

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017110211005

非离子表面活性剂协同生物酶对大麻纤维的煮练工艺及其性能表征

刘琨 赵欣 李海楠 程金亮

(齐齐哈尔大学 轻工纺织学院, 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

摘要: 采用非离子表面活性剂 PEG4000、Tween20 协同果胶酶、半纤维素酶和漆酶复配对大麻细纱进行煮练脱胶, 通过正交试验确定了煮练的最佳工艺条件: PEG4000 用量为 0.03 g/(g 干底物)、Tween20 用量为 0.09 g/(g 干底物)、果胶酶 16% (owf)、半纤维素酶 12% (owf)、漆酶 14% (owf); 反应温度 40℃、反应时间 100 min; 柠檬酸-柠檬酸钠缓冲液调节处理液 pH 值为 4.6。对添加 PEG4000 和 Tween20 协同生物酶煮练、生物酶煮练以及未处理的大麻纤维进行红外光谱、X-射线衍射和扫描电镜表征。结果表明: 添加 PEG4000 和 Tween20 协同生物酶煮练的脱胶效果更好, 对纤维的损伤较小, 同时处理后的大麻纤维表面光滑, 无麻点, 结晶度下降, 无定形区增加。

关键词: 大麻细纱; PEG4000; Tween20; 果胶酶; 半纤维素酶; 漆酶; 性能表征

中图分类号: TS 124.2

文献标志码: A

Nonionic surfactants synergize with enzymes to scouring hemp fiber and its properties characterization

LIU Kun, ZHAO Xin, LI Hainan, CHENG Jinliang

(College of Light and Textile Industry, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

Abstract: Non-ionic surfactant PEG4000 and Tween20 synergize with pectinase, hemicellulose and laccase were applied in scouring of hemp fiber. The optimum conditions of scouring were determined by orthogonal test: PEG4000 usage 0.03 g/(g dry substrate), Tween20 usage 0.09 g/(g dry substrate), pectinase usage 16% (owf), cellulose usage 12% (owf), laccase usage 14% (owf), treated at 40 °C for 100 min under pH value 4.6. Hemp fiber treated with PEG4000 and Tween20 synergize with enzyme scouring, enzyme scouring and control hemp fiber were characterized by X-ray diffraction, infrared spectroscopy and scanning electron microscopy. The results showed that the degumming effect of PEG4000 and Tween20 synergize enzyme scouring was better and the damage on the fiber was less, and the surface of the fibers after treatment was smooth without pitting, the crystallinity was decreased while the amorphous region was increased.

Keywords: hemp yarn; PEG4000; Tween20; pectinase; cellulose; laccase; properties characterization

大麻纤维是最早被利用纤维之一, 大麻织物具有良好抗紫外线功能、吸湿透气性能卓越、不易产生静电能力能够有效的避免静电积聚^[1-3]。同时大麻纤维拥有天然的保健功能, 纤维中含有十多种对人体健康十分有益的微量元素^[4-6]。同时大麻纤维具

有良好的抗菌抑菌作用, 特别适合用来做内衣、鞋垫、床单等^[7-8]。因此, 近些年对大麻纤维纺织品进行了更加深入全面的研究^[9-11]。大麻纤维中果胶、木质素等的含量直接影响着它的性能及品质。本文采用非离子型表面活性剂 PEG4000、Tween20 协同果胶酶、半纤维素酶和漆酶复配对大麻细纱进行煮练脱胶, 通过正交试验的方法确定出了最佳工艺条件, 并用 X-射线衍射、红外光谱和扫描电子显微镜对脱胶后的大麻纤维进行表征。

收稿日期: 2017-11-22

第一作者简介: 刘琨, 硕士生, 研究方向为麻类纤维纺织整理工艺研究。通信作者: 赵欣, E-mail: zx427213@sina.com。

1 试验

1.1 材料与仪器

材料: 大麻细纱(克山金鼎亚麻(集团)公司)、PEG4000、Tween20(天津天泰精细化学品有限公司)、果胶酶(生化试剂,国药集团化学试剂有限公司)、半纤维素酶、漆酶(生化试剂,北京华迈科生物技术有限责任公司)、柠檬酸(天津市科密欧化学试剂有限公司)、柠檬酸钠(天津市东丽区天大化学试剂厂)、渗透剂 JFC(辽阳奥克化学品有限公司)、活性红 SHF-GD(吴江桃源染料有限公司)、元明粉(天津市科密欧化学试剂有限公司)、 Na_2CO_3 (西安化学试剂厂)。

