

羊毛生物酶细化改性工艺研究

祁珍明, 郑成辉, 张海玲

(盐城工学院 纺织服装学院, 江苏 盐城 224051)

摘要:采用双氧水预处理并结合蛋白酶—脂肪酶工艺细化羊毛纤维。通过正交试验分别确定了羊毛双氧水预处理的条件和蛋白酶—脂肪酶处理工艺条件,并进行了生物酶细化处理羊毛的对比试验。结果表明采用双氧水预处理并蛋白酶—脂肪酶细化处理羊毛后,羊毛纤维鳞片层受到一定程度的破坏,纤维的直径降低约 $2.3\mu\text{m}$,断裂强力保持率达到94.8%。

关键词:羊毛;细化;酶;改性

中图分类号:TS195.55

文献标识码:A

文章编号:1671-5322(2009)04-0064-04

羊毛是一种重要的纺织原料,细支羊毛(18-21 μm)和超细支羊毛(15-18 μm)加工成的高档轻薄精纺面料是当今高档毛纺织品的主流。羊毛越细,价格越高。如何找到使羊毛细化的方法及途径,提高羊毛的价值,使纤维变细、变长、防缩、改善光泽,克服刺痒与毡缩,具有重要的现实意义^[1-4]。本文就羊毛用蛋白酶、脂肪酶减量细化方面进行一些探讨。

1 试验

1.1 试验材料

60^s纯毛织物

1.2 药品与试剂

氢氧化钠(AR),30%双氧水(AR),渗透剂JFC(工业级);

蛋白酶,脂肪酶(均由上海蓝季科技发展有限公司提供)等。

1.3 仪器设备

FA1004型电子分析天平,HD026N+型电子织物强力仪,HD002C型纤维细度分析仪,HH-6型恒温水浴锅,R-3型烘干定形两用机。

1.4 试验方法

1.4.1 织物预处理

浸渍法,处方:

30% H_2O_2 20-40 $\text{mL} \cdot \text{L}^{-1}$;

渗透剂 JFC 1 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; pH 5-9; 浴比 1:25。

样品于上述条件下40-60℃处理60-120 min后取出水洗,脱氧后并水洗烘干,物性测试。

1.4.2 酶处理

将双氧水预处理后的织物分别采用一定浓度的蛋白酶、脂肪酶以及蛋白酶—脂肪酶混合液(2:1质量比)处理,温度为40-60℃,处理60-120 min后取出试样,水洗,并投入80℃热水中10 min使酶失活,水洗,烘干,物性测试。

1.5 测试方法

(1)失重率:将样品烘干,并放入干燥器中冷却,称重,由下式计算:失重率=(处理前织物干质量-处理后织物干质量)/处理前织物干质量 $\times 100\%$ 。

(2)断裂强力:用GB3923-97纺织品强力测试方法在HD026N+型电子织物强力仪上进行。

(3)纤维细度:将织物中的纱线退捻,取出纤维,在HD002C型细度分析仪上测定纤维中段的直径,取20个样品的平均值。

2 结果与讨论

2.1 双氧水预处理

选取双氧水浓度、处理温度、处理时间、pH值作为考虑因素,设计 $L_9(3^4)$ 正交试验,因素和水平见表1。

测定处理后毛织物的失重率和断裂强力,结果见表2,数据处理与分析见表3。

收稿日期:2009-09-18

作者简介:祁珍明(1965-)男,江苏兴化人,讲师,硕士,主要研究方向为纤维改性及纺织品功能整理。

表1 双氧水预处理正交试验因素与水平
Table 1 Factors and levels of orthogonal experiments for pretreatment of wool with hydrogen peroxide

水平	A 双氧水浓度 mL · L ⁻¹	B 温度/℃	C 时间/min	D pH 值
1	20	40	60	5
2	30	50	90	7
3	40	60	120	9

表2 双氧水预处理正交试验结果
Table 2 Results of orthogonal experiments of pretreatment of wool with hydrogenperoxide

