

文章编号:0253-9721(2010)03-0083-05

# 离子液体/蛋白酶对羊毛表面的亲水化改性

袁久刚, 王 强, 范雪荣, 周丽华, 冯 菲

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学), 江苏 无锡 214122)

**摘 要** 为提高羊毛表面的亲水性,利用氯化1-丁基-3-甲基咪唑离子液体对羊毛角蛋白的良好溶解能力,将其用作羊毛蛋白酶预处理。将离子液体预处理和蛋白酶处理联合,完成对羊毛表面的亲水化改性。结果显示,离子液体预处理对羊毛蛋白酶法处理后纤维的润湿性能有明显促进作用。经过联合处理后,织物润湿时间下降,纤维吸水量增加,润湿接触角测试显示织物表面自由能降低。通过减量率测试和XPS分析可以看出,离子液体预处理有效促进了蛋白酶对纤维的水解效果,预处理后纤维表层亲水性基团增加,促进了织物润湿性能的提高。

**关键词** 离子液体;蛋白酶;羊毛;润湿性;减量率

中图分类号:TS 195. 6 文献标志码:A

## Hydrophilic surface modification of wool by ionic liquid/protease treatment

YUAN Jiugang, WANG Qiang, FAN Xuerong, ZHOU Lihua, FENG Fei

(Key Laboratory of Eco-Textiles (Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract** In order to improve the wettability of wool, an ionic liquid (IL) 1-butyl-3-methylimidazolium chloride which has a good solubility for wool keratin was employed as a pretreatment step in protease processing for the hydrophilic modification of wool. The effect of IL pretreatment combined with protease process on the wettability of wool fibers and fabric was analyzed through wetting time, water uptake and contact angle tests. The results revealed that IL pretreatment could sufficiently improve the efficiency of protease processing. The wettability of wool samples after the combined treatments was improved. The water wetting time and contact angle of wool fabric decreased quickly while water uptake of wool fibers increased. The tests of weight loss and XPS showed that IL pretreatment improved the hydrolyzation efficiency of protease, and thus inducing more hydrophilic protein groups exposed.

**Key words** ionic liquid (IL); protease; wool; wettability; weight loss

羊毛是物理化学结构较为复杂的纤维之一,完整的羊毛纤维从外到内可以分为鳞片层、皮质层和髓质层。在这些结构中,虽然鳞片层质量仅占纤维总量的10%,但是在羊毛的加工中起着极其重要的作用<sup>[1-2]</sup>。一方面,鳞片层具有定向摩擦效应,使得羊毛易毡缩,达不到机可洗标准;另一方面,鳞片表面覆盖1层0.9 nm厚、憎水性极强的类脂层(主要化学成分是二十酸和18-甲基二十酸),该类脂层与其下的蛋白质以化学键结合,使得鳞片表层具有极强的化学稳定性<sup>[3]</sup>。鳞片层的强疏水性和化学稳

定性对染料、生物大分子以及高分子树脂在羊毛表面的吸附和扩散产生了严重影响。因此,对羊毛鳞片层进行破坏或改性,从而达到改善羊毛润湿性能,提高其对各种化学物质的吸附能力,一直是羊毛整理加工的主要研究内容。

近年来,随着生物技术的快速发展,酶催化技术以其处理条件温和,节约能源以及减少污染等特点在纺织工业中得到了广泛应用<sup>[4-5]</sup>,但是单独采用蛋白酶对羊毛进行整理时,鳞片表层的疏水性和化学稳定性阻碍了蛋白酶在表面的吸附和扩散,大大

收稿日期:2009-08-20 修回日期:2009-11-03

基金项目:国家高科技研究发展计划项目(2008AA02Z203);江苏省研究生创新项目(CX08B\_126Z)

