

文章编号: 0253-9721(2007)12-0076-05

蛋白酶处理提高羊毛机织物防毡缩性能

张茜, 张健飞, 何嘉易

(天津工业大学, 天津 300160)

摘要 为研究酶处理羊毛的防毡缩效果, 改善处理工艺, 选用 4 种碱性蛋白酶——Savinase、Espersase、Woolase 和木瓜蛋白酶对羊毛机织物进行防毡缩处理, 并选用双氧水作为前处理试剂, 研究前处理对蛋白酶处理羊毛机织物的影响, 证明降低双氧水处理温度和加入双氧水激活剂 A 对减小羊毛前处理强力损伤的作用。实验结果表明经过双氧水-酶联合处理后的羊毛机织物虽然获得了较好的防毡缩处理效果, 但是强力损伤现象普遍比较严重, 复配酶和加入保护剂 A 的处理方法对减少强力损伤具有一定的作用。

关键词 蛋白酶; 羊毛机织物; 防毡缩; 强力损伤

中图分类号: TSI 02.3 文献标识码: A

Shrinkproofing treatment of wool woven fabric using protease

ZHANG Xi, ZHANG Jianfei, HE Jiayi

(Tianjin Polytechnic University, Tianjin 300160, China)

Abstract To find an effective way for wool shrinkproofing, four alkaline proteases—Savinase, Espersase, Woolase and Papaya protease were selected to treat wool woven fabric for shrink-resistance and hydrogen peroxide was used as reagent in the pretreatment. The effect of the pretreatment on the wool shrinkproofing with protease was investigated. Especially it demonstrated by lowering the temperature of H_2O_2 treatment and adding activator A for H_2O_2 the loss of wool fiber strength by the pretreatment was reduced remarkably. Experiments revealed that the wool woven fabric treated by H_2O_2 -enzyme system was imparted better shrinkproofing effect, but it exhibited rather serious strength loss of the wool fiber in general. However, combined use of two kinds or more enzymes plus protective agent A could reduce the strength loss of wool fiber.

Key words protease; wool woven fabric; shrinkproofing; strength loss

毛织物在水洗过程中易发生严重的毡缩现象, 极大地影响了毛织物的风格和尺寸稳定性。目前, 羊毛防毡缩处理采用氯化 Hercosett 工艺所产生的可吸附性有机卤化物 AOX (absorbable organic halogen) 的毒理性质对环境危害非常大^[1]。酶对羊毛的防毡缩整理作为一种可替代氯化工艺的环保处理方法已经受到了广泛的关注^[2], 但由于此方法存在处理不均匀, 对羊毛强力损伤严重等弊病, 还没有成功地应用于工业生产中。本文研究了 4 种蛋白酶处理羊毛织物的工艺, 通过分析认为, 改善前处理系统, 复配酶和加入保护剂 A 的方法不仅可有效地提高酶处理羊毛的防毡缩性能, 而且能够降低酶处理对羊毛造成的强力损伤。

1 试验部分

1.1 纤维与织物

纤维: 100 支羊毛毛条(内蒙古鄂尔多斯集团); 织物: 纯毛精纺机织物, 面密度为 173 g/m^2 , 由山东南山集团生产。纤维和织物实验前均在 1% (o.w.f) 的平平加溶液中洗涤 15 min。

1.2 酶制剂与主要化学品

平平加(上海助剂厂)、35% H_2O_2 (天津申泰化学试剂有限公司)、NaOH(天津化学试剂三厂)、激活剂 A(自制)、 $NaHSO_3$ (天津化学试剂三厂)、保护剂 A(自制), 均为化学纯。酶制剂及其工艺参数见表 1。

收稿日期: 2007-03-09 修回日期: 2007-07-30

作者简介: 张茜(1982—), 女, 硕士生。主要研究方向为羊毛的防毡缩整理。张健飞, 通讯作者, E-mail: zhangjianfei@tjpu.edu.cn。

表 1 酶制剂及处理工艺条件

Tab.1 Enzyme and condition for technics

酶的种类	产地	最适 pH 值	最适温度/℃	实验选择 pH 值	实验选择温度/℃	处理时间/min	用量/(%, o. w. f)	浴比
木瓜蛋白酶	Sigma	6.5 ~ 7.0	50	7.0	50	60	0.5 ~ 4.0	1:25
Savinase	Novozyme	8.0 ~ 9.0	50	8.0	50	40	0.5 ~ 4.0	1:25
Woolase	河北	8.5 ~ 9.0	45	8.5	45	45	0.5 ~ 4.0	1:25
Esperase	Novozyme	8.5 ~ 9.0	45	8.5	45	40	0.5 ~ 4.0	1:25

