

大麻工艺纤维的脱胶工艺研究

摘要

大麻纤维是未来最有前途的纤维素纤维之一。大麻纤维的形态与化学组分使大麻纤维及大麻纺织品具有良好的抗菌抑菌、吸湿透气、屏蔽辐射、润肤爽身等天然保健功能,是真正的“绿色产品”,可开发多种环保型的纺织和非纺织制品。

由于历史原因以及大麻本身所固有的特性,大麻的纺织加工技术还不够成熟。大麻脱胶在大麻纤维的制取过程中是最重要的工序,它对稳定和提高后道工序的产品品质,起着重要作用。在我国,大麻前处理多采用化学脱胶工艺,但传统的化学脱胶在处理条件、处理时间、环境污染等方面存在许多问题,得到的精干麻虽能满足梳纺要求,但不够完善,质量及其稳定性方面还有待进一步提高。

本课题就是根据这些问题,力求提高大麻的脱胶效果,以提高大麻产品质量。对于大麻工艺纤维的脱胶工艺研究,国内外涉及不太多。因此本课题将是目前仍不成熟的大麻脱胶工艺探索一条新的道路,这将对提高大麻纺织品的档次,增加科技含量和附加值,促进行业科技进步,具有重要的现实意义。

本课题的主要研究内容有:

1. 把苧麻纤维生产中常用的几种脱胶预处理方法用于大麻，筛选优化大麻生物酶脱胶的预处理工艺；
2. 对大麻生物酶脱胶工艺进行深入研究，包括使用酶的种类、使用的助剂和工艺条件等，力求在生物酶脱胶过程中尽可能降低残胶率，以减轻化学精练工序的负担；
3. 探索化学精练的最佳工艺条件，包括使用的碱用量、碱煮时间和助剂等；
4. 比较把生物酶脱胶工序作为化学煮练前的预处理环节和化学煮练后的精练环节的脱胶效果。

通过测试比较脱胶后的精干麻残胶率和木质素残余率，得出了大麻生物酶脱胶的最佳工艺条件及参数为：

酶种类	浓 度 o.w.f.(%)	温 度 (°C)	时间 (h)	pH值	助剂	浴比
果胶酶	8	45~50	8	5	JFC (2 %)	1: 15

由于生物酶的活力不够，脱胶效果不太理想，残胶率较高，还需进行化学精练。在探索了化学精练的最佳工艺后，得出了大麻生物酶—化学联合脱胶的最佳工艺，化学脱胶最佳工艺为：氢氧化钠7g/L、亚硫酸钠3%、磷酸三钠5%，浴比1: 15，温度100℃，时间2h。

脱胶效果理想。联合脱胶对纤维的作用不太剧烈，纤维性

能柔软,手感光泽较理想,废水中碱浓度低,减少了环境污染。脱胶后的大麻残胶率为2.98%,残留木质素为1.27%,工艺纤维细度为1.02tex,强力为31.1cN,达到了大麻纺纱的质量要求。

关键词: 大麻, 预处理, 生物酶脱胶, 化学脱胶, 残胶率

STUDY ON THE DEGUMMING PROCESS OF HEMP FIBRES

ABSTRACT

The hemp fiber is one of the most prospective cellulosic fibers. It has many natural healthcare functions, such as good bacterial repellency and inhibition, good moisture-absorption and air-permeability, radiation shielding, skin moisturizing etc. It is a real "green product", and many environmental protective textile and nonwoven-textile products can be developed from hemp fiber.

The textile processing of hemp is still not ideal for the historical reasons and its inherent properties. Degumming is the most important process in the treatment of hemp fibres. It plays an important role in stabilizing and improving the product quality of the next process. In our country, the most widely used preparation method is chemical degumming. But this traditional method is time consuming and non- environmental-friendly. Although the degummed hemp can meet the need of carding and spinning, it is

not perfect enough, the quality and stability need to be improved.

The thesis is based on these problems and finding the way to improve hemp degumming effect, so as to improve the quality of hemp product. There are not many researches on degumming process of hemp fiber whether at home or abroad. So the study is meaningful in improving hemp products and of more scientific value. It helps to speed up the technical progress.

The main contents of this paper include:

1. Applying the present methods of ramie pretreatments to hemp, finding the optimal degumming process for hemp.
2. Reserching further on the process of hemp Enzymatic Degumming , including kinds of Enzyme, auxiliaries , conditions and so on, in order to reduce gum and alleviate the burden of the subsequent chemical degumming process.
3. Finding the optimal conditions of chemical degumming process.
4. Comparing the degumming effect of Enzymatic—chemical degumming process and chemical—Enzymatic degumming process.

Then test the Residual gum and lignin content, and obtain the optimal processing conditions and parameters of enzymatic degumming of hemp. Because the vitality of enzyme is not high

enough, enzymatic degumming is not effective. After the further chemical degumming, the requirement of spinning yarn is reached.

Chen Minghong(textile engineering)

Supervised by associate professor Cui Yunhua

KEY WORDS: hemp, pretreatment, enzymatic degumming, chemical degumming, residual gum content

目 录

□	文 摘	1
□	英文文摘	2
□	东华大学学位论文原创性声明及版权使用授权书	3
□	第一章 前言	4
□	第一节 大麻简述	5
□	1.1 大麻的栽培简史	6
□	1.2 用途	7
□	1.3 大麻纤维的理化性能	8
□	1.4 大麻纤维及其纺织品的优异性能	9
□	第二节 国内外大麻脱胶研究现状	10
□	2.1 化学脱胶	11
□	2.2 微生物脱胶	12
□	2.3 生物酶脱胶	13
□	2.4 物理脱胶法	14
□	第三节 本课题研究的意义及内容	15
□	第二章 本课题研究的理论基础	16
□	第一节 大麻的纤维结构及韧皮组成	17
□	1.1 大麻纤维结构	18
□	1.2 韧皮组成	19
□	第二节 酶的基本知识	20
□	2.1 酶的特性	21
□	2.2 酶的活性部位和作用机理	22
□	2.3 影响酶反应的因素	23
□	第三节 大麻脱胶的基本原理	24
□	3.1 微生物脱胶基本原理	25
□	3.2 化学脱胶基本原理	26
□	第三章 大麻原麻化学成分分析	27
□	第一节 方法和步骤	28
□	1.1 试样整理	29
□	1.2 测定含水率	30
□	1.3 原麻化学成分的定量分析方法	31
□	1.4 原麻含胶率分析方法	32
□	1.5 精干麻残胶率的分析方法	33
□	第二节 成分分析结果及讨论	34
□	第四章 预处理工艺的优化	35
□	第一节 化学煮练工艺的选择	36
□	第二节 预处理工艺的比较优化	37
□	2.1 试验	38
□	2.2 试验结果与讨论	39
□	2.3 结论	40
□	第五章 生物酶脱胶工艺研究	41
□	第一节 果胶酶脱胶工艺研究	42

□1.1	果胶酶的最佳用量范围的探索试验
□1.2	不同预处理工艺与酶的用量对脱胶效果的影响
□1.3	酶脱胶时间对脱胶效果的影响
□1.4	添加助剂对脱胶效果的影响
□	第二节纤维素酶脱胶试验
□2.1	纤维素酶脱胶原理
□2.2	脱胶试验
□	第三节小结
□	第六章生物酶与化学联合脱胶工艺研究
□	第一节生物酶—化学脱胶工艺研究
□1.1	化学脱胶过程中煮练助剂对脱胶效果的影响
□1.2	化学脱胶过程中时间的优化
□	第二节化学—生物酶脱胶工艺研究
□	第三节小结
□	第七章本文结论
□	参考文献
□	攻读学位期间发表的论文
□	致谢

附件一：

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：陈朋江

日期：2006年2月10日

附件二：

东华大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

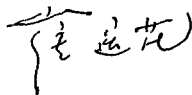
保密 ☐，在 ____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 ☐。

学位论文作者签名：陈明红

指导教师签名：



日期：2006年2月10日

日期：2006年2月12日

第一章 前言

第一节 大麻简述

大麻名汉麻，火麻，俗称线麻等。大麻属一年生草本植物，学名 CANNADIS SALIVAL，英文名 HEMP 或 TRUE HEMP 或 COMMON HEMP。原产于亚洲中部，是世界上栽培最古老的纤维作物之一。据有关资料统计，大麻品种达 150 多种。按照用途来分，一般可分为纤维用、油用和药用三大类。按照成熟期来分，可分为早熟与晚熟品种。我国的大麻品种主要有线麻和魁麻两大类，其中线麻为早熟品种，品质优良，纤维素含量较高，魁麻为晚熟品种，纤维粗硬，含胶量较高^{[1][2][3][4]}。

1.1 大麻的栽培简史

民以食为天。原始人以采集、狩猎为生，自传说中的神农氏出(约公元前 29 世纪)，“始尝草别谷，以教民耕耘，又尝草别药，以教民疾天”。尧舜时(约公元 22 世纪)已普遍种植大麻，《诗经·大雅·生民》中有“麻麦蒙蒙”的记载。《黄帝内经》云：五谷为养，麻麦、稷、黍、豆以配肝、心、脾、肺、肾。《诗经·幽风·七月》记载了西周时代，农奴们“九月叔且”(叔且，拾取大麻子)“食我农夫”。可见，我国种植大麻的历史已有四千多年。

据记载，在 4000 年前，西西耶人已在伏尔加河流域栽培大麻，传入欧洲大约在公元前 1500 年左右。在公元前 1400 多年，伊朗人已用来作麻醉剂。公元前 270 年，高卢人已用大麻作船舶上的绳索。印度在 4000 年前，已用大麻作麻醉剂或利用雄花代替烟草，或取茎叶的胶汁做饮料^[5]。在 17、18 世纪前，大麻与亚麻均为欧洲最重要的纤维资源^[6]。K. Crury 在 1995 年的一篇文章中认为，直至 19 世纪，80% 的服装中应有大麻纤维^[7]。

大麻是一种适应性、生命力极强的植物，种植简便，生长迅速，密密麻麻，极少病虫害，这当是先民们钟爱大麻的重要原因。大麻生产在

奴隶制社会占有重要地位。河南曾出土商代的大麻布残片。在古书《尔雅》中记载有“汉麻雄者名泉麻，雌者名苴麻”，说明我国在 4000 多年以前，已经栽培利用大麻，并能鉴别出大麻的雌雄株，大麻织物是我国古代封建王朝的贡品。西周王室还设置了“典臬”的官职，专门掌管麻（大麻）和苧（苧麻）的纺织生产。东汉魏晋之后，由于气候的变凉，我国北方已不适应于种植苧麻，大麻则在南方盛极一时。约公元前 1500 年，大麻传入欧洲，古罗马人曾用大麻制绳织衣。到了八世纪，印度才使用大麻。19 世纪中叶，为了提高优质纤维的产量，欧洲从中国引进了大麻优良品种，其后在英国种植的都是采用这种种籽，1875 年之后（清光绪年间），美国从我国浙江等地引种大麻到肯塔基州。二次世界大战期间，日本偷袭珍珠港切断了美国的供应线，为满足军需，美国曾掀起一场大规模的大麻种植运动，其产量达到了 15 万公顷双季大麻的生产规模。

大麻的原产地有印度、伊朗、喜马拉雅山到西伯利亚一带及我国等。我国北部和东北部都有野生大麻。现在欧美的大麻，大都由亚洲传入，其中美国凯太克洲大麻是在 1875 年由我国浙江传入的。

我国古代大麻主要分布在黄河中、下游。秦、汉时代，齐、鲁为大麻的主要产区。自唐朝以后移向长江流域及以北地区。目前，我国栽培大麻分布全国，自亚热带至北温带都有栽培，但以长江以北为主要产区。栽培面积最多的有黑龙江、吉林、辽宁、山西、安徽、山东等省，其中以河北蔚县麻、山西潞安麻和山东莱芜麻品质最优。我国大麻种植面积与产量都居世界首位。仅据 1996 年的统计资料，年产量达 6.5~7.0 万吨，占世界总产量的三分之一左右。

我国的大麻以长江为界，可分为南方型和北方型。元代农学家王桢就指出，北方沅制的大麻“麻片洁白柔韧，可织细布”；南方“麻片粗厚，不认细织”。

我国的纤用大麻，最富盛名的均在北方，如河北蔚县大麻，山西潞安大麻和山东莱芜大麻等。在国外，意大利的大麻最富盛名，其纤维长度长，细度好，有丝样光泽，洁白柔韧。在印度、缅甸及其他一些热带

地区，出产一种艾麻草属的“仰光大麻（Rangoon hemp）”，虽其韧皮可织细布，但主要从其雌株花穗的树脂中提炼强烈麻醉剂。这种大麻与我国的大麻不同科属，植株形态也不同，两者不能混为一谈^[8]。

1.2 用途

大麻是重要的纤维作物之一，纤维较亚麻、苧麻差，较坚韧，耐久耐腐蚀性较强，强度较高，吸放湿快，可用它纺织麻织物，制作渔网、绳索、麻线、席经等。大麻也是制造现代高级卷烟纸甚至钱钞等的首选原料。大麻的种籽在日本称竺实，充调味香料及养鸽等鸟类的饲料。种籽中含油 30%，油很香为黄褐色，除食用外，可制造干性油、肥皂、油漆和染料，大麻油饼可作精饲料及肥效很高的有机饲料。除油分外，麻籽中还含有 16.3% 的蛋白质、21.3% 的碳水化合物和维生素 B，可用于制取植物蛋白、维生素氨基酸等。大麻的茎、叶、花的酒精浸出物可供药用，有止痛、麻醉、兴奋大脑和催眠的作用，是一种镇静剂和催眠剂。它的磷酸制剂能作为贫血、神经衰弱以及其他疾病的滋补剂。在中药中，大麻仁可用作通便和催生之用。大麻还是造纸工业的重要原材料。总而言之，大麻在纺织业、轻工业、建筑业、化学工业、交通运输、国防工业以及农、牧、林、副业等方面和部门都得到了广泛的应用，也是出口创汇的重要物资。

1.3 大麻纤维的理化性能

大麻纤维细胞长度平均为 20mm，最小为 5mm，最长为 55mm；宽度平均 22um，最小 16um，最宽 50um。纤维表面有许多纵线条，节上有条状裂痕，端部钝圆，有时有分叉。从横切面看，纤维细胞呈圆形或多角形，中腔呈线形或椭圆形，胞壁增厚的层次明显。大麻纤维本色为淡黄白色，有光泽。色泽与生育期过程的情况、收获期及脱胶等有密切关系。日晒时间长，也可变成黄色，光泽减弱。其强力高于棉及亚麻，伸长度差，耐水性较强，发酵较困难。吸湿较慢，放湿较快。干燥状态下的强力要高于润湿状态。单纤维细度为 $3.44 \pm 2.42 \text{dtex}$ 。大麻纤维的化学成份主要为纤维素，其次为木质素等。木质素的含量较黄洋麻稍低，比苧麻、亚麻为高。遇碘-硫酸溶液呈绿色，遇氯化锌溶液呈紫黄色，遇碘-氯化

