

摘要

本课题首先依据有关理论和资料, 选用酸性酶RE-60对苧麻纤维进行生物处理, 研究并探讨了酶RE-60对苧麻纤维处理的作用, 同时对纤维素酶的催化作用及机理进行了概述, 在理论分析和大量的初步实验基础上, 确定了酶RE-60作用的影响因素: 浓度、时间、温度、pH值及其对苧麻纤维处理的适当范围。在此基础上, 通过正交试验进行了不同工艺条件下的处理, 对断裂强力、断裂伸长、初始模量、碘吸附值四个主要指标进行了客观测试, 运用直观分析和方差分析法进行数据处理, 得出酶RE-60处理苧麻纤维的最佳工艺条件, 同时对原麻和经最佳工艺处理后的苧麻纤维进行了断裂强力、断裂伸长、动静摩擦系数、单纤细度、电镜照片、X-射线衍射等方面的分析比较, 接着探讨了经最佳工艺处理后的麻纤维与原麻、酶过重处理的麻纤维与原麻在染色性能方面的差异, 发现经最佳工艺处理后麻纤维上染速率提高, 皂洗牢度下降。(最后, 对经最佳工艺处理的苧麻纤维进行了后道纺纱工艺的建议, 得出了较有实际意义的结论, 同时提出了具有一定价值的见解。)

关键词: 苧麻纤维、纤维素酶、最佳工艺、染色性能、X-射线衍射

ABSTRACT

In this paper, enzyme (RE—60) is chosen in biological treatment on ramie fiber according to some related theories and articles. Then the effects of enzyme RE—60 on ramie fiber are investigated. The characteristics of catalysis and chemistry of enzyme are introduced. On the basis of theoretical analysis and primary experiments, the affecting factors: concentration, reaction time, temperature, pH and their suitable scopes are determined. Then different process conditions are carried out through orthogonal trial. Four major indices: breaking strength, breaking elongation, initial modulus and iodine sorption value are objectively tested. Audio—visual and variance analysis method are used in analyzing the numerical data. The optimal processing conditions of treating ramie samples are obtained. Breaking elongation, breaking strength, count, SEM photographs and X—ray crystallography are used to compare and analyze the untreated and optimally treated ramie fiber. Then the stress is laid on the changes of dyeing properties of the treated ramie fiber, and the results show that the rate of dyeing is improved and its soaping fastness is declined a little. Finally the spinning process of it is suggested, and practical conclusions are obtained and some valuable opinions are put forward.

Keywords: ramie fiber enzyme RE—60 optimal processing conditions
dyeing affinities X—ray crystallography

HAO LI

DIRECTED BY PROFESSOR PINGDE YU

目 录

·└┐	文摘
·└┐	英文文摘
·└┐	第一章绪论
·└┐└┐	1.1 苧麻处理的传统技术研究
·└┐└┐└┐	1.1.1 物理方法
·└┐└┐└┐	1.1.2 化学方法
·└┐└┐	1.2 苧麻处理的现状
·└┐└┐	1.3 本课题研究的目的和意义
·└┐	第二章本课题研究的机理
·└┐└┐	2.1 苧麻纤维的结构
·└┐└┐	2.2 酶的概述
·└┐└┐	2.3 酶对纤维素的作用
·└┐└┐	2.4 苧麻纤维的染色机理
·└┐└┐└┐	2.4.1 还原染料染色
·└┐└┐└┐	2.4.2 活性染料染色
·└┐	第三章试验前准备
·└┐└┐	3.1 试验原料
·└┐└┐	3.2 主要试验试剂
·└┐└┐	3.3 主要实验仪器
·└┐└┐	3.4 测试指标及方式的选择
·└┐	第四章酶的各因素指标的影响趋势试验
·└┐└┐	4.1 酶活力的定义
·└┐└┐	4.2 纤维素酶活力的测定
·└┐└┐	4.3 pH 值对酶活力的影响
·└┐└┐	4.4 温度对酶活力的影响
·└┐└┐	4.5 时间的影响
·└┐└┐	4.6 浓度的影响
·└┐└┐	4.7 工艺参数的确定
·└┐└┐	4.8 总结
·└┐└┐	4.9 酶洗激活剂 RJ-6
·└┐	第五章试验及结果讨论
·└┐└┐	5.1 酶处理试验部分
·└┐└┐└┐	5.1.1 试验流程及正交试验
·└┐└┐└┐	5.1.2 试验结果与讨论
·└┐└┐	5.2 最佳工艺参数的选择
·└┐└┐	5.3 X-射线衍射分析
·└┐└┐	5.4 电镜照片分析
·└┐└┐	5.5 原样与最佳工艺处理试样性能的比较
·└┐	第六章染色试验部分
·└┐└┐	6.1 上染速率的测定

□6.1.1	原样与最佳处理试样上染速率的测定
□6.1.2	加重处理试样与原样上染速率的测定
□6.1.3	原样与最佳处理试样的上染速率曲线
□6.1.4	原样与加重处理试样的上染速率曲线
□6.1.5	染色牢度测试
□6.1.6	染色艳度测试
□6.1.7	染色深度的测试
□6.2	结果与讨论
□	第七章结束语
□7.1	对纺纱工艺的建议
□7.2	结论
□7.3	本课题有待讨论的问题
□	致谢
□	参考文献
□	附录

第一章 绪论

1.1 苧麻处理的传统技术研究

我国是一个历史悠久的文明古国，纺织纤维的采集、生产和利用，纺织物的设计、制造、工业生产及其服用性能考核和艺术加工，均有着悠久历史，成为我国灿烂文化中辉煌的一部分。在历史发展的长河中，纺织品历来是基本生活必需品。直到现在，考察各个国家经济发展和人民生活水平的提高的重要指标之一，就是人均纤维消费量。而苧麻纤维由于其具有许多独特的性能一直使用至今^{[1][2]}。

苧麻起源于中国，是历史上继葛、大麻后我国最早使用的纺织纤维之一。我国苧麻的产量占世界产量的60%以上。据考证：早在7000多年前的新石器时代，从浙江吴兴钱山漾遗址曾出土一批苧麻织物残片，它是平纹组织，经纱密度为23.6-30.7根/cm，纬纱密度为16-20根/cm，比较细致。到了奴隶社会的商周时代，苧麻织物也有发展，民间诗歌《诗经》中就有“东门之池，可以沤苧”的诗句，说明我国古代早就掌握了沤制苧麻，利用纤维，织成细布的方法。根据《左传》记载：在春秋战国时期，统治阶级以苧衣作为互相馈赠的礼品。从出土的距今2100年前长沙马王堆一号汉墓文物中，就有几块精细的苧麻布。其中有一件女衣，经纱密度为32-38根/cm，轻薄似纱，重量仅53g。这表明在我国古代就已经掌握了苧麻的部分脱胶和加工技术，不仅能使纤维束分离精细，而且可以纺成较细的纱和织很薄的布，苧麻手工纺织技术已达到了相当高的水平。在长期历史过程中，纺织原料经过长期不断的选种和栽培、加工技术改进，从而生产出了大量极其精美的各种丝、麻、毛、棉纺织品，通过丝绸之路销往世界各地。虽然最早用于人类服装的纺织纤维原料是麻类纤维，但是由于各种原因，技术发展迟缓，有的几近失传。我国的麻纺织工业仅始于19世纪（1898年），直到建国后才有较大的发展，但仍远不如棉、毛纺织工业发达^{[3][4][5]}。

