

纤维素酶对棉纤维结构和织物性能的影响

张瑞萍

(南通大学 化学化工学院, 江苏 南通 226007)

摘要 研究了纤维素酶对棉纤维结构和织物相关性能的影响。结果表明:纤维素酶在使棉纤维表面发生部分侵蚀的同时,也侵蚀到纤维的空穴和毛细管中,其作用不仅发生在无定形区,而且“蚕食”晶区使纤维的结晶度有所下降;并可能将部分晶区转变为无定形区;纤维的聚合度随减量率的增加而下降;酶处理织物的柔软性提高;减量率应掌握在 4% 左右,使强力损失控制在 10% 以内,否则将影响织物的服用性能。

关键词 纤维素酶; 结晶度; 聚合度; 棉纤维; 结构

中图分类号: TS 195.9 文献标识码: A 文章编号: 0253-9721(2005)04-0033-04

Influence of cellulase on cotton fiber structure and fabric property

ZHANG Rui-ping

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nantong University, Nantong, Jiangsu 226007, China)

Abstract The influences of cellulase on structure and related property of the cotton fabric were studied. The micrographs showed that there were corroded phenomena not only on the surface but also into gap and capillary of cotton fiber. The crystallinity of cotton was decreased and partial crystalline could be transferred into amorphous. The polymerization degree of cotton fiber was decreased with the increasing of lost weight rate. Although the fabric qualities such as softness and surface smoothness were improved, the lost weight rate should be controlled about 4%, and the loss of strength should be also controlled within 10%. The property of fabric would be damaged if the process was not controlled properly.

Key words cellulase; crystallinity; polymerization degree; cotton fiber; structure

利用纤维素酶对纤维素的降解作用,可改善织物的外观、手感和服用性能,使产品的附加值大大提高^[1,2]。本文根据纺织品印染加工的特点,研究酶对棉纤维表面物理结构、化学结构和超分子结构及织物柔软性和强力的影响,有利于纤维素酶的正确应用及生产工艺的合理安排。

1 实验部分

1.1 实验材料

纤维素酶 L (NOVO); 纯棉纱卡织物 29.5 tex × 19.5 tex、425 根/10 cm × 228 根/10 cm,南通八一印染厂生产。

1.2 酶处理工艺

纤维素酶 L x% (o.w.f), pH 值 4.6 ~ 5.5 (用醋酸-醋酸钠缓冲溶液调节), 处理温度 50 ~ 55 °C, 处理时间 30 ~ 60 min, 浴比 1:10 ~ 1:20, 在转速为 40 r/min 的皂洗牢度仪上进行处理。

1.3 性能测试及计算

1.3.1 扫描电子显微镜 (SEM) 观察

作者简介:张瑞萍(1964-),女,副教授,在读博士。主要从事环保型纺织品染整加工技术的教学和科研工作。

SCAN4 型扫描电子显微镜,选标准场景拍摄。

1.3.2 结晶性测定 采用日本理学电机 DMAX/RB 型 X 射线衍射仪测定,按下式计算晶粒尺寸 L (nm) 和结晶度^[3]:

$L = K\lambda/\beta \cos \theta$, 结晶度 = [晶峰总面积 / (晶峰总面积 + 无定形面积)] × 100 %

式中, K 为晶体结构系数, $K = 0.89$, β 为峰的半峰宽 (以弧度为单位), λ 为单色 X 射线波长, $\lambda = 0.154$ nm。

1.3.3 聚合度 DP 测定 采用铜乙二胺粘度测定法,用 Schulz-Blaschke 公式计算特性粘度:

$$[\eta] = (\eta_p/C) \times [1/(1 + k\eta_p)]$$

式中, $k = 0.29$, C 为铜乙二胺溶液中纤维的浓度 (g/100 mL), η_p 为纤维的增比粘度。

$\eta_p = (t_1 - t_0)/t_0$, 式中 t_1 、 t_0 分别为样品溶液和空白溶液流经奥氏粘度计毛细管的时间。

平均聚合度计算公式: $DP = K[\eta] = 156[\eta]$ 。

1.3.4 柔软性能测定 按 45° 斜面法进行。弯曲长

度 $C(cm)$ 愈小,则说明织物的柔软性愈好。 $C = 0.487L$,式中 L 为滑出长度(cm)。

1.3.5 断裂强度测定 在岛津强力机上按 GB 3923—83 标准进行。经向各测 3 次,取平均值。

2 结果与讨论

2.1 对棉纤维表面结构的影响

为了进一步考察纤维素酶对棉纤维的作用方式以及酶处理后棉纤维的结构变化,用扫描电子显微镜(SEM)进行了观察,见图 1。

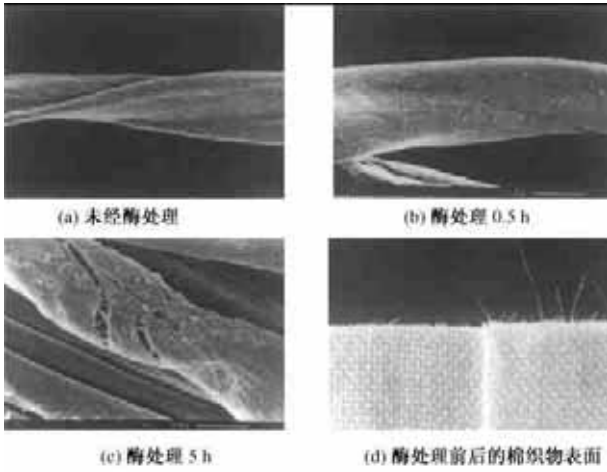


图 1 棉纤维经纤维素酶处理前后和织物的扫描电镜图

图 1(a) 为酶处理前原样棉纤维的表面形态,纤维存在着螺旋形的天然扭曲,表面相对光滑。

图 1(b) 为纤维素酶处理 0.5 h 后的表面形态,纤维素酶与纤维表面接触,使棉纤维初生胞壁发生部分剥蚀,纤维表面变得粗糙,沿纤维轴向有凹凸不平的裂缝,形成许多新的酶可及的纤维表面,同时,棉纤维明显发生了膨胀、变粗,次生层的螺旋纹路清晰可见,还能看到初生胞壁被剥蚀后留下的残片和微纤网络。

图 1(c) 为纤维素酶处理 5 h 后的表面形态,随着酶处理时间的延长,纤维素酶在使棉纤维表面发生部分剥蚀的同时,也侵蚀到纤维的空穴和毛细管中。纤维表面的剥蚀更促进了这种侵蚀作用。纤维

素酶较易侵蚀到纤维中较大的空穴和粗毛细管中,扩大的空穴和毛细管,在图 1(c) 上可见到斑斑点点的黑孔洞。

纤维上的黑孔洞不是均衡地扩大,发生的部位应是纤维中最有利纤维素酶分子扩散的部位,显然是突出于织物纱线表面茸毛的根部和纱线交织处的纤维根部,因为这些部位的接触面最大,受力最强,酶分子扩散最快,侵蚀也就最严重,往往造成纤维断裂^[1]。所以,酶洗纺织品不烧毛,可达到胜于烧毛的光洁程度,得到较平滑光洁的织物表面,如图 1(d) 所示,即所谓的“生物抛光”效果。同时,纤维中扩大的空穴和毛细管等,能赋予酶处理后的织物一系列有价值的服用性能,如织物摸起来有轻薄感,手感柔软,吸湿性增加。柔软处理时,柔软剂分子能大量进入扩大的空穴和毛细管中,增强了纤维或纱线之间的润滑,使织物具有超级柔软效果^[2]。

2.2 对棉纤维超分子结构(结晶度)的影响

图 2 是酶处理前后纤维的 X 射线衍射图,表 1 为 X 射线衍射实验计算结果。由图 2 可见,经纤维素酶处理 4 h,棉纤维的 X 射线衍射谱图的形状相同。从表 1 和图 2 可知,晶面 101 的吸收峰的半峰宽稍增(从 1.68° 增至 1.71°),其晶区的晶粒尺寸变化很小(4.72 nm 减至 4.64 nm);晶面 $10\bar{1}$,002 的吸收峰的半峰宽稍减小(分别从 1.56° 减少到 1.41° ;从 2.07° 减少到 1.89°),其晶区的晶粒尺寸稍有增加,(分别从 5.09 nm 增至 5.63 nm ;从 3.87 nm 增至 4.24 nm)。

