

鞘氨醇单胞菌脱硫丁苯橡胶胶粉填充 丁苯橡胶性能的研究

邵景春¹, 赵素合^{1*}, 罗婧源¹, 王雅琴², 周全生², 张翠茹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:利用鞘氨醇单胞菌对丁苯橡胶(SBR)胶粉进行脱硫, 对比研究 SBR 胶粉和脱硫 SBR 胶粉填充 SBR 胶料的性能。结果表明:鞘氨醇单胞菌不仅可使硫交联键断裂, 也可使橡胶主链上的部分碳-碳双键断裂。与 SBR 胶粉填充的 SBR 胶料相比, 脱硫 SBR 胶粉填充 SBR 胶料的转矩和表观交联密度减小, 拉伸强度和拉伸伸长率增大, 邵尔 A 型硬度和撕裂强度保持不变, 阿克隆磨耗量减小, 脱硫 SBR 胶粉与 SBR 基体结合较紧密, 动态滞后损失较小。

关键词:鞘氨醇单胞菌; 丁苯橡胶胶粉; 脱硫; 物理性能; 动态力学性能

中图分类号: TQ333.1; TQ333.99 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2012)07-0395-06

废轮胎胶粉可以通过物理或化学方法再生, 物理再生方法包括机械、热力、冷力、超声、微波、电子束和等离子等^[1-5], 化学再生剂的种类很多^[6-9]。物理剪切和高温条件下的化学反应均易导致硫化橡胶主链断裂、相对分子质量减小、溶胶质量分数增大、再生胶性能降低。

研究发现, 某些嗜硫微生物具备使硫化橡胶脱硫的能力, 生物脱硫使胶粉表面反应性基团增加, 填充时与基体的结合力增大。某些菌株具有细胞膜上的高分子通道与大质粒, 可降解高分子污染物(尤其是多环芳烃)^[10]。与生长于极端环境中的嗜硫菌相比, 鞘氨醇单胞菌有着特殊的代谢调控机制以适应多变的环境(尤其是营养物缺乏环境), 可高效调整自身的生长来抵抗许多不利的环境变化, 如饥饿、高温、乙醇、过氧化氢、紫外线和严寒等, 因此, 其生命力极强且分布广泛。

本工作从四川煤铁矿土壤中筛选出高活性的鞘氨醇单胞菌, 研究鞘氨醇单胞菌的培养条件及其对丁苯橡胶(SBR)胶粉的耐受程度, 表征脱硫 SBR 胶粉表面基团变化, 并对比研究 SBR 胶粉和

脱硫 SBR 胶粉填充 SBR 胶料的硫化特性、溶胀性能、物理性能和动态力学性能。

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司产品; 炭黑 N330, 天津海豚炭黑发展有限公司产品; SBR 胶粉, 自制。

1.2 基本配方

SBR 100, 炭黑 30, SBR(或脱硫 SBR)胶粉 20, 氧化锌 4, 硬脂酸 2, 硫黄 2, 促进剂 D 0.6, 促进剂 DM 1.2。

1.3 主要设备和仪器

X(S)K-160 型两辊开炼机, 上海第一橡胶机械厂产品; P3555B2 型盘式硫化仪, 北京环峰化工机械实验厂产品; XLB-DQ 型平板硫化机, 上海橡胶机械制造厂产品; JEM-3010 型透射电子显微镜(TEM), 日本 JEOL 公司产品; UNICO-2000 型分光光度计, 尤尼柯(上海)仪器有限公司产品; TENSOR 27 型衰减式全反射傅里叶变换红外光谱(FTIR)仪, 德国 Bruker Optik 公司产品; Escalab 250 型 X 射线光电子能谱(XPS)仪, 美国 Thermo Electron 公司产品; CMT4014 型电子拉力试验机, 深圳市新三思材料检测有限公司产品;

基金项目:国家自然科学基金资助项目(50673009)

