

3种微生物脱硫废乳胶及其填充天然橡胶的性能对比

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:分别利用鞘氨醇单胞菌、脂环酸芽孢杆菌和酵母菌对废乳胶(WLR)进行脱硫再生, 考察脱硫过程中微生物的生长情况以及脱硫前后 WLR 溶胀性和交联密度的变化, 并研究 WLR 和脱硫 WLR(DWLR)用量对天然橡胶(NR)拉伸性能和交联密度的影响。结果表明: 3种微生物中, 鞘氨醇单胞菌脱硫的 WLR 溶胀指数较大, 交联密度较小。随着 WLR 用量的增大, 填充 NR 硫化胶的拉伸强度和交联密度逐渐减小, 拉伸伸长率逐渐增大。DWLR/NR 硫化胶的拉伸性能明显优于 WLR/NR 硫化胶, 且鞘氨醇单胞菌脱硫的 DWLR/NR 硫化胶的拉伸性能明显优于其他两种微生物脱硫的硫化胶。

关键词:废乳胶; 鞘氨醇单胞菌; 脂环酸芽孢杆菌; 酵母菌; 脱硫; 物理性能

中图分类号: TQ332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-890X(2015)09-0543-04

目前, 橡胶已成为人们生产、生活领域不可或缺的材料, 橡胶制品的用量正逐年增加。由于橡胶在硫化后形成稳定的交联网络, 难以自然降解, 大量的废橡胶严重地危害了环境, 因此废橡胶的回收与再利用成为了一个待解决的重大问题^[1]。利用物理^[2-3]、化学^[4]和微生物^[5-6]等方法对废橡胶进行脱硫是对橡胶进行再利用的一些途径。物理和化学再生法能耗较大, 会造成二次污染, 而微生物脱硫由于其能耗较低和绿色环保等优点被认为具有广阔的发展前景。R. A. Romine 等^[7-8]研究了氧化亚铁硫杆菌、氧化硫硫杆菌、排硫硫杆菌、嗜酸热硫化叶菌、红球菌、ATCC 39327 等 6 种微生物对废胎面胶粉(GTR)的脱硫效果, 发现嗜酸热硫化叶菌的脱硫效果最佳, 并进一步研究发现嗜酸热硫化叶菌脱硫 GTR 遵循“4S 途径”, 即将硫交联键中的 S 氧化成亚砷和砷以达到再生效果。李元虎等^[9]研究了氧化亚铁硫杆菌对胎面胶粉的脱硫效果, 发现氧化亚铁硫杆菌能够将胶粉表面的硫氧化为硫酸根离子。C. B. Flier-

mans^[10]从热硫泉中提取筛选出了一种嗜热性的杆状细菌, 此微生物能够选择性地切断废橡胶中的硫交联键, 经过这种微生物处理后的废橡胶表面活性增加, 加工性能变好, 能够更好地与基胶结合。本工作采用鞘氨醇单胞菌、脂环酸芽孢杆菌和酵母菌 3 种微生物对废乳胶(WLR)进行脱硫再生, 考察微生物的成长状况和脱硫前后 WLR 的溶胀性和交联密度的变化, 并研究 WLR 和脱硫 WLR(DWLR)用量对天然橡胶(NR)拉伸性能和交联密度的影响。

1 实验

1.1 主要原材料

WLR, 由青岛四维乳胶厂提供的薄壁制品, 自破碎成 1 mm×1 mm×0.1 mm 的碎片, 平均比表面积为 3.46 m²·g⁻¹; NR, 1[#] 标准胶, 云南省西双版纳东风农场产品。

1.2 微生物的培养及脱硫工艺

鞘氨醇单胞菌培养基各组分的质量浓度(g·L⁻¹)为: 磷酸氢二钾 4, 磷酸二氢钾 4, 硫酸镁 0.8, 氯化铵 0.4, 氯化钙 0.01, 硫代硫酸钠 10, 葡萄糖 2, 蛋白胨 1, 酵母浸粉 0.1。

脂环酸芽孢杆菌培养基各组分的质量浓度

基金项目: 国家高技术研究发展计划(“863”计划)项目(2006AA06Z367); 国家自然科学基金资助项目(50403029)

作者简介: 姚楚(1987—), 男, 湖南长沙人, 现在武汉工程大学工作, 博士, 主要从事弹性体脱硫再生研究。

($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)为:硫酸铵 3.9,磷酸二氢钾 0.56,硫酸镁 0.5,氯化钙 0.1,氯化铁 0.04,葡萄糖 2,酵母浸粉 3。