过去，纺织纤维都是农牧业生产和采集，纺织品也只能是手工制作，随着科技的进步，这两方面都有了很大的改观。自二十世纪初，粘胶纤维问世以来，化纤发展很快，在纺织纤维中的比例日益增加。但近些年来，由于生活条件的改善，生活水平的提高，人们对服装的提出了更多更高的要求，不再满足于仅用服装遮体避寒，而更多的转向崇尚自然、舒适、美观、休闲等。化纤虽有较多的仿真、差别化处理，但一般而言，在吸湿、光泽、手感等方面不及天然纤维。如麻类纤维具有吸湿散湿快、清汗离体，挺爽舒适的独特性能，非其他纤维所能完全代替，可用作床单、被褥等，它是服装用、装饰用的好材料。另一系列苧麻织物的强度高，伸长率

低，尺寸稳定性好，并可自然生物降解，可用作国防工业、工农业用布、土工布等在某些方面仍不能为化学纤维所代替，如苧麻缝纫线、皮带尺纱等^{[1][3][4]}。

我国麻类资源丰富，麻纺织传统技术历史悠久，是纺织业的重要品类之一。近几年来由于国际市场的影响，各地麻类纤维和麻纺织品生产宏观失控，产品品种单调，加工技术水平提高不快，难以适应市场的变化，导致生产呆滞，效益下降。为此，深入研究和开发麻类纤维，已成为当前较为突出的具体问题。近些年来，为了发挥苧麻纤维的长处，提高质量，国内外纺织工作者作着不懈的努力，应用新技术和新工艺，对苧麻进行特种整理，研究开发了防皱、柔软、防蛀、抗菌除臭等新产品。据认为，当前苧麻研究的几大方向是：一是前处理技术（如脱胶）；二是拓宽混纺用纤维的范围；三是扩大品种花色，开发新产品；四是苧麻织物高支轻薄化以及苧麻织物服用性能的改善；五是装饰用产品，产业用产品的开发；六是提高麻纺织加工工艺技术和装备水平；七是完善标准和检测技术^{[3][4]}。

由于苧麻纤维分子结构紧密，结晶度高和取向度高，纤维外表平直无卷曲，断裂伸长小，勾结强度低，导致在加工中存在可纺性能差，织物不耐磨，易起皱，穿着刺痒，且上染率低，色光萎暗等缺点。为此，国内外研究人员进行了长时间的摸索，总结起来有以下几种方法：

- | | | |
|--------|---|--------------------------------------|
| 化学方法 | } | 变性处理 如用烧碱、液氨、甘油、阳离子改性 |
| | | 稀酸减量 |
| | | 柔软整理 添加柔软剂及梳理前的加油工序 |
| 物理方法 | } | 机械揉搓 如砂洗、软麻机等 |
| | | 机械挤压 如轧光等 |
| | | 物理包覆 如包缠纱等 |
| | | 混纺 如麻涤混纺、麻毛混纺等可不进行柔软整理，但此类织物一般没有麻的个性 |
| 生物化学方法 | | 纤维素酶 |
| 特殊方法 | | 低温等离子体技术、紫外、激光辐射等 ^{[6][7]} |

上述各种方法都在一定程度上改善了苧麻织物的服用性能，对消除刺痒感起了一定的作用，但仍受限制。比如：设备限制（液氨处理），效果限制（如轧光后布面死光），技术限制（如纤维素酶）等。本文重点研究纤维素酶对苧麻纤维的作用。

1.1.1 物理方法。

在前处理中，机械软麻是靠软麻机（如CZ141）上一定数量的沟槽罗拉，将纤维反复弯曲揉搓。从而增加纤维的柔软度和松散度，有利于乳化液的渗透，也有利

于梳麻、纺纱的进行。影响软麻程度的主要因素是：1、单位重量精干麻上作用的沟槽罗拉数；2、精干麻上的受力情况；3、软麻的次数。对于织物的整理而言，有桑福机械防缩整理等^[8]。

1.1.2 化学方法。

①在梳理前的准备工程阶段，经机械软麻后，苧麻的柔软度有所提高，但还不能完全适合梳理和纺纱的需要，因此进行给湿加油。给湿主要使精干麻达到一定的回潮率，减少梳纺时的静电现象；加油可增加纤维的柔软度和润滑性，减小纤维间的摩擦系数，改善其表面性能。

②烧碱松式丝光，就是对纤维素纤维进行碱溶胀处理。目前关于碱与纤维素的反应历程及其组成仍无定论。普遍认为大多数反应试剂只能进入到纤维素的无定形区，而不能达到紧密的结晶区。实际上，纤维素的可及度不仅受纤维素物理结构的真实状态所制约，而且也取决于实际分子的化学性质、大小和空间阻碍作用。因为与溶胀剂作用的纤维素的真正基元不是单一的大分子，而是由分子间氢桥结合而成的纤维素链片。研究表明，小的简单的以及不含支链分子的化学试剂具有穿透到纤维素链片间的能力，引起片间氢键的断裂。如二硫化碳、环氧乙烷、氯代醋酸等。由于纤维素的功能基—羟基有一定的极性，所以非极性溶剂如：四氯化碳、苯等只能进入其无定形区，并不发生溶胀。碱液中的金属离子通常以“水合离子”的形式存在，半径越小的离子对外围水分子的吸引力越强，故可以形成直径越大的水合离子，这对于劈开纤维素的无定形区和打开结晶区的进入通道是有利的，故几种碱的润胀能力依次为 $\text{LiOH} > \text{NaOH} > \text{KOH} > \text{CsOH}$ ，一般认为 12-18% 的烧碱溶液是苧麻纤维的较佳溶胀剂，随着碱液浓度的增加，浸入纤维素内的碱金属水化离子也会随着增加，溶胀度逐步提高，到达一定浓度后，由于离子密度太大所形成的水合离子半径反而下降，故溶胀度下降^{[9][10][11]}。

