

等离子体技术在鞘氨醇单胞菌脱硫废乳胶中的应用

姚楚¹, 赵素合^{1,2*}, 胡明翰¹, 王炳武²

(1. 北京化工大学 有机-无机复合材料国家重点实验室, 北京 100029; 2. 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)

摘要:采用等离子体技术对废乳胶进行预处理, 利用鞘氨醇单胞菌对其进行脱硫, 考察等离子体预处理前后废乳胶亲水性的变化, 研究等离子体预处理对废乳胶脱硫效果的影响。结果表明: 经等离子体预处理后, 废乳胶表面亲水性明显改善; 与直接脱硫的废乳胶相比, 等离子体预处理后再脱硫的废乳胶表面的硫类基团明显增多, 硫质量分数减小, 氧质量分数显著增大, 硫-氧键含量明显增大, 且交联密度明显降低; 等离子体预处理能够有效促进废乳胶的微生物脱硫, 明显改善脱硫效果。

关键词:等离子体预处理; 废乳胶; 鞘氨醇单胞菌; 脱硫效果; 交联密度

中图分类号: TQ331; X783.3 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2016)12-0720-04

随着橡胶制品用量越来越大, 废橡胶污染环境越来越严重, 废橡胶的回收再利用已经成为一个亟需解决的问题。近年来, 生物法脱硫废橡胶因具有能耗低、无二次污染等优势, 开始受到广泛关注^[1-2]。Y. H. Li等^[3]和G. M. Jiang等^[4]用氧化亚铁硫杆菌对废胎面胶粉和天然橡胶粉进行脱硫研究, 结果表明氧化亚铁硫杆菌能有效破坏两种胶粉中的交联键。此外, Y. H. Li等^[5]和姜广明等^[6]还研究了排硫硫杆菌对废胎面胶粉的脱硫效果, 结果表明脱硫过程中不仅交联键发生了断裂, 而且胶粉的主链也遭到了破坏。

微生物菌与废胶粉表面良好的接触附着是脱硫反应发生的一个基本条件。微生物脱硫反应中微生物在培养基中发酵生长, 培养基是一种含有各类菌体所需营养物质的水溶液, 而废橡胶是一种亲油性材料, 与水的亲和性较差, 因此难以保证脱硫微生物与废橡胶的良好接触附着。目前, 常用的提高废橡胶亲水性的方法是在脱硫的过程中向培养基中加入一些表面活性剂, 如聚氧乙烯失水山梨醇单月桂酸酯、聚氧乙烯失水山梨醇硬脂酸酯和聚氧乙烯脱水山梨醇单油酸酯等^[7-9]。但这些表面活性剂对微生物的生长代谢有一定的抑制

作用, 不利于微生物对废橡胶进行脱硫。相关研究表明等离子体技术可以用来改善材料表面的浸润性和亲水性^[10-12], 但目前尚未见到将等离子体技术应用于生物脱硫废橡胶过程的研究报道。

本工作采用等离子体技术对废乳胶(WLR)进行预处理, 利用鞘氨醇单胞菌来对其进行脱硫, 考察等离子体预处理前后WLR亲水性的变化, 研究等离子体预处理对废乳胶脱硫效果的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

薄壁WLR制品(自破碎成1 mm×1 mm×0.1 mm的碎片), 青岛四维乳胶厂提供。

1.2 试样制备

1.2.1 等离子体预处理工艺

将WLR平铺在直径为150 mm的培养皿上, 置于冷等离子体表面改性装置中进行预处理。等离子体预处理过程中使用氩气气氛, 压力为0.6 MPa, 功率为50 W, 处理时间为10 min, 处理完毕后室温冷却得到等离子体预处理过的废乳胶(Plasma-WLR)。

1.2.2 微生物培养与脱硫工艺

鞘氨醇单胞菌培养基制备: 在1 L去离子水中加入4 g磷酸氢二钾、4 g磷酸二氢钾、0.8 g硫酸镁、0.4 g氯化铵、0.01 g氯化钙、10 g硫代硫酸钠、2 g

作者简介: 姚楚(1987—), 男, 湖南长沙人, 北京化工大学博士研究生, 主要从事弹性体脱硫再生方面的研究。

*通信联系人

葡萄糖、1 g蛋白胨和0.1 g酵母浸粉。

WLR和Plasma-WLR脱硫:使用乙醇分别浸泡WLR和Plasma-WLR碎片2 h,进行解毒后待用;在反应器中加入培养基,用 $10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸调节其初始pH值为7.0, 115°C 下灭菌20 min,降温至 30°C 后加入鞘氨醇单胞菌菌种培养24 h;将解毒后的WLR和Plasma-WLR分别加入到培养基中进行共培养脱硫7 d,然后用去离子水冲洗,室温干燥得到脱硫WLR (DWLR) 和脱硫Plasma-WLR (Plasma-DWLR)。

