

文章编号: 0253-9721(2009)03-0053-05

碱性果胶酶精练对棉纤维表面结构的影响

靳贺玲, 秦 姝

(南通职业大学 纺织工程系, 江苏 南通 226007)

摘 要 为揭示碱性果胶酶精练的机制,促进碱性果胶酶在棉织物精练中的应用,采用着色法评价棉针织物碱性果胶酶精练效果,试验结果表明棉纤维采用碱性果胶酶精练取得了良好的效果。分别采用变焦显微镜、扫描电子显微镜、原子力显微镜对精练前后棉纤维的表面形态进行观察,并对其表面形态变化作了分析。通过分析得出,棉纤维经过碱性果胶酶精练后除去了杂质,呈现出棉纤维的原纤结构,从而揭示出碱性果胶酶精练去除棉纤维表面杂质的机制。

关键词 棉纤维; 碱性果胶酶; 精练; 果胶; 表面结构

中图分类号: TS 192.53 **文献标志码**: A

Influence of alkaline pectinase scouring on surface morphological structure of cotton fibers

JIN Heling, QIN Shu

(Department of Textile Engineering, Nantong Vocational College, Nantong, Jiangsu 226007, China)

Abstract In order to reveal the principle of alkaline pectinase scouring and to promote its application to the scouring of cotton fabric, the paper adopted the staining method to assess the effect of alkaline pectinase scouring of knitted cotton fabric. The experimental results revealed that good scouring effect of the knitted cotton fabric has been achieved with alkaline pectinase. Furthermore, the surface morphological structures of the raw cotton fibers, the cotton fibers scoured with alkaline pectinase, and the cotton fibers scoured with caustic soda were examined by using the zoom microscope, scan electron microscope and atomic force microscope. It was found that the cotton fibers treated by alkaline pectinase exhibited fibril structures without impurities, thus disclosing the principle of removal of impurities of cotton fibers by alkaline pectinase scouring.

Key words cotton fiber; alkaline pectinase; scouring; pectin; surface morphological structure

棉纤维采用传统的氢氧化钠溶液煮练,初生胞壁基本被破坏,从初生胞壁释放出蜡质、果胶质、蛋白质和其他水解或溶解的材料,从而使棉纤维获得吸收能力。然而,尽管此法实施良好,但它在工作条件、能量消耗和环境保护方面存在显著的缺点。

采用生物酶代替烧碱的酶精练工艺近年来受到人们的普遍关注,并显示出很好的应用前景。国内外研究表明,果胶酶,特别是碱性果胶酶是棉织物酶法前处理工艺中最有效、最重要的酶制剂^[1-9]。纵观 10 余年来果胶酶在棉织物生物酶前处理加工领域研究的文献报道,均是通过考察酶的实际应用效果来评价酶制剂的有效性和工艺适用性,缺乏对碱

性果胶酶与目的物作用的模式、从反应物到底物的反应历程、纤维本身结构和性能的影响等基础理论研究。

本文以碱性果胶酶为研究对象,采用显微镜和着色法分析棉纤维精练后其表面结构和性能的变化,揭示了碱性果胶酶精练去除杂质的机制。

1 试验部分

1.1 材料与仪器

材料:14.5 tex 纯棉针织物,无锡针织总厂;碱性果胶酶,丹麦 Novozymes 公司;TX-10、甘氨酸、氢氧化

收稿日期:2008-04-11 修回日期:2008-10-08

作者简介:靳贺玲(1980—),女,助教,硕士。主要研究方向为纺织品前处理。E-mail: jhling96@163.com。

钠、 CCl_4 均为分析纯; 钌红、油红为生物着色剂。

仪器: FA2004 型电子天平、HHS 电热恒温水浴锅、WHY-2 全封闭水浴恒温振荡器、Color-Eye 7000A 电脑测配色系统、DZ3 视频变焦显微镜、CSPM3300 原子力显微镜、Quantar-200 扫描电子显微镜等。

1.2 试样制备

碱处理: 将一定量棉针织物投入浴比为 1:30, 98% NaOH 质量浓度为 2 g/L, TX-10 质量浓度为 0.5 g/L 的溶液浸渍 90 min, 水洗后晾干备用。