仪器: HH-S II.6 型电子恒温水浴锅(江苏省金坛市华峰仪器有限公司)、FA1004 型电子天平(上海上平仪器公司)、Model Y802 K 型快速烘箱(莱州市电子仪器有限公司)、YG061F/PC 型电子单纱强力仪(莱州市电子仪器有限公司)、DELTA320 型 PH 计(上海精密科学仪器有限公司)、D8 型 X-射线衍射仪(德国 BRUKER-AXS)、Specdrum 红外光谱仪(美国 PE 公司)、S-4300 型扫描电子显微镜(HITACHI 公司)、722 型可见分光光度计(上海第三分析仪器厂)。

1.2 工艺及配方

1.2.1 煮练

工艺流程: 取烘干至恒质量的大麻细纱→称量→酶煮练→热水洗(65℃)→冷水洗(25℃)→轧干→热水洗(65℃)→冷水洗(25℃)→烘干→称量。

工艺配方: pH 值 4~5(缓冲液柠檬酸-柠檬酸钠调节), 温度在 40~60℃, 浴比 1:50, 渗透剂 JFC 1.0 g/L, 果胶酶 12%~16% (owf), 半纤维素酶 12%~16% (owf), 漆酶 10%~14% (owf), PEG4000、Tween20 用量 0.03%~0.09% (owf)。

1.2.2 染色工艺

工艺配方: 染料活性红 SHF-GD 2% (owf), Na_2CO_3 30 g/L, 元明粉 50 g/L, 浴比 1:50。

工艺流程: 取经预处理后的大麻细纱 1 g, 大麻细纱染色工艺升温曲线如图 1 所示。

1.3 性能测试

减量率: 大麻细纱的脱胶程度可以通过减量率反映, 也可初步理解为胶质去除率, 减量率计算公式为:

$$\text{减量率} = (M_1 - M_2) / M_1 \times 100\%$$

式中: M_1 是处理前试样干态质量, g; M_2 是处理后

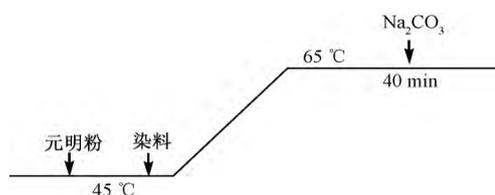


图 1 大麻细纱染色工艺升温曲线

试样干态质量 g。

断裂强力: 参照 GB/T 18147.5—2000《大麻纤维试验方法 第 5 部分: 断裂强度试验方法》进行测试。

上染百分率: 用 722 型分光光度计在染料的最大吸收波长处分别测染前染后染液吸光度 A_0 和 A_1 则

$$\text{上染百分率} = (1 - A_1/A_0) \times 100\%$$

红外光谱: 在扫描范围为 4 000~500 cm^{-1} 、相对湿度为 35%、恒温 20℃ 条件下测试。

X-射线衍射条件为: 管电流 30 mA、管电压 40 kV、Step time 0.4 s、Step 0.030°, 在 10°~40° 范围内进行扫描, 得纤维试样的 X-射线衍射强度曲线谱图。

扫描电子显微镜: 将试样纤维剪成 5 mm 左右, 剥离成单根纤维。测试条件为: 相对湿度 65%、恒温 20℃、加速电压为 15 kV, 测试前须将样品喷金处理。

2 结果与讨论

2.1 正交试验

选取反应时间、反应温度、pH 值、果胶酶用量、半纤维素酶用量、漆酶用量、PEG4000 用量及 Tween20 用量 8 个因素, 各因素选取 3 个水平对生物酶脱胶工艺进行正交试验优化, 采取 8 因素 3 水平的 $L_{27}(3^8)$ 的正交表, 结果见表 1。