酵母菌培养基各组分的质量浓度($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)为:硫酸镁 5,磷酸氢二钾 1,磷酸二氢钾 1,氯化铜 0.016,七水硫酸亚铁 0.03,七水硫化锌 0.044,葡萄糖 40,酵母粉 15,蛋白胨 15,麦芽浸粉 5。

WLR在乙醇中浸泡3 h解毒。向10 L发酵罐中加入5 L培养基,在115 ℃下灭菌20 min。鞘氨醇单胞菌和酵母菌的培养温度为30 ℃,脂环酸芽孢杆菌的培养温度为50 ℃,转速为300 $\text{r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。微生物培养24 h后,将解毒后的WLR加入到培养基中,共培养7 d后取出,用去离子水冲洗后晾干待用。经鞘氨醇单胞菌、脂环酸芽孢杆菌和酵母菌脱硫后的WLR分别记为DWLR-1, DWLR-2和DWLR-3。

1.3 填充NR硫化胶的制备

试验配方:NR 100,氧化锌 4,硬脂酸 2,防老剂RD 1,硫黄 2,促进剂D 0.6,促进剂DM 1.2, WLR或DWLR 变种类、变量。

将NR在上海橡胶机械一厂生产的X(S)K-160型两辊开炼机上薄通包辊,然后加入WLR或DWLR,混匀后加入各种助剂,薄通10次后得到混炼胶。

混炼胶在上海橡胶机械制造厂生产的平板硫化机上硫化,硫化条件为143 ℃×10 min。

1.4 测试分析

(1)采用上海尤尼柯仪器有限公司生产的UNICO-2000型分光光度计测试3种微生物的生物量。

(2)按照HG/T 3870—2008《硫化橡胶溶胀指数测定方法》测试WLR和DWLR的溶胀指数,并根据Flory-Rehner方程计算其交联密度:

$$\nu_e = -\frac{\ln(1-\phi_r) + \phi_r + \chi\phi_r^2}{V_s(\phi_r^{1/3} - 0.5\phi_r)}$$

式中, ν_e 为硫化胶的交联密度; ϕ_r 为硫化胶达到溶胀平衡时的体积分数; V_s 为溶剂的摩尔体积; χ 为聚合物与溶剂的相互作用参数(0.393)。

(3)采用深圳市新三思材料检测有限公司生产的CMT4104型电子拉力机测定填充NR硫化

胶的拉伸性能。

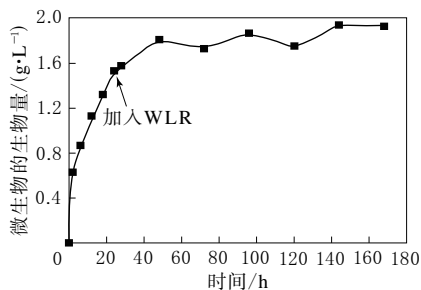
(4)采用德国IIC Innovative Imaging公司生产的XLDS-15型聚合物/橡胶交联密度分析仪测试填充NR硫化胶的交联密度。

2 结果与讨论

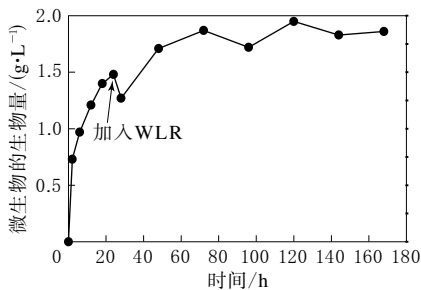
2.1 微生物的生长

鞘氨醇单胞菌、脂环酸芽孢杆菌和酵母菌与WLR共培养脱硫过程中的生长曲线如图1所示。

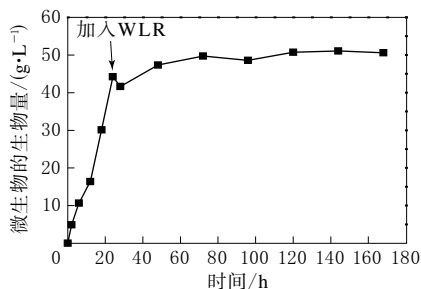
从图1可以看出,加入WLR胶粉前,3种微生物在24 h内迅速繁殖。在微生物繁殖24 h后,加入用乙醇解毒的WLR胶粉,脂环酸芽孢杆菌和酵母菌的生物量略有下降,而鞘氨醇单胞菌的生物量则基本不受影响,这说明3种微生物中鞘氨醇单胞菌对WLR胶粉中有毒成分的耐受性