锌溶液呈蓝色或紫色，遇按溶液呈浅紫色，遇硫酸靛青呈微黄或无色，用斯惠兹试剂处理，纤维不规则地膨胀。

1.4 大麻纤维及其纺织品的优异性能

大麻纤维的品质，与生长期和雌雄株关系密切。雌株由于分枝多，生长期长，纤维老化，而不利纺织，雄株则要好多。《齐民要术》(成书于公元 533-544 年)记述：“凡种麻用白麻子，为雄麻，而对收麻实者要仲斑黑纹者，谓之雌麻，种之则结子繁。他子则不然也”。大麻又分大粒型、中粒型和小粒型，古籍载，麻子“北地者，大如豆。南地者子小”。现代测，大粒干粒重 24g~32g，比南方小粒型种子重一倍左右。我国东北及西北一些地区麻种较大，至今仍取大麻油食用，可提高人体的御寒能力，对润肤乌发也很有益。

到了近代，由于大麻中含有的四氢大麻醇(THC)被用来制造兴奋剂和毒品，严重地危害了人类的生存与健康，因此多数西方国家明令禁止种植大麻，大麻的应用研究也因而趋于停滞状态^{[5][9]}。

进入 20 世纪 90 年代以后，随着人们认识水平的提高和对“绿色”纺织品需求的日益增加，大麻作为一种生态纺织原料，再次引起人们的关注。特别是 1992 年，低 THC 含量(低于 0.396%)的大麻品种在英国培育成功，使西方国家纷纷解除种植大麻的禁令，开始注重大麻在纺织上的应用研究。各国对大麻种植的禁令随之纷纷解除，英国从 1993 年开始进行工业化的大麻加工，德国于 1995 年秋天解除对工业用大麻种植禁令，加拿大在 1994、1995 年间有限制的允许种植大麻作为试验研究用，随后不久又允许以工业加工为目的的大麻种植，美国怀特蒙州于 1996 年允许种植用于工业加工的大麻^{[10][11][12][17]}。

与此同时，人们通过对大麻纤维分析研究后惊喜的发现大麻竟然还有很多优点：大麻纤维经高频等离子发射谱仪分析测定含有十多种对人体健康十分有益的微量元素^[13]。

尽管棉产量达到世界纺织纤维产量的一半左右，种植棉花也一直被人们认为是无害的。然而实际上，因为棉花在整个种植期间会出现棉铃虫、棉蜘蛛等虫害，需要喷洒较多的杀虫剂。Michael Ryder博士在1995

年的文章中认为3%的农用棉地就需15%的杀虫剂；同时棉花生长也需要在适当的时候喷施肥料，因此棉花种植引起了严重的破坏和人类的健康问题。而大麻在种植期间则无需杀虫剂和肥料，不会造成土地污染，环境生态良好且种植收获期较短，往往一亩地可收获三倍于棉花的大麻纤维^{[13][14]}。另外，大麻是利用价值很高的经济作物：大麻籽含油量高，既可食用，又可制造干性油、油漆和染料；大麻油饼是营养丰富的精饲料和有机肥料；麻秆可作层压板；大麻还可用于造纸、绳索；在医学上可作催眠剂和镇静剂^[15]。

大麻既可与棉、麻、丝、毛及化纤混纺，也可纯纺，所得的纺织品悬垂性能、抗静电性能较好，产品挺括，风格别致，吸湿性良好，散湿快，穿着凉爽、不贴身，与棉织物穿着时相比，可使人体感觉温度低5℃左右。即使在气温高达38℃的酷暑也不会觉得热不可耐^[16]。此外大麻纺织品还具有抗霉菌、防霉防臭、防腐、消散音波、坚牢耐用等其他纺织品不可比拟的优点。

据外电报道，北极上空的臭氧已经减少到有记录以来的最低水平，由于臭氧层日益变薄，以至太阳发出的紫外线长驱直入地穿过双重保护层，直接照射于人体。而天文医学认为，过度的紫外线侵袭会诱发人类的多种疾病，如脑溢血、白内障、白血病和皮肤癌等，因此，防止紫外线辐射，减少紫外线对人类的生存危害已经成了当今科研攻关的重要课题之一。普通衣着仅能隔离30%~90%的紫外线，但一般大麻织物，无需特别的整理，即可屏蔽95%以上的紫外线，大麻帆布等甚至能100%阻挡紫外线的辐射。普通麻类织物，如苎麻、亚麻等由于纤维自身特性及加工的原因，贴肤穿着对皮肤有不同程度的刺痒感，而大麻纤维比重轻于亚麻和苎麻，细度仅为苎麻的三分之一，与棉纤维相当，且纤维端部为钝角，因此用大麻纤维制成的纺织品手感柔软滑爽，对皮肤无刺痒感^[7]。

HEMPTEC 的总裁在 1997 年提出，如果能将大麻纱线加工得更细些，大麻制品甚至能成为亚麻制品强有力的竞争者^[10]。生物可降解的、无污染性的 Tencel 纤维是近年来几乎为整个世界所关注的“绿色纤维”，利

用回收的软饮料瓶生产聚酯纤维也极受人们的青睐,但 K.Drury 在 1995 年对上述两种纤维原料及大麻进行对比以后,都认为大麻可能会是三种原料中最成功的,因为 Tencel 与回收的软饮料瓶总归是由其他原料加工出来的,一旦用于加工,他们的原料匮乏,也就无所谓 Tencel 和回收的软饮料瓶制成的纤维了,而大麻只要有种植就不会存在这个问题 [18][19]。

第二节 国内外大麻脱胶研究现状

大麻要制成纺织品,首先必须具有可纺性,因此对大麻的可纺性(重点是脱胶工程)及纺纱工艺的研究举足轻重,其中大麻脱胶是整个工序过程的心脏,脱胶效果不理想,将直接影响其后的任何工序。然而对大麻的研究,国外由于 60 多年禁止种植,期间因原料缺乏,只是在 90 年代解除禁令后才相对多些,成果尚不明显;我国尽管未曾禁止种植大麻,但在国际大麻市场整体形势不太景气,的情况下 80 年代中期之前开展的研究也同样不多,远远少于对苧麻、亚麻的研究量,因此如今的大麻在脱胶技术及其配套设备,检验标准与仪器的成熟程度上都不是很理想,还处于探索与参考苧麻、亚麻等其他比较成熟的麻类脱胶成果的阶段。

大麻脱胶技术直接影响纤维可纺性能,主要是纤维(束)的长度、细度、和(断裂)强度,也包括晶体结构和纤维中残留物质的成份,因此大麻的脱胶效果好坏决定了纤维(束)的长度、细度和断裂强度等,从而直接影响到半成品、成品的质量。

然而大麻纤维本身固有的特性却严重妨碍大麻脱胶取得良好的效果:其一,大麻单纤维过短,一般为 12~25mm,且纤维的整齐度差,即长度变异系数较大,为保证纺纱效果和成纱质量,必须用由残胶率将单纤维粘连而成的纤维束即“工艺纤维”进行纺纱^[19],因此大麻的脱胶只能采用与亚麻相近的半脱胶。全脱胶本就不易,半脱胶更是难上加难^[20];再者,从近几年来国内外研究者对大麻的分析结果可见,尽管大麻的化学成分因品种、产地、存放期、收获时间、剥制方法、沤麻方法与时间、

采用的分析方法与检验标准等不同有很大的差异,但其中木质素、果胶、半纤维素的含量较高是不容置疑的^[20],木质素含量与苧麻、亚麻相比是最高的,而纤维素的含量相对于其他麻类纤维素则较低,从而脱胶难度较大,脱胶后精干麻制成率低。

2.1 化学脱胶

在我国对大麻进行化学脱胶取得成功之前,人们大多采用露水浸渍、堆积发酵、青茎晒制等微生物方法对大麻进行脱胶,甚至目前,欧洲的不少大麻生产国仍多采用上述方法,但脱胶效果相对较差,后加工难度大,且劳动强度大,耗用时间长,成本高,容易引起环境问题^{[1][9][19]}。

我国目前的大麻纺织企业大多数采用化学脱胶工艺,视原麻品质和纺纱工艺的不同要求,分别在高温高压或常温常压下进行,常用的化学脱胶基本工艺路线如下:原麻扎把→装笼→浸酸→水洗→煮练→水洗→敲麻→漂白→水洗→酸洗→水洗→脱水→给油→脱水→烘干。

但是,上述化学脱胶方法在实际生产中尚存在一些问题:首先,因为木质素对无机酸的稳定性相当高,因此脱胶中的浸酸工序对木质素的去除效果不是很理想。然而木质素的存在对纺织品质量有很大影响,如王德骥^[19]的研究认为,木质素含量少的纤维光泽好,洁白,柔软且有弹性,可纺性、染色性好,反之,纤维相当粗硬且脆,弹性差,可纺性、染色性差,不耐日晒。他又经试验认为,大麻精麻中的木质素含量低于 0.8%时,纤维呈白色,且较松散、丰满,能满足纺织印染后加工要求;当木质素含量在 1.5%以上时,纤维呈黄色,后加工较为困难。并且,木质素残留在大麻中,留待煮练工序进行脱除,将会增加煮练的负担,增加能源的消耗。且据王德骥研究结果表明去除效果也并不是很好,大麻经浓度为 2g/L 的 NaOH 预处理及二级煮练后,木质素的含量仍在 1.5%以上^[21]。二次煮练不仅处理时间长、生产效率低,而且能源消耗多、经济效益不佳;再者,采用化学脱胶方法处理的时间也是让生产人员极为头痛的事。即使工艺较完善的苧麻脱胶也存在这方面的问题。还有,近年来环境污染问题为全球所关注,而上述化学方法脱胶往往耗用大量的水,且处理过的废水中含有有害的化学成分(如硫酸根离子),回收不

易，极易造成污染。

木质素对无机酸的稳定性很高，但易与氯发生反应，生成氯化木质素，蒋国华等人对大麻脱胶预氯处理工艺进行了探讨，经预氯处理后脱胶精干麻木质素含量达到 0.94%，残胶率为 3.49%，脱胶及木质素去除效果较为理想，并且预处理的时间大为缩短，只需十几分钟^[22]。但是由于次氯酸钠的不稳定，工艺参数不易控制，而且次氯酸钠会造成严重的 AOX 污染，此工艺面临被淘汰的命运。

鉴于现有化学脱胶法普遍存在处理时间长的问题，国内亦有研究者探索缩短脱胶时间的方法^{[23] [24]}。东华大学杨红穗^[25]等人参考了苧麻快速化学脱胶的一些成果，主要对应用预氧处理、预尿处理以及预尿氧处理分别与一煮法和二煮法结合的大麻脱胶工艺的效果作了探索，探索结果表明，预尿氧处理与一煮法结合的大麻快速化学脱胶方法在降低残胶率和残余木质素方面非常有效。所采用的脱胶工艺为：试样准备→预处理→水洗→煮练→水洗→酸洗→水洗→脱水→干燥。

目前的化学脱胶方法尽管在工业化应用上取得了突破性进展，但还不够完善，主要是得到的精干麻的质量及其稳定性方面还有待进一步提高，而且方法本身也存在着很大的缺点，需在强酸、强碱、高温条件下进行，能耗高，环境污染严重，耗水量大，处理时间长，且对纤维的损伤较大。

2.2 微生物脱胶

针对环境污染的问题，人工培养细菌的新型微生物脱胶方法近来倍受瞩目。关于麻料生物脱胶，古已有之，在《诗经·陈风》中就有记载“东门之池，可以沤麻”。直到现在，大麻茎秆中分离纤维基本还在沿用原始的微生物脱胶技术，主要是天然沤制法。大麻沤制方法很多，有冷水浸、热水浸、露浸、雪浸、堆积发酵、青茎晒法等。但这种大麻初加工常采用的天然水沤法也存在着很大的缺点。主要是占用水面大，脱胶时间长，脱胶质量不稳定，容易造成环境污染。

但这些只是利用微生物的自然作用，而人工选育微生物进行脱胶则起步较晚，只是于二十世纪二十年代在国外最先开始，国内则是在五十

年代才始有研究,进入二十世纪八十年代以来由于化学脱胶的严重污染和高成本引起了人们对微生物脱胶的较为深入研究。但大量的研究集中于苧麻、亚麻等麻类作物,关于大麻的微生物脱胶研究报道较少,尚处试验室研究阶段。

最初的研究侧重于菌种的筛选,如 Karser 和 Delawer (1920) 分离到 5 种能浸渍大麻的细菌。Carbone 和 Tobler 在 1922 年自大麻浸渍坑中分离到 *Bacillus felsineus*, 费地芽孢梭菌 (*Clostridium felsineus*), Weixmann 等人从大麻中分离到嗜果胶芽孢梭菌 *Clostridium pectinoverum*, Rossi 得到 *Bacillus comessi* Rossi 等等,50 年代以后,国内亦有研究者从事这方面的工作。到目前为止,主要的大麻脱胶菌有细菌和真菌。

以后陆续利用人工选育的菌种进行大麻脱胶研究。法国、西德、意大利、前苏联等国家用费地芽孢梭菌进行大麻脱胶,不但能缩短脱胶时间,还可提高纤维品质。Pavelka 用镰刀霉及根酶 (比例 4:1) 接种,进行大麻浸渍,保持 25℃~30℃ 和相对湿度 90%~95%,36~40 小时完成脱胶过程^[26]。

1996 年,我国山东泰安也进行了大麻微生物脱胶新工艺的开发,用好氧菌和厌氧菌对大麻纤维进行脱胶处理,大大降低了生产成本。

关于大麻的微生物脱胶,所作的研究工作还很有限,还有大量工作有待进行。主要的问题是经微生物脱胶后的麻还含有较多的胶质,整个工艺离工业化生产还有很大距离。就目前的研究状况看,现有的在实际生产中得到应用的微生物脱胶法均尚需化学脱胶法的联合作用。主要原因是菌种的酶活力还不够高,菌株适应性差,抗杂菌能力弱,另外有关原麻预处理、化学法辅助处理、脱胶过程条件控制,以及反应器性能等研究都是有待开展和加强的薄弱环节。但是作为微生物脱胶其广阔开发前景是无庸置疑的,可以解决现有化学脱胶法存在的问题,提高精干麻的产率和纤维品质,节水节能,降低成本,减少环境污染,产生较大的经济、社会和生态效益。