由表 1 可以看出, 各因素对大麻细纱纤维减量率的影响顺序为: $A > B > D > H > F > C > E > G$, 最佳工艺为 $A_2B_1C_2D_3E_3F_2G_2H_3$ 。对大麻细纱纤维断裂强力影响的大小顺序为: $A > E > C > F > G > D > H > B$, 同时得出最佳工艺为 $A_2B_3C_3D_1E_1F_3G_1H_1$ 。对大麻细纱纤维上染百分率的影响顺序为: $A > H > F > E > C > D > B > G$, 可以看出最佳工艺为 $A_2B_1C_2D_2E_1F_3G_1H_3$ 。综上所述, 可得出最佳工艺条件为 $A_2B_1C_2D_3E_1F_3G_1H_3$, 具体条件为: 反应时间 100 min, 反应温度 40℃, 缓冲液 pH 值 4.6, 果胶酶、半纤维素酶及漆酶用量分别为 16% (owf)、12% (owf)、14% (owf), 非离子表面活性 PEG4000 和 Tween20 的用量分别为 0.03 g/(g 干底物)、

表1 酶处理工艺正交试验表

序号	时间 A/min	温度 B/℃	pH 值 C	果胶酶 用量 D/ % (owf)	半纤维素 酶用量 E/ % (owf)	漆酶用量 F/% (owf)	PEG4000 用量 G/ g · (g 干底物) ⁻¹	Tween20 用量 H/ g · (g 干底物) ⁻¹	减量率/ %	断裂强 力/cN	上染百 分率/%
1	90	40	4.4	12	12	10	0.03	0.03	14.64	544.7	69.94
2	90	40	4.4	12	14	12	0.06	0.06	15.19	454.3	65.80
3	90	40	4.4	12	16	14	0.09	0.09	14.99	591.5	68.66
4	90	45	4.6	14	12	10	0.03	0.06	14.75	520.2	68.03
5	90	45	4.6	14	14	12	0.06	0.09	14.53	423.4	70.89
6	90	45	4.6	14	16	14	0.09	0.03	14.78	527.5	67.71
7	90	50	4.8	16	12	10	0.03	0.09	14.18	679.8	66.43
8	90	50	4.8	16	14	12	0.06	0.03	15.54	504.4	66.43
9	90	50	4.8	16	16	14	0.09	0.06	15.18	514.9	66.75
10	100	40	4.6	16	12	12	0.09	0.03	13.84	648.9	65.80
11	100	40	4.6	16	14	14	0.03	0.06	16.51	635.1	73.86
12	100	40	4.6	16	16	10	0.06	0.09	16.90	554.2	68.34
13	100	45	4.8	12	12	12	0.09	0.06	16.47	811.3	68.98
14	100	45	4.8	12	14	14	0.03	0.09	14.01	747.9	68.66
15	100	45	4.8	12	16	10	0.06	0.03	14.08	556.0	66.75
16	100	50	4.4	14	12	12	0.09	0.09	14.84	586.2	74.44
17	100	50	4.4	14	14	14	0.03	0.03	14.23	664.9	67.39
18	100	50	4.4	14	16	10	0.06	0.06	13.27	634.0	63.25
19	110	40	4.8	14	12	14	0.06	0.03	14.00	762.8	63.25
20	110	40	4.8	14	14	10	0.09	0.06	13.64	492.6	65.48
21	110	40	4.8	14	16	12	0.03	0.09	15.13	637.0	60.06
22	110	45	4.4	16	12	14	0.06	0.06	13.72	671.3	67.07
23	110	45	4.4	16	14	10	0.09	0.09	14.04	519.8	64.52
24	110	45	4.4	16	16	12	0.03	0.03	14.00	539.4	62.29
25	110	50	4.6	12	12	14	0.06	0.09	14.23	554.3	60.38
26	110	50	4.6	12	14	10	0.09	0.03	13.19	757.4	65.16
27	110	50	4.6	12	16	12	0.03	0.06	13.14	538.3	65.48
减量率	k_1	14.86	14.98	14.32	14.44	14.52	14.30	14.51	14.26		
	k_2	14.91	14.49	14.65	14.35	14.54	14.74	14.60	14.65		
	k_3	13.90	14.20	14.45	14.88	14.61	14.63	14.55	14.76		
	R	1.01	0.78	0.33	0.53	0.10	0.44	0.09	0.50		
断裂强力	k_1	528.90	591.20	578.40	617.30	642.10	584.30	611.90	611.70		
	k_2	648.70	590.70	573.20	583.10	577.70	571.40	568.30	585.70		
	k_3	608.10	603.80	634.00	585.30	565.80	630.00	605.50	588.20		
	R	119.70	13.04	60.82	34.12	76.30	58.55	37.27	26.00		
上染百分率	k_1	67.85	67.22	66.90	66.82	67.64	65.62	67.08	66.15		
	k_2	68.61	66.47	67.47	67.15	66.76	66.86	66.29	65.15		
	k_3	63.60	66.37	66.29	66.09	65.65	67.58	66.69	67.99		
	R	5.01	0.85	1.18	1.06	1.11	1.96	0.79	2.08		