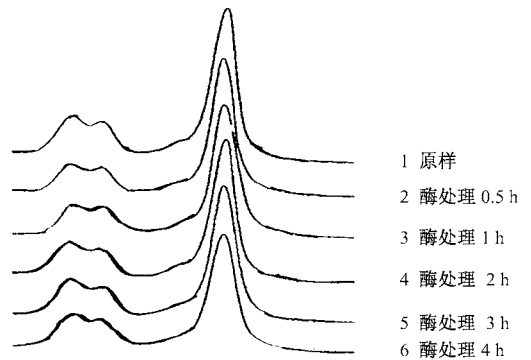


图 2 酶处理前后棉纤维的 X 射线衍射图

表 1 X 射线衍射实验计算结果

试样	101 晶面			$10\bar{1}$ 晶面			002 晶面			结晶度/ %
	2θ ($^\circ$)	半峰宽/ ($^\circ$)	晶粒尺寸/ nm	2θ ($^\circ$)	半峰宽/ ($^\circ$)	晶粒尺寸/ nm	2θ ($^\circ$)	半峰宽/ ($^\circ$)	晶粒尺寸/ nm	
原样	14.90	1.68	4.72	16.56	1.56	5.09	22.84	2.07	3.87	53.33
酶处理 0.5 h	14.88	1.95	4.06	16.74	1.62	4.90	22.78	2.07	3.87	52.00
酶处理 1 h	14.88	1.71	4.64	16.54	1.50	5.29	22.78	1.98	4.05	50.36
酶处理 2 h	14.90	1.74	4.56	16.44	1.56	5.09	22.82	1.86	4.31	49.73
酶处理 3 h	14.98	1.62	4.89	16.88	1.44	5.52	22.92	1.98	4.05	49.33
酶处理 4 h	14.84	1.71	4.64	16.44	1.41	5.63	22.68	1.89	4.24	47.15

根据纤维二相结构模型, 体积结晶度 $f_v^c = V_c / (V_a + V_c) \times 100\%$, 式中 V 为体积, c 为结晶, a 为非结晶; 质量结晶度 $f_a^w = W_c / (W_a + W_c) \times 100\%$, 式中, W 为质量, c 为结晶, a 为非结晶。纤维的无定形区结构松散, 侧序度较低, 从这个意义上讲, 纤维素纤维发生降解的主要区域是无定形区, 即减少的是 V_a 或 W_a , 若 V_c 或 W_c 基本不变, 则 f_v^c 或 f_a^w 相对增大, 应该表现为结晶度增加。但根据本实验中棉纤维的 X 射线衍射图计算结晶度, 经纤维素酶处理 4 h, 棉纤维的结晶度有降低的趋势, 从原样的 53.33% 降至 47.15%。原因可能是: 1) 虽然棉纤维晶区的高致密性(高侧序度), 使酶分子不可能渗透到纤维晶区的内部, 但由于结晶区边缘的纤维素大分子链暴露在外, 可以被内切酶(C_x) 切断, 且暴露的纤维素大分子非还原性末端也同样可受到外切酶(C_1) 的酶解, 切下纤维二糖, 这样, 在外切和内切酶的协同作用下, 对纤维的结晶区起到“蚕食”的作用, 使结晶区也逐渐减少, 即 V_c 或 W_c 也有减少的可能^[4]。2) 纤维素酶先进攻纤维的无定形区, 然后在结晶区的周围解晶, 将晶区转变为无定形区。棉纤维的纤维素酶改性很可能是一种非水解性的解链因子或解氢酶的作用下, 使纤维素链间和链内氢键打开, 结晶纤维素疏解、分散, 形成无序的非结晶纤维素, 然后, 在复合酶各组分的作用下, 进行改性分解。所以, 根据结晶度的变化和以上的分析可知, 纤维素酶对纤维素的作用不仅发生在无定形区, 且“蚕食”晶区, 并有可能将晶区转变为无定形区。

2.3 对棉纤维聚合度的影响

随着酶用量和处理时间的增加, 表征纤维分子结构的聚合度 DP 也随之下降, 且曲线上各点的斜率逐渐降低, 如图 3 所示。

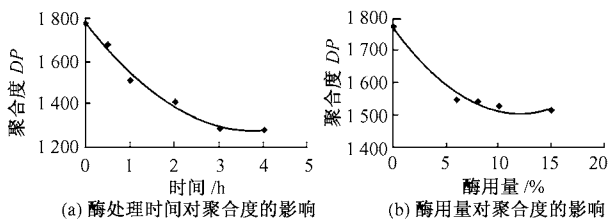


图 3 纤维素酶整理对棉纤维聚合度的影响

这是因为浓度较低或时间较短时, 内切 C_x 酶的作用占主导地位, 纤维大分子被切断, DP 下降, 但被切断的分子大部分仍保留在织物本体上, 对失重贡献小。在酶浓度较高或处理时间较长时, 虽然 C_x 酶作用也在增加, 但外切 C_1 酶和 β -葡萄糖苷酶的作用增加更多, 占主导地位, 棉纤维被降解成可脱离织