碱性果胶酶精练: 将一定量棉针织物于沸水预处理 1~2 min, 然后投到浴比为 1:30 的碱性果胶酶溶液里浸渍 90 min, 溶液温度为 60℃, pH 值为 9.4, 碱性果胶酶质量浓度为 0.5 g/L, 水洗后晾干备用。

1.3 试验方法

采用 Quantar-200 扫描电子显微镜和 CSPM3300 原子力显微镜 观察棉纤维的表面结构。

采用钌红上染果胶法了解果胶残余情况并观察纤维表面结构: 将 0.5 g 棉针织物浸入质量浓度为 1 g/L 的 50 mL 钌红溶液染 10 min, 然后将染色后的棉针织物取出, 放入流动的冷水中漂洗 5 min, 去净浮色后取出。晾干后采用 DZ3 视频变焦显微镜观察棉纤维表面结构并测 K/S 值。

采用油红上染蜡质法了解蜡质残余情况并观察纤维表面结构: 将 0.8 g 棉针织物浸入质量浓度为 4 g/L 的 27 mL 油红溶液(溶剂为 CCl_4) 中, 室温下搅

拌 5 min, 然后将染色后的棉针织物取出, 放入流动的冷水中漂洗 5 min 去净浮色后取出。晾干后采用 DZ3 视频变焦显微镜观察棉纤维表面结构并测 K/S 值。

2 结果与讨论

2.1 精练后棉纤维上果胶及蜡质残留情况

测定棉纤维中的果胶质含量目前主要有 3 类方法: 直接着色法、萃取法、甲醇分解法。其中直接着色法是采用仅对果胶质着色的特殊染料或试剂处理织物, 根据布面着色的深浅程度来评定织物上的果胶质含量。国外不少研究者^[1,10-11] 常采用钌红着色法定性评价棉织物上的果胶质含量, 主要是通过测定着色后织物的 K/S 值或色差来间接反映, 但该方法作为一种比较好的定性分析方法, 常用于精练现场果胶质去除效果的评定。本文采用钌红染色法对未精练棉纤维进行染色, 测得其 K/S 值为 20.644, 而经过碱精练或碱性果胶酶精练后测得的 K/S 值分别为 6.3 和 6.72, 表明棉纤维用碱性果胶酶精练去除果胶效果和碱精练去除果胶效果接近。

除了直接用肉眼观察着色情况外, 钌红着色后的棉纤维还可在显微镜下观察, 从而确认果胶质的存在和去除情况。图 1 是采用 DZ3 视频变焦显微镜拍摄的棉纤维照片。

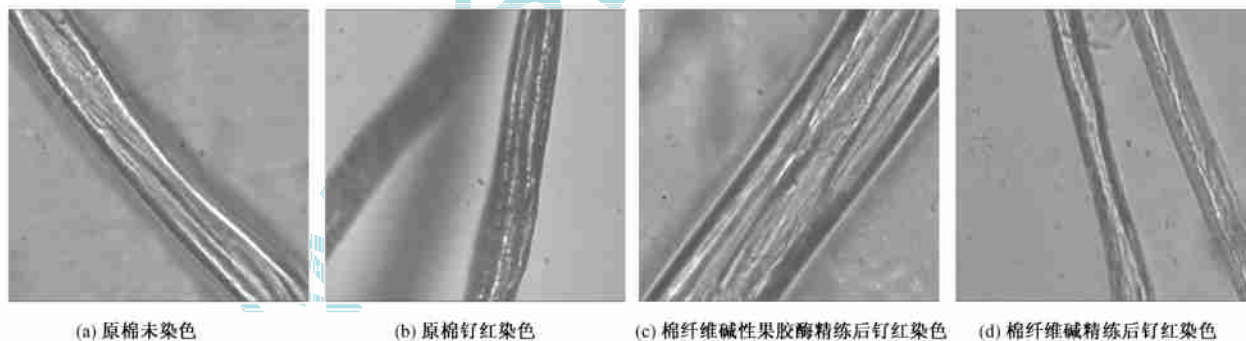


图 1 棉纤维的变焦显微镜照片 ($\times 1050$)

Fig. 1 Zoom microscope images of cotton fiber ($\times 1050$). (a) Raw cotton fiber; (b) Ruthenium Red staining of raw cotton fiber; (c) Ruthenium Red staining of cotton fiber scoured with alkaline pectinase; (d) Ruthenium Red staining of cotton fiber scoured with caustic soda