2.3 生物酶脱胶

近年来,人工培养细菌的新型微生物脱胶方法倍受瞩目。刘自熔等人用*Bacillus*-sp.NO.74菌发酵生产的粗酶制剂作大麻纤维脱胶试验,比较了不同预处理方式、脱胶时间、酶用量等的脱胶效果,根据脱胶后纤维的残胶率、纤维支数、纤维强力等指标来评估大麻酶法脱胶工艺条件,对大麻酶法脱胶的机理作了初步探索,认为影响脱胶效果的关键酶是果胶酶,但同时复配木聚糖酶、甘露糖酶等多种酶有助于脱胶,影响脱胶效果最主要的是酶的用量和大麻品种。另外,从酶脱胶和化学脱胶形成不同的终产物看,两者的作用位点不同,作用机制也不尽相同^[27]。

利用生物酶对原麻进行脱胶,可降低脱胶成本,减少环境污染,提高精干麻的制成率和精梳梳成率,且酶脱胶后纤维蓬松软曲,平均长度增加,短纤率明显降低,麻粒、毛羽明显减少,细纱品质指标明显提高。纤维素与木质素、半纤维素的分离效果相当好,且生物脱胶方法因为无需使用有害化学助剂而对环境污染较少,Robin Anson也认为,在密闭环境下,用二氧化硫加上催化酶剂可在几个小时内达到传统方法5~10天内的脱胶处理效果,处理时间可大大缩短^[7]。

目前国内生物技术在麻纺织行业上的开发应用已经起步,虽然生物酶制剂国内已有研制,但在麻纺织行业的应用尚未形成规模,酶制剂功能尚不完整,例如脱胶酶活性不够高,脱胶率仅在40%-50%,不能完全代替化学脱胶。因此,温桂清^[28]等人提出了大麻生物酶—化学联合脱胶工艺,选用了果胶酶和纤维素酶进行大麻生物酶脱胶,比较了这两种酶的脱胶效果,并在生物酶脱胶的基础上进行化学脱胶,确定了大麻生物酶—化学联合脱胶的工艺条件。脱胶工艺为:原麻→预浸酸→冷水冲洗→生物酶脱胶→热水失活→冷水冲洗→化学脱胶→冷水冲洗→打纤→冷水冲洗→脱水→烘干→精干麻。

使用酶脱胶后的大麻纤维蓬松卷曲,纤维平均长度增加,短纤维率明显降低,麻粒、毛羽明显减少,细纱品质指标显著提高。但木质素去除效果不理想,并且生产成本较高。

2.4 物理脱胶法

近几年,一些物理方法也被用于大麻脱胶。

利用一定频率的超声波在一定温度的水中产生特有的“空化效应”，对浸在温水中的大麻表面形成强大的冲击和破坏，可以去除大麻纤维表面上的各种胶杂质，且去除效率非常高。超声波脱胶是一种“爆炸型”的剥离过程。它首先使外包胶质层产生大量的裂缝，然后在空化泡进一步连续作用下，形成胶质小团，并使之成团剥落而进入水中，然后借助超声波空化泡膨胀及破裂时产生的巨大压力和拉伸力来粉碎和冲击剥落的胶质团，使之被超声波粉碎成极小的胶质粒，甚至将其分解。这些胶质微粒被稳定地分散在液体中，从而又快又好地完成了大麻脱胶的预处理。超声波的脱胶加工主要是基于强超声波“空化效应”。利用超声波可以改善和加速大麻脱胶。蒋国华通过试验证明，采用超声波对大麻进行脱胶预处理，具有时间短（只需 15min），胶质去除率高；纤维损伤小（精干麻工艺纤维平均强度较高）等特点。并且得出水温为 50℃左右时，产生的“空化效应”最为强烈，对非纤维素的破损程度最强，使大麻中的一些易溶性胶质（如可溶性的果胶物质，分子量较小的半纤维素等）溶解，胶质去除率最高^[22]。在“保护环境”呼声很高的今天，这种“清洁生产”具有十分重要的意义。超声波在大麻脱胶预处理中的这种独特的加工方式及作用机理，使它在大麻脱胶中具有极大的潜力。

另外，蒸汽爆破技术也开始用于大麻脱胶。蒸汽爆破是利用高温高压状态下液态水和水蒸汽作用于纤维原料，并通过瞬间释压过程实现原料的组分分离和结构变化^[29]。殷祥刚等人采用“闪爆”技术处理大麻纤维，分析了闪爆处理前后大麻纤维脱胶、化学组分和理化性能的变化。结果表明，“闪爆”后的大麻纤维经水洗处理后，纤维素的比率显著增加，木质素等非纤维素成分明显降低，而且脱胶效果理想，纤维的上染性能明显改善^[30]。

第三节 本课题研究的意义及内容

大麻是未来最有前途的天然纤维素纤维之一。与棉及其他麻类如苧

麻、亚麻、黄麻等天然纤维素纤维相比，大麻有着自己独特的优点与性能。简而言之，大麻制品有抗菌性能，抗静电性能，抗紫外线辐射性能，高吸湿以及生态安全生产和最终产品可抛性。同时，与其他麻类纤维相比，大麻所含的非纤维素物质如木质素、胶质等含量是最高的，可以高达 40% 以上；其中木质素的含量在 10% 左右，在原麻的脱胶过程中，木质素最难去除；大麻单纤维较短，脱胶后大麻纤维以工艺纤维的状态存在，因此既要达到脱胶的目的，使纤维松散、柔软，保持较高的强力等，又要保留定量的胶质（一般在 2% 以内），使纤维有适合后道纺纱的长度，这一切都使大麻原麻脱胶具有更大的难度。现行的大麻化学脱胶生产的精干麻虽能满足梳纺要求，但还不够完善，主要是得到的精干麻的质量及其稳定性方面还有待进一步提高，而且方法本身也存在着很大的缺点，需在强酸、强碱、高温条件下进行，能耗高，环境污染严重，耗水量大，处理时间长，且对纤维的损伤较大。

大麻脱胶在大麻纤维的制取过程中是最重要的工序，它对稳定和提高后道工序的产品品质，担负着重要作用。现行的大麻化学脱胶生产的精干麻虽能满足梳纺要求，但还不够完善，主要是得到的精干麻的质量及其稳定性方面还有待进一步提高，而且方法本身也存在着很大的缺点，需在强酸、强碱、高温条件下进行，能耗高，环境污染严重，耗水量大，处理时间长，且对纤维的损伤较大。

本课题就是根据这些问题，力求提高大麻的脱胶效果，对大麻工艺纤维进行进一步细化，以提高大麻产品质量。对于大麻工艺纤维脱胶工艺的研究，国内外涉及很少。因此本课题将为目前仍不成熟的大麻脱胶探索一条新的道路，对于提高大麻纺织品的档次，增加科技含量和附加值，促进行业科技进步，具有重要的现实意义。

本课题主要研究内容有：

1. 把苕麻常用的几种脱胶预处理方法用于大麻，筛选优化大麻生物酶脱胶的预处理工艺；
2. 对大麻生物酶脱胶工艺进行深入研究，包括酶的种类、用量、使用的助剂和工艺条件，力求在生物酶脱胶过程中尽可能降低

残胶率，以减轻化学精练工序的负担；

3. 探索化学精练的最佳工艺条件，包括使用的碱用量、碱煮时间和助剂等；
4. 比较把生物酶脱胶作为化学煮练前的预处理环节和化学煮练后的精练环节的脱胶效果；
5. 精干麻质量指标的确定与测试，如残胶率、残余木质素、纤维细度以及纤维强力等。

第二章 本课题研究的理论基础

第一节 大麻的纤维结构及韧皮组成

1.1 大麻纤维结构

大麻单纤维呈圆管形，表面有节，无天然扭曲，尖端分叉，纤维端部呈钝角，截面很粗糙，不同程度地有纵向缝隙和孔洞，横截面略呈圆形或椭圆形，中心有细长的空腔，并与纤维表面的缝隙和空腔相连。大麻单纤维长度一般为 7~50 毫米，纤维宽度为 15~30 微米，纤维颜色呈黄灰色至褐色，纤维中含纤维素为 77% 左右，比重为 1.49 左右，聚合度为 2200~2300。大麻有极好的耐腐蚀性，耐水性居一切纤维之首。可纺性能次于苧麻，优于亚麻^{[9][13][31]}。

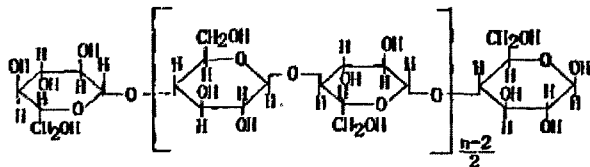
大麻纤维最初是由葡萄糖基被氧桥连接成的链状大分子平行排列，聚合成分子团系统，进而组成一种有空隙的纤维素骨架—纤丝系统。在分子团系统和纤丝系统的空隙之中，充满着胶质。随着大麻的生长，它们分层积淀，组成纤维素的细胞壁；在纤维与纤维之间，还平行分布着胶质。在显微镜下，可以看到含有棕色树脂的胶质的存在。由此可知，大麻纤维的含胶具有三个层次：纤维与纤维之间的胶质系统、纤丝系统之间中的胶质系统和链状分子系统之间的胶质系统^[32]。

1.2 韧皮组成^{[33][34]}

按照传统观点，大麻韧皮组成主要分为纤维素、半纤维素、木质素、水溶物和果胶五大类。下面将对它们的主要物理化学性质做一个分析。

1.2.1 纤维素

纤维素是一种多糖物质，主要是由很多葡萄糖糖基联结起来的线型大分子，分子式为 $(C_6H_{10}O_5)_n$ ，纤维素是 β -D-葡萄糖糖基彼此以 1, 4 甙键联结而成的大分子，在结晶区内相邻的葡萄糖环相互倒置，葡萄糖中的氢原子和羟基分布在糖环平面的两侧，可表示如下图



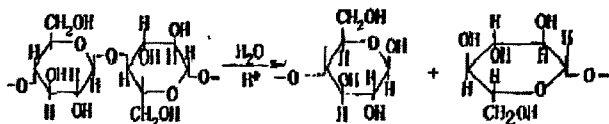
天然纤维素结晶度高，难溶，且纤维素本身是非均质的，不同部位的超分子结构体现不同的形态，故对同一化学试剂表现出不同的可及度。加上纤维素分子内与分子间氢键的作用，造成了多相反应只能在纤维素的表面进行。只有当纤维素粒子表面充分取代而生成可溶性产物时，纤维素表层才能成为可溶性，然后其次外层才为反应介质所可及。因此纤维素的多相反应必须经历由表及里的逐层反应过程，尤其是纤维素结晶区的反应，更是如此。只要天然纤维素的结晶结构保持完整不变，化学试剂便很难进入结晶结构的内部。

纤维素的化学反应主要分为两大类：纤维素链的降解反应和与纤维素羟基有关的衍生化反应，前者指纤维素的氧化、酸解、碱解、机械降解等。而后者则包括纤维素的酯化、醚化、亲核取代、接枝共聚和交联等。

纤维素的氧化反应是指它可以把新的官能团—醛基、酮基、羧基或烯醇基等引入纤维素大分子中，生成不同性质的水溶性或不溶性的氧化物，称之为氧化纤维素。纤维素氧化时，通常发生链断裂而造成单体环打开和裂解，与此同时，也发生不影响纤维素的链长的反应。根据不同氧化条件，产物具有酸性或等价的还原特征，前者表现为对碱性染料的强烈吸收，后者则体现于铜值增加，同时混合型的产物也可能产生。

1.2.1.1 纤维素与无机酸的反应

纤维素大分子中的 β -1, 4-糖苷键是一种缩醛键，对酸特别敏感，在适当的氢离子浓度、温度和时间作用下，糖苷键断裂，聚合度下降，还原能力提高，纤维强力下降，这就是纤维素的酸性水解，部分水解后的纤维素产物称为水解纤维素，纤维素完全水解时则生成葡萄糖。纤维素的水解可通过下式来表示



由上式可以看出,纤维素即使部分发生水解,按照大分子基环的化学组成来说,虽然与纤维素没有区别,但在性质上则发生很多方面的改变,主要表现在:

(1)纤维素酸水解后聚合度下降,下降速度决定于水解的条件,一般降至200以下则成粉末。

(2)酸水解纤维素由于聚合度下降,因而在碱性溶液中的溶解度增加。

(3)酸水解纤维素纤维机械强度下降由于聚合度下降而造成铜价的增加和断裂强度下降是很好理解的,酸水解纤维素变为粉末使其完全丧失其机械强度。

原麻在脱胶过程中,大麻经过酸处理,在原麻浸酸时,由于纤维素的外表仍有一层胶质对纤维起着相当强的保护作用,且酸的浓度很低,纤维不易受到破坏。而在后处理的酸洗过程中,纤维的外表已失去了保护层,纤维极易被损伤,故对酸洗工艺要求特别谨慎,否则纤维将被水解而降低其机械性能。影响水解的主要因素为:

(1)酸处理的时间:随着酸处理时间的增加,纤维素的聚合度会急骤下降,而后逐渐稳定,这是由于纤维素的无定型区易被水解,结晶区对酸的稳定性相对提高,水解过程缓慢,在长时间酸的作用下,结晶区最终亦要被水解。

(2)酸处理的温度:纤维素在酸液中,当提高温度时,对酸最为敏感,酸的温度提高,其活化分子的数量增多,水解作用就愈强烈。

(3)酸处理的浓度:浓度愈大,水解作用越强烈。

1.2.1.2 纤维素与碱的物理及化学反应

纤维素与碱的物理反应主要为纤维素的润胀。

固体吸收润胀剂后其体积变大但不失其表现均匀性,分子间的内聚

力减小, 固体变软, 此现象称之为润胀。纤维素在碱液中会发生润胀, 其润胀可分为有限润胀和无限润胀。

有限润胀可分为: 结晶区间的润胀和结晶区内的润胀。结晶区间的润胀, 是指润胀剂只达到无定形区和结晶区的表面, 纤维素的x射线图不发生变化。结晶区内的润胀则指润胀剂占领了整个无定型区和结晶区, 并形成润胀化合物, 产生新的结晶格子, 此时纤维素原来的x射线图消失了, 出现了新的射线图, 多余的润胀剂不能进入新的结晶格子, 只能发生有限润胀。无限润胀就是溶解, 必然形成溶液。

几种碱的润胀能力次序为: $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{PbOH} > \text{CsOH}$

对同一种碱液, 在同一温度下, 纤维素的润胀度随浓度增加而增加, 到某一浓度时, 润胀度达到最高值。15%~20%浓度的NaOH溶液可导致结晶区内的润胀, 若浓度再继续增大, 溶液中金属离子增多, 到达一定程度后, 由于离子的浓度太大, 形成的水合离子的半径反而减小, 故润胀度会下降。