苧麻纤维在碱溶液中会发生溶胀而引起纤维的轴向收缩，同时其微细结构和物理性能发生一系列的变化。在 20℃ 下碱溶液浓度达到 12% 时，纤维长度收缩率急剧上升；结晶度、取向度、密度、及纤维强度大幅度下降；断裂伸长率大幅度增加弹性恢复性能明显改善，吸附性能大大提高。

(a) 随着碱液浓度的提高，强力呈下降趋势，这是因为纤维经碱处理后对强力影响有两方面：一是碱液溶胀消除了内部应力和弱键使结构均一，对强力有利；二是消晶和取向度的降低又对强力不利。其中第二个方面占主导地位，导致纤维强力下降。

(b) 经碱处理后，苧麻纤维密度下降，除一部分结晶区转变为无定形区引起

的密度下降外，苧麻纤维的无定形区密度也下降，纤维变得疏松。碱处理后苧麻纤维取向度下降，其中代表整个纤维分子取向的光学取向因子下降较大，晶区取向下降较少，由此可以认为无定形区的取向下降幅度较大。

(c) 伸长率的增大，可以从两方面来解释：一是由于碱液渗入纤维的原纤结构，使分子链对纤维轴的取向度下降，结晶度下降，无定形部分增加，从而当纤维受拉伸时分子间的相对滑移增大；二是变性后由纤维素 I 转变成了纤维素 II，在纤维素 II 中，葡萄糖剩基的平面旋转离开 ab 平面约 30°，使相邻的分子链在 α 轴方向彼此分开，结合力因而减弱。变性后纤维的勾结强力比变性前增加很多，初始模量下降，断裂功增加^{[12][13]}。

纤维素在碱液中溶胀，由纤维素 I 转变成了纤维素 II，目前主要有两种意见（分别为伸直链理论和折叠链理论）加以解释。Sarko 和 Blackwell 等从伸直链理论和链极性改变的观点出发进行解释。Sarko 的研究指出，丝光化过程中纤维素 I 向纤维素 II 的转变经历了若干碱纤维素（钠纤维素）的变化，这些钠纤维素在湿态是稳定的，其转化图如下：

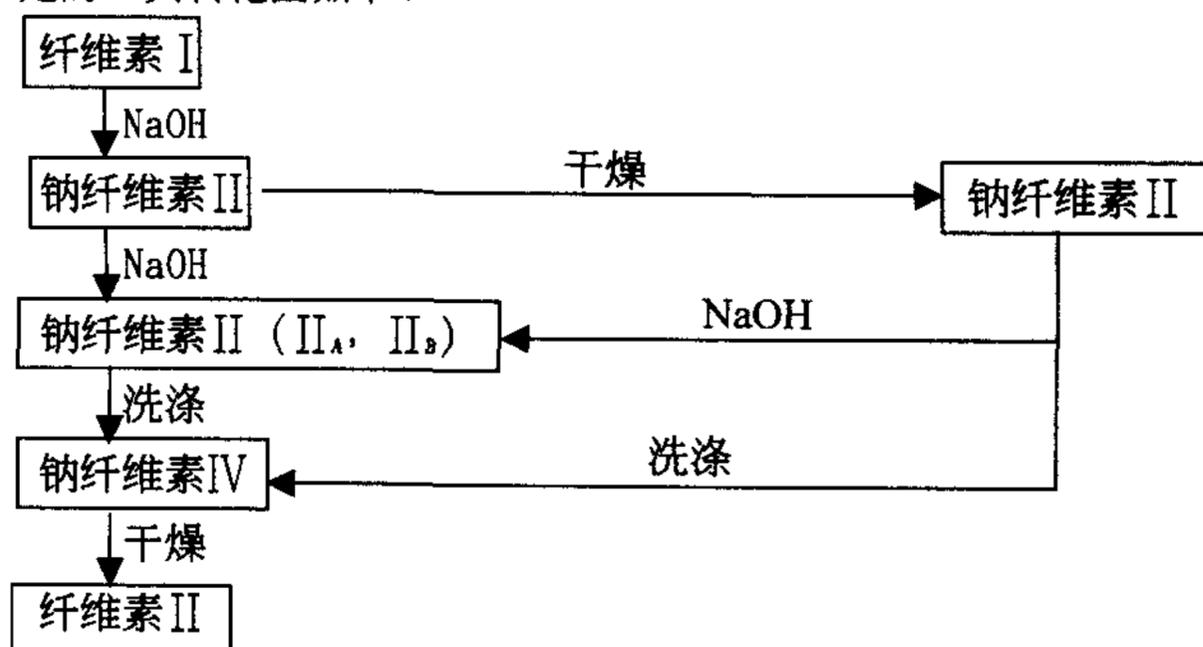


图 1—1 纤维素 I 向纤维素 II 的转化图

③对于乙二胺/脲/水混合物处理麻纤维而言，与 NaOH 水溶液处理麻纤维有着类似的规律^[14]。

④铜氨溶液改性苧麻织物主要与 Cu²⁺ 浓度、Cu²⁺ 与 NH₃ 的摩尔比、改性温度和时间有关。一般取较低的 Cu²⁺ 浓度，较高的 Cu²⁺ 与 NH₃ 的摩尔比，适当延长改性时间，可达到较好的改性效果，温度不可过高，过高则会促进铜氨溶液分解成挥发性的氨气。经铜氨溶液处理后苧麻纤维表面裂纹消失，纤维变粗，胞壁变大，胞腔变小，结晶度下降^[15]。

⑤液氨不仅可达到苧麻纤维的无定形区，也可达到其晶面和晶区内与纤维素大

分子生成氨纤维素复合物，从而破坏纤维素大分子间的氢键网络，加速链段运动使大分子的取向度下降，并使晶格发生一定的溶胀和拆散作用，导致结晶度下降。由于氨分子体积比钠的水合离子小的多，且粘度低，故液氨比碱溶液更易渗入到纤维内部，渗透速度快，短时间内可完成苧麻纤维的溶胀作用^[16]。

Sarko用链片溶胀理论解释了液氨作用的机理，他认为当液氨作用于纤维素I时，链片间的氢键可能全部断裂，并重排成一种能量最小的形式，但氨蒸发之后，纤维素重新形成链片间氢键，排布为最接近的能量最小值，得到纤维素III₁。下图1—2为液氨处理纤维素时，纤维素的结晶变化图^[17]。