由图 1(a) 可以看出, 原棉纤维未采用钌红染色, 呈现原棉本色; 由图 1(b) 可以看出, 没有经过处理的棉纤维经过钌红染色后, 纤维表面呈现非常明显的暗红色, 其原因是棉纤维表面果胶上染钌红, 因而呈现明显红色; 由图 1(c)、(d) 可以看出, 棉纤维

在经过碱性果胶酶精练或碱精练后, 再经钌红染色, 其表面上染的钌红色很淡, 直观观察颜色较浅, 由此可以推断棉纤维上的大部分果胶经过精练后被去除, 仅有少量残留在棉纤维表面。

测定棉纤维中棉蜡含量也有多种方法, 其中

CCl₄ 萃取法较为常见;另外有研究表明油红可以作为生物着色剂用于上染棉纤维表皮结构里包含的棉蜡物质^[12],因此,同样可以采用油红着色法定性评价棉织物上的棉蜡含量,通过测定着色后织物的 K/S 值或色差来间接反映。未精练棉纤维采用油红染色后测得的 K/S 值为 7.054,而经过碱精练或碱性果胶酶精练后测得的 K/S 值分别为 1.637 和 1.999,由此可见碱性果胶酶精练后去除蜡质效果基本上也接近碱精练去除蜡质效果。

同时油红着色后的棉纤维还可在显微镜下观察,从而确认棉蜡的存在和去除情况。图 2 是棉纤维经过油红染色后的变焦显微镜照片。可以看出:棉纤维分别经过碱性果胶酶精练和碱精练后,上染的油红色明显比未精练的棉纤维上染的油红色淡,说明经过精练后棉蜡大部分被去除;而碱性果胶酶精练后棉纤维上染的油红色要比碱精练后棉纤维上染的油红色深,说明碱性果胶酶精练能够去除棉蜡物质,但是去除效果要稍差于碱精练效果。

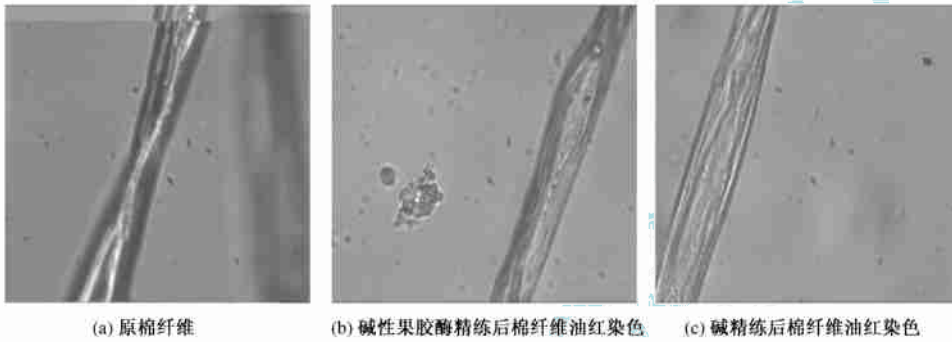


图 2 油红染色前后棉纤维的变焦显微镜照片 (×1 050)

Fig. 2 Zoom microscope images of cotton fiber before and after Oil Red staining (×1 050). (a) Raw cotton fiber; (b) Cotton fiber scoured with alkaline pectinase; (c) Cotton fiber scoured with caustic soda

综合上述分析可以看出,棉纤维经过精练后,其存在于棉纤维初生层的大部分果胶和蜡质被去除,从而获得了比较好的精练效果。另外综合对比发现,碱性果胶酶精练效果虽然比碱精练效果稍差,但由于它的环保性,所以在棉织物精练中的应用前景很好。

2.2 棉纤维的表面结构变化

棉纤维经过精练后,其吸湿性得到很大改善,同

时,其他物理性能也有很大的变化,如手感、强力、表面结构等。本文采用扫描电子显微镜和原子力显微镜来观察棉纤维表面微观结构,通过对比精练前后棉纤维的表面结构变化情况,以揭示碱性果胶酶精练的作用机制。图 3 为棉纤维的扫描电子显微镜照片。