由上述可以看出, NaOH的润胀度较高, 仅次于LiOH, 而且NaOH价格便宜, 所以几种碱中NaOH使用最为广泛。

纤维素与碱发生的化学反应主要为纤维素的碱性水解。

在一般情况下, 纤维素对碱是比较稳定的, 但是高温的条件下, 例如, 碱煮的过程中, 随着温度的升高及胶质的脱除, 纤维素会发生一定程度的碱性降解。在碱性溶液中, 即使在很温和的条件下, 纤维素也能发生剥皮反应。在碱的影响下, 纤维素具有还原性末端基的葡萄糖基会逐渐掉下来, 直到产生纤维素末端基转化为偏变糖羧基的稳定反应为止, 掉下来的葡萄糖基在溶液中最后转化为异变糖酸, 并以其钠盐的形式存在于溶液中。

在麻纤维碱煮过程中, 总是存在着剥皮反应, 特别是在高温情况下, 纤维素水解后产生了新的还原性末端基, 它们都能进行剥皮反应, 其结果是纤维素聚合度下降, 纤维素聚合度下降必然引起纤维强度下降, 因此碱性水解和剥皮反应在碱煮过程中都要尽量避免, 或使之对纤维素的消极作用降至最低, 这就要求碱煮时间不要过分延长, 否则会使纤维强

度下降。

1.2.2 木质素

木质素和半纤维素一起作为细胞间质填充在细胞壁的微细纤维之间，加固组织的细胞壁，也存在于细胞间层，把相邻的细胞粘在一起。

木质素在植物中的作用主要是给植物以一定的机械强度。麻纤维中的木质素含量直接影响到纤维品质，木质素含量少的纤维光泽好，柔软并富有弹性，可纺性能及染色时的着色性能均好，反之，则纤维粗硬、弹性差，可纺性能及上染性能差，且不耐晒。因此，木质素含量越少越好。但是，木质素在大麻纤维中较难去除，主要原因是木质素分子与纤维素及其他多糖类物质相互以化学键紧密结合，相互贯穿包围，以及相互形成配位化合物的缘故。

木质素属于高分子有机化合物，木质素能和一些亲核试剂发生反应，不同的亲核试剂其亲核性是不同的。所谓亲核性，是指试剂给予电子的能力或是指试剂对原子核的亲合力。主要的亲核试剂有氢氧离子 OH^- 、硫氢离子 SH^- 、硫离子 S^{2-} 、亚硫酸离子 SO_3^{2-} 、亚硫酸氢根离子 HSO_3^- 等。

木质素的结构极其复杂，它对强碱反应很不敏感，冷的强碱液无论浓度是从0.25%~20%对溶解木质素作用都不大，但沸腾的强碱溶液，浓度从0.1%~2%可以溶解木质素的20%。碱对木质素的作用不是很强烈很彻底。有多种氧化剂能使木质素发生氧化反应，用于科学研究用的如过醋酸、偏高碘盐等氧化剂；工业上用的漂白剂二氧化氯、次氯酸盐、双氧水、臭氧及空气中的氧气等，他们均能对木质素进行氧化反应。

1.2.3 半纤维素、果胶物质、脂蜡质及灰分

研究表明，半纤维素是由多种糖单元组成的，常见的有木糖基、葡萄糖基、甘露糖基、半乳糖基、阿拉伯糖基、鼠李糖基等；并且，半纤维素分子中还含有糖醛酸基(如半乳糖醛酸基、葡萄糖醛酸基等)和乙酰基；分子中还带有数量不等的支链。由此可见，半纤维素是由多种糖基、糖醛酸基所组成的，并且分子中往往带有支链的复合聚糖的总称。

半纤维素不是纤维素，是一种无定形物质，是填充在纤维之间和微细纤维之间的“粘合剂”和“填充剂”，其聚合度较低，小于200，多数为80~120，分子量比纤维素低得多。工业上把与纤维素结构相似而又能

溶于稀碱溶液的糖类物质统称为半纤维素。在麻纤维化学成分系统分析中把能溶于2%NaOH溶液中，与纤维素结构相似的糖类物质叫做半纤维素。不同来源的半纤维素水解时，生成五碳糖（戊糖）、六碳糖（己糖）和糖醛酸等，因此，半纤维素可以相应分为多缩戊糖类半纤维素、多缩己糖类半纤维素和多缩糖醛酸类半纤维素。各类半纤维素彼此性质相差很大，这是由于半纤维素成分及其结构的多样性造成的。半纤维素在麻作物的生长过程中主要起机械支撑作用和储存养料的作用。由于半纤维素与纤维素相比化学稳定性较差，在酸碱作用下易降解，同时物理性质也差，使用价值较小。若脱胶时半纤维素的去除不充分，就会在麻纤维间起粘合剂的作用，使精干麻的硬条、并丝增多，分梳困难，纤维利用率低，可纺性差。

果胶酸是含有酸性、高聚合度、胶状碳水化合物的复合体，化学成分比较复杂，是一种由共聚所构成的多糖类物质。它不溶于水，果胶酸的羟基中80%以上被甲基脂化，一部分被中和成盐，使其变成部分可溶于水的物质，称为果胶质。

果胶的性质取决于支链糖基的特性、甲氧基含量的多少(即脂化度的高低)以及聚合度的高低。果胶质中甲氧基含量，一般为9%~12%。果胶质中未被脂化的羟基，与多价金属离子结合成盐，形成网状结构，降低聚合度。在聚合度相同时，果胶质中的甲氧基含量越高，生成盐的羟基越少，则果胶质在水中的溶解度就越大。

果胶质主要存在于胞间层，是细胞间的粘结物质。原麻中的果胶分生果胶及熟果胶二种，熟果胶能溶于沸水中，尽管生果胶不溶于水，但它对碱和酸的作用稳定性还是比较低的，经过无机酸和稀碱溶液处理即行溶解和水解。

果胶是植物生成纤维素、半纤维素和木质素的营养物质，存在于麻类韧皮中的果胶不是匀态物质。果胶的存在形式是果胶酸、果胶酸甲脂及果胶酸钙镁盐。有一部分是单独存在，有一部分则有可能是混联在一起形成网状结构，有的还与纤维素有一定键价结合，果胶对酸碱的稳定性较低，经过稀碱液的煮沸或稀的强无机酸的处理可被水解，使果胶的

长链分子裂解。果胶的存在对纤维的毛细管性能及吸附性能有很大影响，果胶含量越少，则纤维的毛细管性能及吸附性能越好；同时，纤维中由于有果胶的存在，使纤维细胞壁彼此联合在一起，使纤维之间不能产生相对移动，不利于纺纱。

在原麻中可被有机溶剂提取的部分称为脂肪蜡质，其中尤以蜡质为主。蜡质的主要成分为高级饱和脂肪酸和高级一元醇所组成的酯，此外尚有部分游离的高级脂肪酸高级醇和烃类。在原麻中，脂肪蜡质分布于纤维表面，在植物的生长过程中，有防止水分剧烈蒸发和浸入的作用。原麻脱胶过程中，脂肪蜡质并不是主要去除对象，脂肪蜡质在纤维外表赋予纤维以光泽，使纤维柔软及松散，对可纺性是有利的。但在大麻脱胶过程中，由于原麻经酸碱试剂的处理，这部分物质就难免被酸水解或碱皂化，使纤维变得粗糙、硬脆。因此脱胶后会有给油工序。

将原麻置于空气中燃烧，残留的白色或灰色的粉末状物质为灰分，原麻中所含的灰分大多为金属或非金属的氧化物及无机酸盐类物质。原麻中除含有纤维素、半纤维素、木质素、果胶、脂肪蜡质及灰分以外，还有少量含氮物质、色素等，这些物质都可溶于氢氧化钠中，是大麻纤维初加工要去除的对象。

第二节 酶的基本知识

2.1 酶的特性^{[35][36]}

酶是一种生物催化剂，通常由生物体产生的具有催化作用的一类蛋白质，酶的高效率，专一性，不需要高温、高压、强酸和强碱的作用条件，不但对普通的化学反应来说是个飞跃，而且它在各个领域中的应用也具有十分重要的价值。酶用于纺织工业约开始于1857年，最初是用麦芽提取物除去织物上的淀粉浆料，1900年的德国Danma公司用退浆酶（Dastafor）进行退浆，1919年Rpidases酶进入市场，这种酶可使水溶物中的淀粉液化。之后，随着酶的生物工程的进行，它们的适应性有了显著提高，可在不同温度、PH值和电解质下起高效催化作用，可以满足更

多的加工要求。

酶作为一种蛋白质，一般具有蛋白质的一级、二级和三级结构，有的还具有蛋白质的四级结构特征。由此可以看出，蛋白质和酶分子并不仅仅是由许多氨基酸组成的简单的线性肽链，而是具有非常复杂的立体结构的巨大分子。这种精细和复杂的立体结构就决定了酶的一些独特性质，例如：极高的催化效率和催化的高度专一性，以及这些作用极易受外界条件的影响，包括高温、高能辐射。强酸、强碱和重金属离子的作用等，都能导致空间立体精细结构的变形或损坏，从而使酶的催化能力发生变化或丧失，这也是应用酶处理时要严格控制处理条件的原因。

酶作为一种蛋白质，具有蛋白质的诸如沉淀作用、变性作用、变色反应等一般性质，同时酶又是高效催化剂，具有非凡的催化能力：

1) 极高的催化效率 一个化学反应的进行，其反应分子能否发生变化，决定于它能否达到一定的能量水平（即活化能），同一化学反应，循不同的活化能数值是不同的。当化学反应有催化剂存在的时候，活化能可以大大降低，因此达到活化能水平的反应物分子数大大增多，反应速度大大加快。酶在化学反应中，就是起降低活化能和增加频率因子（即反应分子间的碰撞率）的作用，从而大大加快反应速度。另一方面，由于酶与被催化物（即底物）具有亲和作用，并以一定的有利于反应的位置相结合，所以酶作催化剂时的频率因子也大为增大，故也使反应速度大大加快。一般反应的纯酶催化效率比无催化剂的要高 $10^6 \sim 10^8$ 倍；工业用酶制剂（大多含有杂质和填料）的催化反应效率也比无机催化效率要高 $10^5 \sim 10^7$ 倍；

2) 高效的专一性 酶对作用底物有严格的选择性，一种酶只能催化特定的一类或一种物质进行反应。酶对底物的这种专一性表现在两方面：即对被作用的反应物是专一的和对被催化的反应是专一的。酶的这种专一性用于生产，可以有选择的使用某一种酶催化物质进行反应，而保留另一种物质，如：麻的精炼脱胶、淀粉酶对棉织物退浆。

2.2 酶的活性部位和作用机理

酶分子的催化作用只发生在酶分子的一小部分上，这个部位称活性

部位或活性中心。活性部位有一定大小和几何形状，不同酶分子有不同的烈槽形状和大小。底物的大小不当、几何形状不合适都不能与活性部位结合，这是酶对底物的第一种选择；酶活性部位的基团和底物上的基团应有必要的相互作用力，酶或者不能与底物结合，或者结合得极为松散，也无法进一步反应，这是第二种选择。由于酶活性部位和底物基团之间有各种力的相互作用，酶和底物结合得很好，底物又具有被反应的键或基团，所以才能发生催化反应，而且不但要有被反应的键或基团，酶的催化基团与被反应的键或基团的相对位置还应配合得当，特别是酶催化反应往往要经历许多中间步骤，每一段可能由不同的基团催化，因此，所有基团的位置都要配合得当，这就是具有催化的专一性。酶分子对底物的专一性，最早有人提出“锁和钥匙”模型来解释，并获得较好的结果，这种适合关系如图2-1所示

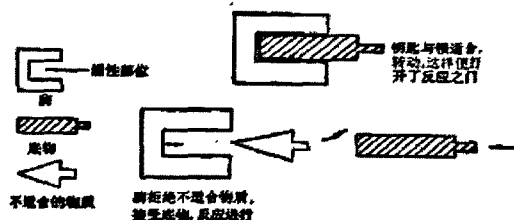


图2-1 酶分子活性部位与底物的锁和钥匙关系

由图可以看出，酶分子的活性部位与底物的形状和大小完全适合后才能发生结合和催化反应。实际上这样解释和底物的关系还过于简单。因为酶的催化作用非常复杂。在催化反应过程中经历好几步，每一步都有转移性。所以有关酶的作用理论后来又有人提出了“诱导契合”和“变构模型”等模型，这些模型也只能大致解释酶的作用，因为酶的专一性是非常复杂的。

酶与底物的作用机理和过程可表示为图2-2。

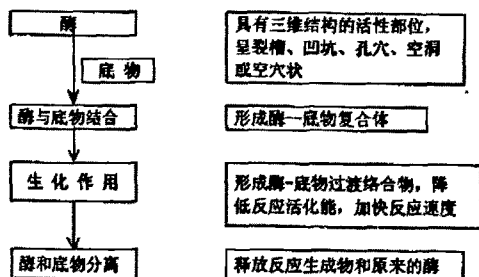


图2-2 酶与底物作用机理与过程

由图可以看出, 酶表面具有裂槽、凹坑、空洞或空穴状的活性部位先和底物相关地方结合, 形成酶-底物复合体。有关复合体, 目前不认为它是一种简单的化合物, 即不是由初态的酶和底物相互结合, 而是在过渡态两者相互结合, 并形成络合物, 因为酶和底物达到过渡态时, 有一部分能量释放, 这一部分的结合使过渡态的络合物的能价降低, 因此整个反应的活化能降低, 从而使整个反应速度加快。生化反应完成后, 酶和生成物分离, 释放出生成物, 即产物和原来的酶, 酶又可重新反应。

酶的催化效率比普通催化剂要高得多, 除了上述活性部位的原因外, 还存在许多其他因素, 可惜目前对此了解还比较肤浅, 只知道一些因素可以使酶反应加速。

2.3 影响酶反应的因素

2.3.1 pH值对酶反应的影响

酶分子上有许多酸性、碱性氨基酸的侧基, 这些侧基随着pH的变化可以处于不同的离解状态, 而侧基的不同离解状态可直接影响酶的活力。各种酶的作用都有一个最适合的PH值范围, 用酶活力对PH值作图往往呈钟罩形曲线。

2.3.2 温度对酶反应的影响

温度是酶处理的一个重要因素, 它与酶活力的关系往往呈一种钟罩形的曲线。反应速度在某一温度时有最大值, 通常称这个温度为最适合温度。虽然酶反应和其他化学反应一样, 在一定温度范围内, 温度升高, 反应速度增快, 但是若进一步升高温度, 由于酶会发生热丧失活力现象,

