

酵母在天然橡胶再生中的应用

姜广明¹, 赵素合¹, 霍瑞明¹, 王雅琴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工程学院, 北京 100029)

摘要:介绍了微生物脱硫橡胶再生技术的研究成果,进行了酵母菌再生天然橡胶(NR)试验,考察了破壁反应和共培养两种方法对NR脱硫程度的影响,通过比较物理性能和溶胀性能考察了酵母菌脱硫的效果。根据表征的结果讨论了酵母菌脱硫的可能过程。

关键词:天然橡胶;废橡胶;再生;胶粉;生物脱硫;酵母菌

对橡胶的性能要求在朝高强度、稳定、耐磨和耐老化的方向发展,但这同时也带来了废弃橡胶长期不能自然降解的问题。大量废橡胶造成的黑色污染比塑料白色污染更难治理。回收并再生废橡胶,可以减少对环境的污染,尤其是橡胶再生,可以节约大量的橡胶资源。

1 橡胶再生方法

1.1 物理再生和化学再生

橡胶再生方法主要可以分为两类:物理再生和化学再生。物理再生是利用外加能量如力、热、力、冷、力、微波、超声波等,破坏交联橡胶的三维网络。除微波法和超声波法能真正地再生橡胶外,其余的物理方法只是粉碎技术,即制造胶粉(RP),而且这些RP只能作为非补强性填料。利用微波、超声波等物理能量虽然能够达到橡胶再生的效果,但设备要求高,能量消耗大,再生程度不易控制。化学再生是利用化学助剂如有机二硫化物、硫醇、碱金属等,在一定温度下借助机械力破坏橡胶交联键,达到再生的目的。在化学再生过程中要使用大量的化学品,而这些化学品几乎都是气味难闻并且对人体有害的物质。

1.2 微生物脱硫再生技术

利用微生物使废橡胶脱硫的方法也是橡胶再生技术中的一种。这种方法是将废橡胶粉碎到一定细度后,放入含有微生物的溶液中,使其在空气下进行生化反应,在微生物的作用下,橡胶粒子表

面的硫键断裂,呈现再生胶性能,表层厚度约几 μm ,但胶粒内部仍是交联橡胶状态。硫从表层游离出来或者经反应生成硫酸,分解出的硫黄可以回收再利用。这种方法的优点在于费用很低,不使用化学药品,且反应迅速。目前此项技术在日本、德国均已有专利报道,但是离工业化生产还有距离,其发展动向及深远意义值得关注。

韩国 Jin kuk kim 等使用硫杆菌属的一种细菌 *Thiobacillus perometabolis* 处理天然橡胶(NR)硫化胶,30天后NR中硫含量降低了30%,而在用化学试剂 di-(cobenzanidopheny)-disulfide 同样处理30天后,NR中的硫含量只降低了8%。用 *Thiobacillus perometabolis* 处理30天后的RP与NR混合,硫化胶的拉伸强度与未填充RP的NR硫化胶几乎相当,而硫化时间延长以及交联密度降低都表明RP硫键被破坏了。

Robert A R 等研究了硫杆菌、*Rhodococcus* 和硫化叶菌的脱硫能力。经生物处理的胶粉的红外光谱上1032波数处有一个新峰出现,据推测是产生了硫酸根。X射线吸收近边结构谱(XANES)可以很好地表征硫元素的氧化状态,结果表明,硫被氧化成高氧化态(亚砷、砷)。利用微生物或者微生物酶给橡胶脱硫,可以使硫的转变停留在亚砷或者砷(反应终点由红外光谱测定,时间通常是3天,最短为20h),此时硫还连在橡胶上,具有再反应的能力。再生胶的添加量可以达到生胶的20%,而不会使硫化胶性能明显下降。

Fliermans 利用一种嗜热性的杆状细菌处理硫化胶粒子,可以有选择性地断裂化学键(硫-硫键和硫-碳键)。用这种微生物处理方法对橡胶表面改性,橡胶表面化学活性增强,降解速度加快,而且 RP 的填充量可以在一定范围内增加。