试验号	A	B	C	D	失重率 %	断裂 强力/N
1	20	40	60	5	2.56	361.2
2	20	50	90	7	4.12	341.7
3	20	60	120	9	4.66	218.8
4	30	40	90	9	4.24	301.2
5	30	50	120	5	3.88	340.6
6	30	60	60	7	5.06	290.8
7	40	40	120	7	3.39	327.4
8	40	50	60	9	4.26	294.8
9	40	60	90	5	4.32	208.6

表3 双氧水预处理正交试验结果分析
Table 3 Results analysis of orthogonal experiments of pretreatment of wool with hydrogen peroxide

	A	B	C	D	
失重率 %	k ₁	3.8	3.4	4.0	3.6
	k ₂	4.4	4.1	4.2	4.2
	k ₃	4.0	4.7	4.1	4.4
	极差	0.6	1.3	0.2	0.8
	优方案	A ₁	B ₁	C ₁	D ₁
断裂 强力/N	k ₁	307.2	329.9	315.6	303.5
	k ₂	310.9	325.7	283.8	320.0
	k ₃	276.9	239.4	295.6	271.6
	极差	34.0	90.5	31.8	48.4
	优方案	A ₂	B ₁	C ₁	D ₂

失重率指标越小而同时断裂强力越高,则处理效果越好。从表3可以看出,处理温度是影响失重率和断裂强力的主要因素,其次是处理pH值,处理时间影响最小。羊毛鳞片表层被双氧水氧化后,化学药剂的可及度增加,同时羊毛蛋白中的二硫键部分打开,有利于后续酶处理时纤维的降解反应。氧化作用会导致织物的失重和断裂强力的下降,织物产生损伤,因此控制氧化预处理使

其达到一个适当的水平是获得良好的酶改性细化效果的前提。由于羊毛耐酸不耐碱,在酸性或中性条件下,双氧水处理相对温和,纤维损伤较小。综合考虑,选定A₂B₁C₁D₂为最佳组合,即30% H₂O₂ 30 mL · L⁻¹, 40℃处理60 min, pH为7。

2.2 蛋白酶-脂肪酶处理

试验中发现,只用双氧水预处理羊毛时,纤维的细度基本不发生变化。因此需要用酶进一步处理。根据前期试验结果,蛋白酶-脂肪酶按质量比2:1混合,选择酶浓度、酶处理温度、处理时间和pH值作为影响因素,设计L₉(3⁴)的正交试验并处理织物,因素和水平选取见表4,试验结果见表5,结果分析见表6。

细度和失重率指标越小越好,断裂强力指标越大越好。从表6可以看出,对于纤维细度来说,影响最大的因素是处理温度,其次是酶浓度,最小的是pH值。而对于失重率和断裂强力来说,影响最大的都是酶浓度,其次是处理温度,处理时间影响最小。

脂肪酶通过水解作用于水不溶性的脂肪及油,形成脂肪酸、甘油和低沸点脂肪(不饱和油)时更快。精纺毛织物残留羊毛脂约0.1% - 0.2%,粗纺毛织物残留量约为0.2% - 0.3%,脂肪酶浓度过大时,脱脂、失重效果增加并不显著。

表4 蛋白酶-脂肪酶处理正交试验因素与水平
Table 4 Factors and levels of orthogonal experiments of wool with protease - lipase

水平	A 酶浓度/owf%	B 温度/℃	C 时间/min	D pH 值
1	4	40	60	7.0
2	5	50	90	7.5
3	6	60	120	8.0

表5 蛋白酶-脂肪酶处理正交试验结果
Table 5 Results of orthogonal experiments of wool with protease - lipase

试验号	A	B	C	D	细度 μm	失重率 %	断裂强力 N
1	4	40	60	7.0	25.1	2.93	321.3
2	4	50	90	7.5	23.5	4.09	303.1
3	4	60	120	8.0	21.7	2.63	323.7
4	5	40	90	8.0	23.8	4.12	242.5
5	5	50	120	7.0	20.5	5.81	157.2
6	5	60	60	7.5	22.9	5.37	180.4
7	6	40	120	7.5	23.7	4.04	332.6
8	6	50	60	8.0	23.8	5.02	259.8
9	6	60	90	7.0	20.6	6.46	261.9