作者简介:邵景春(1985—), 男, 吉林四平人, 现在国家知识产权局审查协作江苏中心工作, 硕士, 主要从事橡胶化学与生物脱硫方面的研究。

* 通信联系人

S-4700 型扫描电子显微镜(SEM),日本日立公司产品;VA3000 型动态力学分析仪,法国 01dB-Mettravib 公司产品。

1.4 试样制备

1.4.1 SBR 胶粉

将 SBR 硫化胶片置于开炼机上剪切破碎成约 0.5 mm 的胶粉。将 SBR 胶粉置于质量分数为 0.75 的乙醇溶液中浸泡 24 h,除去胶粉中细菌以解毒,然后将 SBR 胶粉在无菌条件下干燥除去吸收的乙醇。

1.4.2 脱硫胶粉

向 5 L 的发酵罐中加入 3 L 培养基(每升培养基含有 4 g 三水合磷酸氢钾、4 g 亚磷酸二氢钾、0.8 g 七水合硫酸镁、0.4 g 氯化铵、0.01 g 氯化钙、2 g 葡萄糖、1 g 蛋白胨和 0.1 g 酵母粉),在 115 °C 下灭菌 20 min。冷却至室温后,向 pH 值为 6 的培养基中加入约 0.3 L 鞘氨醇单胞菌种子液,在 30 °C 下搅拌,速率为 $170 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$,2 d 后加入 99 g 解毒胶粉得脱硫 SBR 胶粉。

1.4.3 硫化胶

将 SBR 生胶在开炼机上塑炼包辊后依次加入氧化锌、硬脂酸、炭黑、促进剂、硫黄和胶粉,混匀后薄通数次下片。胶料在平板硫化机上硫化,条件为 $150 \text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ (未填充、填充 SBR 和脱硫 SBR 胶粉的 SBR 胶料分别记为 A、B 和 C)。

1.5 测试分析

1.5.1 微观结构

鞘氨醇单胞菌的微观形态采用 TEM 进行观察并拍照;SBR 硫化胶的拉伸断面喷金后,采用 SEM 观察微观结构并拍照。

1.5.2 光密度和 FTIR 分析

鞘氨醇单胞菌的光密度采用分光光度计进行测试,波长为 600 nm。胶粉脱硫前后的表面化学基团采用 FTIR 仪进行测试。

1.5.3 表观交联密度

将试样浸泡于甲苯中,按 GB/T 14797.3—2008《浓缩天然胶乳 硫化胶乳 溶胀度的测定》测试溶胀度,表观交联密度按 Flory-Rehner 方程^[11-12]计算。

1.5.4 物理性能

邵尔 A 型硬度按 GB/T 531—2008《橡胶袖

珍硬度计压入硬度试验方法》进行测定;拉伸性能按 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》进行测定;撕裂强度按 GB/T 529—2008《硫化橡胶或热塑性橡胶 撕裂强度的测定(裤形、直角形和新月形试样)》进行测定,采用直角形试样。

1.5.5 磨耗性能

磨耗性能采用阿克隆磨耗试验机按 GB/T 1689—1998《硫化橡胶耐磨性能的测定(用阿克隆磨耗机)》进行测试。

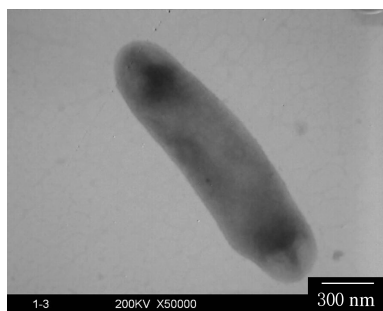
1.5.6 动态力学性能

采用动态力学分析仪对硫化胶的动态力学性能进行测试。试验条件:拉伸模式,温度 $-100 \sim +100 \text{ }^{\circ}\text{C}$,升温速率 $3 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,频率 10 Hz,应变 0.1%。