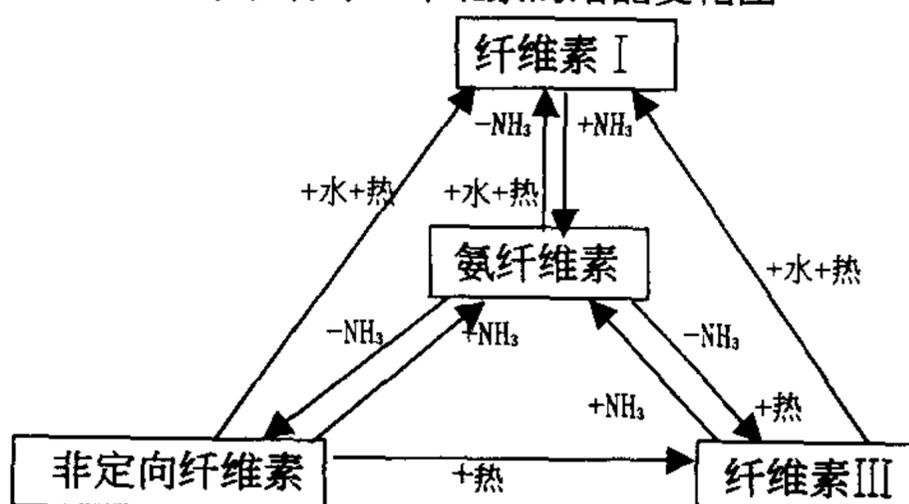


图1—2 (箭头表示转化方向)

化学改性时，溶胀作用实际上要消晶，同时还要保持消晶效果一即再生。再生方式和除去溶胀剂的方式对于保持消晶效果是非常重要的。对于液氨溶胀苧麻纤维，曾比较了AD工艺、ADS工艺、AW工艺以及氮气中的挥发方式，得到不同的消晶效果。其中以AW工艺（水中去氨）为最好。纤维素晶格的松弛和纤维素在结晶之前的水化作用是重要的因素之一。在以低浓度碱液浸渍纤维素时，有部分水合离子进入纤维素晶格，并不足以使纤维素晶格松弛。而以体积大于水分子及形成氢键能力较弱的醇代替水做再生液时，纤维素结构变化出现两种可能：一是体积较大的醇部分或完全取代水合离子，因而有利于纤维素晶格和键的松弛；二是在醇溶液中，例如异丙醇，有利于加速纤维素I的分子键在结晶之前转化为纤维素II。既然纤维素材料的消晶和接受性增加的程度取决于溶胀方式，那么就能在纤维素碱消晶的溶胀状态下，纤维素相互分离的情况下，于碱纤维素上接枝，而避免纤维素的重结晶。更为有益的是可以根据需要进行功能化整理。

⑥用柔软剂对苧麻进行的整理，对手感影响很大。一般纤维经柔软剂处理后的摩擦行为可分为如右图1—3所示边界区、半边界区、和流体区三部分。右图中的两根虚线分

别代表边界区与流体区部分对摩擦速度的影响，实线为实际观测的摩擦综合结果。边界区是显示润滑分子水平的摩擦行为，流体区是显示润滑剂层的剪切力形成的摩擦行为。

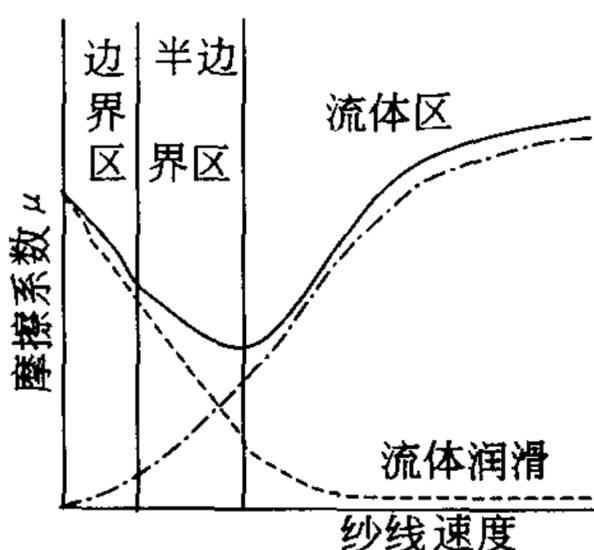


图1-3 润滑剂处理后纱线的摩擦行为

从表面化学观点来看，经柔软整理后纤维的表面能降低，纤维容易舒展，使织物产生蓬松和丰满柔软的手感。纺织品用柔软剂必须具有如下特性：

- (1) 良好的柔软性，对多种纤维的适用性；
- (2) 与其他助剂的配伍性好；
- (3) 对人体无过敏和刺激作用，在加工时无不良气体逸出；
- (4) 无泛黄、色变现象，不影响染料日晒牢度；
- (5) 耐洗性好等；
- (6) 符合染整加工中高温处理的要求；
- (7) 价格适中，整理工艺简单，储藏性稳定；
- (8) 能生物降解；

柔软剂作用的疏水基结构与亲水基结构影响了其效果。对于疏水基而言，只有烷基链中至少含16—18个碳原子的表面活性剂才能具有良好的柔软效果。表面活性剂按其亲水基的离子不同可分为阴离子、阳离子、非离子、和两性表面活性剂四种。不同亲水基对降低摩擦系数的影响如图：1—4。

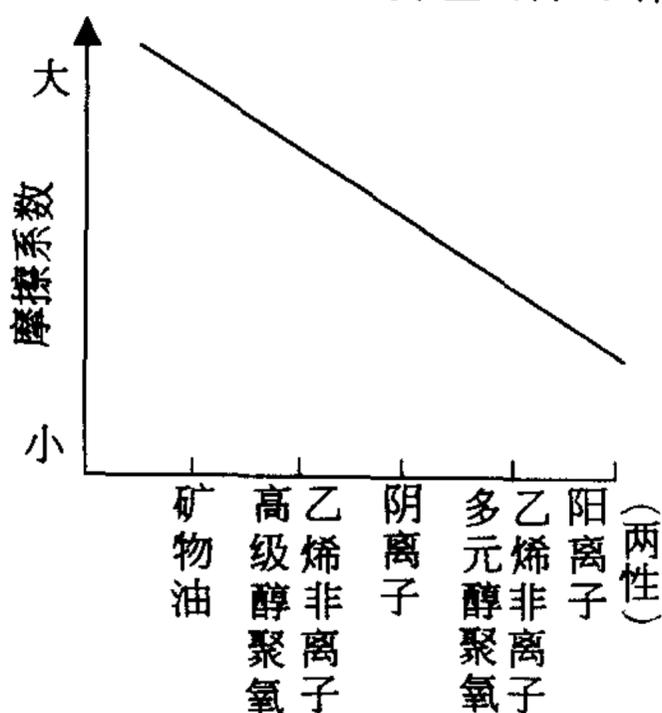


图1-4 亲水基对摩擦系数的作用

由右图可知：阳离子柔软剂对降低摩擦系数最为有效，表明它是最好的柔软剂。两性柔软剂也具有类似功能。多数柔软剂的离子性与手感之间有一定的关系：阳离子类柔软剂通常赋予织物平滑、丰满的柔软感；阴离子类和非离子类柔软剂赋予织物光滑而稍蓬松的柔软感；两性类柔软剂则介于两者之间。柔软剂的疏水性或亲水