(a)鞘氨醇单胞菌



(b)脂环酸芽孢杆菌



(c)酵母菌

图1 脱硫过程中3种微生物的生物量曲线

最强。当 3 种微生物的生长进入稳定期后,生物量都能稳定在一个较高的水平上。

2.2 溶胀指数及交联密度

脱硫前后 WLR 的溶胀指数和交联密度分别如图 2 和 3 所示。

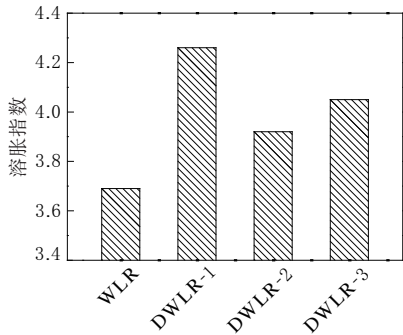


图 2 WLR 和 DWLR 的溶胀指数

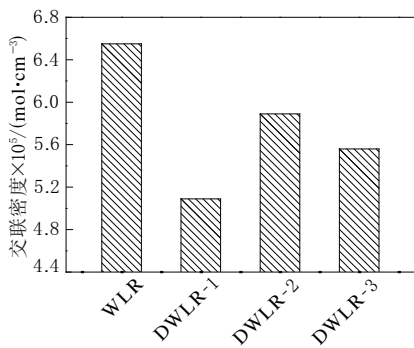


图 3 WLR 和 DWLR 的交联密度

从图 2 和 3 可以看出,经过 3 种微生物脱硫后,WLR 的溶胀指数明显增大,而交联密度明显减小。其中经鞘氨醇单胞菌脱硫后的 WLR 的溶胀值最大,交联密度最小,从而说明鞘氨醇单胞菌能更有效地破坏 WLR 表面的交联网络。

2.3 WLR/NR 和 DWLR/NR 硫化胶的拉伸性能

脱硫前后 WLR 填充 NR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率分别如图 4 和 5 所示。

从图 4 和 5 可以看出,随着 WLR 用量的增大,NR 硫化胶的拉伸强度逐渐减小,拉断伸长率逐渐增大。在相同用量下,DWLR 填充 NR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率都明显大于 WLR 填充 NR 硫化胶,这是由于经微生物脱硫后,WLR 表面的交联网络被破坏,使得胶粉表面比较柔软疏松,与 NR 基胶的分子链相互渗透性增强,界面结合力增大。其中 DWLR-1/NR 的拉伸强度和拉断伸长率均为最大,从而说明鞘氨醇单胞菌对

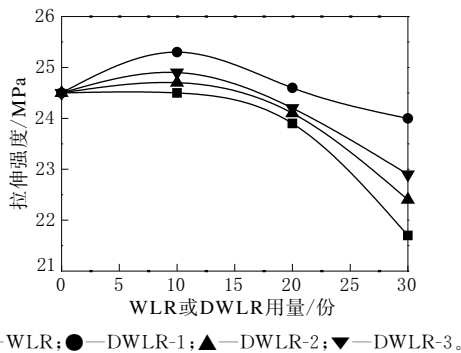
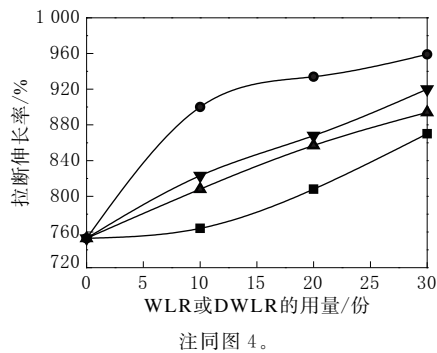


图 4 脱硫前后 WLR 填充 NR 硫化胶的拉伸强度

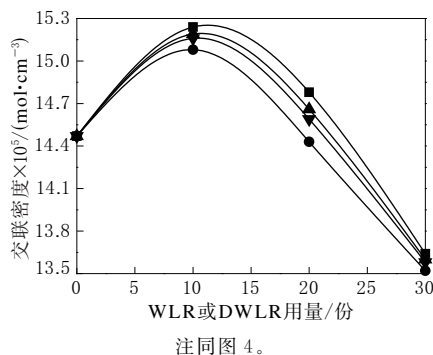


注同图 4。

图 5 脱硫前后 WLR 填充 NR 硫化胶的拉断伸长率
WLR 的脱硫效果最好。

2.4 WLR/NR 和 DWLR/NR 硫化胶的交联密度

脱硫前后 WLR 填充 NR 硫化胶的交联密度如图 6 所示。



注同图 4。

图 6 脱硫前后 WLR 填充 NR 硫化胶的交联密度

从图 6 可以看出,当 WLR 用量小于 10 份时,随着其用量的增大,NR 硫化胶的交联密度逐渐增大,这是由于 WLR 的交联密度比 NR 大。而当 WLR 用量超过 10 份后,随着其用量的增大,NR 硫化胶的交联密度逐渐减小,这是由于 NR 基胶中的硫黄能够向 WLR 胶粉中迁移,使得用来交联的硫黄减少。在相同用量下,DWLR/