注:最适 pH 值及最适温度由生产厂家提供。

1.3 主要仪器与设备

YG701 A1 型织物缩水率实验机(江苏无锡纺织仪器厂)、YG065 型电子织物强力机(山东莱州市电子仪器有限公司)、AHIBA EASYDYE (Datacolour International USA)、KYKY 2800 扫描电子显微镜(北京中科院科学仪器研究中心)、YSZ-H 光学显微镜(北京泰克仪器有限公司)。

1.4 毡缩率的测定

使用规格为 17 cm × 17 cm 的布样在织物缩水率实验机中进行洗涤实验,水量 15 L,洗涤剂质量浓度 1 g/L,总装织物量 0.5 kg (试样 + 陪试织物),30 ℃ 下洗涤 3 h。

毡缩率计算公式为

$$\text{毡缩率} = \left| 1 - \frac{\text{洗涤后织物面积}}{\text{洗涤前织物面积}} \right| \times 100\%$$

1.5 强力保持率的测定

羊毛织物的强力在电子织物强力机上进行测试,其强力保持率由下式计算:

$$\text{强力保持率} = \frac{\text{处理后织物的强力}}{\text{处理前织物的强力}} \times 100\%$$

1.6 减量率的测定

羊毛减量率由下式计算:

$$\text{减量率} = \left| 1 - \frac{\text{处理后羊毛干重}}{\text{处理前羊毛干重}} \right| \times 100\%$$

处理后羊毛的干重采用烘干称重法^[3]进行测定。

2 结果与讨论

2.1 双氧水预处理对羊毛防毡缩的影响

选择双氧水作为前处理剂。针对双氧水的浓度、NaOH 和双氧水激活剂 A 的质量浓度、温度、时间进行 $L_{16}(4^5)$ 的正交试验,分析双氧水处理的各因素对后续酶处理织物的毡缩率的影响以及双氧水处理后织物强力保持率的影响。各因素所对应水平见表 2。

表 2 双氧水预处理各因素对应水平

Tab.2 Factors for H₂O₂ pretreatment and level

水平	双氧水浓度/(mL·L ⁻¹)	NaOH 质量浓度/(g·L ⁻¹)	温度/℃	时间/min	激活剂 A 质量浓度/(g·L ⁻¹)
1	5	1	25	30	0
2	15	3	35	40	1
3	20	5	60	50	2
4	30	7	80	60	3

2.1.1 双氧水预处理对酶处理羊毛毡缩性的影响

选用 Woolase 作为双氧水预处理的后续蛋白酶处理剂,分析双氧水预处理对后续用酶处理羊毛的影响。16 个试验均采用该酶的推荐工艺:Woolase 用量 1% (o. w. f); pH 值 8.5; 时间 45 min; 温度 45 ℃; 浴比 1:25。方差分析如表 3 所示。

表 3 双氧水作用对后续酶处理毡缩率的影响——方差分析表

Tab.3 Effect of H₂O₂ treatment on subsequent enzyme treatment — ANOVA

因素	离差平方和	自由度	F 值	F _{0.05} (3, 3)	显著性
双氧水浓度	28.512	3	35.774	4.760	*
NaOH 质量浓度	0.380	3	0.477	4.760	
时间	1.332	3	1.671	4.760	
温度	0.262	3	0.329	4.760	
激活剂 A 质量浓度	6.626	3	8.314	4.760	*
误差	1.590	6			

从表 3 可看出,双氧水的浓度是对酶处理羊毛毡缩率影响最为显著的因素。这是由于羊毛中高含量胱氨酸的存在,使得蛋白酶不易进入外角质层并对其中的蛋白质进行催化水解^[4-5],所以,在氧化剂和蛋白酶联合处理羊毛时,双氧水浓度增大,处理时间延长,纤维中二硫键的断裂程度就会相应地增大,这样就为蛋白酶在纤维外角质层的扩散和反应提供了方便。因此,毛织物的防毡缩性能提高。同时激活剂 A 也是影响实验结果的一个重要因素,这可能是由于在反应中,激活剂 A 与双氧水反应产生了带有亲核基团 —NH 的化合物,这种化合物比双氧水