作者简介:袁久刚(1982—),男,博士生。主要研究方向为纺织品生态加工技术。范雪荣,通讯作者,E-mail:wxfxr@163.com。

降低了其处理效率,因此,蛋白酶处理前需要对羊毛表面进行预处理。目前,工业生产中多采用含氯氧化剂来处理,而含氯氧化剂在使用过程中会产生大量的可吸附卤化物,造成环境污染,欧美一些国家已经禁止使用<sup>[6]</sup>。

离子液体(Ionic liquid, IL)是近年来发展起来的新型环保溶剂。与一般有机溶剂不同,离子液体是完全由阴阳离子构成的盐类,一般在室温或者接近室温以液体状态存在<sup>[7]</sup>。由于具有溶解能力强,不易挥发,不易燃,强极性,无毒,无污染以及可回收等优点<sup>[8]</sup>,离子液体被公认为继超临界流体和双水相之后的第3种环保溶剂,目前已经在材料科学、环境科学、生物工程等领域得到了长足发展。在纺织工业中,离子液体已经在纤维再生<sup>[9-12]</sup>、纤维改性<sup>[13-14]</sup>和废水处理<sup>[15]</sup>等方面得到了广泛研究。本文采用对角蛋白具有强溶解能力的氯代-1-丁基-3-甲基咪唑盐离子液体(1-butyl-3-methylimidazolium chloride, 简称[Bmim]Cl)对羊毛进行预处理<sup>[12]</sup>,以代替传统的化学预处理,减轻对环境的污染。通过分析羊毛润湿时间、吸水量和润湿接触角的变化,研究离子液体预处理对蛋白酶处理后羊毛润湿性能的促进作用,以及二者联合处理对羊毛润湿性能的改善效果。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与仪器

[Bmim]Cl,河南利华制药有限公司,高级纯, Savnise 蛋白酶,诺维信公司,16 000 U/g;羊毛纤维,无锡百芳毛纺厂,细度为25 μm;纯羊毛华达呢织物,无锡协新集团,面密度为220 g/m<sup>2</sup>;盐酸、无水乙醇、三(羟甲基)氨基甲烷(Tris)和二氯甲烷等化学试剂均购自国药化学试剂有限公司,分析纯。

W-O 数控油浴锅,无锡申科仪器有限公司; Rapid 恒温振荡水浴锅,厦门瑞比精密仪器有限公司;AL204 精密天平,梅特勒-托利多仪器(上海)有限公司;PHI 5000C ESCA 光电子能谱仪,美国 Perkin Elmer 公司;DSA100 型液滴形状分析仪,德国 Krüss 公司。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 样品处理

样品预处理:以二氯甲烷为溶剂,采用索氏萃取器对羊毛纤维或织物进行萃取,时间为3 h。

离子液体处理工艺:利用恒温油浴锅将离子液

体加热到(100 ± 1) °C 后,放入羊毛纤维或织物,处理10 min,轧去附着的离子液体后采用45 °C 的乙醇<sup>[16]</sup>和去离子水各洗涤3次,室温晾干。

蛋白酶处理工艺:酶质量浓度为1 g/L,Tris/HCl 缓冲溶液 pH = 8.5,浴比(织物质量与缓冲溶液体积比)为1:100,处理温度为45 °C,处理时间为1 h,处理完毕后高温灭酶,去离子水洗涤3次,室温晾干。

对经过以上不同方法处理的样品分别进行编号:未处理样品为 Un;离子液体处理样品为 IL;蛋白酶处理样品为 Ps;离子液体 + 蛋白酶处理样品为 IL & Ps。

#### 1.2.2 润湿时间的测定

将羊毛织物在标准大气条件下预平衡24 h后,用大头针将其四角固定以使布面平整。使用微量进样器在距离织物上方2 cm处向织物表面滴下体积为20 μL的液滴,用秒表记录液滴完全润湿的时间,每块织物测5个点,取平均值<sup>[17]</sup>。