Gunhild Straube 等研制了一种生物再生用设备。将 RP 放在一个旋转的开口圆筒内,浸于硫杆菌的悬浮液中,用氢氧化钠控制溶液的 pH 值,保持适合硫杆菌生长的环境,对 RP 再生。氧化亚铁硫杆菌和氧化硫杆菌的最佳 pH 值是 1.5~2.5,产硫硫杆菌的最佳 pH 值是 5.5~7。在再生过程中,氧化产物如单质硫和硫酸进入到悬浮液中,可以分离再利用,氧化锌及其他金属氧化物都可以被收集利用,炭黑、沥青、硬脂酸等成分仍然留在再生胶中。

但是,用微生物脱硫的一个巨大困难是微生物对橡胶添加剂很敏感。Bredberg K 等认为最好的办法是在脱硫之前利用真菌先对橡胶“解毒”。他们从 15 种白腐菌和褐腐菌中挑选了 4 种对芳香化合物 R-478 降解能力高的真菌,之后将 RP 加入到微生物中,找到了最有效的 *Recinicium bicolor* 真菌。Bredberg K 等的实验发现,与未用真菌处理的硫化胶相比,处理后的硫化胶上的脱硫细菌氧化亚铁硫杆菌(*Thiobacillus Ferrooxidans*)的数量增加,说明用真菌处理对硫化胶进行解毒是可行的。

本工作采用酵母菌再生 NR,考察了破壁反应和共培养两种方法对 NR 的脱硫程度的影响,分析了两种方法工艺的不同,通过比较再生胶物理性能和溶胀性能,考察了脱硫的效果。

2 实验

2.1 原材料

NR, 1* 标准胶,云南省西双版纳东风农场产品;酵母菌,自培养;其他原材料均为橡胶工业常用助剂。

2.2 样品制备

1. RP 的制备。

配方:NR 100,氧化锌 4.0,硬脂酸 2.0,促进剂 DM 1.2,促进剂 D 0.6,硫黄 2.0。

将 NR 在 XK-160 型双辊开炼机上薄通数次,

按配方逐步加入氧化锌、硬脂酸、促进剂 DM、促进剂 D、硫黄,混炼均匀后,薄通 6~8 次,均匀下片,放置 16~24 h 后硫化,硫化条件为 145 °C × t_{90} 。将硫化胶置于双辊开炼机上粉碎得到 RP。

2. 脱硫 RP/NR 硫化胶的制备。将脱硫 RP 加入 NR 混炼胶中,混炼均匀,硫化条件与 NR 硫化胶相同。

2.3 分析与测试

硫化性能用北京环峰化工机械实验厂生产的 P 3555 B₂ 型盘式硫化仪测定,温度为 145 °C。

用新三思集团生产的 CMT 4104 型电子拉力机,分别按照 GB/T 528—1998 和 GB/T 529—1999 测试拉伸强度和撕裂强度。

用上海化工机械四厂生产的 XY-1 型橡胶邵 A 硬度计,按照 GB/T 531—1992 测试邵尔 A 型硬度。

X 射线光电子能谱(XPS)分析采用德国 Thermo Electron 公司生产的 Escalab I 250 型 XPS 仪,研究 RP 表面硫元素含量及其存在的化合状态。

3 结果与讨论

3.1 破壁反应法脱硫 RP 的物理性能和溶胀性能

将酵母菌冷冻后,高温破裂细胞壁,除去菌体的清液与 RP 在由水、环己烷和氨类相转移催化剂组成的乳化液中混合,在 60 °C 下反应 4 h,经过滤、洗涤、干燥得到脱硫 RP。酵母菌的用量按细胞中谷胱甘肽的量计算。水、环己烷和氨类相转移催化剂的量是经过优选的。

表 1 为酵母菌用量对脱硫再生 RP 性能的影响。RP 为 100 份,环己烷为 76 份,相转移催化剂为 6.0 份。脱硫时间 2 h,脱硫温度 40 °C,硫化条件 143 °C × 7 min。

从表 1 可以看出,随着酵母菌提取液含量的提高,脱硫再生 RP 的邵尔 A 型硬度、100%定伸应力和 300%定伸应力都逐渐降低,断裂伸长率逐渐提高。酵母菌用量为 0.5~1 份范围内的拉伸强度最大,酵母菌用量为 2.5 份时溶胀度达到最大值。这是因为适量的酵母菌提取物可以使 RP 表面的交联键发生断裂,使 RP 表面呈现一种疏松的状态。