具有更强的氧化潜力,增加了胱氨酸被氧化的程度。

2.1.2 双氧水预处理对羊毛强力保持率的影响

由方差分析表 4 可看出,温度对双氧水处理后羊毛织物强力的影响最为显著。这是因为羊毛在等电点状态下进行湿处理,对纤维损伤最小,表现在当 pH 值为 3.5 ~ 4.5 时,蛋白质分解呈现出最低值;但由于双氧水在碱性条件下才能充分发挥氧化作用,所以所用的前处理系统的 pH 值均在 9 ~ 12 之间,而当温度超过 50 °C 左右以后,分子的动能增加迅速,羊毛随温度升高而不断发生溶胀,双氧水随着羊毛溶胀程度的增加不断进入鳞片层,加速了碱性条件下羊毛的水解,表现为羊毛织物强力下降较多,所以可以采用加大双氧水浓度,降低处理温度的办法来减小双氧水前处理带来的羊毛损伤。

表 4 双氧水作用对织物强力保持率的影响——方差分析表

Tab.4 Effect of H₂O₂ treatment on fabric strength—ANOVA

因素	离差平方和	自由度	F 值	F _{0.05} (3, 3)	显著性
双氧水浓度	0.014	3	1.489	3.290	
NaOH 质量浓度	0.001	3	0.106	3.290	
时间	0.000	3	0.000	3.290	
温度	0.032	3	3.404	3.290	*
激活剂 A 质量浓度	0.000	3	0.000	3.290	
误差	0.050	15			

基于以上分析,选择双氧水浓度 30 mL/L, NaOH 质量浓度 3 g/L,激活剂 A 质量浓度 3 g/L,温度 35 °C,时间 40 min 作为以下酶处理羊毛试验的前处理条件。

2.2 酶和双氧水处理对羊毛性能的影响

选用 4 种酶 Esperase、Woolase、Savinase、木瓜蛋白酶对经过氧化前处理的毛织物进行处理,采用酶进行催化的最佳温度和 pH 值,分析酶的用量对酶处理后羊毛织物毡缩率及强力保持率的影响。

图 1 示出酶的添加量对毡缩率的影响。可以看出,毛织物经 4 种蛋白酶处理后毡缩率都有一定程度的降低,并且随着酶用量的增大,毡缩率逐渐减小。这是由于酶通过被双氧水打开的二硫键作用于羊毛,至使羊毛的鳞片受到损伤或部分剥除,导致相对摩擦因数减小,产生毡缩的趋势下降。其中 Savinase 对毡缩率的影响最为显著,在其用量为 1.0 % (o. w. f) 时,织物的毡缩率已经下降到 1 % 以下,再增加酶用量对毡缩率影响不大,但也呈下降趋势。Woolase 在用量为 0.5 % (o. w. f) 时的处理效果还不是特别明显,但达到 1 % (o. w. f) 以后基本同 Savinase 效果相同。相对于前面 2 种酶来说,木瓜蛋

白酶和 Esperase 的处理效果稍差一些。

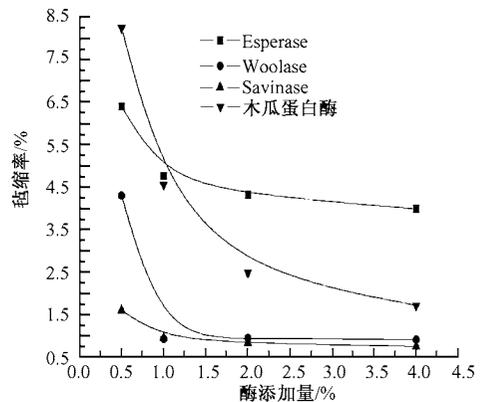


图 1 酶的添加量对毡缩率的影响

Fig.1 Effect of enzyme quantity on shrinkage rate

图 2 示出酶的添加量对强力保持率的影响。可以看出:毛织物经蛋白酶处理后强力保持率普遍都有很大的降低,并且随着酶用量的增加,织物强力逐渐下降;特别是 Savinase 和 Esperase,当其用量大于 1 % (o. w. f) 时,随着酶用量的增加,强力减小的很快。羊毛强力的损失主要与纤维皮质层的损伤有关,由于蛋白酶对表层蛋白的水解速度较慢,所以水解作用首先从鳞片内层的细胞间复合物开始逐渐过渡到外层,从而造成了羊毛的内部损伤,表现为织物的强力下降。Savinase 对强力的影响最为严重,在用量为 0.5 % (o. w. f) 时,强力保持率还在 78 % 左右,但随着用量的增加强力迅速下降,当其用量在 4 % (o. w. f) 时,强力保持率已经下降到 40 %,严重影响了织物的服用性能。强力对于 Esperase 的用量也较为敏感,而 Woolase 和木瓜蛋白酶对织物强力的影响较小,在织物的后续加工上还是可行的。