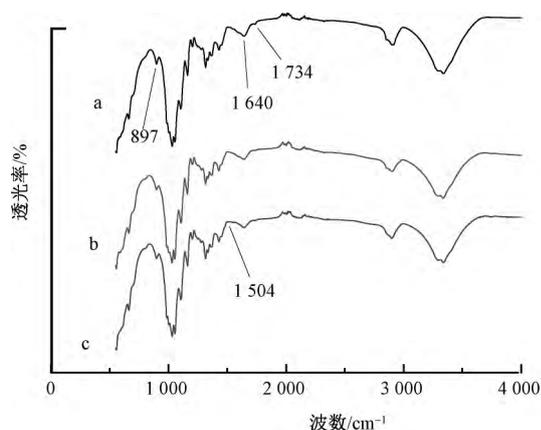
0.09 g/(g 干底物)。

2.2 红外光谱图

非离子表面活性剂 PEG4000、Tween20 协同生物酶处理前后大麻纤维的红外光谱如图 2 所示。

由图 2 可得出,在 897 cm^{-1} 范围内的峰为大麻

纤维中的 $\beta\text{-D}$ 葡萄糖苷键的特征吸收峰^[12-14],通过比较可以看出,在此处的峰的强弱顺序为 $a > b > c$,由此可以得出在脱胶过程中大麻中纤维素的含量在减少,由此可以看出加入 PEG4000、Tween20 协同生物酶处理大麻纤维比生物酶独自处理的效果更