反应速度反而减少。在进行酶处理时，反应温度应控制在反应速度较快而不导致酶丧失活力的范围。由于实际应用时，酶总是要发生丧失活力的现象，所以酶的最适合温度范围，还要取决于酶处理时间的长短，假如反应时间短，即使部分发生丧失活力现象，反应适合的温度还是偏高些，若反应时间较长，则反应温度宜较低些。

2.3.3 金属离子对酶反应的影响

金属离子对酶的形成、提纯有密切关系，而且金属离子对酶的活力也有较大影响。许多金属离子能提高酶的活力，称为酶的激活剂或活化剂，例如 Ca^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 等，有的金属离子对酶的活力起抑制作用，称为抑制剂，如 Ag^+ 、 Fe^{2+} 、 Hg^{2+} 、 Cu^{2+} 等。金属离子的作用机理还不十分清楚，可能和它们影响酶的三级结构和四级结构有关，改变酶的活性部位的结构，也可能会和底物发生作用，例如和底物发生结合，甚至发生反应，从而也会影响酶的催化反应。重金属离子抑制酶的活力，一般认为可能是和酶的某些基团发生反应造成的。

2.3.4 酶浓度和底物对酶反应的影响

在反应底物浓度足够大时，酶的反应速度与酶的浓度成正比。当酶的浓度一定时，酶的反应速度也随底物浓度增加而增加，但当底物浓度增加到一定程度，体系中酶已全部和底物相结合，再增加底物，反应速度不会增加。

2.3.5 抑制剂和激活剂对酶反应的影响

酶溶液中的金属盐、金属离子和许多小分子对酶的活力有的起激活作用，有的起抑制作用，这些物质激活剂活抑制剂。抑制剂主要起钝化作用（即通过一些物理或化学因素破坏酶的三维结构，引起酶活力降低或丧失）、抑制作用（由于酶的某些基团或活性部位的化学性质的改变而引起酶活力降低或丧失）和竞争作用，而激活剂的作用原理大致与抑制作用相反，激活剂可能是酶活性部位的主要成分，尤其是某些金属离子由于它们的存在会使酶的活性部位变性而激活酶。另一些激活剂可能与酶的底物发生作用，生成与酶更易反应的复合物，产生激活作用。当酶催化反应产物对酶反应速度有抑制作用时，激活剂可能是和这种产物

形成某种复合体,使产物从反应平衡过程中分离出去,从而加快酶的催化反应,达到激活的目的。

2.3.6 影响酶反应的其他因素

酶分子和底物反应的邻近效应;多元催化和微环境的影响;诱导契合效应。此外,诸如辐射线、超声波、等离子体等,都会使酶的活力降低或丧失。

影响酶的催化反应的因素还包括浴中的其它添加物。此外,浴比、搅拌速度和溶液循环方式等也会产生影响,所以不同的处理设备将有不同的效果。

第三节 大麻脱胶的基本原理

在麻类作物的韧皮中,除含有纤维素外,还含有一些胶质,主要是半纤维素、果胶和木质素等。这些胶质大都包围在纤维的外表,使纤维胶结在一起而呈坚固的片条状物质,即通称的原麻。显然这不是能直接用来纺纱的。此外,在麻类作物的生长过程中,又时常受到病、虫等自然灾害的破坏,而在韧皮上留下各种斑点,如病斑、风斑等。由于收获、剥制工作的不良使一些麻屑、皮壳等留存在大麻的韧皮中,这些斑疵的存在都不利于纺纱的进行,因而在纺纱之前必须将韧皮中的胶质去除,并使纤维相互分离,这一过程就称为“脱胶”。对于不同的麻纤维,由于机械物理性能不同,用途不同,因此各种麻的脱胶方法也不相同。就大麻而言,由于大麻纤维过短,且纤维的整齐度差,若将细胞间层物质全部脱去(所谓全脱胶),势必造成短绒。所以,大麻原麻脱胶只能恰到好处:既要裂解纤维束间的薄壁细胞和去除与纤维素平行的胶质,又要防止过度作用到纤维束的内部。防止纤维束离解成单纤维。用这种残胶率将单纤维粘结而成的工艺纤维进行纺纱,来保证纺纱效果和成纱质量,因此。大麻脱胶过程实质上是提取大麻纤维的过程,原麻脱胶后的成品称精干麻。

3.1 微生物脱胶基本原理^[36]

微生物脱胶是利用某种脱胶细菌与麻韧皮部分相互作用，使用细菌为营养源（培养基），让脱胶菌在麻的韧皮上大量生长与繁殖，同时在脱胶菌生长与繁殖过程中，脱胶菌分泌出的果胶酶、半纤维素酶、木聚糖酶和其他脱胶酶来分解胶质，使高分子的果胶及半纤维素等分解成为低分子量的组分而溶于水中或变成易去除物质。

酶法脱胶也属微生物脱胶的一种，它是将脱胶菌培养到细菌的衰老期后产生大量的粗酶液，用此粗酶液来浸渍麻类韧皮，或将粗酶液浓缩成为溶剂，或将粗酶液干燥为粉剂，使用时再将浓缩液稀释或将粉剂溶于水，然后再浸渍麻类韧皮进行酶脱胶。

果胶是原麻中的一种伴生物，除了果胶质外，还有半纤维素、木质素等其它胶质，煮练时应加以去除。果胶酶不是单一的酶，它是一个多组分酶体系的总称。一般说，果胶酶包括以下几种：

- 1) 原果胶酶 它能将不溶性果胶水解成水溶性果胶（多聚半乳糖醛酸的甲酯）和切断聚甲氧基半乳糖醛酸和阿拉伯糖之间的化学键。
- 2) 果胶酯酶 它能水解水溶性果胶分子中的甲氧基与半乳糖醛酸之间的酯键，形成半乳糖醛酸和甲醇。
- 3) 聚半乳糖醛酸酶 它也称果胶半乳糖醛酸酶，俗称果胶酶，能切断果胶酸的 α -1, 4-糖甙键，形成游离的半乳糖醛酸。这种酶主要来自各种细菌和霉菌。

有人认为，如果用原果胶酶作用纤维表面的不溶性果胶，不仅可以使果胶呈游离状态，也可以随之使表面其它杂质脱落，达到脱胶的目的，而初生胞壁中的纤维素成分得以保护。原果胶酶按作用机理可分为A型和B型两种。A型原果胶酶是切断原果胶中的聚半乳糖醛酸部分；B型原果胶酶则是切断其它部分，使水溶性果胶分离除去。

纤维素酶典型地由三种组分组成，每一种在纤维素分子总体的破坏方面具有特定的作用。这些包括内葡聚糖酶，它无规律地破坏纤维素链的1, 4配糖键，以生产较多的为外葡聚糖酶所作用的位置；外葡聚糖酶，从纤维素分子的非还原性末端切下葡萄糖或纤维素双糖；而 β -糖甙键把二聚物纤维素双糖分裂成两个葡萄糖分子，来防止纤维素双糖对外葡聚

糖酶的无竞争性的抑制。

还有人考虑到初生胞壁中的纤维素含量高，同时果胶又不是连续成膜分布在纤维表面，而是间断地分布在纤维素分子之间，如果单纯用果胶酶，不但处理时间长，而且去除杂质不够充分，所以主张用果胶酶和纤维素酶共同作用，在分解果胶的同时，也使初生壁中的纤维素分解，达到充分去除纤维表皮杂质的目的。这种作用，纤维素酶不会损伤纤维内部的纤维分子，由于纤维表面存在不溶性果胶质使纤维素酶在短时间内难以进入纤维内层（时间过长，内层纤维素分子也会遭到水解，应控制处理时间）。

3.2 化学脱胶基本原理^[37]

大麻原麻一般含有40%左右的胶质，其中的各种成分对水、无机酸、碱及氧化剂等化学药品作用的稳定性亦各不相同。例如，半纤维素中的低分子量部分及可溶性果胶都能溶于水中，而其它成分如半纤维素中的高分子量部分、不溶性果胶等成分虽然不溶于水，但这些成分都可以被无机酸水解，而木质素则是对无机酸表现出极大的稳定性。半纤维素、果胶质、木质素等易在高温下被氢氧化钠所水解，而纤维素则对氢氧化钠的作用表现出极高的稳定性。此外，半纤维素、木质素、果胶物质及纤维素对氧化剂的作用，例如氯化作用的稳定性较低，其中对木质素的稳定性最差。综上所述，大麻原麻的化学脱胶，不能采用以无机酸作用为主的工艺，也不能采用以氧化剂处理为主的工艺，只能采用以碱液煮练为主的工艺，大麻化学脱胶即基于此原理进行的。

大麻化学脱胶的基本原理，概括地说就是利用大麻原麻中纤维素和胶质成分对碱、无机酸和氧化剂的稳定性的不同，在不损伤纤维原有机械性质的原则下，采用以碱液煮练为中心的脱胶工艺，以去除麻初皮中的胶质，保留纤维素。并在脱胶过程中，为了弥补化学药品的不足，往往辅以一定的机械作用，以达到工业上脱胶的质量要求。

为提高碱液煮练的效果，提高脱胶麻的质量，在煮练前后往往也分别加以前处理和后处理两大工艺过程。因此，化学脱胶工艺从大的方面来说可分三个主要过程，即预处理、碱液煮练和后处理。

一般而言，传统上多采用浸酸、浸热水等方法进行预处理，时间普遍较长，浸酸多需要1~3小时。碱液煮练则多采用烧碱配制的碱液，可一次煮练，也可二次煮练，但以二次煮练的脱胶效果为好，时间一般需要2小时以上。目前发展较多的亚麻、苧麻等的化学脱胶多采用如上的传统方法，

原麻→扎把→装笼→浸酸→水洗→煮练→水洗→敲麻→漂白→水洗→酸洗→水洗→脱水→开松→装笼→给油→脱油水→抖散→烘干→精干麻。

第三章 大麻原麻化学成分分析

第一节 方法和步骤

由于现在并无大麻纤维国家标准,因此采用国标GB5889-86苧麻化学分析方法测定大麻原麻的化学成分^[38]。

本次论文试验所用的大麻原料产于安徽六安。

1.1 试样整理

将麻样随机分取,做成3个每个约5g的试样。

1.2 测定含水率

参见GB583-86《苧麻回潮率、含水率试验方法》。

含水率计算公式:

$$W_0 = (G - G_0) \times 100 / G \quad (3-1)$$

式中: W_0 —试样的含水率, %;

G —试样的湿重, g;

G_0 —试样的干重, g。

1.3 原麻化学成分的定量分析方法

1.3.1 脂蜡质含量

将测过含水率的试样放入脂肪提取器,烧瓶中加入150ml体积比为2:1的苯乙醇溶液,控制回流速度为4-6次/h,提取3h,风干后烘至恒重。

计算公式

$$W_1 = (G_0 - G_1) \times 100 / G_0 \quad (3-2)$$

式中: W_1 —试样的脂蜡质含量, %;

G_0 —试样抽取脂蜡质前的干重, g;

G_1 —试样抽取脂蜡质后的干重, g。

1.3.2 水溶物含量

将提取脂蜡质后的试样分别放入加有150ml蒸馏水的三角烧瓶煮沸

1h后更换蒸馏水再煮沸2h, 烘干至恒重。

$$\text{计算公式: } W_2 = (G_1 - G_2) \times 100 / G_0 \quad (3-3)$$

式中: W_2 —式样的水溶物含量, %;

G_2 —式样提取水溶物后的干重, g。

1.3.3 果胶物质含量

将提取水溶物后的试样加入150ml、浓度为5g/L的草酸铵溶液, 煮沸3h, 烘至恒重。

$$\text{计算公式: } W_3 = (G_2 - G_3) \times 100 / G_0 \quad (3-4)$$

式中: W_3 —式样的果胶物质含量, %;

G_3 —式样提取果胶物质后的干重, g。

1.3.4 半纤维素含量

将提取果胶后的试样, 分别放入加有150ml、浓度为20g/L的氢氧化钠溶液的三角烧瓶, 煮沸3.5, 烘至恒重。

$$\text{计算公式: } W_4 = (G_3 - G_4) \times 100 / G_0 \quad (3-5)$$

式中: W_4 —式样的半纤维素含量, %;

G_4 —式样提取半纤维素后的干重, g。

1.3.5 木质素含量

随机分取5g麻样, 提取脂蜡质后风干剪碎使长度不超过1.5mm, 称取3个重约1g的试样烘至恒重后加入30ml 72%的硫酸溶液, 在8-15℃放置24h后移至三角烧瓶, 用蒸馏水稀释至300ml, 煮沸1h, 用已知重量的玻璃砂芯滤器反复抽滤洗涤直至溶液中含硫酸根离子, 烘至恒重。

$$\text{计算公式: } W_5 = (G'' - G') \times 100 / (G_0'' - G_0') \quad (3-6)$$

式中: W_5 —式样的木质素含量, %;

G'' —式样的木质素与玻璃砂芯滤器总干重, g;

G' —玻璃砂芯滤器干重, g;

G_0'' —式样与有塞烧瓶总干重, g;

G_0' —塞烧瓶干重, g。

1.3.6 纤维素含量

根据以上各成分含量的测定值,

$$W_6 = 100 - (W_1 + W_2 + W_3 + W_4 + W_5) \quad (3-7)$$

式中: W_6 —原麻纤维素含量, %。

1.4 原麻含胶率分析方法

将麻样随机分取3个重约5g的试样, 烘干至恒重, 放入加有150ml、浓度为20g/L氢氧化钠溶液的三角烧瓶中, 煮沸1h后更换新氢氧化钠溶液重新煮沸2h, 洗净后烘至恒重。

计算公式:

$$W_j = (G_0 - G_0') \times 100 / G_0 \quad (3-8)$$

式中: W_j —式样的含胶率, %;

G_0 —式样的干重, g;

G_0' —测定含胶率后的试样干重。

1.5 精干麻残胶率的分析方法

将麻样随机分取出3个重约5g的试样, 烘至恒重后放入加有150ml、浓度为20g/L氢氧化钠溶液的三角烧瓶中煮沸3h, 洗净烘至恒重。

$$W_c = (G_0 - G_0') \times 100 / G_0 \quad (3-9)$$

式中: W_c —式样的残胶率, %;

G_0 —式样的干重, g;

G_0' —提取残胶率后的试样干重。

第二节 成分分析结果及讨论

根据上述方法测得的大麻原麻成分含量见表 3-1。

表 3-1 安徽六安大麻原麻成分含量 (%)

成分	含水率	脂蜡质	水溶物	果胶	半纤维素	木质素	纤维素	含胶率
含量	10.3	1.40	9.52	9.61	23.14	4.05	52.33	41.91

由上表可以看出:

1) 大麻原麻化学成分中半纤维素、木质素含量较高, 由于其含量对纤维的可纺性影响较大, 是大麻胶质中影响纤维品质的主要成分, 因此在脱胶工艺中要优先去除。

在脱胶工艺中要优先去除。

2) 大麻原麻中果胶和水溶物含量较高,但它们在脱胶过程中易被降解而溶解。

3) 脂蜡质的成分有助于提高纤维的可纺性,对于脂蜡质含量少的大麻纤维,应适当增加给油率,以提高其可纺性。

4) 大麻原麻中的纤维素含量低,含胶率高,因此脱胶后纤维的制成率低。

第四章 预处理工艺的优化

本试验中衡量预处理效果的一个重要指标是预处理后的麻纤维化学煮练后的残胶率，因此预处理的优化要先确定化学煮练工艺，主要考虑煮练的时间和氢氧化钠浓度。

第一节 化学煮练工艺的选择

据资料可知，在化学脱胶用碱量的使用原则为总胶量的 40~45%，根据大麻原麻的含胶量，选择碱的用量为 10g/L。化学煮练主要有一煮法和二煮法两种。本次试验选择一煮，时间为 2h 与 3h，二煮头煮 1h、再煮 2.5 小时三种工艺进行试验比较。试验步骤：大麻原麻→碱煮→冷水冲洗→酸洗→水洗→烘干。

酸洗工艺参数为：硫酸 1g/L，2min，常温常压

试验结果见表 4-1 与图 4-1

表 4-1 不同煮练工艺的煮练效果

工艺	一煮 2h	一煮 3h	二煮
残胶率 (%)	7.16	4.79	3.93

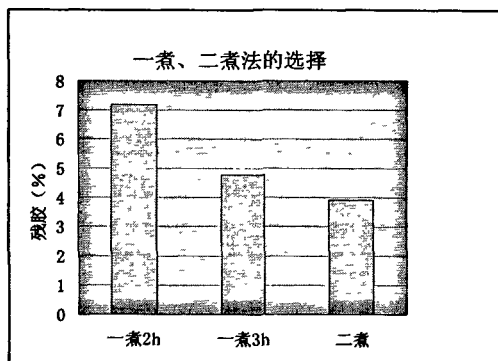


图 4-1 不同煮练工艺的煮练效果

由图 4-1 可见, 虽然二煮法的脱胶效果比较好, 但考虑到煮练过程中要两次洗涤, 需使用大量的水, 不符合节能节水的要求, 另外, 由于两次的洗涤又加重了劳力的投入, 并且两次煮练纤维强力损伤较大。一煮 2h 残胶率较高, 虽然节省了煮练时间, 但是时间过短, 并没有完全发挥碱的脱胶能力, 因此它并不是合适的方案。而一煮 3h 脱胶效果与二煮相差无几, 脱胶效果比较理想。

本次试验比较选择煮 3h 作为预处理后的化学碱煮工艺。

第二节 预处理工艺的比较优化

大麻脱胶的一个关键环节是大麻的预处理工艺, 预处理工艺的选择直接影响到大麻的脱胶效果。预处理工艺主要有两方面的作用: 一是利用预处理去除部分胶质, 减轻后面脱胶工艺的负担; 二是润湿纤维, 使原麻纤维溶胀而变得较松散, 在之后的煮练工艺中提高煮练剂的渗透作用, 提高脱胶效果。

本试验将对苧麻常用的几种预处理方式应用于大麻, 并做一个综合的比较。

2.1 试验

本次试验的脱胶工艺路线为：

原麻→预处理→水洗→煮练→水洗→酸洗→水洗→烘干

主要工艺参数为：

煮练：氢氧化钠浓度 10g/L，浴比为 1：15，常压，温度 100℃，时间 3 小时；

酸洗：硫酸浓度 1g/L，浴比为 1：15，常温，常压，时间 2 分钟。

为了增强试验的可比性，除预处理方式不同外，煮练、酸洗工序完全一样，每道工序后的水洗均是在自来水下冲洗 10 分钟后用手搓洗，所有工序的搓洗手法相同。

为了保证试验结果非偶然性，所有试验均重复三次取平均值。

2.1.1 预酸处理

由于预酸工艺适宜温度为 50℃左右，因此本次试验预酸温度选为 50℃。影响预酸效果的主要工艺参数为预酸时间和预酸浓度，经过多次试验探索，时间分别选取 1、2、3 小时，浓度分别为 1g/L 与 2g/L 进行试验，浴比为 1：15。

2.1.2 预氯处理^[28]

由于影响预氯效果的主要工艺参数为时间、PH 值与有效氯浓度，本次试验有效氯浓度统一选为 1.5g/L，预氯时间分别选为 15、30、60 分钟，PH 值分别选为 4、5、10，浴比为 1：15。

2.1.3 预水处理

预水温度 50℃，浴比 1：15，以时间为工艺参数。

2.1.4 预超声波处理^[30]

影响超声波效果的主要工艺参数为超声波频率和预处理时间，由于设备有限，只能选取 25kHz 与 50kHz 两种频率作试验比较，时间选为 15、30、60min，浴比均为 1：15。

2.2 试验结果与讨论

2.2.1 预酸处理

预酸处理结果见表 4-2

表 4-2 不同工艺参数的预酸处理结果

试验方案	预 酸 浓 度 (g/L)	时 间 (h)	预 处 理 后 的 残 胶 率 (%)	精 干 麻 残 胶 率 (%)
1	1	1	35.1	6.29
2	1	2	33.1	3.25
3	1	3	33.7	3.92
4	2	1	34.0	3.43
5	2	2	35.6	4.02
6	2	3	36.3	4.67

预酸处理各工艺参数对预处理效率的影响见图 4-2, 对精干麻残胶率的影响见图 4-3。

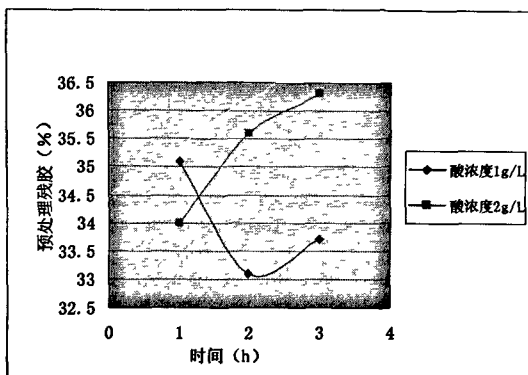
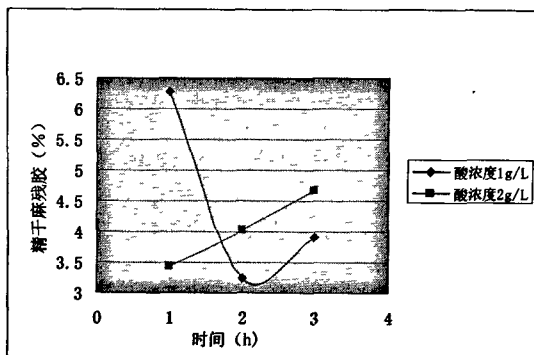


图 4-2 不同参数对预酸预处理效率的影响



4-3 不同参数对预酸处理精干麻残胶率的影响

纤维素在酸性条件下易发生水解，且随酸浓度的增大、时间的延长，水解作用越显著。

由图 4-2 可见，酸浓度为 1g/L 时，预酸时间从 1 小时增加到 2 小时，预处理后的残胶率显著降低，但继续增加到 3 小时后，残胶率又缓慢上升，预处理时间为 2 小时效果最好；

酸浓度为 2g/L 时，预酸时间从 1 小时递增至 3 小时，预处理残胶率都在上升，此时预处理时间为 1 小时效果最好。

预酸时间为 1h 时，浓度为 2g/L 的预处理残胶率低于 1g/L 的残胶率，但随着时间增加至 2 小时后，2g/L 残胶率却高于 1g/L 残胶率。

由图 4-3，酸浓度为 1g/L 时，预酸时间从 1 小时增加到 2 小时，精干麻残胶率显著下降，继续增加到 3 小时后，残胶率缓慢上升，预处理时间为 2 小时效果最好；

酸浓度为 2g/L 时，预酸时间从 1 小时增加至 2 小时，精干麻残胶率上升，再增加至 3 小时，残胶率则下降，但下降较缓慢。预酸时间为 2 小时效果最好。

预酸时间为 1h 时，浓度为 2g/L 的精干麻残胶率低于 1g/L 的残胶率，但随着时间增加至 2 小时后，2g/L 残胶率却高于 1g/L 残胶率。

可见，预酸处理后的残胶率和精干麻残胶率不随预时间的延长或者预酸浓度的增大而相应提高，是受时间与酸浓度的共同所用，变化规律比较复杂。一般来说，预酸浓度越大，则时间应相应越短，但酸浓度太大对纤维有所损伤；若酸浓度较低，则时间要相应延长，但脱胶效率会降低，综合考虑参数对预处理效率和精干麻残胶率的影响，预酸工艺参数为 1g/L2h 或 2g/L1h 脱胶效果较为理想。

2.2.2 预氯处理

不同参数预氯处理结果见表 4-3

表 4-3 预氯工艺所得残胶率

方案	PH	时间 (min)	预处理残胶率 (%)	精干麻残胶率 (%)
1	4	15	33.2	3.41
2	4	30	32.1	8.64
3	4	60	31.4	4.10
4	5	15	34.5	4.44
5	5	30	33.0	6.86
6	5	60	32.4	4.94
7	10	15	36.7	8.20
8	10	30	35.1	7.35
9	10	60	34.9	6.15

预氯工艺参数对预处理效率的影响见图 4-4, 对精干麻残胶率的影响见图 4-5。

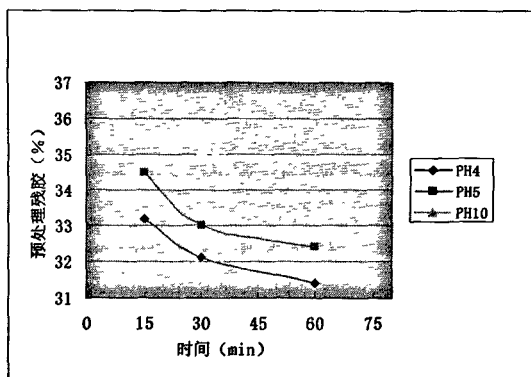


图 4-4 不同参数对预氯预处理效率的影响

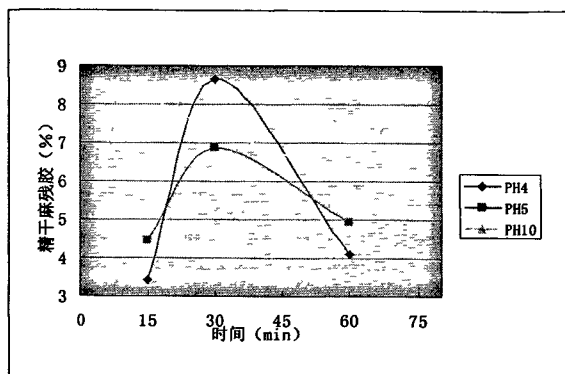


图 4-5 不同参数对预氯处理精干麻残胶率的影响

次氯酸钠在酸性环境与碱性环境中的作用不尽相同：在酸性条件下，次氯酸钠的主要作用为氯化作用，有利于大麻原麻中胶质的去除，并且 pH 值越低，氯化作用越强烈，对胶质的去除效果越好；而在碱性条件下，主要作用为氧化漂白。

由图 4-4 可以看出，预氯的预处理残胶率随时间延长而降低，时间起正面作用，但从 30min 增加至 60min 时，预处理残胶率的降低非常缓慢，此时预处理效率较低。

随 pH 值的增大，预处理残胶率显著上升，pH 值越低，残胶率越小。

预氯 pH 为 4，时间 60min 对预处理残胶率的降低较为理想，但是效率比较低。

由图 4-5 可以看出，预氯 pH 值为 4 和 5 时，处理时间从 15min 增加至 30min 时，精干麻残胶率显著升高，时间继续增加，残胶率又降低。PH 值为 4，时间 15min 效果最好。

预氯 pH 值为 10 时，经过麻残胶率随时间延长逐渐降低，但降低较为缓慢，脱胶效率较低。

由此可见，预氯 pH 值越小越有利于预处理效率和精干麻残胶率的降低，但必须要考虑到，随着 pH 值的降低，对大麻纤维的强度损伤会增大，因此 pH 值的选择不宜过低。综合考虑预氯工艺参数对预处理效率和精干麻残胶率的影响，参数为 15min，pH=4 脱胶效果较理想。

2.2.3 预水处理

不同参数预水处理结果见表 4-4

表 4-4 预水工艺所得残胶率

方案	时间 (h)	预处理残胶率 (%)	精干麻残胶率 (%)
1	1	36.7	5.91
2	2	34.9	4.21
3	3	34.2	4.07

预水工艺参数对预处理效率的影响见图 4-6, 对精干麻残胶率的影响见图 4-7。

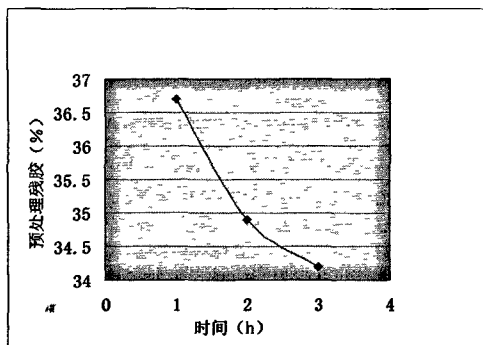


图 4-6 不同参数对预水预处理效率的影响

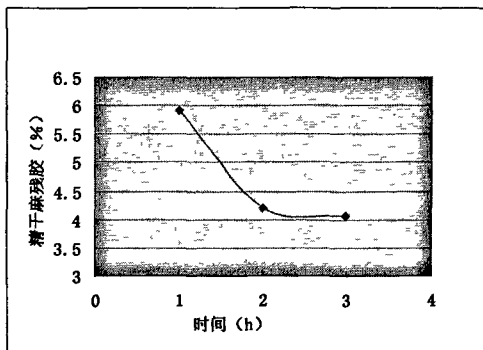


图 4-7 不同参数对预水处理精干麻残胶率的影响

由图 4-6 和图 4-7, 预水时间越长, 越有利于预处理残胶率和精干麻残胶率的降低, 但预水效率低, 效果不明显。

2.2.4 预超声波处理

不同参数预超声波结果见表 4-5

表 4-5 预超声波所得残胶率

方案	频率 (kHz)	时间 (min)	精干麻残胶率 (%)	残胶率 (%)
1	25	15	32.1	4.87
2	25	30	33.3	4.32
3	25	60	34.2	4.00
4	50	15	32.0	3.89
5	50	30	32.4	3.52
6	50	60	33.2	3.05