#### 1.2.3 吸水量的测定

按照文献[18]的测试方法进行。称取1 g左右的羊毛散纤维试样,将其置于200 mL、30 °C 去离子水中恒温振荡4 h,然后离心(3 000 r/min, 10 min, 室温)去除自由水分,迅速称得湿态质量,记为  $M_1$  (g);之后将试样于(105 ± 2) °C 烘箱内烘2.5 h,称取干态质量,记为  $M_2$  (g)。按下列公式计算吸水量<sup>[18]</sup>:

$$\text{吸水量} = \frac{M_1 - M_2}{M_2}$$

#### 1.2.4 润湿接触角的测定

将羊毛织物平整固定于仪器平台上,待水滴滴在羊毛织物上开始计时,20 s后使用 DSA100 型液滴形状分析仪对水滴形状进行拍照,利用分析软件测试水滴与织物之间所形成的接触角。每个样品分别测试5次,取平均值。

#### 1.2.5 减量率的测定

$$\text{减量率} = (1 - M/M_0) \times 100\%$$

式中: $M_0$  为处理前纤维干态质量,g; $M$  为处理后纤维干态质量,g。

为防止烘干法称量造成蛋白质的变性,实验中纤维干态质量按下式<sup>[19]</sup>计算:

$$W = W_s / (1 + R)$$

式中: $W$  为纤维干态质量,g; $W_s$  为标准大气条件下纤维质量,g; $R$  为纤维回潮率,%。回潮率的测试参照 GB/T 9995—1997。

#### 1.2.6 表面元素分析

采用 PHI 5000C ESCA System 分析样品表面的

各元素相对含量。测试条件为铝/镁靶,高压为14.0 kV,功率为250 W,真空度优于 $1.33 \times 10^{-6}$  Pa。

## 2 结果与讨论

### 2.1 预处理对羊毛织物润湿时间的影响

润湿时间是评价织物润湿性能的最简便方法。当液体与织物接触后,由于毛细效应产生的压力差,液体会沿纤维间空隙向织物内部渗透,其时间的长短直接反映了水滴在织物内部的扩散速率。对不同方法处理后的羊毛织物进行水滴润湿时间测试,结果见表1。

表1 羊毛织物的水滴润湿时间  
Tab.1 Wetting time of wool fabric

样品	Un	Ps	IL	IL & Ps
时间/s	>1 800	1 642	1 418	520

由表1可以看出,未处理的羊毛织物(Un)具有极强的拒水性能,经过30 min测试后,水滴仍不能渗入织物内部。单独经过蛋白酶处理的织物(Ps),水滴扩散速率加快,润湿时间略有下降。与蛋白酶处理相比,离子液体处理织物(IL)的水滴润湿时间进一步降低,但是二者单独处理对织物的润湿性能改善并不是很好。联合处理织物(IL&Ps)润湿时间明显降低,这说明在提高织物润湿性能方面,离子液体预处理对蛋白酶处理产生了明显的促进作用,二者联合具有协同作用。

### 2.2 预处理对羊毛织物润湿接触角的影响

为了进一步研究离子液体预处理对羊毛织物润湿性能的影响,对经过不同方法处理后的织物进行静态润湿接触角测试,结果如图1所示。

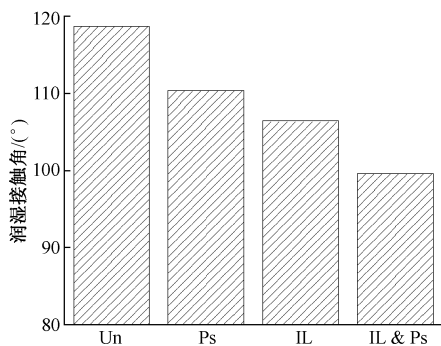


图1 不同方法处理后织物的润湿接触角  
Fig.1 Contact angle of wool fabric treated with different methods