表 6 蛋白酶-脂肪酶处理正交试验结果分析
 Table 6 Results analysis of orthogonal experiments of wool with protease - lipase

		A	B	C	D
细度 μm	k ₁	24.3	24.2	24.0	22.1
	k ₂	22.4	22.0	22.6	23.4
	k ₃	22.2	21.8	22.1	23.8
	极差	2.1	2.4	1.9	1.7
	优方案	A ₃	B ₃	C ₃	D ₁
失重率 %	k ₁	3.2	3.7	4.4	5.1
	k ₂	5.1	5.0	4.9	4.5
	k ₃	5.2	4.8	4.2	3.9
	极差	2.0	1.3	0.7	1.1
	优方案	A ₁	B ₁	C ₃	D ₃
断裂 强力 N	k ₁	316.0	298.8	253.8	246.8
	k ₂	193.4	240.0	269.2	272.0
	k ₃	284.8	255.3	271.2	275.3
	极差	122.6	58.8	17.4	28.5
	优方案	A ₁	B ₁	C ₃	D ₃

蛋白酶主要起到水解纤维作用,也可以打开一定比例的羊毛角蛋白中的二硫键,将蛋白质的肽键破坏,只是由微弱的硫桥交联的部分羊毛被蛋白酶进攻,如内表皮层蛋白、内部巨原纤复合物、细胞核残留物以及细胞膜复合物等^[5]。角蛋白可以很快被蛋白水解酶破坏,引起失重率增加。由胱氨酸连接的区域中,如果富硫部分被破坏,纤维的失重率增加。酶减量控制在 3% 左右失重率可以接受的,关键在于如何限定酶对鳞片层的破坏过程而避免过多的酶扩散进入皮质层,引起强力下降。

处理温度和 pH 值对酶的活性影响很大,考虑到酶浓度对纤维断裂强力影响相当明显,故综合平衡,选取 A₁B₁C₃D₃ 为最佳组合,即蛋白酶-脂肪酶(质量比 2:1)浓度 4% (owf),温度 40 ℃,处理时间 120 min, pH = 8.0。

2.3 蛋白酶-脂肪酶处理最优工艺验证

将双氧水预处理后的毛织物采用不同的酶细化处理,与未经双氧水、酶处理的试样比较,结果见表 7。

从表 7 可以看出,用脂肪酶处理羊毛时,纤维失重率较小,细度较大,但断裂强力较高。蛋白酶处理后的减量率较大,断裂强力较低。采用蛋白酶-脂肪酶处理的羊毛,细度减小较明显,纤维直径降低约 2.3 μm,失重率较大,断裂强力较高,表明蛋白酶-脂肪酶处理对羊毛造成一定的内部损

伤。观察羊毛的表面形态,未经双氧水、酶处理的羊毛纤维见图 1,经双氧水预处理、蛋白酶-脂肪酶处理的羊毛纤维见图 2。

表 7 不同生物酶处理工艺对比
 Table 7 Comparisons of treatments processes with different enzymes

	细度减少	失重率	断裂强力
	μm	%	保持率/%
未处理试样	-	-	100
蛋白酶处理 ¹	1.8	2.23	92.4
脂肪酶处理 ²	0.7	1.63	95.9
蛋白酶-脂肪酶处理 ³	2.3	2.98	94.8

注:1. 未处理试样细度 23.9 μm,断裂强力 352.8 N。
 2. 蛋白酶 3% (owf), 40 ℃ 处理 120 min, pH = 8.0。
 3. 脂肪酶 1% (owf), 40 ℃ 处理 120 min, pH = 8.0。
 4. 蛋白酶-脂肪酶(质量比 2:1), 浓度 4% (owf), 40 ℃ 处理 120 min, pH = 8.0。