a—未处理; b—生物酶处理; c—PEG4000、Tween20 协同生物酶处理。

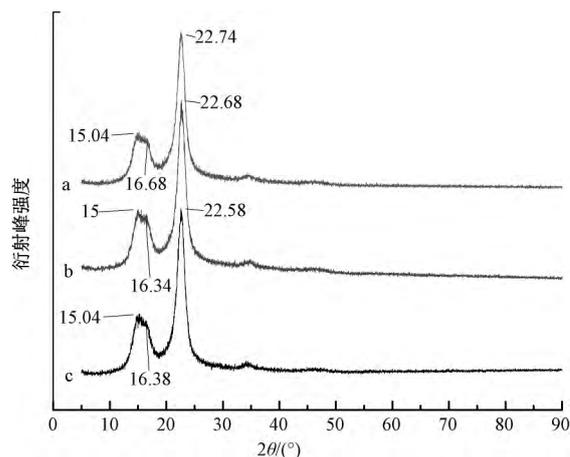
图2 大麻纤维的红外光谱图

佳。在 $1\ 280 \sim 1\ 200\ \text{cm}^{-1}$ 内在羟基—OH 的吸收峰经处理后峰型未发生变化,而此处为酚型结构木质素的吸收峰,由此可以得出煮练过程中果胶没有完全去除,从而使纤维黏结在一起保留了纤维的强度和可纺性。在 $1\ 640\ \text{cm}^{-1}$ 处为糖醛酸羧基的特征吸收峰,通过比较 a、b、c 可以看出该峰逐渐变宽变弱,由此可以得出,PEG4000、Tween20 协同生物酶处理大麻纤维对果胶的去除效果比生物酶处理后效果更好;同时在 $1\ 650 \sim 1\ 500\ \text{cm}^{-1}$ 范围内 a、b、c 3 条曲线相比在此间的峰逐渐消失,趋势越来越平滑,而此范围内为木质素芳环的振动吸收峰,由此可得出,在处理过程中木质素的含量在减少,通过对比 b、c 2 条曲线,能清楚看出 c 相对于 b 减少的更多,说明在处理大麻纤维过程中加入 PEG4000、Tween20 能有效的促进生物酶对大麻纤维上木质素的去除。在 $1\ 734\ \text{cm}^{-1}$ 处是半纤维素的特征吸收峰,由图可以看出经处理后 b、c 曲线中该峰消失,表明煮练后大量的半纤维素已被去除。综上所述,得出 PEG4000、Tween20 能有效的提高生物酶处理大麻纤维的效果,可以更加有效地除去大麻纤维上的果胶,木质素等杂质。

2.3 X-射线衍射图

将未处理的、生物酶处理的以及添加 PEG4000、

Tween20 协同生物酶处理的大麻纤维用 X-射线衍射进行表征,X-射线衍射图如图 3 所示。



a—未处理; b—生物酶处理; c—PEG4000、Tween20 协同生物酶处理。

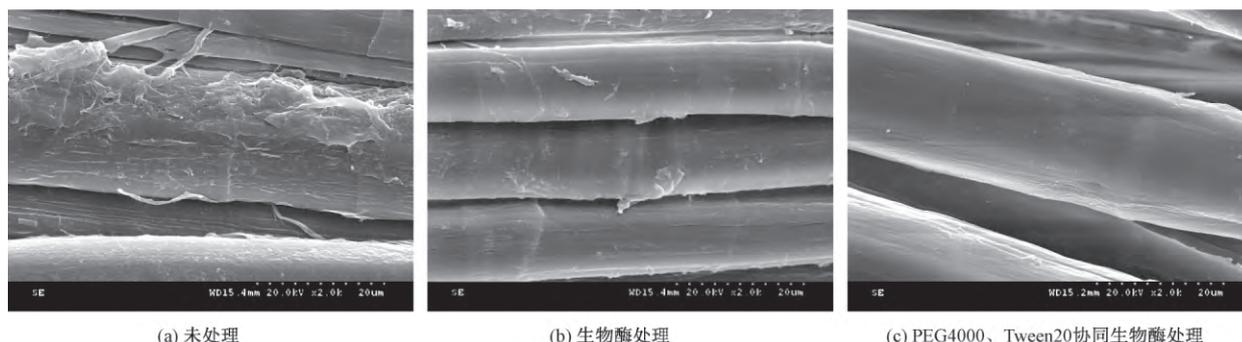
图3 大麻纤维 X-射线衍射图

由图 3 可以看出,图中 a、b、c 3 谱图的轮廓基本相同,a(未处理的大麻纤维)在 2θ 为 15.04° 、 16.68° 和 22.74° 的位置出现衍射峰;b(生物酶处理的大麻纤维)于 2θ 在 15° 、 16.34° 和 22.68° 处出现衍射峰;c(非离子表面活性剂协同生物酶处理的大麻纤维)的衍射峰出现在 2θ 为 15.04° 、 16.38° 和 22.58° 的位置。各个衍射峰的 2θ 基本相同,表明大麻纤维经处理后的结晶区域无明显变化,晶体结构未发生变化,大麻纤维的骨架结构没有遭到破坏。由此可得出,在大麻纤维去除果胶、蜡质、木质素等杂质的同时,纤维的内部结构并没有遭到破坏,生物酶处理对大麻细纱纤维的取向度没有明显作用。