1.3 测试分析

(1) 接触角。将等离子体处理前后的WLR胶片粘贴在载玻片上,保证试样表面平整,使用OCA15EC型光学接触角测量仪(德国Dataphysics公司产品)于 25°C 、相对湿度为50%的条件下用液滴法测试试样表面的接触角。对每个试样取5个不同位置分别测定其水接触角,取平均值。

(2) 傅里叶转换红外光谱(FTIR)分析。采用TENSOR 27型FTIR仪(德国RESATRAN公司产品)测试脱硫前后片状WLR表面化学基团的变化。

(3) 元素分析。采用Escalab I250型X射线光电子能谱(XPS)分析仪(美国热电公司产品)测定样品表面的元素含量。采用 $\text{Al K}\alpha$ X射线源(1486.6 eV),在相对于试样表面的光电子出射角为 45° 时得到核心级信号。

(4) 交联密度。采用XLDS-15型聚合物/橡胶交联密度分析与核磁共振谱仪(德国Innovative Imaging公司产品)测定交联密度。

2 结果与讨论

2.1 亲水性

图1示出了WLR和Plasma-WLR与水的接触角。从图1可以看出:未预处理的WLR表面亲水性较差,水珠难以浸润WLR表面,与水的接触角为 114.0° ;而采用等离子体预处理后,水珠能较好地浸润Plasma-WLR表面,与水的接触角为 76.9° ,表面亲水性得到了明显改善。分析认为,由于在等

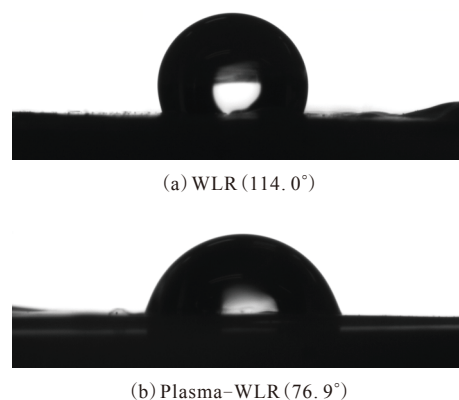


图1 WLR和Plasma-WLR与水的接触角示意

离子体的作用下,Plasma-WLR表面接上了一些含氧的极性基团,从而使表面亲水性改善。

2.2 FTIR分析

WLR, DWLR和Plasma-DWLR的FTIR谱如图2所示。

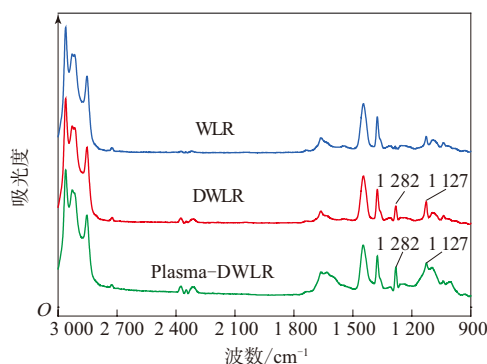


图2 WLR, DWLR和Plasma-DWLR的FTIR谱

从图2可以看出:与WLR相比, DWLR和Plasma-DWLR在 $3100 \sim 2800 \text{ cm}^{-1}$ 处饱和烃的C—H伸缩振动峰、 1447 和 1376 cm^{-1} 处饱和烃的C—H弯曲振动峰以及 843 cm^{-1} 处不饱和烃的C—H振动峰基本没有变化;但 $1160 \sim 1120 \text{ cm}^{-1}$ 处O=S=O对称伸缩振动峰则明显增强,说明鞘氨醇单胞菌能够切断乳胶胶粉表面的硫交联键,将其氧化成砜类基团。