2 结果与讨论

2.1 微生物的形态及培养

鞘氨醇单胞菌为革兰氏染色阴性,可利用硫代硫酸钠和单质硫生长,还可以利用葡萄糖、酵母粉和蛋白胨生长。经过培养的鞘氨醇单胞菌的 TEM 照片如图 1 所示。



放大 5 万倍。

图 1 经过培养的鞘氨醇单胞菌的 TEM 照片

从图 1 可以看出,鞘氨醇单胞菌为短杆状,长度为 $1 \sim 2 \text{ }\mu\text{m}$,直径约为 $0.5 \text{ }\mu\text{m}$ 。

在 3 L 培养基中,SBR 胶粉用量对鞘氨醇单胞菌生长曲线的影响如图 2 所示。

从图 2 可以看出:当 SBR 胶粉用量小于 33 g 时,鞘氨醇单胞菌的生长没有延迟期,第 3~4 d 达到最大生物量;当胶粉用量为 66~99 g 时,第 1 d 鞘氨醇单胞菌就达到最大生物量,随后生物量不断减小。说明胶粉的用量越大,菌株的生长受

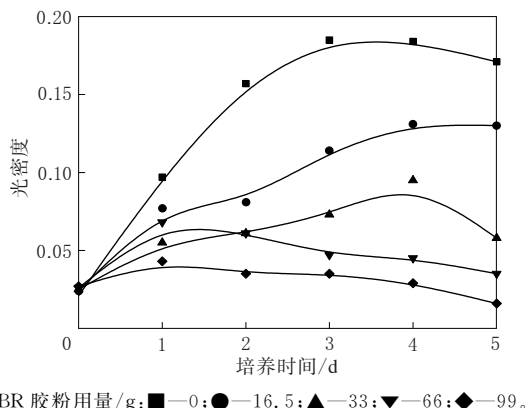


图 2 SBR 胶粉用量对鞘氨醇单胞菌生长曲线的影响
到的影响就越大。与纯菌株相比,加入 33 g 的胶粉后生物量下降了 50% 左右,而加入 66~99 g 胶粉,其生物量下降了 70% 左右。

2.2 FTIR 分析

SBR 胶粉和脱硫 SBR 胶粉的 FTIR 曲线如图 3 所示。

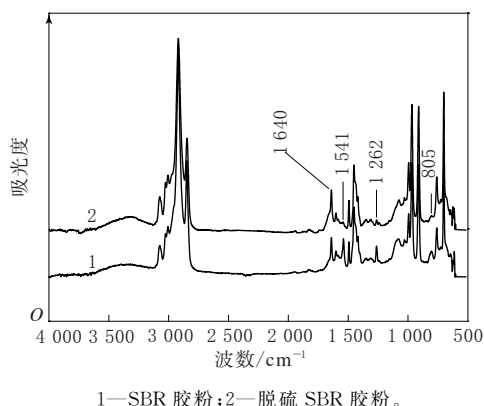


图 3 SBR 胶粉和脱硫 SBR 胶粉的 FTIR 曲线
从图 3 可以看出,脱硫 SBR 胶粉在 2 800~3 100 cm^{-1} 处的 C—H 伸缩振动峰与 SBR 胶粉基本相同,说明鞘氨醇单胞菌对 SBR 脱硫时,不破坏 C—C 主链。脱硫 SBR 胶粉在 1 541 cm^{-1} 处的 C=C 振动峰、1 262 和 805 cm^{-1} 处的 C—H 振动峰强度下降,说明 SBR 主链上的部分 C=C 键发生氧化。脱硫 SBR 胶粉在 1 650 cm^{-1} 附近的峰略有增强,这可能是 C=C 键氧化生成少量醛基(—CHO)造成的^[13]。这说明鞘氨醇单胞菌对硫化橡胶的作用不仅使硫交联键断裂,而且也对大分子主链上的 C=C 键有损害。