2.4 扫描电子显微镜图

将未处理的、生物酶处理的以及添加非离子表面活性剂协同处理的大麻纤维用扫描电子显微镜进行表面观察,电镜图片如图 4 所示。

图 4 均为放大 2 000 倍的扫描电镜图,由图 4(a) 能够很清晰的看到,未处理的大麻纤维表面含有大量的非纤维素物质,表面十分粗糙,不平整,单根纤维之间的缝隙小,充满杂质。图 4(b) 中经生物



(a) 未处理

(b) 生物酶处理

(c) PEG4000、Tween20协同生物酶处理

图4 大麻纤维扫描电子显微图像

酶处理的大麻纤维表面较为光滑,且单根纤维之间的杂质较少,缝隙变大,表明大麻纤维上的胶质等杂质被有效去除,且对纤维的损伤较小。从图4(c)看出,用非离子表面活性剂协同生物酶煮练处理的大麻纤维,较图4(b)而言,表面更加光滑,且单根纤维之间缝隙更大,由此表明大麻纤维上的果胶、蜡质等杂质去除效果更佳,对纤维的损伤小,增强了大麻纤维的可纺性。因此,通过比较图4可以得出,在生物酶处理大麻纤维使加入PEG4000、Tween20协同处理能够有效去除大麻纤维上的杂质。

3 结 论

①经非离子表面活性剂PEG4000、Tween20协同生物酶处理大麻纤维比生物酶单独处理的效果要好,有效的去除了大麻纤维上果胶、木质素、半纤维素等杂质,纤维有一定的损伤但其可纺性也有了一定的提高。

②通过正交试验可以确定非离子表面活性剂PEG4000、Tween20协同生物酶处理大麻纤维的最佳工艺条件为:反应时间100 min,反应温度40℃,缓冲液pH值为4.6,果胶酶、半纤维素酶及漆酶用量分别为16% (owf)、12% (owf)、14% (owf),非离子表面活性剂PEG4000和Tween20的用量分别为0.03 g/(g干底物)、0.09 g/(g干底物)。

参考文献:

[1] 张祥文. 关于大麻纤维性能及其可纺性的探究[J]. 广西纺织科技, 2010, 39(2): 20-22.
[2] 全琼瑛. 大麻脱胶机理与脱胶方法的优化[J]. 中国

纤维, 2013(1): 87-88.
[3] 蒋少军,李志忠,崔萍,等. 大麻纤维性能及生物酶脱胶工艺的研究[J]. 兰州理工大学学报, 2005, 3(2): 69-72.
[4] 高志强,马会英. 汉麻纤维的性能及其应用的研究[J]. 北京纺织, 2004, 25(6): 30-38.
[5] 周永凯,张建春,张华. 汉麻纤维的抗菌性及抗菌机制[J]. 纺织学报, 2007, 28(6): 6-15.
[6] 陈明红. 汉麻工艺纤维的脱胶工艺研究[D]. 上海: 东华大学, 2006.
[7] 吴红玲,蒋少军,李志忠,等. 亚麻纤维的酶处理[J]. 西安工程科技学院学报, 2004, 18(1): 17-20.
[8] BOCHMANN R, HUBNER R. 大麻休闲服和工作服的整理[J]. 国际纺织导报, 2001(2): 81-84.
[9] 原作者不详. 汉麻纤维: 再度引起关注的纺织纤维[J]. 张军英,张威,译,李向红,校. 国外纺织技术, 2002(7): 7-10.
[10] 张金秋. 汉麻纤维的形态、结构与吸湿性能及其成纱品质的研究[D]. 上海: 东华大学, 2010.
[11] 张建春,张华,来侃,等. 汉麻纤维的结构与性能[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 1-56.
[12] OUAJAI S, SHANKS RA. Composition, structure and thermaldegradation of hemp cellulose after chemical treatments [J]. Polymer Degradation and Stability, 2005, 89: 327-335.
[13] MWAKAMBO L Y, ANSELL M P. Chemical modification of hemp, sisal, jute, and kapok fibers by alkalization[J]. Journal of Applied Polymer Science, 2002, 84(12): 2222-2234.
[14] 俞春华,冯新星,贾长兰,等. 大麻纤维高温酶联合脱胶技术[J]. 纺织学报, 2007, 28(6): 79-82.