从图 3(a)可以看出,棉纤维自然状态下呈螺旋状,表面并不平滑,并带一定的毛刺,具有平行

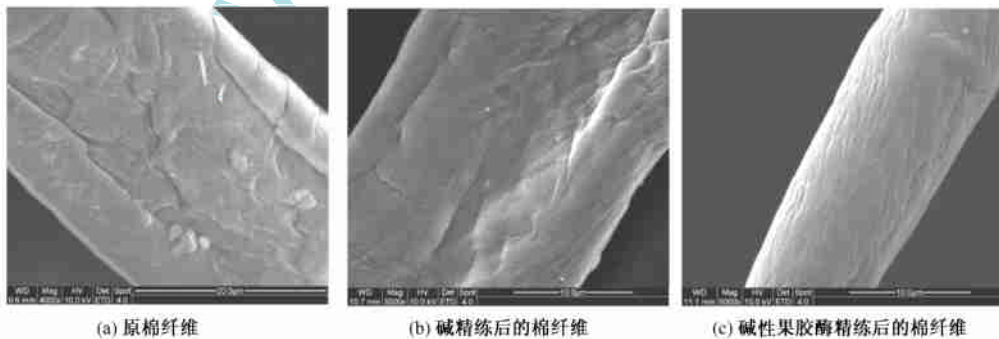


图 3 棉纤维的扫描电子显微镜照片 (×5 000)

Fig. 3 SEM images of cotton fiber (×5 000). (a) Raw cotton fiber; (b) Cotton fiber scoured with caustic soda; (c) Cotton fiber scoured with alkaline pectinase

脊峰和凹槽。另外能比较清晰地看到棉纤维表层还有一定间断的角质层,而这些角质层有可能就是棉纤维不吸湿的根源。棉纤维在经过精练之后,纤维

表层中含有的杂质如蜡质、果胶等都有一定的去除,从而引起了棉纤维微观结构的变化。从图 3(b)可以看出,棉纤维经过碱精练后,表面变得比较平滑。

由图 3(c)可以直观看出,碱性果胶酶精练后的棉纤维表面出现了新的变化,图 3(a)中清晰可见的角质层消失了,凹槽突出,纤维表面具有突出的微原纤末端,说明在果胶被去除的同时,由果胶粘连的表皮上