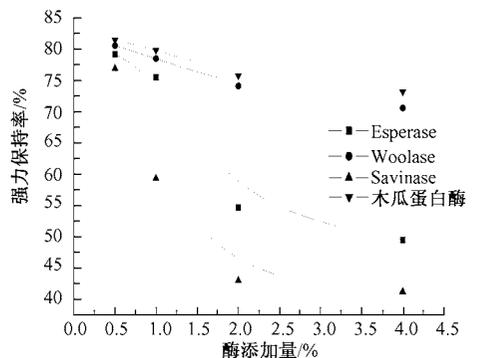
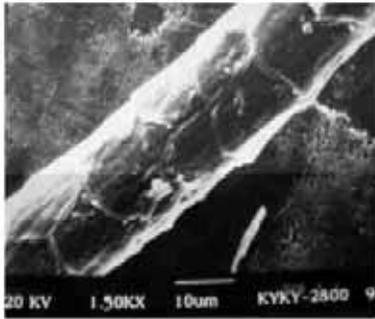


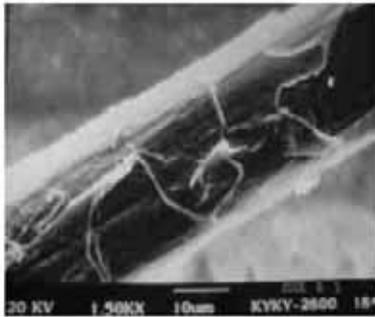
图 2 酶的添加量对强力保持率的影响

Fig.2 Effect of enzyme quantity on strength maintenance rate

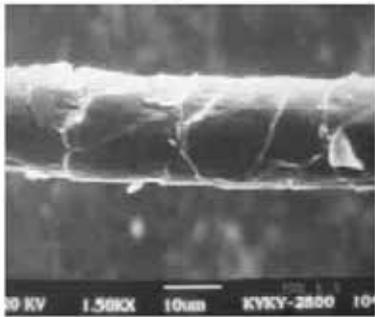
图 3 为经过不同工艺处理的羊毛电镜照片。经 Savinase 处理过的羊毛的表面形态如图 3(b) 所示,羊毛的大部分鳞片已被剥除,存在的部分鳞片也已变薄,证明了酶对羊毛鳞片表层的水解去除作用。Woolase 的作用也比较明显,见图 3(a),羊毛鳞片出现裂痕,鳞片变薄,部分脱落的鳞片挂在羊毛的表面。



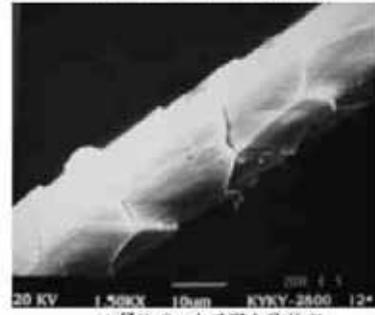
(a)经H₂O₂-Woolase处理



(b)经H₂O₂-Savinase处理



(c)经H₂O₂-Espersase处理



(d)经H₂O₂-木瓜蛋白酶处理

图 3 经过不同工艺处理的羊毛电镜照片

Fig.3 SEM images of wool treated by different recipe .

- (a) H₂O₂- Woolase treatment ;(b) H₂O₂-Savinase treatment ;
- (c) H₂O₂- Espersase treatment ;(d) H₂O₂- Papaya protease treatment

如图 3(c) ,(d) 的电镜照片所示 :Espersase 和木瓜蛋白酶对羊毛的鳞片层均有一定的剥除作用,如果再进一步研究酶处理的条件,特别是木瓜蛋白酶,找到适合的酶的激活剂,那么这种作用可能将会更加明显。