预超声波工艺参数对预处理效率的影响见图 4-8, 对精干麻残胶率的影响见图 4-9。

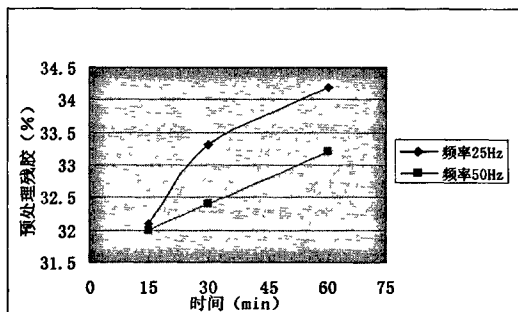


图 4-8 不同参数对预超声波预处理效率的影响

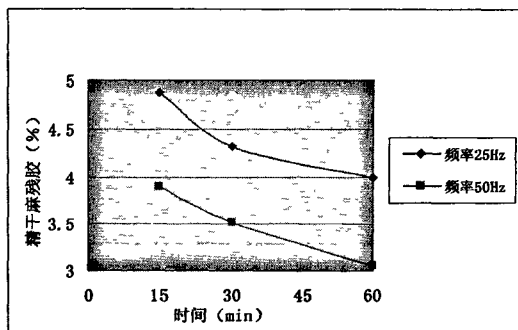


图 4-9 不同参数对预超声波精干麻残胶率的影响

由图 4-8 和图 4-9, 预超声波处理时间越长, 预处理残胶率越大, 但精干麻残胶率越小。但频率过大, 对纤维的损伤会比较大。综合考虑, 频率 50kHz, 15min 效果最好。

2.3 结论

- 1) 预酸处理的脱胶效果稳定且明显, 但由于纤维素在酸性条件下易发生水解, 且随酸浓度的增大、时间的延长, 水解作用越显著, 所以应控制好预酸处理时的时间和浓度。
- 2) 预氯处理的 pH 值较低时, 残胶率的降低较为理想, 但 pH 太低, 有效氯分解较快, 导致残胶率的波动较大, 脱胶效果不稳定。
- 3) 预水处理效果不大, 但比较稳定且节约成本, 工艺简单。
- 4) 预超声波处理的脱胶效率较高, 且煮练后的大麻纤维松散度较好。预处理频率越大, 时间越久, 残胶率越低, 但易损伤纤维。
- 5) 考虑到工艺的控制难易程度及成本, 本文预处理优化选择预酸 2g/L, 1h 作为生物酶脱胶的预处理工艺。

第五章 生物酶脱胶工艺研究

第一节 果胶酶脱胶工艺研究

本课题选用的果胶酶为无锡酶制剂厂生产的“雪梅”牌果胶酶，外观为米黄色粉末，酶活为3万活力单位/克。如前所述，影响酶效力的主要因素为浓度、处理时间、温度和PH值。根据厂家提供的产品说明书，酶作用的最适宜温度为45~50℃，最适宜PH值为3.5~5.5。因此酶处理温度选为45℃，PH值为5。各工序下的浴比均为1:15。

生物酶脱胶工艺流程为：原麻→预处理→水洗→生物酶脱胶→热水失活→水洗。

1.1 果胶酶的最佳用量范围的探索试验

由于是单因子试验，参照预处理工艺优化的结论，预处理工艺固定为预酸处理，参数为浓度2g/L，时间1h。酶脱胶时间固定为6小时。酶的用量o.w.f (%) 分别选择为4，8，12，16进行试验。试验结果为：

o.w.f (%)	4	8	12	16
残胶率 (%)	33.1	29.2	29.0	29.1

可见，用量太少，残胶率较高；用量太多，残胶率的降低效率较差，且增加成本。综合考虑，酶的用量o.w.f (%) 在8左右较为理想。在下面的试验中将选择6，8，10三个量进行比较优化。

1.2 不同预处理工艺与酶的用量对脱胶效果的影响

预处理工艺的选择参照上一节，从预酸、预超声波、预尿氧中分别选取脱胶效果比较好的工艺，分别为：预酸1g/L，2h与2g/L，1h、预超声波50Hz，30min、预尿氧（H₂O₂5g/L，尿素10g/L，20min，pH6.5，常温）。

通过正交试验确定预处理工艺和酶的用量。时间固定为6h，初步确定较合适的各因素水平如表5-1。

表5-1 生物酶脱胶的预处理工艺和酶用量选择

水平	预处理工艺	用量(%o.w.f)
1	预酸1g/L2h	6
2	预酸2g/L1h	8
3	预超声波50kHz30min	10
4	预尿氧	

不同参数处理结果见表5-2。

表5-2 不同参数生物酶脱胶试验结果

方案	预处理	浓度	残胶率(%)
1	1	1	31.7
2	1	2	29.6
3	1	3	29.1
4	2	1	30.6
5	2	2	29.0
6	2	3	28.8
7	3	1	32.7
8	3	2	32.0
9	3	3	30.2
10	4	1	32.6
11	4	2	31.1
12	4	3	29.8

由表5-2可见，预酸2g/L1h后酶脱胶的效果比较好，酶的浓度影响见图5-1。

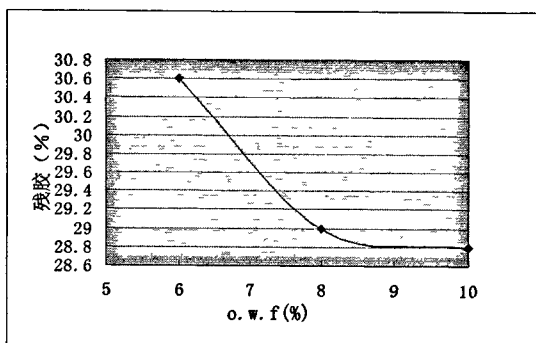


图5-1 预酸2g/L1h后果胶酶对浓度对残胶率的影响

由表可见, o.w.f (%) 从6递增到8时, 含胶率降低显著, 而递增到10时, 虽然还能继续降解部分果胶, 但是效果很不明显。因此可以认为, 此果胶酶脱胶的最佳o.w.f值为8。小于此浓度, 则没有办法达到要降解原麻果胶所需的量, 这是由原麻果胶含量所决定的; 大于此浓度, 脱胶效果提高微乎其微, 同时也不符合节约脱胶成本的要求。

1.3 酶脱胶时间对脱胶效果的影响

在1.1中, 为了避免试验量过大, 酶脱胶时间统一选为6小时。由3.1结果, 采用预酸2g/L1h进行预处理, 脱胶酶用量o.w.f (%) 为8, 其它工艺不变, 即酶处理温度为45°C, pH值为5。经过多次探索, 最终时间选择6, 7, 8三个因子分别进行试验, 试验结果见表5-3。

表5-3 不同酶处理时间所得残胶率

时间 (h)	6	7	8
残胶率 (%)	28.5	27.6	27.4

时间对酶处理效果的影响见图5-2。

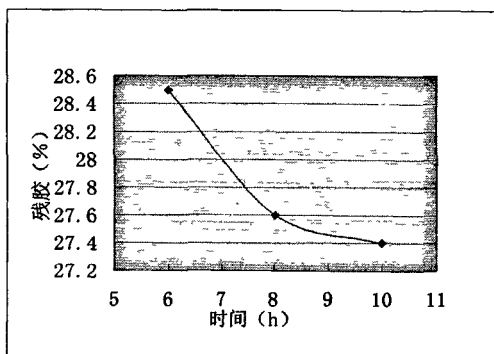


图5-2 酶处理时间对脱胶效果的影响

时间从6小时增加到8小时后,残胶率显著降低,降幅非常之明显,在这2小时内,酶还继续保持比较高的脱胶活力,时间从8小时递增到10小时后,残胶率继续降低,但降幅比较缓慢。因此认为酶对果胶降解的最佳时间在6小时到8小时之间。本试验得到果胶酶最佳脱胶时间为8小时。

1.4 添加助剂对脱胶效果的影响

由于酶脱胶工艺耗时较长,酶对胶质的作用较缓慢,试想添加适当的助剂会改善酶和底物的结合,提高脱胶效果。因此将在前面选定的果胶酶脱胶工艺基础上添加助剂与不添加助剂的效果进行比较验证。由于离子对酶的活性会有所影响,因此选用中性渗透剂JFC。根据使用说明,JFC使用浓度为2%~3%。

脱胶工艺流程:原麻→预酸→水洗→酶脱胶→热水失活→水洗。

工艺参数:预酸2g/L1h,酶脱胶o.w.f.8%,温度45℃,pH值为5,时间8h,80℃热水失活8min,各工序下的浴比均为1:15。

方案1:果胶酶脱胶时加入助剂JFC;

方案2:不加助剂。

为了说明试验数据绝非偶然性,两种方案均重复三次取平均值。

方案1残胶率:25.9%;

方案2残胶率:27.7%。

可见,在酶脱胶过程中添加助剂可以提高果胶酶的脱胶效果,有利于大麻残胶率的降低。

第二节 纤维素酶脱胶试验

2.1 纤维素酶脱胶原理

纤维素酶典型地由三种组分组成,每一种在纤维素分子总体的破坏方面具有特定的作用.这些包括内葡聚糖酶,它无规律地破坏纤维素链的1,4配糖链,以生产较多的为外葡聚糖酶所作用的位置;外葡聚糖酶,从纤维素分子的非还原性末端切下葡萄糖或纤维素双糖;而 β -糖苷酶把二聚物纤维素双糖分裂成两个葡萄糖分子,来防止纤维素双糖对外葡聚糖酶的无竞争性的抑制。

考虑到初生胞壁中的纤维素含量高,同时果胶又不是连续成膜分布在纤维表面,而是间断地分布在纤维素分子之间,如果单纯用果胶酶,不但处理时间长,而且去除杂质不够充分,所以主张用果胶酶和纤维素酶共同作用,在分解果胶的同时,也使初生壁中的纤维素分解,达到充分去除纤维表皮杂质的目的。这种作用,纤维素酶不会损伤纤维内部的纤维分子,这是由于纤维表面存在不溶性果胶质使纤维素酶在短时间内难以进入纤维内层。

2.2 脱胶试验

本课题选用的纤维素酶为无锡酶制剂厂生产的“雪梅”牌,外观为固体状,酶活为15000活力单位/克,最适宜温度范围为50~60℃,最适宜PH范围为4.5~5.5。

脱胶工艺流程:原麻→预酸→水洗→酶脱胶→热水失活→水洗

方案1:酶脱胶,果胶酶o.w.f.8%+JFC2%

方案2:酶脱胶,纤维素酶o.w.f.8%+JFC2%

方案3:酶脱胶,纤维素酶o.w.f.8%+果胶酶o.w.f.8%+JFC2%

其它工艺及参数相同,预酸2g/L1h,酶脱胶温度50℃,PH值为5,时间8h,80℃热水失活15min,浴比均为

试验结果：方案1残胶率25.8%；

方案2残胶率28.9%；

方案3残胶率27.1%。

由此可见，用果胶酶、纤维素酶及同比例混合两种酶进行脱胶，果胶酶脱胶效果最好，原因可能为：(1)生物酶脱胶中起主要作用的是果胶酶而不是纤维素酶；(2)在生物酶脱胶的8小时内，纤维素酶还来不及进入到纤维内部，不能分解初生胞壁中的纤维素，纤维素酶未起到作用；

(3)由于生物酶催化反应的速度不仅显著受到PH值的影响，而且还受到在处理液或基质中共同存在的其它物质的影响，两种酶混合使用可能会相互影响制约，不能达到最佳酶活，从而影响脱胶效果。

第二节 小结

根据试验，得到生物酶脱胶最佳工艺流程为脱胶工艺流程：原麻→预酸→水洗→酶脱胶→热水失活→水洗。

其中酶脱胶的工艺参数为：

酶种类	浓 度 o.w.f.(%)	温 度 (°C)	时间 (h)	pH值	助剂	浴比
果胶酶	8	45~50	8	5	JFC(浓 度2%)	1: 15

由于试验条件所限，生物脱胶在烧杯中进行，并无激烈的机械搅拌作用，仅是每15分钟用玻璃棒翻转麻样。由于溶液基本是静止，脱胶效果和处理时间有很大影响，根据酶的特性，加工方式和设备的不同，液流速度和搅拌方式不同，酶的反应速度和效果也不同，而且这些影响因素是关联的。酶处理溶液和处理的大麻的相对运动的关系表现在以下几方面：(1)酶溶液对纤维的渗透 搅动越快，溶液流动越高，渗透性越好，内部胶质可发生反应。(2)酶制剂对纤维表面的吸附和反应 酶分子一般较大，要吸附纤维并发生结合，必须从溶液靠近纤维表面。在吸附过程中，纤维表面的溶液是静止的，即存在动力边界层，酶分子进入动力边

界层后，由于溶液流动速度越来越小到离纤维表面足够近时，酶分子主要靠自身的扩散接近纤维表面，即存在扩散边界层。从流体力学可知，动力边界层和扩散边界层的薄厚都预溶液的流速有关，搅拌激烈，溶液流速大，酶分子就越容易靠近纤维表面，越容易发生吸附，与纤维结合。所以搅拌速度直接关系到酶的催化反应速度。(3) 水解物的脱离和酶分子的再次反应 前面已经指出，酶的催化水解是先发生专一吸附再发生络合与催化作用，反应后切断分子链或碎片必须脱离，才能继续反应，切断的碎片离开纤维表面，并和酶分子活性部位脱离，和溶液流速也有直接关系，流速快，容易脱离，酶可以继续发生催化作用；同时流速也影响处理效果，流速越快效果越好。工业中可用离心式循环装置来改善脱胶效果，缩短处理时间或降低酶浓度。

第六章 生物酶与化学联合脱胶工艺研究

据有关资料,大麻残胶率不大于10%才具有可纺性。从只用生物酶脱胶的效果看,酶脱胶后的精干麻还含有比较多的胶质,残胶率还高达百分之二十几。主要原因是酶的活力不够,必须经过化学脱胶才能达到脱胶的质量要求。

第一节 生物酶—化学脱胶工艺研究

据资料可知在化学脱胶中,用碱量的使用原则为含胶量的40~45%,由前面生物酶脱胶后大麻纤维含胶量约在25%左右,计算出在化学脱胶工艺中使用的氢氧化钠浓度应为7g/L左右。

生物酶—化学脱胶工艺流程如下:

原麻→预浸酸→冷水冲洗→生物酶脱胶→热水失活→冷水冲洗→化学煮练→冷水冲洗→酸洗→冷水冲洗→脱水→烘干→精干麻。

各工序的工艺参数为:

预浸酸: 硫酸浓度2g/L, 1h, 温度50℃;

生物酶脱胶: 果胶酶8%o.w.f, 8h, 50℃, pH值为5;

化学煮练: 氢氧化钠7g/L;

热水失活: 升温至80℃, 15min;

冷水冲洗: 自来水, 3min;