表1 酵母菌用量对脱硫 RP 性能的影响

项 目	酵母菌用量/份						
	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0
邵尔 A 型硬度/度	50	42	42	40	38	38	36
100%定伸应力/MPa	1.36	1.22	0.83	0.72	0.67	0.68	0.67
300%定伸应力/MPa	6.33	2.70	2.16	2.11	2.26	2.25	—
拉伸强度/MPa	5.10	8.20	5.05	3.63	3.70	4.84	4.52
拉伸伸长率/%	284	335	380	386	389	414	403
溶胀度	2.93	3.22	4.03	4.38	4.62	4.85	4.56
交联密度 $\times 10^5/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	10.2	8.5	5.7	4.8	4.4	4.0	4.5

3.2 共培养法脱硫 RP 的物理性能和溶胀性能

将 RP 灭菌后,置入处于发酵过程的酵母菌中,培养过程结束后,经过过滤,洗涤,干燥得到脱硫 RP。考察了与酵母菌共培养不同天数的 RP 的性能,结果列于表 2。

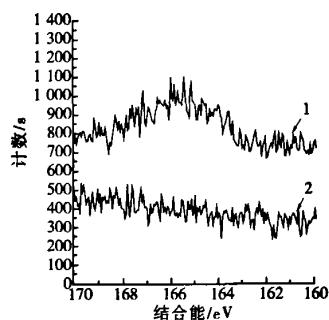
表2 酵母菌共培养时间对脱硫 RP 性能的影响

项 目	共培养时间/天			
	0	3	7	10
邵尔 A 型硬度/度	44	36	35	37
100%定伸应力/MPa	1.00	0.71	0.68	0.70
300%定伸应力/MPa	3.6	2.1	2.1	2.2
拉伸强度/MPa	7.3	3.3	2.2	3.8
拉伸伸长率/%	394	377	317	445
溶胀度	3.18	3.94	3.89	3.77
交联密度 $\times 10^5/(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$	8.7	5.9	6.0	6.5

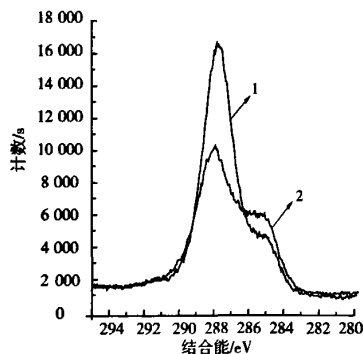
从表 2 可以看出,采用酵母菌共培养法脱硫再生的 RP 的邵尔 A 型硬度、100%定伸应力、300%定伸应力和拉伸强度都比未处理的 RP 有所下降,共培养 10 天的 RP 的拉伸伸长率最大,培养 3 天的 RP 的溶胀度最大,延长发酵时间后 RP 的溶胀度没有明显增加,而且都比破壁培养法再生的 RP 的溶胀度低。共培养法的优点在于减少了后期处理的环节,而且不必使用大量的溶剂。

3.3 破壁反应法脱硫 RP 的 XPS 分析

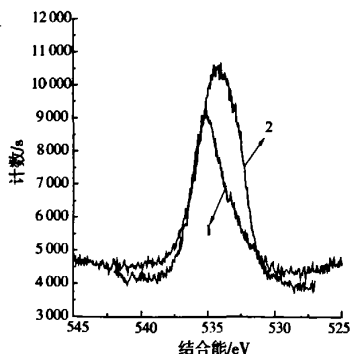
图 1 为未处理 RP 和破壁反应法脱硫 RP 的 XPS 谱图。由图 1(a)可以看出,经酵母菌破壁反应法脱硫再生的 NR RP 在 165.5 eV 处的峰消失,表面硫元素含量由 1.04 下降到接近于零。图 1(b)碳元素在 288 eV 处的峰强度降低,而 285 eV 处的峰强度有所增加,但从两个峰的相对位置看,脱硫 RP 的表面碳原子 288 eV 处的含量没有增加,说明主链碳原子没有被氧化。图 1(c)氧元素的峰强度增高,谱峰位置右移,结合能降低。