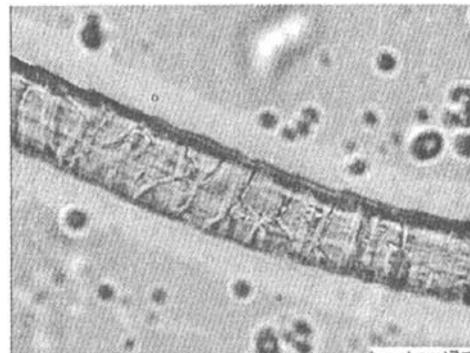


图 1 未经双氧水、酶处理羊毛试样
 Fig. 1 Raw wool fibers

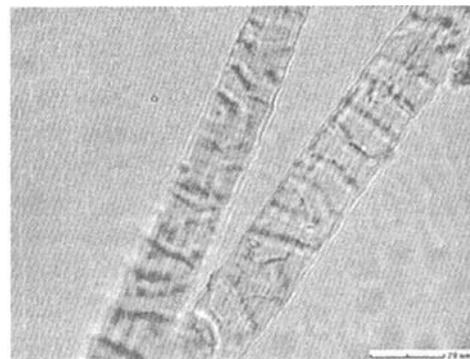


图 2 双氧水、蛋白酶-脂肪酶处理的羊毛试样
 Fig. 2 Wool fibers treated with hydrogen peroxide, protease - lipase

从图中可以看出,采用蛋白酶—脂肪酶处理工艺对羊毛细化处理,在一定程度上能破坏鳞片层,达到细化的目的,而又不使羊毛内部过度损伤。羊毛纤维鳞片层若减量过度而被剥离,会造成纤维过度损伤。蛋白酶水解减量细化羊毛纤维时,鳞片层受到一定程度的破坏,纤维损伤较小,纤维直径的变化较明显。

3 结论

(1)前处理剂采用双氧水时工艺条件为:双

氧水浓度 $40 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$;处理温度 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理 60 min ;pH 值为 7。

(2)用蛋白酶—脂肪酶处理羊毛织物的最佳工艺条件为:酶浓度 4% (owf,蛋白酶与脂肪酶质量比 2:1),pH = 8.0,温度 $40 \text{ }^\circ\text{C}$ 处理 120 min 。处理后的羊毛纤维鳞片层受到一定程度的破坏,纤维直径降低约 $2.3 \mu\text{m}$,断裂强力保持率达到 94.8%。

参考文献:

- [1] 陈德兆,张扬,喻红芹,等.羊毛蛋白酶减量细化的研究[J].毛纺科技,2004(9):18-20.
- [2] 张淑洁,杨锁廷.羊毛拉伸细化机理的研究进展[J].毛纺科技,2003(2):11-13.
- [3] 朱磊.羊毛角蛋白质溶液的制备及其在织物整理中的应用[J].丝绸,2005(2):26-27.
- [4] Springer Verlag, Berlin Heidelberg. Physicochemical Changes on Wool Surface after an Enzymatic Treatment[J]. Progr Colloid Polym Sci,2006,132:131-137.
- [5] Hans - Karl Rouette. Encyclopedia of Textile Finishing[M]. Cambridge:Woodhead Publishing,2001:233.

Research of Refinement of Wool Fibers by Modification with Enzymes

QI Zhen-ming, ZHENG Cheng-hui, ZHANG Hai-ling

(School of Textiles and Clothing, Yancheng Institute of Technology, Jiangsu Yancheng 224051, China)

Abstract: Pretreatment of wool fibers with hydrogen peroxide, refinement with enzymes were studied in this paper. Orthogonal experiments were adopted to analyze the pretreatment process with hydrogen peroxide and refinement process with protease - lipase treatment process. Comparison experiments of different enzymes on wool fiber were also carried out. Results showed that by adopting the protease - lipase refinement process, the scales of wool fibers were destroyed partially, diameters decreased about 2.3 microns and tensile strength remains to 94.8 percent.

Keywords: wool; refinement; enzyme; modification

(责任编辑:沈建新;校对:张英健)