性与织物手感的关系：疏水性的柔软整理有一种蓬松舒适而有时略带油滑的柔软感；亲水性的柔软剂则产生滑爽稍具柔软的手感^[18]。

1.2 苎麻处理的现状

目前，以上几种方法仍在使用，并把其中几种或全部加以组合得出最佳的工艺路线，例如表1—1是Claricant公司以纤维素柔软化为目的，提出的加工方法：

表1—1 超柔软加工

1.前处理	(a) 仿丝光加工（碱处理） SM工艺（浸轧、干燥） HRC工艺（浸轧、汽蒸） Sandoflex工艺（浸轧、堆置） (b) 退浆、精练、漂白 退浆剂（高温型酶） Batosol A液体 精练渗透剂 Stabilizer AN 液体 稳定剂（非硅酸系列） Stabilizer MS/CHW/YSN液体 螯合分散剂（持有捕捉铁、钙、铜离子的良好能力） Sirrix ASK/ACE 液体 残留过氧化氢分解剂（酶） Bactosol AP液体
2.染色	用Dirmarene K染料 ECO染法：染色温度60℃，纯碱1-4% （对织物重） 浴中柔软剂 Dilasoft TF液体、Imacol C液
3.整理	(a) 酶减量加工 Bzctosol DC液体（棉用）、 Batosol CA液体（人丝、Tencel、富纤用） (b) 柔软剂 Ceranine（脂肪酸缩合物）、 Sandoperm（氨基变性有机硅）

其中SM、HRC、Sandoflex工艺均有烧碱处理，并且处理后手感柔软。

对于碱式丝光，有人认为最佳的丝光工艺为：在低温（10—20℃）下处理35—50秒，高温丝光（60—80℃）处理25—35秒，然后进行连续附加丝光（60—80℃）15—25秒。时间的确定取决于所选用的机器、丝光化程度、及织物的准备状态、组织、密度等系列因素。并对常规丝光和高温丝光作了对比^[19]：

常规丝光 (10—20°C)	高温丝光 (70°C)
强烈的纤维溶胀	纤维溶胀较小
溶胀较慢	快速溶胀
较慢的疏松	疏松快
不完全疏松	疏松良好
高残留收缩	低残留收缩
表面溶胀	完全溶胀
不匀	不匀
纤维块	纤维松散
手感发硬	手感柔软
NaOH的扩散受到抑制	NaOH的扩散不受抑制
光泽	最佳处理的光泽
少或强烈的溶胀	大多温和溶胀
纱线外围的纤维溶胀	纱线中的所有纤维溶胀
纱线的表面区域溶胀	整个截面溶胀
背景光泽较差	光泽匀称

另外还有 Celopia 整理，即液氨加工后进行的高温水处理方法。有下列特点：
 ①不用树脂，可获得树脂整理同样的防缩效果，并有柔软、提高染色的效果；
 ②不用树脂可赋予耐久性褶皱；
 ③人丝和铜氨可以水洗；
 ④全是纯纤维素，对皮肤刺激性小；
 ⑤因织物有较高的吸水性和吸湿性而有凉爽感；
 ⑥提高了速干性；
 ⑦对环保有贡献^[17]。

至于一些特殊方法如：低温等离子体技术、紫外、激光辐射等，也有了较大的进展，但由于各种原因仍停留于实验室阶段，还没被工厂所采用。可应用于纺织上的两种不同的等离子技

术是电晕放电和辉光放电。等离子体与聚合物表面的相互作用如右图。等离子体的能量可通过光辐射、中性分子流和离子流作用于聚合物表面。这些能量的消散就使聚合物表面获得改性。把织物密封在电场中，电场中产生的大量的等离子体及高能自由电子，能促使纤维

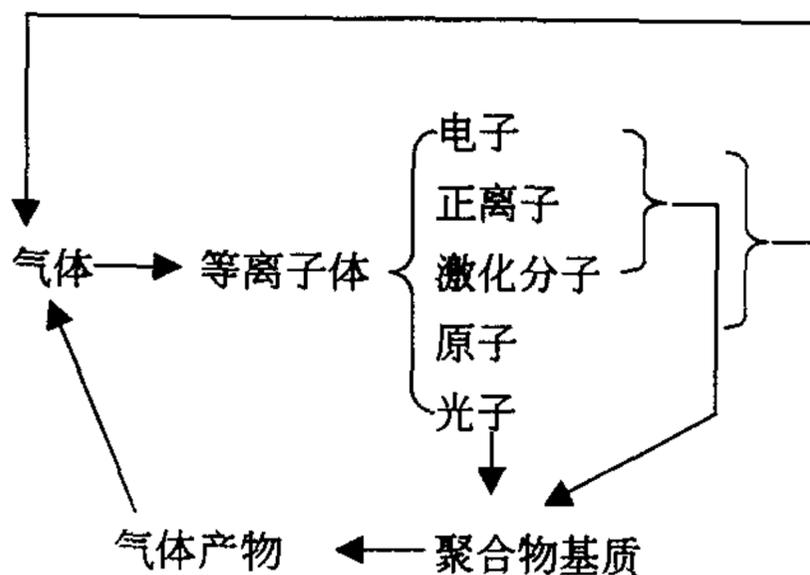


图1—5 等离子体与聚合物表面相互作用

表层产生腐蚀、交换、接枝和共聚反应。等离子体中的分子、原子和离子渗入材料

表面；材料表面的原子逸入等离子体中。它可使纤维表层的大分子链断裂，呈现微观不平的粗糙状态。或在表面生成离子、自由基团而改变纤维表面的亲水性、渗透性、导电性以及分子量。另外，聚合物表面的结晶相和无定形相的比例也可能发生变化。等离子体技术可提高苧麻的染色深度，其主要作用也是对苧麻表面进行刻蚀。通过交换和接枝聚合反应，改变纤维表面的物理化学结构，从而达到增深效果。

另一种正在普及的方法是酶处理苧麻。使用酶的历史已久，如酒和啤酒的酿造、面包和干酪的制造，鞣革等自古以来为我们生活所利用，而今已进入食品、医药等领域。在纺织方面大多集中于丝、麻材料的脱胶和棉织物退浆方面。近些年来，随着生物工程的发展，新的酶剂大量出现，制造成本下降，为酶的使用提供了可能。随着人们环保意识的加强，越来越多的纺织企业开发和应用那些对环境无害，又能节水、节能、节时等降低成本的工艺技术。纤维素酶的使用可谓是对环境的一大贡献。生物技术在棉纺工业、针织工业和麻纺工业上的应用在国内逐渐为人们所关注^[20~28]，一些成果逐渐见于各专业期刊杂志，但生物技术在苧麻纤维处理上的应用研究仍然不完善，理论上的深层次探讨不全面，工业上的实际应用技术不成熟，酶的选择、助剂的选择、工艺的选择等等都待于进一步系统而全面的研究，以满足现代化生产的需要。