NR 硫化胶的交联密度比 WLR/NR 硫化胶小,这是由于经过微生物脱硫后,WLR 胶粉表面的交联网络被破坏,硫黄更容易向胶粉内部迁移,使得硫化胶中的交联键总含量减小。其中 DWLR-1/NR 硫化胶的交联密度最小,说明鞘氨醇单胞菌能更有效地破坏 WLR 胶粉表面的交联网络,其脱硫效果最佳。

3 结论

(1)与 WLR 共培养脱硫过程中,鞘氨醇单胞菌、脂环酸芽孢杆菌和酵母菌 3 种微生物都能维持较高的生物量,其中鞘氨醇单胞菌对 WLR 的耐受性最强。

(2)经 3 种微生物脱硫后,WLR 的溶胀指数都明显增大,交联密度明显减小。

(3)与 WLR/NR 相比,DWLR/NR 硫化胶的拉伸强度和拉断伸长率明显提高,交联密度降低,说明经过微生物脱硫后,WLR 表面的交联网络被破坏,与 NR 基胶分子间的界面结合作用增强。与脂环酸芽孢杆菌和酵母菌相比,鞘氨醇单胞菌对 WLR 胶粉表面交联网络的破坏更为有效,脱硫效果更好。

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] 刘安华,刘军. 橡胶再生与再生剂的研究现状[J]. 橡胶工业,2003,50(7):441.

[3] 赵树高,张萍,常永花. 非极性硫化橡胶微波脱硫的研究[J]. 橡胶工业,1996,46(5):292.

[4] Kojima M, Kohjiya S, Ikeda Y. Role of Supercritical Carbon Dioxide for Selective Impregnation of Decrosslinking Reagent into Isoprene Rubber Vulcanizate[J]. Polymer,2005,46(7):2016-2019.

[5] Jin Kuk Kim, Jin W Park. The Biological and Chemical Desulfurization of Crumb Rubber for the Rubber Compounding[J]. Journal of Applied Polymer Science,1999,72(11):1543-1549.

[6] Sato S, Honda Y, Kuwahara M, et al. Microbial Scission of Sulfide Linkages in Vulcanized Natural Rubber by a White Rot Basidiomycete, Ceriporiopsis Subvermispota[J]. Biomacromolecules,2004,5(2):511-515.

[7] Romine R A, Snowdon-Swan L. Enzymatic Devulcanization of Vulcanized Waste Rubber to Virgin Rubber Products[P]. USA:USP 5 597 851,1997-12-08.

[8] Romine R A, Margeret F Romine. Rubbercycle: a Bioprocess for Surface Modification of Waste Type Rubber[J]. Polymer Degradation and Stability,1998,59(1):353-358.

[9] 李元虎,赵素合,姜广明,等. 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[J]. 橡胶工业,2012,59(3):143-148.

[10] Fliermans C B. Microbial Processing of Used Rubber[P]. USA:USP 6 479 558,2002-11-12.

收稿日期:2015-03-12

Microbial Desulfurization of Waste Latex Rubber

YAO Chu, ZHAO Su-he, HU Ming-han, WANG Bing-wu

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

Abstract: The waste latex rubber (WLR) was recycled by using sphingomonas, alicyclobacillus and yeast, respectively. The growth characteristics of the microorganisms and the desulfurization effect of WLR were studied, and the influence of the addition level of WLR on the tensile property and crosslink density of NR vulcanizates was investigated. The results showed that, the desulfurized WLR (DWLR) by sphingomonas possessed higher swelling index and less crosslink density. As the addition level of WLR (or DWLR) increased, the tensile strength and crosslink density of NR vulcanizates filled with WLR or DWLR decreased gradually, and the elongation at break increased obviously. The physical properties of DWLR/NR vulcanizates were better than those of WLR/NR, and the tensile property of NR vulcanizates filled with WLR desulfurized by sphingomonas was better.

Key words: waste latex rubber; sphingomonas; alicyclobacillus; yeast; desulfurization; physical property