2.3 XPS 分析

元素含量可通过 XPS 峰面积的大小进行比

较。SBR 胶粉和脱硫 SBR 胶粉的 XPS 谱见图 4。

从图 4(a)可以看出,脱硫 SBR 胶粉的碳谱出现了双峰,这可能是生成 —CHO 基团所致。从图 4(b)可看出,脱硫 SBR 胶粉氧谱也出现了双峰,从其结合能可分析该峰分别为羟基峰和羰基峰^[14]。从图 4(c)可以看出,SBR 胶粉硫谱的峰面积与脱硫 SBR 胶粉相比变化不大,但都向高结合能方向移动,硫谱峰向高结合能方向移动了 0.5

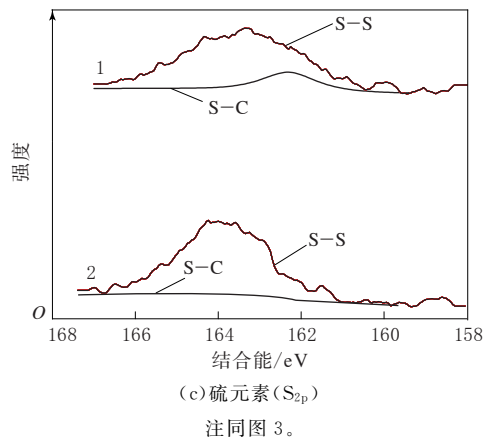
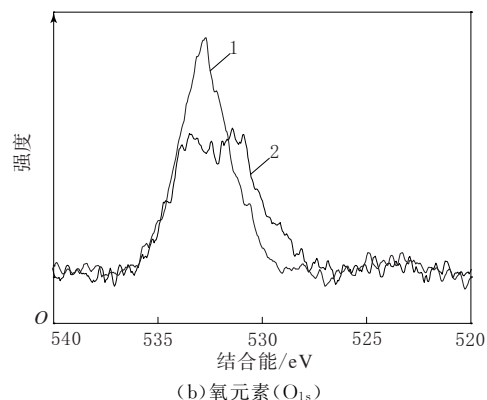
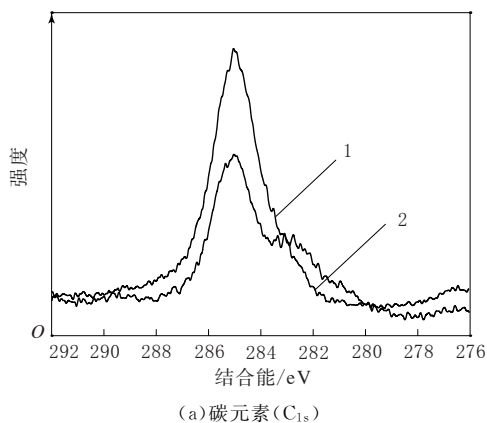


图 4 SBR 胶粉和脱硫 SBR 胶粉的 XPS 谱

eV。这说明 C—S 和 S—S 都被部分氧化，S—S 的氧化导致 SBR 胶粉表面含氧硫基团数量明显增加。

2.4 硫化特性

3 种胶料的硫化特性和表观交联密度如表 1 所示。

表 1 3 种胶料的硫化特性(150 ℃)和表观交联密度

项 目	配方编号		
	A	B	C
t_{10}/min	3.5	3.6	3.5
t_{90}/min	9.2	9.7	10.0
$M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	7.4	8.9	8.7
$M_H/(\text{dN} \cdot \text{m})$	44.8	41.4	40.7
$M_H-M_L/(\text{dN} \cdot \text{m})$	37.4	32.5	32.0
溶胀度	2.21	2.41	2.45
表观交联密度 $\times 10^5/$ ($\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$)	16.0	10.2	9.9

从表 1 可以看出,与 A 胶料相比,B 和 C 胶料的 t_{90} 延长, M_L 增大, M_H 减小。分析认为:胶料焦烧时,固态胶粉增加了橡胶分子的摩擦,导致 M_L 增大;填充胶粉的 SBR 胶料炭黑含量减小,填料网络减弱,胶料 M_H 减小。与 B 胶料相比,C 胶料的 t_{90} 延长, M_L 和 M_H 减小。这是由于脱硫 SBR 胶粉中残余的促进剂减少,对硫化的促进作用减小,因此 t_{90} 延长; M_L 和 M_H 减小是由于交联键的断裂使胶粉变软所致。C 胶料的表观交联密度最小,说明脱硫胶粉的交联键减少。