的其他杂质也随之剥落,从而呈现相对光滑的表面。

图 4 为采用 CSPM3300 原子力显微镜 拍摄的棉纤维表面微观图。

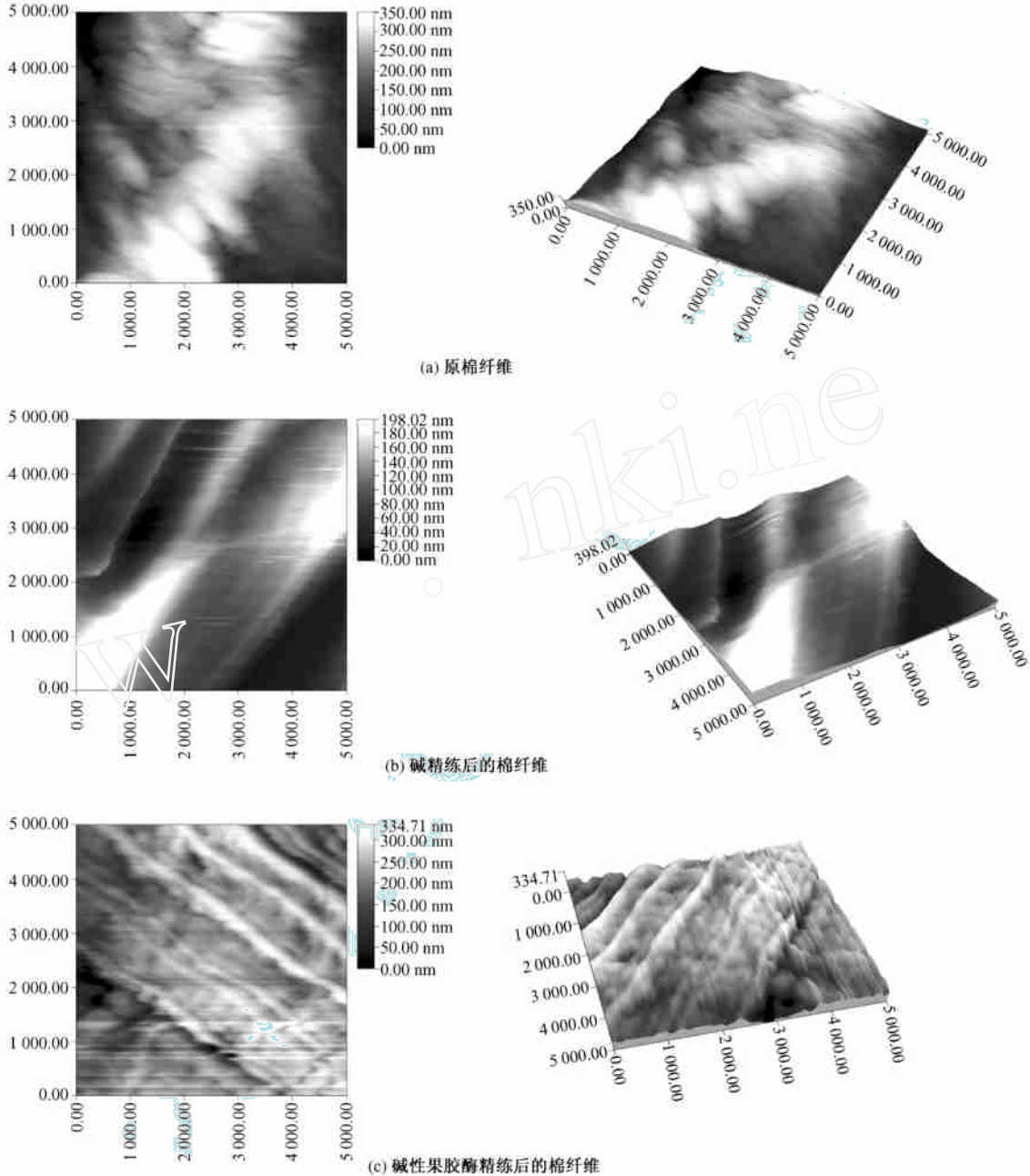


图 4 棉纤维的原子力显微镜照片

Fig. 4 AFM images of cotton fiber. (a) Raw cotton fiber; (b) Cotton fiber scoured with caustic soda; (c) Cotton fiber scoured with alkaline pectinase

由图 4 可以看出,原棉纤维的表面脊峰最大高度为350.00 nm,碱精练后棉纤维表面脊峰最大高度为198.02 nm,果胶酶精练后棉纤维表面脊峰最大高度为334.71 nm.因此,可以得出:原棉纤维的表面脊峰最大高度 > 经过碱性果胶酶精练后的棉纤维表面

脊峰最大高度 > 经过碱精练后的棉纤维表面脊峰最大高度。这种现象的产生可能与精练效果有关:原棉纤维表面不平滑,表面脊峰最大高度大;而碱精练后,有可能因为其作用强度比较大,不但去除了棉纤维表面的杂质,同时也在一定程度上损伤了纤维本

身,使得棉纤维表面比较平滑,表面脊峰最大高度比较小;而酶的作用具有针对性,且作用比较缓和,酶精练仅仅去除了蜡质、果胶等杂质,所以棉纤维精练后表面脊峰相对原棉纤维表面脊峰最大高度变化不大。

另外,从图4可以看出,原棉纤维表面起伏不平,没有规律性,这可能是因为棉纤维表面上的杂质很不规律地附着在纤维素的表面,因此,形成这种无规律性的表面形态。碱精练对棉纤维表面的作用力比较均匀,在去除了棉纤维表面杂质的同时,也在一定程度上破坏了接触到的纤维素,因此,棉纤维表面看起来比较平滑。由于果胶酶的专一性,精练过程主要是破坏果胶质,同时,很大程度剥离了棉纤维初生胞壁上的杂质成分,而纤维素成分被完好地保留下来,因此,酶精练后棉纤维表面不平滑,呈现出一定的规律性。原因可能是果胶酶精练去除了棉纤维上的角质层,纤维表面呈现出突出的微原纤末端规律,这与扫描电镜表现出来的规律一致。这也一定程度上解释了碱精练后织物的强力损失较大,而果胶酶精练后强力变化不大的原因。

3 结论

1) 棉纤维经过碱性果胶酶精练后,不仅去除了大部分的果胶质,同时也去除了大部分的棉蜡物质。果胶质的去除是由于碱性果胶酶作为生物催化剂催化分解了果胶质,而棉蜡的去除在一定程度上验证了果胶质在棉纤维表皮结构起到黏合剂作用这一观点,因此,果胶质去除后,纤维素与棉蜡之间作为黏合剂的果胶失效,棉蜡及其他杂质脱落,最终达到精练的目的。