从图1可以看出:未处理羊毛织物的润湿接触角接近 $120^\circ$ ,单独经蛋白酶和离子液体处理都可以降低织物表面润湿接触角,但是离子液体处理效果更好一些,经过二者联合处理后,织物的润湿接触角降低至 $99.7^\circ$ 。这主要是由于在未处理羊毛纤维鳞片表面覆盖一层憎水性极强的类脂物质,从而阻碍了水滴在织物表面的铺展。另外,该物质还具有极强的化学稳定性,所以单独采用蛋白酶处理时,蛋白酶对类脂层的去除主要是通过水解 CMC 层 (cell membrane complex, 细胞膜间复合物)使鳞片剥除来达到的,因此对织物润湿性能提升有限。与之相反,离子液体是具有强溶解性的物质,研究已经证实 [Bmim]Cl 离子液体可以溶解羊毛<sup>[12]</sup>,对纤维表层也有溶蚀作用<sup>[14]</sup>,因此,离子液体对类脂层以及鳞片均有一定程度的破坏与去除作用,从而使得其下的蛋白质层暴露,亲水性基团增多,对润湿性能的提高比较明显。另外,离子液体对鳞片表层的破坏作用可以进一步扩大蛋白酶的底物作用范围,提高蛋白酶对鳞片的去除效果,所以二者联合处理后,织物润湿性能明显提高。

### 2.3 预处理对羊毛纤维吸水量的影响

纤维吸水量大小与纤维本体性质息息相关。对于亲水性纤维而言,由于纤维表面及内部均含有较多的亲水性基团,所以水分子既可以在纤维表面吸附,而且还可以渗入纤维内部,因此,纤维的吸水量可以全面反映纺织品的吸水性和保水性能<sup>[20]</sup>。

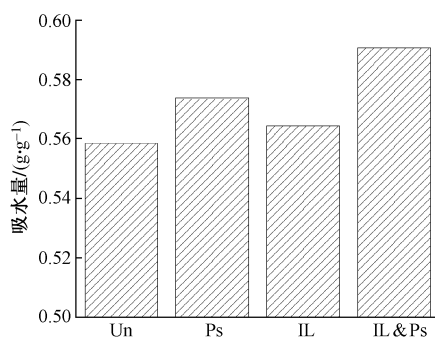


图2 不同方法处理后羊毛纤维的吸水量  
Fig.2 Water uptake of wool fiber treated with different methods

从图2可以看出:单独经蛋白酶和离子液体处理都可以增加纤维的吸水量,但是蛋白酶处理对吸水量的提高更加明显。这主要是由于离子液体处理主要集中在表层,仅依靠表层亲水基团数量的增加来改变吸水量,所以变化趋势很小。而蛋白酶对纤维的水解则主要集中在纤维 CMC 层,羊毛纤维经过

蛋白酶处理后,鳞片间空隙的增加使得纤维内部有更多空间来容纳水分子,而且蛋白酶水解部位亲水基团增多,从而导致吸水量迅速增加。当二者联合处理时,这种效果更加明显,所以联合处理后的纤维吸水量也最大。

## 2.4 预处理对羊毛减量率的影响

从以上润湿性能变化可知,离子液体预处理对蛋白酶水解羊毛起到了很好的促进效果。为了验证这一推断,分别测试不同方法处理后纤维的减量率,结果如图 3 所示。

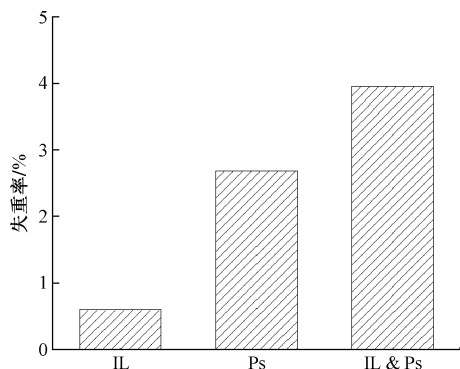


图 3 不同方法处理后羊毛织物的减量率

Fig. 3 Weight loss of wool fabric treated with different methods

从图 3 可以看出,离子液体单独处理对羊毛织物的减量率非常低,只有 0.73%。而蛋白酶处理则可以明显提高羊毛织物的减量率。这主要是因为离子液体是采用溶解方法来达到减量效果的,短时间内离子液体对纤维的溶解主要发生在纤维表层,从而导致减量率很低。但是经过预处理后的纤维再经蛋白酶处理时,减量率提高了近 40%,这充分说明离子液体对纤维表层的减量有利于提高蛋白酶的作用可及度和水解速率,从而可以有效改善羊毛的表面性能,提高织物润湿性能。