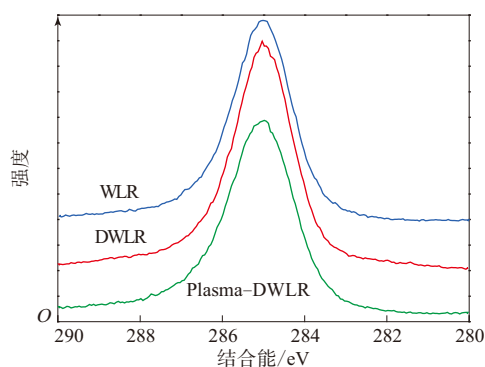
从图2还可以看出:与DWLR相比, Plasma-DWLR的O=S=O对称伸缩振动峰增幅更大,这说明等离子体预处理有利于鞘氨醇单胞菌对WLR进行脱硫再生; Plasma-DWLR在 1250 cm^{-1} 处的C=O伸缩振动峰明显增强,这是由于等离子体预处理后, Plasma-DWLR表面接上了许多含

氧基团。此外,经鞘氨醇单胞菌脱硫后,DWLR和Plasma-DWLR在 $1\,282\text{ cm}^{-1}$ 处 $\text{—}\overset{\text{O}}{\text{C}}\text{—O—C—}$ 结构中的C—O—C特征峰明显增强,这可能是由于鞘氨醇单胞菌在一定程度上破坏了WLR的主链。

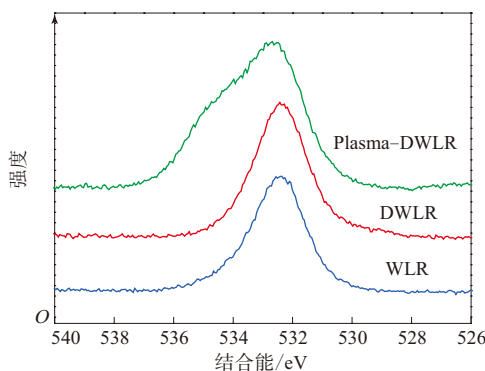
2.3 XPS分析

图3和表1分别示出了WLR,DWLR和Plasma-DWLR的XPS谱和表面元素含量。

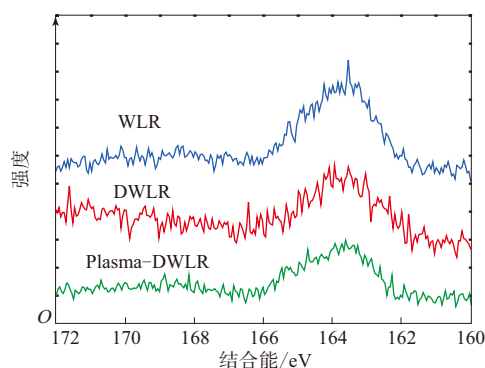
从图3和表1可以看出:与WLR相比,Plasma-



(a) 碳元素



(b) 氧元素



(c) 硫元素

图3 WLR,DWLR和Plasma-DWLR的XPS谱

表1 WLR,DWLR和Plasma-DWLR表面元素质量分数

元素种类	WLR	DWLR	Plasma-DWLR
碳	0.848 6	0.844 3	0.753 2
氧	0.138 9	0.145 6	0.237 5
硫	0.012 5	0.010 0	0.009 3

DWLR和DWLR表面硫质量分数分别从0.012 5减少到0.010 0和0.009 3,分别减少了20.0%和25.6%;而氧质量分数则分别从0.138 9增加到了0.145 6和0.237 5,分别增加了4.8%和71.0%,表明鞘氨醇单胞菌可以将硫交联键氧化成硫氧基团。与DWLR相比,Plasma-DWLR表面硫质量分数有所减小,氧质量分数明显增大,结合能为 $165.7\text{ eV}^{[13]}$ 处S—O键明显增加,表明等离子体预处理能够促进鞘氨醇单胞菌脱硫WLR,且能够使Plasma-DWLR表面带有大量的含氧基团。

2.4 交联密度

WLR,DWLR和Plasma-DWLR的交联密度分别为 11.04×10^3 , 10.64×10^3 和 $9.60\times 10^3\text{ mol}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。由此可知,与WLR相比,DWLR和Plasma-DWLR的交联密度分别降低了3.6%和13.0%,Plasma-DWLR的交联密度大大低于DWLR,表明等离子体能够促进鞘氨醇单胞菌破坏WLR的交联网络,有助于提高鞘氨醇单胞菌对WLR的脱硫效果。

3 结论

(1) 经等离子体预处理后,DWLR表面的亲水性得到了很大的改善,有利于脱硫过程中微生物菌与其接触。

(2) 与DWLR相比,Plasma-DWLR表面的 $\text{O}=\text{S}=\text{O}$ 对称伸缩振动峰明显增强,表明离子体预处理有利于鞘氨醇单胞菌对WLR进行脱硫。