1.3 本课题研究的目的是和意义

如前所述，由于苧麻刚性大、抱合力小致使苧麻纤维手感粗糙，易起皱，并具有较强的刺痒感，因而有必要对纤维素制品进行处理。

应用纤维素酶对苧麻织物进行处理是生物化学技术在麻纺行业的一项重要应用，近些年来，已有许多报道，但主要集中于苧麻织物上。对织物的处理往往是不完全的，因为织物存在一定的紧度（包括织物组织中纱线紧度和加捻后纱线中苧麻纤维的抱合紧度）。处理时，所用药液因受力度、时效的限制，常很难均匀的处理内、外层的苧麻纤维，而若因此加大剂量或延长作用时间，则又可能使处于表层的纤维受到过分的损伤，并且会造成纱线中染色不匀，并且原麻和处理后的麻在色光上有明显的差异。这对质地紧密和某些品种的织物来说是不利的。因此在本课题中采用纤维素酶对苧麻纤维进行处理，且所得出的结论对于酶处理纱线和织物的工艺具有指导的意义。

其次由于在成纱的牵伸过程中，前后罗拉的运动速度不同，分布在前后罗拉之间的浮游纤维受到的控制力和引导力取决于牵伸区内纤维数量分布，摩擦力界强度分布曲线和浮游纤维本身的长度。经纤维素酶处理后的苧麻纤维的静摩擦系数增大，纤维的变速点分布比较集中，且酶处理后的纤维变细，可有望降低条干不匀且

提高纱线支数^[29]。

对苧麻纤维进行酶处理，对后道工艺有很大影响，酶处理将会降低苧麻纤维的强力，增大其表面摩擦力。由于苧麻纤维的高结晶度，较厚的胞壁和较粗的直径使得苧麻纤维难以染色，并且色泽萎暗，难以染得深色。经酶加工后的纤维，其内部结构（无定形区和结晶区）受到影响，使纤维素的结构松散，纤维表面的裂痕程度被加大。因此有可能提高上染速率。而酶作为高效催化剂，其催化性能和效率受到反应条件如：温度、用量、时间及添加剂的影响和限制，如果处理不当，会导致效果和质的不稳定，很难达到预定的目的。

故本试验的目的就是：①利用选定的纤维素酶，对苧麻纤维进行柔软处理，改善其服用性能，探讨和优化工艺并研究酶处理对苧麻纤维的性能影响，以及对纺纱工艺的影响；②探讨经酶处理后的纤维的染色性能的改变。

经酶法对苧麻纤维进行的处理，不仅可使苧麻织物达到柔软的效果，还可减弱起毛起球现象，使纤维变细，赋予其特殊的光泽和手感，提高穿着舒适性。酶处理技术对于扩大苧麻织物的品种，向内衣化、轻薄化、多样化发展，顺应国际服装消费潮流，都有很好的作用，对于我国纺织品走向世界市场创造了条件，提高了产品的竞争力。

第二章 本课题研究的机理

2.1 苧麻纤维的结构

苧麻为荨麻科苧麻属多年生宿根性草本植物。苧麻植株丛生于麻苑上，茎株呈圆筒形，梢部较细，基部较粗，外有表皮及绒毛。苧麻成熟时，由于木栓组织代替了表皮，茎色自下而上逐渐变成褐色。茎上有节，麻茎的节数不等，一般为30—60个，节间长度2—6cm。节间长度对苧麻长度影响很大，节间长的单纤维较长；反之，单纤维较短。

麻茎的结构分为初生结构和次生结构。初生结构从外向内分为表皮、皮层、中柱鞘、维管束和髓等几部分。纺织工业利用的苧麻纤维就分布在中柱鞘。麻茎的次生结构包括周皮和次生维管束，是随着苧麻茎的生长而形成的。

苧麻的原麻包含有纤维细胞及胶杂质。苧麻纤维的单细胞—初生韧皮纤维（中柱鞘纤维）细胞，呈圆筒形或扁平带状，为中部粗、两端封闭的厚壁长细胞，胞壁厚度约18 μm ，有节，没有或仅有少量天然扭曲。纤维基端形状不一，位于茎基部的多呈蛇头状，位于茎中部和梢部的多呈钝圆形。苧麻纤维细胞的横截面一般为椭圆形、腰圆形、扁圆形等，内有中空，细胞壁有环形层状结构。

每一苧麻纤维由细小的纤丝构成，每一纤丝由称为微纤丝的更细小的纤丝组成，这些纤丝以不同的螺旋角沉积而形成清晰的细胞壁层次。纤丝的主要部分呈拉长的螺旋形分布，与细胞长轴大致平行，构成次生壁。

生苧麻在化学上主要由纤维素、半纤维素和木质素等组成。脱胶后纤维素为主要成分，大约占干重的96%—98%。纤维素的重复单元是纤维素二糖，纤维素的结构式可用下面的Haworth式表示：

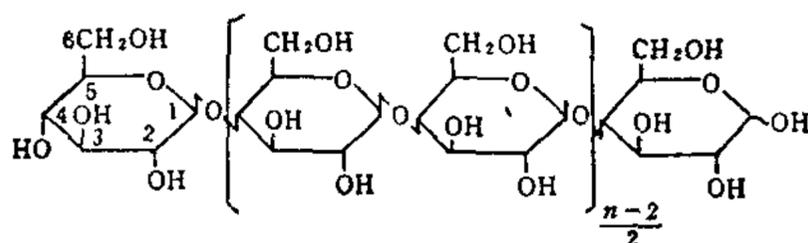


图2—1 纤维素的分子链结构式（ n 为聚合度）

纤维素中的葡萄糖属于D（+）异构，其环形结构为吡喃环，且为 β -异构体。

尽管纤维素的化学结构相同，但纤维素大分子之间的差异很大，这主要是由于分子链长度的差异，即聚合度的差异。苧麻纤维素的聚合度大于3000，甚至可达到10000。

苧麻纤维中细长分子链以不同方式进行排列，并在链中间的许多部位相互并和。分子链C₃位的羟基与邻近分子链的C₆位的羟基之间形成氢键而连结。于是多个细长分子链通过氢键进行侧向连结，形成一个比较规则的或相当稳定的结晶网络，称为“微晶”。结晶区中的分子排列整齐有序，氢键的密度最大，可及性最小。此外，还存在另一种区域，分子链排列无序，氢键的密度较小，可及性较大，称为“无定形区”。纤维素纤维的物理特性，例如高拉伸强力、刚性、光泽、耐久性等取决于结晶度和取向度，而延伸性、柔韧性、吸收性、可及性和化学反应特性则产生于无定形区。