## 2.5 纤维表面元素分析

对不同方法处理后的纤维表面进行元素分析,结果如表 2 所示。

表 2 不同方法处理后纤维表面元素含量变化

Tab. 2 Chemical composition of wool fiber surface treated with different methods

样品	C1s	O1s	N1s	S2p	O/C
Un	74.29	14.53	7.43	2.50	19.56
Ps	73.4	14.83	8.27	2.41	20.20
IL	70.99	16.72	7.50	2.20	23.55
IL & Ps	71.03	16.85	7.36	1.79	23.72

从表 2 可以看出,由于鳞片类脂层的存在,未处理羊毛表面 C 元素含量非常高。经过蛋白酶单独处理后,纤维表面的 C 元素含量略有下降,而 O 元素含量略有升高,O/C 比值提高,但是这种变化并不明显。这充分说明蛋白酶对纤维的作用主要集中在纤维鳞片间隙的 CMC 层,而对纤维表层作用效果微弱,因此对羊毛表面润湿性能的影响较小。经过离子液体单独处理后,羊毛表面的 C 元素含量显著降低,O 元素含量显著增加,O/C 比值得到很大提高,这表明由于离子液体的溶解作用使纤维表面部分脂类物质去除,导致 C 元素含量降低,而内部亲水的羧基等基团的外露则导致 O 元素含量的提高;经过离子液体预处理和蛋白酶联合处理后,O 元素含量进一步增加,而 C 元素含量基本不变,O/C 比值更是提高到 23.72。通过 S 元素含量显著降低以及图 3 中减量率迅速增大这些现象可以推断,联合处理去除鳞片层,导致纤维表面组成发生了很大变化,从而改变了羊毛润湿性能。

## 3 结 论

通过对织物润湿时间、润湿接触角和吸水量的分析可以看出:单独经蛋白酶处理和离子液体处理都只能有限提高羊毛润湿性能;二者联合处理能起到协同作用,从而可以有效改善羊毛的各项润湿性能。通过减量率测试和纤维表面元素分析,可以很好地解释这一现象:离子液体对纤维的处理主要集中在纤维表层,其强溶解性可以对纤维表层进行溶解破坏,从而使得其下的蛋白质层暴露。一方面提高了亲水性基团的数目,从而对润湿性能有较好提升效果;另一方面,离子液体对鳞片表层的破坏作用,可以扩大蛋白酶的底物作用范围,提高蛋白酶对鳞片的去除效果。所以经过二者联合处理后,织物润湿性能明显提高。

FZXB

### 参考文献:

- [1] BRADBURY J H. The morphology and chemical structure of wool [J]. Pure and Applied Chemistry, 1976, 46 (2-4): 247-253.
- [2] SIMPSON W S, CRAWSHAW G H. Wool: Science and Technology [M]. Cambridge: Woodhead, 2002: 60-80.
- [3] HERR T J. Determining the lipid layer thickness on wool fiber surfaces using XPS [J]. Textile Research Journal, 1995, 66(2): 122.