(a)-硫



(b)-碳



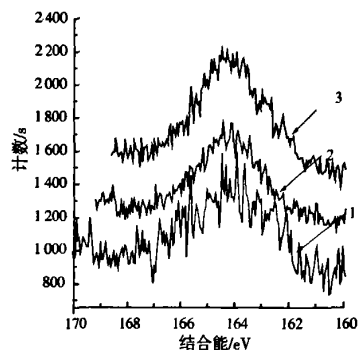
(c)-氧

1—未处理 RP; 2—脱硫 RP。

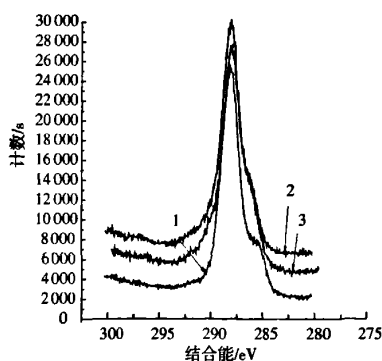
图1 未处理 RP 和破壁反应法脱硫 RP 的 XPS 谱图对比

3.4 共培养法脱硫 RP 的 XPS 分析

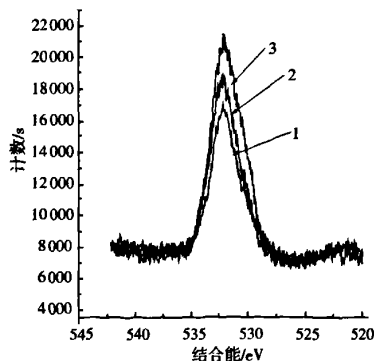
由图 2(a)可以看出,经酵母菌共培养法脱硫再生后的 NR RP 的硫含量没有太大的变化,当共培养的时间达到 17 天时硫含量大约下降 20%。图 2(b)中的碳的峰基本没有变化,代表主链碳原子没有明显的断链。图 1(c)氧元素的峰强度随着培养时间的延长而增高,说明共培养的方法有一定的氧化可能性。



(a)-硫



(b)-碳



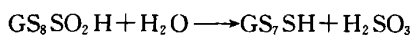
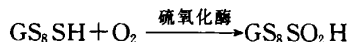
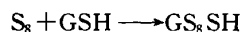
(c)-氧

1—未处理 RP;2—共培养 6 天的 RP;3—共培养 10 天的 RP。

图 2 未处理 RP 和共培养法脱硫 RP 的 XPS 谱图对比

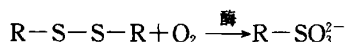
3.5 酵母菌脱硫机理推测

细菌氧化元素硫时,最初是通过细胞壁进入细胞内部,此后与谷胱甘肽(GSH)形成多硫化物。谷胱甘肽多硫化物是硫氧化体系的活性物质。亚硫酸盐是硫氧化过程中的第一级产品。可能的反应如下。



SO_3^{2-} 在酶的作用下进一步氧化为 SO_4^{2-} 。

对于交联的硫元素,则可能发生以下反应:



在硫化胶 RP 中,大部分硫黄在硫化过程中反应形成交联键,而未经反应所溶解的硫黄也会残留在硫化胶之中。用微生物脱硫是脱除未反应的硫原子,而要脱除多硫键和双硫键中的硫,则取决于氧化过程中微生物的能力。

3.6 脱硫 NR/RP 硫化胶的研究

将 RP 加入 NR 混炼胶中,在 $145\text{ }^{\circ}\text{C} \times t_{90}$ 条件下硫化。脱硫 RP 采用酵母菌共培养法脱硫。RP 用量对 NR/RP 硫化胶性能的影响见表 3。

表 3 RP 用量对 NR/RP 硫化胶性能的影响

项 目	样品编号					
	1#	2#	3#	4#	5#	6#
未脱硫 RP 用量/份	5	15	25	0	0	0
脱硫 RP 用量/份	0	0	0	5	15	25
邵尔 A 型硬度/度	45	44	43	44	44	43
100%定伸应力/MPa	0.95	0.90	0.82	0.88	0.87	0.82
300%定伸应力/MPa	2.6	2.5	2.2	2.4	2.3	2.2
拉伸强度/MPa	23.8	24.1	21.5	28.5	26.4	24.3
拉伸伸长率/%	677	656	664	723	695	711
溶胀度	3.25	3.28	3.42	3.26	3.32	3.42

从表 3 可以看出,随着 RP 份数的增加,NR/RP 硫化胶的邵尔 A 型硬度、定伸应力、拉伸强度和拉伸伸长率都有明显的下降。与添加未脱硫 RP 的胶料相比,加入相同份数脱硫 RP 的胶料的定伸应力有所降低,拉伸强度提高了 3~5 MPa,拉伸伸长率也有明显的提高。这说明脱硫 RP 的表面交联密度降低,表面活性基团数量上升;当与 NR 共硫化时,两相间分子链交联增多,硫化胶的物理性能提高。