物本体的小分子的数量增加, 表现为对失重贡献大, 减量率增大, 而失去的部分对 DP 改变没有贡献, 所以, 此时 DP 的下降趋势越来越平缓。

2.4 对棉织物柔软性能的影响

织物的柔软性能以弯曲长度来表示, 弯曲长度愈小, 则说明织物的柔软性愈好。从图 4 可知, 酶处理样品的弯曲长度均较未处理样品小, 手感有了明显改善。但处理时间超过 2 h 后, 织物的弯曲长度变化小。

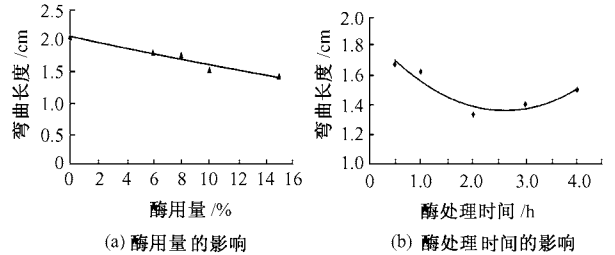


图 4 纤维素酶整理对棉织物柔软性能的影响

2.5 对棉织物强力性能的影响

酶整理对棉织物强力的影响如图 5 所示。从图 5 可知, 随减量率的增加, 强力损失增加。当减量率小于 4%, 强力损失在 10% 以下, 随着减量率的进一步提高(4%~6%), 强力损失明显增加(接近 30%); 当减量率大于 6% 以后, 强力损失趋于平缓。这一现象表明了减量与强力降低之间的内在联系, 纤维素纤维变细, 大分子变小, 缺陷扩大等引起减量的原因, 也是强力下降的根源。所以, 在用纤维素酶处理织物时, 减量率应掌握在 4% 左右, 使强力损失控制在 10% 以内, 否则将影响织物的服用性能。

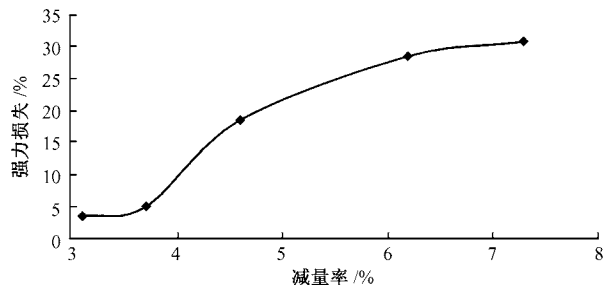


图 5 酶整理后织物的减量率与强力损失的关系

3 结 论

1) 纤维素酶在使棉纤维表面发生部分剥蚀的同时, 也侵蚀到纤维的空穴和毛细管中, 酶洗纺织品得到了较平滑的织物表面。

2) 酶处理使棉纤维的结晶度稍下降, 这说明纤维素酶对纤维素的作用不仅发生在无定形区, 且

(下转第 38 页)

(上接第 35 页)

“蚕食”晶区,并有可能将晶区转变为无定形区。

3) 经纤维素酶处理后,棉纤维的聚合度 DP 随减量率的增加而下降。

4) 酶处理织物的柔软性提高,强力有所下降。在用纤维素酶处理棉织物时,减量率应掌握在 4% 左右,使强力损失控制在 10% 左右,否则将影响织物的服用性能。

参考文献:

[1] Artur Cavaco, Paulo Luis Almeida. Hydrolysis of cotton cellulose by

cellulased from trichoderma reesei[J]. Text Res J, 1998, 68(4): 273 - 280 .

[2] Ya L, Tereschenko. The use of cellulase to improve the sorption properties of cellulosic wound dressings[J]. J Text Inst, 1998, 89(3): 570 - 578 .

[3] 中国纺织大学. 纺织材料实验教程[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1987. 147 .

[4] 宋桂经, 岳书彬. 纤维素酶 TCL 及其在纺织品加工中的应用 [A]. 见: 全国发酵工程学会. 第二届全国发酵工程学术讨论会论文集[C]. 北京: 全国发酵工程学会, 1998. 248 - 251 .