- [ 4 ] FAN Zenglu, ZHU Quan, DAI Jinjin. Enzyme treatment of wool [J]. Journal of Donghua University: English Edition, 2001, 18(2): 112.
- [ 5 ] SCHUMACHER K, HEINE E, HÖCKER H. Extremozymes for improving wool properties [J]. Journal of Biotechnology, 2003, 89(2-3): 281.
- [ 6 ] 王晶. 羊毛染色及防缩氯化预处理中的 AOX 问题[J]. 印染, 2000, 26(7): 42-45.  
WANG Jing. AOX in wool dyeing and felt proofing [J]. Dyeing & Finishing, 2000, 26(7): 42-45.
- [ 7 ] SEDDON K R. Ionic liquids for clean technology [J]. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 1997(2): 351-356.
- [ 8 ] 张锁江, 吕兴梅. 离子液体从基础研究到工业应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006.  
ZHANG Suojiang, LÜ Xingmei. Ionic Liquids: From Fundamentals to Applications [M]. Beijing: Science Press, 2006.
- [ 9 ] SWATLOSKI R P, SPEAR S K, HOLBREY J D, et al. Dissolution of cellulose with ionic liquids [J]. Journal of the American Chemical Society, 2002, 124(18): 4974-4975.
- [ 10 ] PHILIPS D M, DRUMMY L F, CONRADY D G, et al. Dissolution and regeneration of bombyx mori silk fibroin using ionic liquids [J]. Journal of the American Chemical Society, 2004, 126(44): 14350-14351.
- [ 11 ] PHILIPS D M, DRUMMY L F, NAIK R R, et al. Regenerated silk fiber wet spinning from an ionic liquid solution [J]. Journal of Materials Chemistry, 2005, 15(39): 4206-4208.
- [ 12 ] XIE Haibo, LI Shenghai, ZHANG Suobo. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers [J]. Green Chemistry, 2005, 7(8): 606-608.
- [ 13 ] 胡仁志, 张波兰, 张永金, 等. 离子液体改性苧麻纤维性质研究[J]. 武汉科技学院学报, 2004, 17(5): 25-28.  
HU Renzhi, ZHANG Bolan, ZHANG Yongjin, et al. Study on the properties of ramie fiber modified with ionic liquid [J]. Journal of Wuhan University of Science and Engineering, 2004, 17(5): 25-28.
- [ 14 ] 袁久刚, 范雪荣, 王强. 离子液体对羊毛纤维的改性作用研究[J]. 纺织学报, 2008, 29(8): 60-62.  
YUAN Jiugang, FAN Xuerong, WANG Qiang. Modification of wool fibers using ionic liquid [J]. Journal of Textile Research, 2008, 29(8): 60-62.
- [ 15 ] 李长平, 辛宝平, 徐文国, 等. 疏水性离子液体萃取脱色水溶性染料实验研究[J]. 北京理工大学学报, 2006, 26(7): 647-650.  
LI Changping, XIN Baoping, XU Wenguo, et al. Decolorization of soluble dyes by extraction using hydrophobic ionic liquid [Bmim]PF<sub>6</sub> [J]. Transactions of Beijing Institute of Technology, 2006, 26(7): 647-650.
- [ 16 ] DOMAŃSKA U, BOGEL-LUKASIK E. Solid-liquid equilibria for systems containing 1-butyl-3-methylimidazolium chloride [J]. Fluid Phase Equilibria, 2004, 218(1): 123-129.
- [ 17 ] WANG Ping, WANG Qiang, FAN Xuerong, et al. Effects of cutinase on the enzymatic shrink-resist finishing of wool fabrics [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2009, 44(5): 302-308.
- [ 18 ] NATSUKO Kohara, TOSHINARI Nakajima. Influence of succinylation on the interactions of wool fibers and water [J]. Textile Research Journal, 2004, 74(10): 855-860.
- [ 19 ] ZHOU Wenlong, SUN Kai. Protease selection and technology optimization in biofinish of wool [J]. Journal of Donghua University: English Edition, 1999, 16(2): 101-105.
- [ 20 ] 王其, 冯勋伟. 织物液态水传导测试方法研究[J]. 北京纺织, 2001(5): 48-52.  
WANG Qi, FENG Xunwei. Study on the means of measuring wet permeability on fabrics [J]. Beijing Textile Journal, 2001(5): 48-52.