2.5 物理性能

3 种硫化胶的物理性能如表 2 所示。

表 2 3 种硫化胶的物理性能

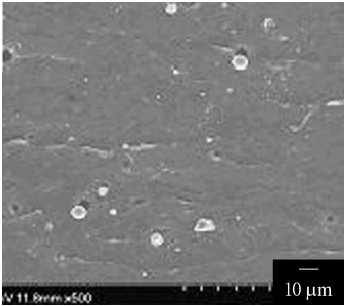
项 目	配方编号		
	A	B	C
邵尔 A 型硬度/度	64	62	62
100%定伸应力/MPa	2.2	1.9	1.9
300%定伸应力/MPa	13.2	—	10.8
拉伸强度/MPa	17.9	9.4	11.5
拉断伸长率/%	359	286	314
撕裂强度/($\text{kN} \cdot \text{m}^{-1}$)	28	26	26
阿克隆磨耗量/ cm^3	0.31	0.40	0.31

从表 2 可以看出,与 A 硫化胶相比,B 和 C 硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度、拉断伸长率和撕裂强度均减小,阿克隆磨耗量增大(C 硫化胶不变),说明加入胶粉的 SBR 硫化胶的

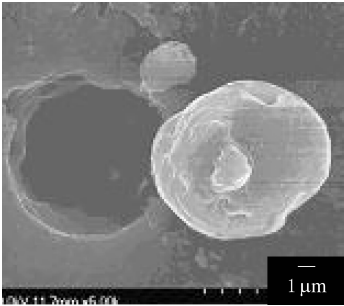
物理性能明显下降。与 B 硫化胶相比,C 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率增大,邵尔 A 型硬度和撕裂强度保持不变,阿克隆磨耗量减小,说明加入脱硫 SBR 胶粉的 SBR 硫化胶物理性能明显优于加入 SBR 胶粉的 SBR 硫化胶。分析认为,脱硫 SBR 胶粉与基体的相互扩散能力增强,导致两相间交联键增多,界面作用力增大,脱硫 SBR 胶粉不易从基体中脱落或者剥离。

2.6 SEM 分析

B 和 C 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片如图 5 和 6 所示。



(a)放大 500 倍



(b)放大 5 000 倍

图 5 B 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片

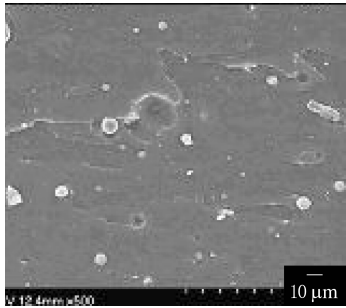
从图 5 可以看出,B 硫化胶拉伸断面上大部分的 SBR 胶粉粒子脱离,留下很多孔洞,说明 SBR 胶粉与基体的结合界面较差。

从图 6 可以看出,C 硫化胶的拉伸断面上较少部分脱硫 SBR 胶粉粒子脱离,大部分脱硫 SBR 胶粉仍然留在基体中,说明脱硫 SBR 胶粉与基体结合紧密,界面不易被外应力破坏。

2.7 动态力学性能

3 种硫化胶的动态力学性能曲线如图 7 所示,动态力学性能数据如表 3 所示。

从图 7 和表 3 可以看出,与 A 硫化胶相比,B



(a)放大 500 倍



(b)放大 5 000 倍

图 6 C 硫化胶拉伸断面的 SEM 照片

表 3 3 种硫化胶的动态力学性能数据

项 目	配方编号		
	A	B	C
玻璃化温度/℃	-31.9	-32.5	-31.9
半峰宽温度/℃	18.02	19.70	20.47
tanδ 最大值	1.30	1.21	1.18
损耗峰面积	37.67	38.25	38.13