4 结论

1. 用酵母菌的提取物,在适当的溶剂和催化剂作用下,可以使 RP 脱硫,RP 的交联密度可以降低 50% 以上。

2. 采用酵母菌共培养法,可以降低 RP 的交联密度,不过脱硫程度不如破壁反应法。共培养法的优点是节省了大量的溶剂。

3. XPS 分析的结果表明,采用酵母菌处理可

使 RP 的表面含氧基增多,硫含量降低。不过破壁反应法对橡胶主链碳原子有影响,据推测是氧化作用造成的。

4. 掺入脱硫 RP 的 NR 硫化胶的力学性能明显优于掺入普通 RP 的 NR 硫化胶。加入 25 份脱硫 RP 比加入 5 份普通 RP 的 NR 硫化胶性能好。

参考文献:略

日本开发出合成超高顺式 BR 的新型茂金属催化剂

日本理化学研究所、普利司通公司、JSR 公司共同开发出了可在实际反应条件下合成顺式结构(CISSE)含量高达 99% 的聚丁二烯(超高顺式 BR)的钪金属茂络合物催化剂。此次开发的催化剂具有较高的聚合活性,能够使 100 万个丁二烯分子对络合物催化剂的 1 个钪原子(过去 100 万个丁二烯对络合物催化剂的 200 个金属钪原子)发生反应,从而大幅减少催化剂的用量。此次开发的超高顺式 BR 与现在实际应用的 BR 相比,耐弯曲疲劳、耐磨等的持久性能都大大提高,因此能够减小轮胎的质量,改善车辆的燃油使用效率。

丁二烯的聚合物有高顺式 1,4-聚丁二烯橡胶、低顺式 1,4-聚丁二烯橡胶和 1,2-乙基聚丁二烯橡胶 3 种。在轮胎用 SR 中,聚丁二烯橡胶的特点是弹性好,低温下具有柔软性,耐弯曲疲劳及耐磨性好。为了发挥这些特点,通常在合成时使用催化剂使聚丁二烯发生反应形成顺式结构。工业上用齐格勒-石脑油催化剂生产的 BR 的顺式结构含量一般在 92%~97%,不过最近的研究表明,顺式结构含量接近 100% 的超高顺式 BR 材料的耐久性能得到大幅提高。理化学研究所曾经开发出的钪金属茂络合物催化剂能达到此目标,但是合成温度在 -20℃,实用性低,如果在相对高温如 50℃ 时发生反应合成的顺式结构的含量又降到了 97%~98%。但此催化剂具有起催化作用的分子结构明确、易于精确设计的优点。该研究所从分子级水平分析形成超高顺式结构的可能,最终开发了新的催化剂。在新催化剂中组合

膨胀系数高的茚环和苯环作配合基,最终得到不受温度影响的络合物催化剂结构,即使在高温条件下加入单体也能够得以控制,使精细的控制成为可能。这种新的钪金属茂络合物催化剂是由钪的氯化物、茚化合物和酰胺化合物反应形成的,其聚合活性极高,即使在 70℃ 的温度下也能合成顺式结构含量高达 99% 以上的 BR。 崔小明

玲珑集团矿用低断面无内胎 工程机械轮胎研制成功

2008 年 7 月,玲珑集团自主研发的 1425×450-25-36PRL-5 矿用低断面无内胎工程机械斜交轮胎研制成功。

该轮胎采用加深、加厚的块状花纹和非对称胎侧设计,稳定性、牵引性、抗刺扎性、耐磨性好,特别适用于隧道、矿山和建筑等多岩石工地及路况较差、环境恶劣的条件下作业。

在配方设计上,胎冠胶选用新型环保材料,提高了轮胎的耐磨性能,降低了轮胎生热,大大延长了轮胎使用寿命。

1425×450-25-36PRL-5 矿用低断面无内胎工程机械斜交轮胎的研制成功,使玲珑集团的工程机械斜交轮胎的产品结构进一步完善,产品投入市场后具有较大的经济效益。 孙志伟

▲在英国畅销汽车周刊《Auto Express》组织的 2008 年轮胎检测中,倍耐力 P Zero 轮胎(规格 225/45R17)的综合性能超过了其他 15 种品牌的轮胎,获得了测评的最高分。测试项目包括干地操纵性、湿地制动性和滚动阻力。 博文