苧麻纤维的偏振光双折射和X射线衍射表明了其内部构造的一定规律性。研究表明纤维中亚显微镜晶体的存在。链状分子的规则、有序分布及其产生的分子间力使纤维素具有一种三维结晶序列。晶胞是纤维素晶格的构成单位，也是具有整个晶格几何特性的最小单位。多个葡萄糖单元沿b轴通过共价键连结而形成细长的链状分子。沿a轴方向，一个链状分子的C₃羟基则与相邻链分子的C₆羟基之间通过氢键相互联结。沿c轴方向，晶格通过较弱的温得·威尔士力来维持。

纤维素聚集态的特点是易于结晶和形成原纤结构。纤维素纤维的结构理论以晶区一无定形区两相理论为基础，但两相之间并无明显的分界，在三维空间中，晶区到无定形区间存在着分子链间一系列不同层次的整列度，称为亚晶区或介晶区。微原纤是一种长的、薄线状的结构单元。在麻中发现了大小为 200×10^{-10} m左右的微原纤。基元原纤是由Frey-Wyssling于1954年提出，基元原纤是扁状的晶核部分，晶带的平面相当于晶格的101面，基元原纤埋在亚晶纤维素中，在垂直于101面方向上。目前认为纤维素的及其纤维最小的结构单元是基元原纤，其直径为 35×10^{-10} m左右。大原纤是微原纤在横向上不同数量的聚集，其大小随来源不同而异。

对于纤维素分子在晶区中的排列，沿原纤的方向上晶区和非晶区间的聚集连结，已提出下列几种模型：

① 纒状微胞结构理论。纤维素纤维是由晶区和非晶区构成的，同一分子可以连续的通过一个以上的微胞（晶区）和非晶区，晶区和非晶区间无明显的界面，分子链以纒状形式由微胞边缘进入非晶区。

② 纒状原纤结构理论。这种理论认为纒状微胞是长的纒状原纤的极限情况，即当结晶期间成核频繁时，原纤中的晶区变得很短。

③ 折叠链结构理论。1964年Manley发现直径 35×10^{-10} m左右的基元原纤

和周期结构，提出带状折叠链结构，在这种结构模型中，纤维素分子链通过折叠成宽为 $35 \times 10^{-10} \text{ m}$ 的带，然后以 Z 字形盘成螺旋状，分子链伸直的片段平行于螺旋轴，这样形成的基元原纤有 $35 \times 10^{-10} \text{ m} \times 20 \times 10^{-10} \text{ m}$ 左右矩形横截面。

但对于纤维素的大量研究表明：天然纤维素是平行排列、伸直链结构。目前，纤维素及其纤维的结构理论主要采用改进的纓状微胞模型和纓状原纤模型。由于纤维素 II 反平行链的提出，折叠链结构模型在解释纤维素 II 形成机理和结构的性能关系方面仍应考虑。

苧麻纤维的结晶度高和取向度高，可由其双折射率 (0.057—0.068)，扬氏模数为 2450—5390KPa 看出，而棉的双折射率为 0.041—0.051，扬氏模数为 960—1274KPa。在人体接触苧麻织物时，毛羽对皮肤做功，毛羽发生变形前所能承受的最大功，就是人体感觉到的最大刺激。通过对纤维断裂强力、初始模量的测定，可以预见毛羽产生刺痒感的大小。除了纤维的影响以外，还有纱线的捻度和毛羽的长度等也有一定的影响^{[30][31]}。

2.2 酶的概述^[32~34]

酶是一种由活细胞产生的高效催化剂，广泛存在于动物内脏、植物茎叶、果实和微生物体中，种类繁多，并不断的进行自我更新，组成新陈代谢的生化反应绝大多数是在酶的催化下进行的。1894年，高峰让吉用米曲霉固体法培养法生产“他卡”淀粉酶作为消化剂开创了酶生产的先例，直至 1926 年 Sumer 从刀豆中提取脲酶结晶成功，才证明酶是蛋白质这一本质。为酶化学奠定了基础。随着遗传学、生物工程的发展，酶的生产与应用也得到了进一步的发展。到目前，已发现的酶可达三千余种，可以引起氧化、水解、还原、凝聚和分解等。纤维素酶是降解纤维生成葡萄糖的一族酶的总称，它不是单种酶，而是起协同作用的多种组分酶系。

纤维素酶的发现比较早，1906 年 Seilliere 在蜗牛的消化液中发现有纤维素酶，能分解天然纤维素。1933 年 Grassman 等研究了一种真菌的纤维素酶系，分解出两个组分。40—50 年代对产生纤维素酶的微生物进行了大量分离筛选工作，建立起较为完整的分离筛选办法。至 1950 年 Reese 等提出纤维素作用方式的 C_1-C_x 假说以后，开始转入纤维素酶的基础研究，包括纤维素酶的性质、作用方式、培养条件和测定方法等。进入六十年代以后，由于分离技术的发展，推动了纤维素酶的分离纯化工作，对纤维素酶的组分、作用方式以及诱导作用等方面的研究进展比较快，并且实现了纤维素酶制剂的工业化生产。

作为一种生物催化剂，酶有着催化剂的一般特征，但又有其不同于一般催

化剂之处：①催化效率极高，同一反应，酶催化反应的速度要比一般的催化剂催化的反应速度高出 10^6-10^{13} 倍；②酶的另一特点是具有高度的专一性，对其所作用的底物有着严格的选择性；③酶的作用条件温和，一般可在常温常压和温和酸碱度下进行有效的催化反应，有利于简化设备、改善条件和降低成本；④酶的本身是蛋白质，无毒无污染，对环境极为敏感，可调节酸碱度、温度、或添加抑制剂等来控制反应的进行；⑤最后一个特点是酶的来源广泛，动植物、微生物都可以作为某些酶的原料。

关于酶的催化作用机理可解释如下：

在一个反应体系中，任何反应物的分子都有进行化学反应的可能，但因其所含能量高低不同，并非所有的分子都参与反应，只有那些达到或超过某一限度的活化分子才能发生化学反应。反应加速的途径有两条：一是对反应体系加热或用光照射；二是使用催化剂，降低活化能（也就是分子由常态转变为活化态所需的能量），酶就是如此催化反应的，如图：

