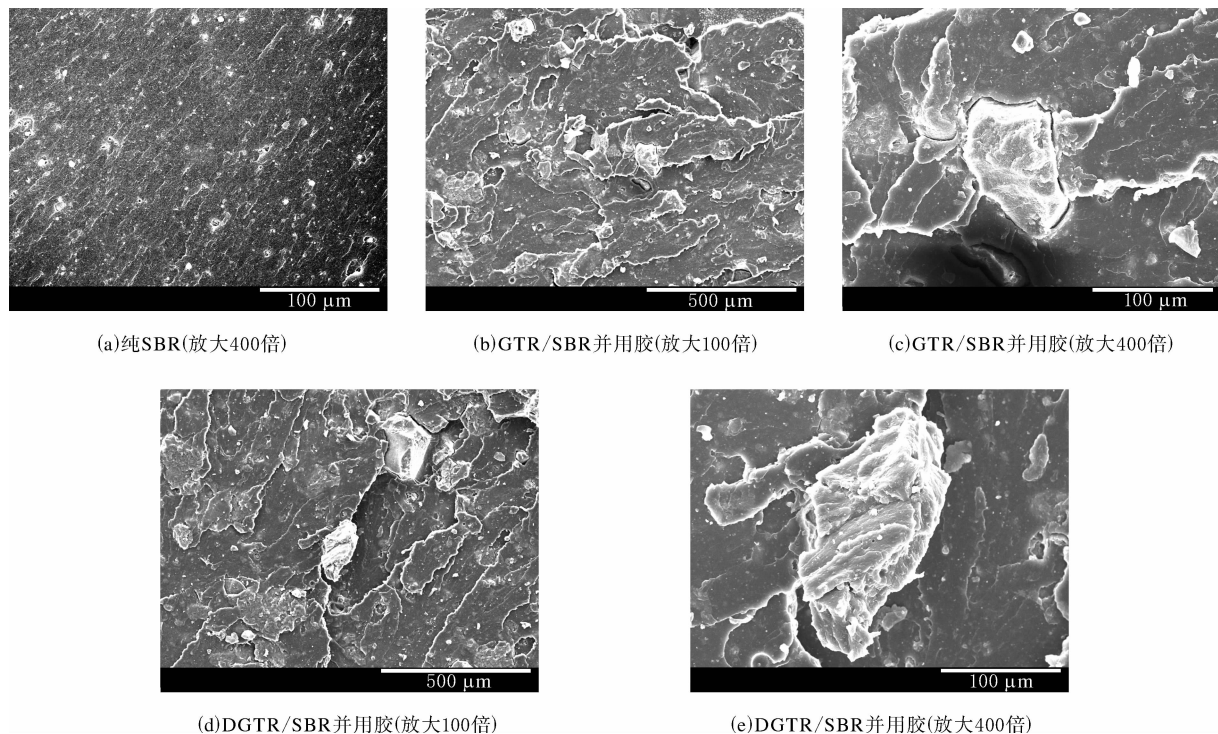


图7 纯SBR、GTR/SBR和DGTR/SBR并用胶的SEM照片

GTR与基胶界面的结合较差。从图7(d)和(e)可以看出,DGTR/SBR并用胶的拉伸断面断裂线明显增多,沿着撕裂线分布的DGTR在受力形变时依然与SBR基体结合很好,未见到界面存在间隙,从而表明DGTR与基胶界面的相互渗透性和结合性更好。由此证明氧化亚铁硫杆菌对GTR有很好的脱硫能力。

3 结论

(1)氧化亚铁硫杆菌可以将胶粉表面交联网络中的硫代谢为硫酸根离子,脱硫后胶粉的溶胶质量分数增大,表明氧化亚铁硫杆菌能使GTR的交联键发生断裂。

(2)与GTR/SBR并用胶相比,DGTR/SBR并用胶的溶胀指数增大,交联密度减小,综合物理性能显著提高,表明DGTR与基胶分子间相互渗透作用显著,界面结合作用增强,交联网络的均匀性得到改善。

(3)DGTR/SBR并用胶在玻璃化转变区域的分子内摩擦损耗减小, T_g 降低,从而表明DGTR/SBR并用胶的交联密度较小,填充胶料的分子活动能力强,可形成良好的界面结构。

(4)SEM分析表明,DGTR与SBR形成良好的界面层结构,界面结合作用较强,从而证明氧化亚铁硫杆菌对GTR有很好的脱硫效果。

参考文献:

- [1] 叶春葆. 废橡胶的微生物脱硫[J]. 世界橡胶工业, 2007, 34(3): 34-37.
- [2] 赵素合, 白国春, 刘秋华. 胶粉“核-壳”活化改性: 核改性[J]. 合成橡胶工业, 1997, 20(6): 353-356.
- [3] 赵树高, 张萍, 常永花, 等. 非极性硫化橡胶微波脱硫的研究[J]. 橡胶工业, 1999, 46(5): 292-297.
- [4] 翟俊学, 张萍, 赵树高. 硫化橡胶微波脱硫机理的再讨论[J]. 特种橡胶制品, 2004, 25(6): 35-40.
- [5] Pelofsky A H, East Brunswick. Rubber Reclamation Using Ultrasonic Energy[P]. USA: USP 3 725 314, 1973-04-03.
- [6] Isayev A, Chen J, Tukachinsky A. Novel Ultrasonic Technology for Devulcanization of Waste Rubber[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1995, 68(2): 267-280.
- [7] Tukachinsky A, Sehworm D, Isayer A. Devulcanization of Waste Rubber by Powerful Ultrasonic[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1996, 69(1): 104-114.
- [8] Walter C Warner. Methods of Devulcanization[J]. Rubber Chemistry and Technology, 1994, 67(3): 559-566.
- [9] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(7): 909-948.

- [10] Fliermans C B. Microbial Processing of Used Rubber[P]. USA; USP 6479558B1, 2002-11-12.
- [11] Straube G, Straube E, Neumann W, et al. Method for Reprocessing Scrap Rubber[P]. USA; USP 5 275 948, 1994-01-04.
- [12] Christiansson M, Stenberg B, Wallenberg L R, et al. Reduction of Surface Sulphur Upon Microbial Devulcanization of Rubber Materials[J]. Biotechnology Letters, 1998, 20(7): 637-642.
- [13] Torma A E, Raghavan D. Bidesulfurization of Rubber Materials[J]. Bioproc. Eng. Symp., 1990(16): 81-87.
- [14] Robert A Romine, M F Romine. Rubbercycle: A Bioprocess for Surface Modification of Waste Tyre Rubber[J]. Polymer Degradation and Stability, 1998, 59(1-3): 353-358.
- [15] 赵素合, 覃柳莎, 姜广明, 等. 微生物脱硫胶粉/天然橡胶共混胶的性能[J]. 合成橡胶工业, 2008, 31(3): 209-213.
- [16] 姜广明, 赵素合, 霍瑞明, 等. 酵母在天然橡胶再生中的应用[J]. 橡胶科技市场, 2008, 6(20): 18-22.
- [17] Flory P J, J John Rehner. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks. II. Swelling[J]. Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11): 521-527.

收稿日期: 2011-09-14

Properties of Thiobacillus Ferrooxidans Desulfurized Ground Tire Rubber/SBR Blends

LI Yuan-hu, ZHAO Su-he, JIANG Guang-ming, YU Shu, WANG Ya-qin, YU Wang-yang

(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: Desulfurized ground tire rubber (DGTR) was produced by thiobacillus ferrooxidans desulfurization and blended with SBR, and the properties of DGTR/SBR composites were investigated. The results showed that, in the desulfurization regeneration of ground tire rubber (GTR), combined sulfur on the surface of GTR was oxidized by thiobacillus ferrooxidans, and the sol fraction of DGTR was increased. Compared with GTR/SBR blend, the DGTR/SBR blend possessed lower crosslink density and significantly better physical properties. DMA test results indicated that the molecular chain friction of DGTR/SBR blend was decreased and the glass transition temperature was reduced. It was also found by SEM that, compared with GTR/SBR, the interfacial cohesion between DGTR and SBR was better.

Key words: ground tire rubber; thiobacillus ferrooxidans; microbial desulfurization; SBR; crosslink density; physical property

贵州筹建绿色高性能轮胎工程中心

中图分类号: TQ336.1 文献标志码: D

贵州轮胎股份有限公司日前开始筹建贵州省绿色高性能轮胎工程技术研究中心, 预计 2013 年 12 月建成。该工程中心将依托贵州省轮胎研发与产业化优势资源, 解决绿色高性能轮胎工程化与产业化关键技术问题, 提升绿色高性能轮胎的工程化与产业化能力。

中心将针对 5 个轮胎绿色高性能方面问题, 以高性能安全、跑气保用、节能减排、绿色环保、节能低阻等为目标, 从材料加工工艺、轮胎结构设计、优化、花纹设计等层面入手, 开展绿色高性能轮

胎关键技术研究, 并将其成果实现工程化应用。

作为科研、开发、生产经营相结合的科技实体, 工程中心建成后将通过市场化运作, 构建贵州省绿色高性能轮胎领域的公共服务平台, 成为推动科技成果产业化、推动技术创新、促进技术进步的示范基地。贵州轮胎股份有限公司董事长马世春任研究中心主任。

绿色高性能轮胎具有滚动阻力小、耗油低、生热低、耐磨、抗刺扎、承载能力大、翻新次数多、寿命长、乘坐舒适等优点, 是轮胎行业技术发展的一大趋势。

(摘自《中国化工报》, 2012-01-11)