2) 通过扫描电子显微镜和原子力显微镜拍摄到精练前后纤维表面微观结构的变化,其结果表明,棉纤维在经过精练之后,由于纤维表层上所包含的果胶、蜡质等杂质的去除,引起了棉纤维微观结构的变

化,从而在一定程度上揭示了碱性果胶酶精练的作用机制。

FZXB

参考文献:

- [1] LI Y, HARDIN I R. Enzymatic scouring of cotton: effect on structure and properties[J]. *Textile Chemist Colorist*, 1997, 29(8): 71 - 76.
- [2] MICHELLE M M, HSIEH Y L. Enzymatic scouring to improve cotton fabric wettability [J]. *Textile Research Journal*, 1998, 68(4): 233 - 241.
- [3] SAWADA K, UEDA M, WANG X Y. Bioscouring of cotton with pectinase enzyme [J]. *Journal Society of Dyers and Colorists*, 1998, 114(12): 333 - 336.
- [4] ETTERS J N. Cotton preparation with alkaline pectinase: an environmental advance [J]. *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, 1999, 68(4): 33 - 36.
- [5] BUCHERT J, PERE J, PUOLAKKA A, et al. Scouring of cotton with pectinases, proteases and lipases [J]. *Textile Chemist and Colorist & American Dyestuff Reporter*, 2000, 32(5): 48 - 52.
- [6] SANGWATANAROJ U, CHOONUKULPONG K. Cotton scouring with pectinase and lipase/protease/cellulase [J]. *AATCC Review*, 2003(3): 17 - 20
- [7] CSISZAR E, SZAKACS G, RUSANAK I. Combining traditional cotton scouring with cellulase enzymatic treatment [J]. *Textile Research Journal*, 1998, 68(3): 163 - 167.
- [8] HSIEH Y, CRAM L. Proteases as scouring agents for cotton [J]. *Textile Research Journal*, 1999, 69(8): 590 - 597.
- [9] 王强, 范雪荣, 高卫东, 等. 生物酶在棉织物精练加工中的应用 [J]. *纺织学报*, 2006, 27(8): 113 - 116.
WANG Qiang, FAN Xuerong, GAO Weidong, et al. Application of bio-enzymes in scouring of cotton fabrics [J]. *Journal of Textile Research*, 2006, 27(8): 113 - 116.
- [10] 王强, 范雪荣, 王平, 等. 棉织物酶练后的果胶质含量测定 [J]. *印染*, 2003(1): 24 - 26.
WANG Qiang, FAN Xuerong, WANG Ping, et al. Determination of residual pectin on cotton after enzymes scouring [J]. *Dyeing and Finishing*, 2003(1): 24 - 26.
- [11] GOLDWAITH C F, GUTHRIE J D. *Matthew s Textile Fibers* [M]. New York: Wiley Interscience, 1954: 221.
- [12] AKIN D E, RIGSBY L L, MORRISON W H. Oil red as a histochemical stain for natural fibers and plant cuticle [J]. *Industrial Crops and Products*, 2004, 19(2): 119-124.

(上接第47页)

- [8] 祝志峰, 潘会, 李文斌, 等. 淀粉氨基甲酸酯的黏着性能研究 [J]. *棉纺织技术*, 2003, 31(3): 5 - 9.
ZHU Zhifeng, PAN Hui, LI Wenbin, et al. Research on adhesivity of starch carbamate [J]. *Cotton Textile Technology*, 2003, 31(3): 5 - 9.
- [9] ZHU Zhifeng, ZHUO Renxi. Degree of substitution of the ionized starches and their adhesive capacity to polyester/cotton fibers [J]. *Journal of China Textile University: Eng Ed*, 1997, 14(1): 43 - 48.
- [10] 陈国新. 纳米 UV 屏蔽透明涂料的制备及性能研究 [D]. 南京: 南京工业大学, 2005.
CHEN Guoxin. Investigation on preparation and properties of the nanometer UV irradiation shield transparent coatings [D]. Nanjing: Nanjing University of Technology, 2005.
- [11] LETCHER Trevor M, LUTSEKE Sazi. A thermonandly (DSC) study of the effect of inorganic salt in cotton [J]. *Textile Research Journal*, 1990, 60(5): 305 - 306.