(3) 与DWLR相比,Plasma-DWLR表面的硫质量分数有所减小,氧质量分数明显增大,S—O键明显增加,充分表明了等离子体预处理能够促进鞘氨醇单胞菌脱硫废乳胶,且能够使Plasma-DWLR表面带有大量的含氧基团。

(4) Plasma-DWLR的交联密度明显低于DWLR的交联密度,说明等离子体预处理有利于WLR的微生物脱硫。将等离子体技术应用于橡胶的生物脱硫过程中能够明显提高脱硫效果,具有

较高的实用价值。

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] Adhikari B, De D, Maiti S. Reclamation and Recycling of Waste Rubber[J]. Progress in Polymer Science, 2000, 25(3): 909-948.
- [3] Li Y H, Zhao S H, Wang Y Q. Microbial Desulfurization of Ground Tire Rubber by Thiobacillus Ferrooxidans[J]. Polymer Degradation and Stability, 2011, 96(9): 1662-1668.
- [4] Jiang G M, Zhao S H, Luo J Y, et al. Microbial Desulfurization for NR Ground Rubber by Thiobacillus Ferrooxidans[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2010, 116(5): 2768-2774.
- [5] Li Y H, Zhao S H, Wang Y Q. Improvement of the Properties of Natural Rubber/Ground Tire Rubber Composites through Biological Desulfurization of GTR[J]. Journal of Polymer Research, 2012, 19(5): 1-7.
- [6] 姜广明, 赵素合, 罗婧源, 等. 排硫硫杆菌对天然橡胶胶粉脱硫效果的影响[J]. 合成橡胶工业, 2010, 33(6): 449-453.
- [7] Chu Y, Zhao S H, Wang Y Q, et al. Microbial Desulfurization of Waste Latex Rubber with Alicyclobacillus Sp. [J]. Polymer Degradation and Stability, 2013, 98(9): 1724-1730.
- [8] Li Y H, Zhao S H, Wang Y Q. Microbial Desulfurization of Ground Tire Rubber by Sphingomonas Sp. : A Novel Technology for Crumb Rubber Composites[J]. Journal of Polymers and the Environment, 2012, 20(2): 372-380.
- [9] Jiang G M, Zhao S H, Li W, et al. Microbial Desulfurization of SBR Ground Rubber by Sphingomonas Sp. and its Utilization as Filler in NR Compounds[J]. Polymers for Advanced Technologies, 2011, 22(12): 2344-2351.
- [10] 孟江燕, 李伟东, 王云英. 低温等离子体表面改性高分子材料研究进展[J]. 表面技术, 2009(5): 86-89.
- [11] Riccardi C, Barni R, Selli E, et al. Surface Modification of Poly (Ethylene Terephthalate) Fibers Induced by Radio Frequency Air Plasma Treatment[J]. Applied surface science, 2003, 211(1): 386-397.
- [12] Yang L, Chen J, Guo Y, et al. Surface Modification of a Biomedical Polyethylene Terephthalate (PET) by Air Plasma[J]. Applied Surface Science, 2009, 255(8): 4446-4451.
- [13] Moulder J F, Stickle W F, Sobol P E, et al. Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy[M]. Eden Prairie, MO: Perkin Elmer Corporation Physical Electronics Division, 1992.

收稿日期: 2016-06-25

Application of Plasma Technology in Sphingomonas Desulfurization of Waste Latex Rubber

YAO Chu, ZHAO Suhe, HU Minghan, WANG Bingwu

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

Abstract: Waste latex rubber (WLR) was treated with plasma technology and desulfurized by sphingomonas, the hydrophilic property of WLR before and after treating with plasma technology was investigated, and the effect of plasma treatment on the desulfurization of WLR was studied. The results showed that, WLR after plasma treatment (Plasma-WLR) had better hydrophilic property. Compared with desulfurized WLR (DWLR), the content of sulfone groups on the surface of desulfurized plasma-WLR (plasma-DWLR) was increased, the mass fraction of sulfur was decreased, the mass fraction of oxygen was increased, the amount of S—O bonds was increased obviously, and the crosslink density of plasma-DWLR was lowered obviously. Plasma pretreatment could effectively facilitate the microbial desulfurization of waste latex.

Key words: plasma treatment; waste latex rubber; sphingomonas; desulfurization effect; crosslink density

欢迎订阅2017年《橡胶工业》《轮胎工业》《橡胶科技》杂志