和 C 硫化胶在橡胶态时的 E' 较低, $\tan\delta$ 较小。分析认为, 由于添加了 SBR 胶粉的硫化胶中炭黑含量相对较小, 交联网络程度较低, 硫化胶的滞后损失降低。与 B 硫化胶相比, C 硫化胶在橡胶态时的 E' 较高, $\tan\delta$ 较小, $\tan\delta$ 半峰宽较大, 说明脱硫 SBR 胶粉与基体的结合较强。分析认为, 脱硫 SBR 胶粉与基体橡胶间扩散能力较强, 两相界面较厚, 与胶粉表面接近的基体橡胶链段活动能力降低, 硫化胶的滞后损失减小。

3 结论

(1) 鞘氨醇单胞菌为短杆状, 在培养基中 3~4 d 达到最大生物量, 加入 SBR 胶粉后其生物量减小。

(2) 鞘氨醇单胞菌不但氧化 SBR 胶粉的交联键使其断裂, 而且对橡胶主链的碳-碳双键也有氧化作用。

(3) 与填充 SBR 胶粉的胶料相比, 填充脱硫 SBR 胶粉的胶料 t_{90} 延长, M_L 、 M_H 和表观交联密度减小, 物理性能和耐磨性能提高; 脱硫 SBR 胶粉与 SBR 基体结合较紧密, 动态滞后损失较小。

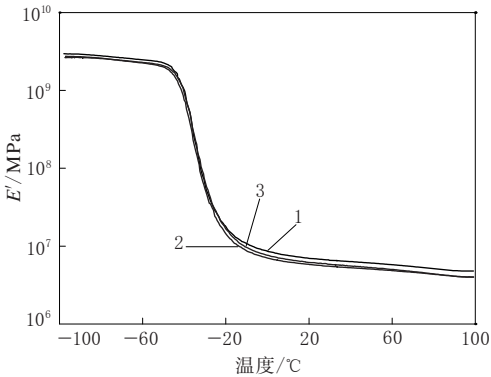
参考文献:

[1] Sombatsompop N, Kumnuantip C. Rheology, Cure Characteristics, Physical and Mechanical Properties of Tire Tread Reclaimed Rubber/Natural Rubber Compounds[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 87(10): 1723-1731.

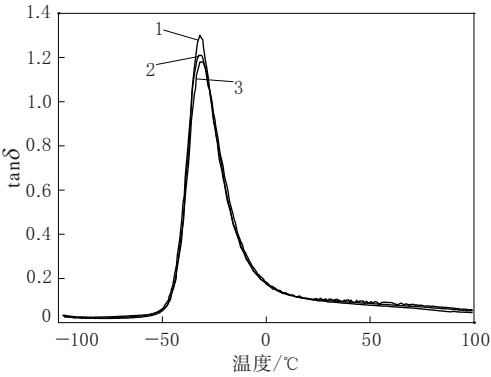
[2] Maridass B, Gupta B R. Process Optimization of Devulcanization of Waste Rubber Powder from Syringe Stoppers by Twin Screw Extruder Using Response Surface Methodology[J]. Polymer Composites, 2008, 29(12): 1350-1357.

[3] Lin H, Isayev A I. Ultrasonic Treatment of Polypropylene, Polyamide, and Their Blends[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(3): 2643-2653.

[4] Sun X, Isayev A I. Ultrasound Devulcanization: Comparison of Synthetic Isoprene and Natural Rubbers[J]. Journal of Materials Science, 2007, 42(17): 7520-7529.