酸洗: 硫酸1g/L, 2min;

各工序下的浴比均为1:15。

在化学脱胶工艺中,影响脱胶效果的主要参数除了氢氧化钠的浓度外,还有煮练时间、煮练过程中加入的助剂。

1.1 化学脱胶过程中煮练助剂对脱胶效果的影响

目前在苧麻化学脱胶中常用的煮练助剂有: 亚硫酸钠、硅酸钠、磷

酸三钠、三聚磷酸钠和焦磷酸四钠等。下面简单介绍一下它们的主要作用效果^[43]。

1) 亚硫酸钠 亚硫酸钠是一种还原剂，能夺取其他物质中的氧，能防止产生氧化纤维素，尤其是在碱煮过程中。亚硫酸钠能使木质素变成木质素磺酸盐而易溶于碱液中，同时还有漂白作用。

2) 三聚磷酸钠 三聚磷酸钠能够对胶质产生乳化、胶溶、分散的效果，在碱煮过程中产生助溶作用，使具有高分子结构的果胶、半纤维素和木质素等分散成微小的溶胶粒子而悬浮于碱液中，防止它们与污垢、色素等杂质再沉积在大麻纤维上；同时三聚磷酸钠还能增加煮练液的表面活性，降低碱液与原麻纤维的表面张力，从而加速碱液对原麻纤维组织的膨化作用，使果胶、半纤维素和木质素等迅速被渗透、润湿而膨胀。

3) 磷酸三钠 磷酸三钠能降低煮练液的表面张力，增加煮练液对大麻的渗透作用；同时磷酸三钠具有较强的分散性能，产生络合作用，能把在煮练中已经脱除而未能及时溶解在溶液中的溶胶粒子迅速分散在碱液中去；此外磷酸三钠本身对胶质具有吸附能力，因而使大麻胶杂质不断与煮练液作用而又不不断地分散在煮练液中，形成煮练液与固相的大麻原麻之间不断有新的反应面，大大加速了煮练的进程。

另外参考管云玲《大麻碱氧一浴一步法短流程脱胶漂白新工艺研究》，在碱煮工序中加入一定量的双氧水，使用双氧水的目的不仅是为了漂白，以省却大麻脱胶后的漂白工序，最主要的目的是去除木质素。双氧水在碱性条件下分解出的过氧化氢离子和氧分子都会将木质素氧化成一系列的二元羧酸和芳香酸，使之从纤维素中析出并最终溶解于碱液中。

本次试验分别选取①亚硫酸钠加磷酸三钠、②双氧水、③三聚磷酸钠进行试验比较。使用量分别为亚硫酸钠3%、磷酸三钠5%，双氧水10g/L，三聚磷酸钠2%

煮练时间先统一选取3h。

试验结果：

①：残胶率2.77%，残余木质素1.21%；

②：残胶率4.67%，残余木质素2.95%；

③：残胶率2.69%，残余木质素1.90%。

综合考虑残胶率与残余木质素含量，①脱胶效果最理想。选择①为化学脱胶助剂。

1.2 化学脱胶过程中时间的优化

由于前面选用单因子优化，时间统一选取了3小时，碱煮时间过长，脱胶效率较低而且对纤维强力也会有所损伤。时间选取1.5h, 2h, 2.5h, 3h进行试验，其它工艺参数不变。试验结果见表6-1。

表6-1 不同碱煮时间对残胶率的影响

碱煮时间(h)	1.5	2	2.5	3
残胶率 (%)	4.35	3.01	2.90	2.86

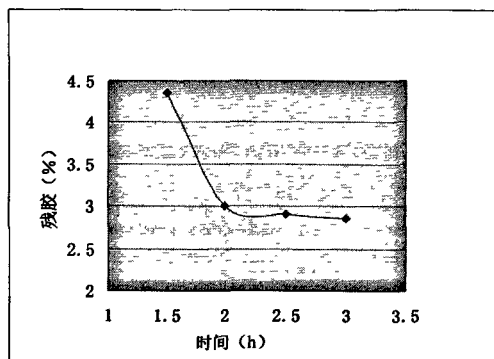


图6-1 碱煮时间对残胶率的影响

由图可以看出，在时间由2h递增后，残胶率的降低非常缓慢，走势接近水平线，因此碱煮时间选为2h较为合理。

第二节 化学-生物酶脱胶工艺研究

在上一节中，生物酶脱胶工序放在化学煮练工序之前，相当于煮练之前的预处理工序，试想一下，如果把生物酶脱胶工序放在化学煮练之后作为精练工序，大麻的脱胶效果会不会更好呢？

由上一节得到的大麻生物酶—化学脱胶工艺为：

原麻→预浸酸→冷水冲洗→生物酶脱胶→热水失活→冷水冲洗→化学煮练脱胶→冷水冲洗→酸洗→冷水冲洗→脱水→烘干→精干麻。

化学—生物酶脱胶工艺为：

原麻→预浸酸→冷水冲洗→化学煮练脱胶→冷水冲洗→酸洗→冷水冲洗→生物酶脱胶→热水失活→冷水冲洗→脱水→烘干→精干麻。

为了做出对比，保持各工艺下的参数不变，各工序的工艺参数为：

预浸酸：硫酸浓度2g/L，1h，温度50℃；

生物酶脱胶：果胶酶8‰，8h，50℃，pH值为5；

化学煮练：氢氧化钠7g/L、亚硫酸钠3%、磷酸三钠5%，时间2h；

热水失活：升温至80℃，15min；

冷水冲洗：自来水3min；

酸洗：硫酸1g/L，2min；

各工序下的浴比均为1:15。

试验结果：残胶率4.95%。远大于生物酶—化学煮练脱胶工艺。

第三节 小结

- 3.1 由于生物酶的活性不够，单独用生物酶脱胶还不能达到纺纱要求，还需进一步做化学煮练脱胶。
- 3.2 化学煮练脱胶的最佳工艺为：氢氧化钠7g/L、亚硫酸钠3%、磷酸三钠5%，温度100℃，时间2h。
- 3.3 适用的工艺为生物酶—化学煮练联合脱胶，化学煮练作为精练工序。
- 3.4 对脱胶后的精干麻进行成分分析和性能测试，残胶率为2.98%，残留木质素为1.27%，工艺纤维细度为1.02tex，强力为31.1cN。

第七章 本文结论

1. 结论

大麻原麻化学成分中半纤维素、木质素含量较高，其含量对纤维的可纺性影响较大，为大麻胶质中影响纤维品质的主要成分，在脱胶工艺中要优先去除。并且大麻原麻化学成分中纤维素含量较低，含胶率高，因此脱胶后纤维的制成率较低。

1.1 本文通过实验，比较了各种预处理工艺在大麻脱胶中的效果，实验结果表明：预酸处理的脱胶效果稳定且明显，但由于纤维素在酸性条件下易发生水解，且随酸浓度的增大、时间的延长，水解作用越显著，所以应控制好预酸处理时的时间和浓度；预氯处理时的 pH 值较低时，残胶率的降低较为理想，但 pH 太低，有效氯分解较快，导致残胶率的波动较大，脱胶效果不稳定；预水处理效果不大，但比较稳定且节约成本，工艺简单；预超声波处理的脱胶效率较高，且煮练后的大麻纤维松散度较好。

考虑到工艺的控制难易程度及成本，本文预处理优化选择预酸 2g/L，1h 作为生物酶脱胶的预处理工艺。

1.2 本文比较了果胶酶、纤维素酶及两种酶混合的脱胶效果。实验结果表明，果胶酶脱胶效果最好。

1.3 由于现有酶的活力不够，单用生物酶脱胶后大麻残胶率为25%左右，达不到纺纱要求，必须进行化学精练。本文探索了大麻生物酶—化学联合脱胶工艺，工艺流程为：原麻→预浸酸→冷水冲洗→生物酶脱胶→热水失活→冷水冲洗→化学煮练→冷水冲洗→酸洗→冷水冲洗→脱水→烘干→精干麻。

通过实验，得到生物酶脱胶最佳工艺为：

酶种类	浓 度 o.w.f.(%)	温 度 (°C)	时间 (h)	pH值	助剂	浴比
果胶酶	8	45-50	8	5	JFC(浓 度2%)	1: 15

化学脱胶最佳工艺为：氢氧化钠7g/L、亚硫酸钠3%、磷酸三钠5%，浴比1: 15，温度100℃，时间2h。

1.4 生物酶脱胶作用条件温和，只需较低的处理温度（50℃），对纤维损伤较小。虽然还需化学精炼，用碱量也大大减少。联合脱胶对纤维的作用不太剧烈，纤维性能柔软，手感光泽较理想，废水中碱浓度低，减少了环境污染。脱胶后的大麻残胶率为2.98%，残留木质素为1.27%，工艺纤维细度为1.02tex，强力为31.1cN，脱胶效果较好。

2. 本课题存在的不足

2.1 由于果胶酶的活性不够与脱胶设备有限，生物酶脱胶效果不理想，残胶率还较高。

2.2 整个脱胶工艺的优化基本以降低残胶率为主，对木质素的降低没有作深入研究。

2.3 酶的价格较高，从理论上讲，反应前后的量不变，因此酶的处理液可重复使用。但在脱胶过程中，酶一部分附着在麻上，随着麻的取出酶也随之丢失，另外，酶也会受到溶液因素如温度、pH的变化部分失活，要想重复使用酶处理液需补加一定量的酶。由于试验条件及时间有限，对此未作研究。

2.4 本课题所有试验均在试验室条件下完成，所确定的工艺条件能否直接应用于实际生产还有待验证。

参 考 文 献

- [1] 顾名淦. 麻纤维开发利用. 北京: 纺织工业出版社, 1993, 6
- [2] 中国进出口商品检验总局. 麻类检验. 北京: 财经出版社, 1981, 5
- [3] 李宗道. 麻作的理论与技术. 上海: 上海科学技术出版社, 1980, 9
- [4] 钱章武. 麻纺原料. 北京: 纺织工业部经济研究中心编辑出版社, 1985, 10
- [5] 肖亮生. 大麻. 山东纺织技术, 1989 (3): 61—64
- [6] Joan Gale. History of Hemp. Textile Magazine, 1994, 3
- [7] 杨红穗. 大麻纺织的应用前景及研究现状. 纺织学报, 1999 (8): 62—64
- [8] 周明琼. 大麻及其抗菌卫生品. 麻纺织技术, 1998 (3): 45—48
- [9] J. Müssing. Hemp Fibre as a Textile Resource. Textile Asia, 1998 (5): 39—51
- [10] Rysaard Kozlowsky, Stefania Manys. Latest best Fiber Achievements. Textile Asia, 1997, 3
- [11] Jill Goodwin. Hemp—A Fiber for the future. Textile Magazine, 1994, 3
- [12] Joy Mekenzie. The Greening of the Textile and Clothing Industry. Textile Magazine, 1994, 1
- [13] 邵松生. 麻纺织最终产品开发的新进展. 中国纺织, 1999: 18—21
- [14] DR. Micheal Ryder. Renewed European interest in growing hemp and flax. Wool Record, 1995: 154
- [15] 龚三龙. 开发利用我国大麻纤维资源前景探讨. 黑龙江纺织科技, 1995 (6): 34—36
- [16] G. Schulze. Experience in Linen Fiber Processing. Melliland, 1998(3): 14—16
- [17] G. Kearns. Canadian Hemp. Canadian Textile Journal, 1996(3): 936—939
- [18] Row Gluckman. Cannabis is Cool. Asia Week, 1997(8): 53
- [19] K. Drury. Fibres and the Environment. Canadian Textile Journal, 1995,

(5):13-15

[20]张道臣,李启岑.麻纤维的开发利用.中国麻作,1988(2):39—40

[21]王德冀.用大麻做纺织原料的研究.纺织学报,1989(5):4-7

[22]蒋国华.大麻脱胶预氯工艺参数探讨.上海纺织科技,2002(4):14-15

[23]刘晓霞.苕麻快速预氯处理工艺.武汉纺织工学院学报,1997(3):18—21

[24]王德骥.尿氧浸泡苕麻的新型脱胶工艺研究.纺织学报,1997(3):34—37

[25]杨红穗.大麻快速化学脱胶工艺初探.中国纺织大学学报,1999(10):83-86

[26]孙庆祥.麻类作物的微生物脱胶(综述).中国麻作,1981(1):38—41

[27]刘自熔,任建平.大麻酶法脱胶研究.纺织学报,1999(5):26-28

[28]温桂清,孙小寅.大麻生物酶-化学联合脱胶工艺.广西纺织科技,2001(4):8-10

[29]R.W.Kessler, U.Becker, R.Kohler.Steam. Explosion of Flax-A Superior Technique for Upgrading Fiber value. Biomass and Bioenergy, 1998, (14):237-249

[30]殷祥刚.“闪爆”处理对大麻脱胶及纤维性能的影响.中国麻业,2003,(5):243—247

[31]龚三龙.开发应用大麻纤维的探讨.苕麻纺织科技,1996(3):32—35

[32]周明琼,王侠等.大麻纺纱工艺线路研究.纺织学报,1998(6):24-25

[33]化学,西北纺织工学院

[34]纺织二系麻纺组编.麻原料及其初步加工.西北纺织工学院,1990,1

[35]卢士森等.生物能力学原理在红麻好氧性微生物脱胶中的应用.中国纺织大学学报,1999,4

[36]宋心远,沈煜如等.新型染整技术.北京:中国纺织出版社,1999

[37]姜繁昌,邵宽等.苕麻纺纱学.北京:纺织工业出版社,1990

- [38] 国标GB5889-86
- [39] 崔运花. 超声波技术在苧麻纤维预处理中的应用. 纺织学报, 1998, (6): 371-372
- [40] 管映亭. 苧麻的果胶酶—化学联合脱胶的研究
- [41] 刘正初等. 苧麻生物脱胶技术的应用研究. 纺织学报, 1991, 10
- [42] 李桂珍. 生物技术在麻纺织领域的开发与应用. 麻纺织技术, 1998, (3): 14-18
- [43] 王德骥. 苧麻纤维素化学与工艺学. 北京: 科学出版社, 2001: 145-146

攻读学位期间发表的论文

1. 《不同预处理方法对大麻脱胶效果的影响》，纺织科技进展，已录用，
第一作者

致 谢

本课题在选题、试验方案设计以及撰写论文的整个过程都是在导师崔运花副教授的悉心指导下进行的，她在本论文实验设计的过程给我提出了许多极有价值的建议和辅导。在此表示衷心的感谢！

同时，在试验过程中也得到主管化学加工实验室的陈勉老师以及一起试验同学的帮助。在此谨向以上单位和个人表示衷心的感谢！

感谢父母和亲人对我无私的关爱！

谨以此文献给每一个关心帮助过我的朋友！