2.3 降低酶处理羊毛强力损伤的方法

2.3.1 酶的复配法

由酶的作用机制和酶的专一性特点分析,当 2 种酶复配使用时,多种酶催化体系的协同作用其效果远胜于单一酶的作用效果。选用 3 种酶 Savinase ,Espersase 和 Woolase 进行两两复配(用量均为 0.5 % (o.w.f),处理温度 50 ℃ ,pH = 8)对羊毛进行作用(复配酶均应用于双氧水前处理之后),结果见表 5。可以看出,2 种酶复配作用时,织物的毡缩率均达到 2 % 以下,但强力保持率比单独酶作用时都要高。原因是 2 种酶同时作用于羊毛肽键的不同部位,增大了处理效果的均匀性,避免了因羊毛纤维局部受到过度损伤而造成的强力急剧下降。其中 Savinase 和 Woolase 复配时,毡缩率达到了 1 % 以下,而强力保持率达到了 71.95 %,在这 3 种酶的复配方法中是比较理想的。

表 5 酶的复配对酶处理羊毛性能的影响

Tab.5 Effect of enzyme combination on wool enzyme treatment

复配酶种类	毡缩率/ %	强力保持率/ %	减量率/ %
Savinase + Woolase	0.80	71.95	15.88
Savinase + Espersase	1.25	77.25	10.63
Woolase + Espersase	1.43	81.12	9.34

2.3.2 添加保护剂 A

因为 Savinase 和 Espersase 所造成的羊毛损伤最为严重,试验选用这 2 种酶,用量均为 1 % (o.w.f),在酶处理液中加入 2 % (o.w.f) 的保护剂 A,再用此酶处理液对羊毛织物进行处理(处理前织物均经过双氧水预处理)。处理后测试结果如表 6 所示。比较表 6 与图 2 可以看出 :Savinase 和 Espersase 在加入保护剂 A 后对织物进行处理,处理后织物毡缩率均比不加保护剂 A 时有所增大,而减量率也有所下降;但是,处理后织物的强力保持率比用不加保护剂 A 的酶处理浴处理的羊毛织物有明显的提高,提高将近 10 %。出现这种情况可能是由于保护剂 A 高聚物大分子和酶产生的协同作用可以限制酶和纤维的反应发生在纤维的表面,因为保护剂 A 的高聚物对 Espersase 有较强的亲和力,可以限制酶进入纤维内部,导致酶作用程度有所下降,毡缩率有所增大,

减量率减小,但基于此种方法对羊毛的保护作用,有继续进行相关研究的价值。

表 6 保护剂 A 对酶处理羊毛性能的影响

Tab.6 Effect of protective reagent A on wool properties

处理剂种类	毡缩率/ %	强力保持率/ %	减量率/ %
Savinase + 保护剂 A	1.58	70.1	15.69
Esperase + 保护剂 A	5.64	80.5	13.75

3 结 论

1) 双氧水前处理对酶的羊毛防毡缩整理具有重要的作用,加大双氧水浓度并在低温下进行前处理是减少羊毛强力损伤的有效办法。

2) 织物经过双氧水-蛋白酶联合处理后,羊毛的毡缩性显著降低。其中 Woolase 和 Savinase 的作用效果比较好,经过处理后羊毛机织物的毡缩率能够达到 0.6% 左右,但是 Savinase 作用对羊毛织物的强力损伤比较严重,影响了织物后续的加工及服用。

3) 蛋白酶处理后羊毛的电镜照片结果表明,经过双氧水-酶处理过的羊毛鳞片层明显被破坏,有的

甚至几乎脱落,证明了蛋白酶处理的防毡缩效果。

4) 酶的复配和加入保护剂 A 的方法,均能不同程度地减少酶处理对羊毛的损伤问题,但具体工艺还有待进一步的研究。

FZXB

参考文献:

- [1] Holme I. New development in the chemical finishing of textiles[J]. Journal of the Textile Institute, 1993, 84(4): 520 - 533 .
- [2] Hiraku Ito. Shrink-resistant properties and surface characteristics of wool fiber treated with multifunctional epoxides[J]. Textile Res J, 1994(8): 440 - 444 .
- [3] 周文龙. SZ 蛋白酶对羊毛减量和防毡缩性能的影响[J]. 印染, 2000(5): 5 - 8 .
- [4] 张树政. 酶制剂工业: 下册[M]. 北京: 科学技术出版社, 1984: 387 .
- [5] Negri A P, Cornell H J. A model for the surface of Keratin fibers[J]. Text Res J, 1993, 63: 109 - 110 .