(a) 储能模量(E')-温度曲线



(b) 损耗因子($\tan\delta$)-温度曲线

1—A 硫化胶; 2—B 硫化胶; 3—C 硫化胶。

图 7 3 种硫化胶的动态力学性能曲线

- [5] Vega B. Control of Vulcanizing/Devulcanizing Behavior of Diphenyl Disulfide with Microwaves as the Heating Source[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2008, 108(3): 1969-1975.
- [6] Rajan V V. Recycling of NR Based Cured Latex Material Reclaimed with 2, 2 Prime-Dibenzamidodiphenyldisulphide in a Truck Tire Tread Compound[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2006, 102(5): 4194-4206.
- [7] De D, De D, Singharoy G M. Reclaiming of Ground Rubber Tire by a Novel Reclaiming Agent. I. Virgin Natural Rubber/Reclaimed GRT Vulcanizates [J]. Polymer Engineering & Science, 2007, 47(7): 1091-1100.
- [8] Rajan V V, Dierkes W K, Joseph R, et al. Effect of Diphenyl-disulfides with Different Substituents on the Reclamation of NR Based Latex Products [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2007, 104(6): 3562-3580.
- [9] Cavalieri F, Padella F, Cataldo F. Mechanochemical Surface Activation of Ground Tire Rubber by Solid-state Devulcanization and Grafting[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2003, 90(6): 1631-1638.
- [10] Löffler M. Microbial Surface Sulfurization of Scrap Rubber Crumb—A Contribution Towards Material Recycling of Scrap Rubber [J]. Kautschuk Gummi Kunststoffe, 1995, 48(6): 454-457.
- [11] Flory P J, Rehner J. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks. I. Rubberlike Elasticity [J]. Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11): 512-520.
- [12] Flory P J, Rehner J. Statistical Mechanics of Cross-linked Polymer Networks. II. Swelling [J]. Journal of Chemical Physics, 1943, 11(11): 521-526.
- [13] Kanagawa T, Kelly D P. Breakdown of Dimethyl Sulfide by Mixed Cultures and by *Thiobacillusthioparus* [J]. FEMS Microbiology Letters, 1986, 34(1): 13-19.
- [14] 布里格斯 D. 聚合物表面分析: X射线光电子能谱(XPS)和静态次级离子质谱(SSIMS) [M]. 曹立礼, 邓宗武, 译. 北京: 化学工业出版社, 2001: 51.

收稿日期: 2012-01-15

Property of SBR Filled with SBR Ground Rubber Desulfurized by *Sphingomonas* sp.

SHAO Jing-chun, ZHAO Su-he, LUO Jing-yuan, WANG Ya-qin, ZHOU Quan-sheng, ZHANG Cui-ru
(Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: SBR ground rubber was desulfurized using *Sphingomonas* sp., and the properties of desulfurized SBR ground rubber filled SBR were investigated and compared to regular SBR ground rubber filled SBR. The results showed that, *Sphingomonas* sp. not only could break sulfur crosslinked bond, but also might partially rupture the carbon-carbon double bonds in rubber main chain. Compared with SBR ground rubber filled SBR compound, the torque and apparent crosslink density of desulfurized SBR ground rubber filled SBR decreased, tensile strength and elongation at break increased, Shore A hardness and tear strength kept at same levels, and Akron abrasion loss decreased. Desulfurized SBR ground rubber bound much stronger with SBR matrix, and the dynamic hysteresis loss was lower.

Key words: *Sphingomonas* sp.; SBR ground rubber; desulfurizing; physical property; dynamic property

一种鄂式移动拼幅硫化设备

中图分类号: TQ330.4⁺7 文献标志码: D

由烟台桑尼橡胶有限公司申请的专利(公开号 CN 101804674A, 公开日期 2010-08-18)“一种鄂式移动拼幅硫化设备”, 属于橡胶制品生产设备技术领域。该鄂式移动拼幅硫化设备改固定式为移动式, 鄂式硫化机上设有用于压紧橡胶

制品的上模板和下模板, 两端设有用于夹紧橡胶制品的固定夹具, 底部安装有转轮。该设备在对橡胶制品进行硫化的过程中, 将橡胶制品始终置于拉伸状态, 使得硫化制品外观和内在平整, 保证了产品质量, 延长了产品使用寿命, 而且易于加工, 提高了安全性。

(本刊编辑部 马 晓)