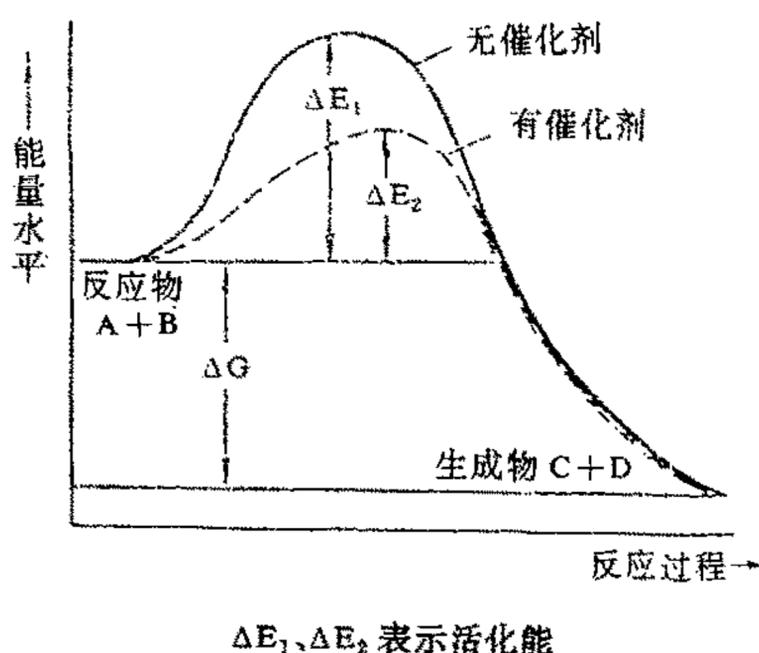
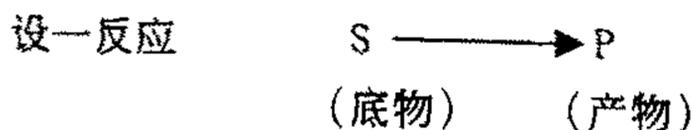


图2—2 催化剂的作用

酶使反应活化能降低，目前较为满意的解释为中间产物学说：



酶在催化此反应时，它首先与底物生成一个不稳定的中间产物ES，然后ES再分解为产物和原来的酶。

由于酶催化反应(2)所需的能量比没有酶催化的反应(1)低，所以反应

可以加快。

酶完成催化的途径：由于酶对它所作用的底物有着严格的选择性，它只能催化一定结构或一些结构近似的化合物发生反应，有人认为酶和底物结合时，底物的结构必须和酶活性中心的结构非常吻合，就向锁和钥匙一样，从而产生“锁钥学说”，但后来证明，这种说法把酶的结构看成固定不变的是不切实际的，因而又产生了“诱导契合学说”，它认为酶分子活性中心的结构原来并非和底物相互吻合，而且酶的活性中心不是僵硬的结构，它具有一定的柔性，当底物与酶相遇时，可诱导酶蛋白的构象发生相应的变化，使活性中心上有关的各个基团达到正确的排列和定向，因而使酶和底物契合而生成中间络合物，引起底物发生反应，可见以下图示：

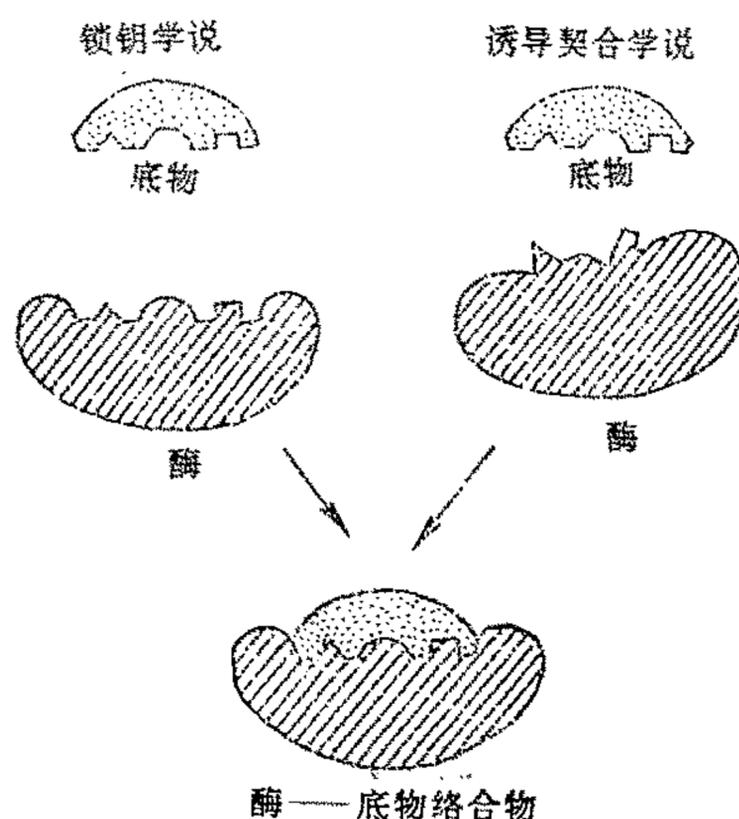


图2—3酶和底物的结合示意图

为使酶在基质上发挥作用，至少要满足以下两个条件：首先，酶分子要非常接近、附着于基质，并和基质分子配位，形成中间络合物；其次，以某种程度促进酶和基质的反应。

目前，纤维素酶的酶解效率不高，远远比不上淀粉酶，影响纤维素的大量生产和广泛应用。如何提高纤维素酶的酶解效率，纵观国内外的研究现状，主要考虑两个方面：一是提高酶的活力；二是改变天然纤维素的结构，提高它对酶作用的敏感性。

2.3 酶对纤维素纤维的作用

采用各种层析和电泳技术可将纤维素酶分解成不同的组分，从目前来看，至少包括以下三类性质不同的酶。

① C₁酶。主要作用于纤维素的结晶区。

② β-1,4-葡聚糖酶，亦称 C₂酶，是水解酶。它能水解溶解的纤维素衍生物或者膨胀和部分降解的纤维素，但不能作用于结晶的纤维素。其中有两种类型：外切葡聚糖酶和内切葡聚糖酶。内切葡聚糖酶以随机形式水解 β-1,4-葡聚糖酶，它作用于较长的纤维素链，对末端键的敏感性比间键小，主要产物是纤维糊精、纤维素二糖和纤维素三糖；外切葡聚糖酶能从纤维素链的非还原性末端一个一个的依次切下葡萄糖单位，产物是 α-葡萄糖，专一性较强。

③ β-葡萄糖苷酶水解纤维二糖和短链的纤维寡糖生成葡萄糖，对纤维二糖和纤维三糖的水解很快，随着葡萄糖的聚合度增加而水解速度下降。

有的刊物认为：纤维素水解时，主要包括三种酶组分，分别为内切-β-葡聚糖酶、外切-β-葡聚糖酶和 β-葡萄糖苷酶。酶水解降解机理如下图所示：

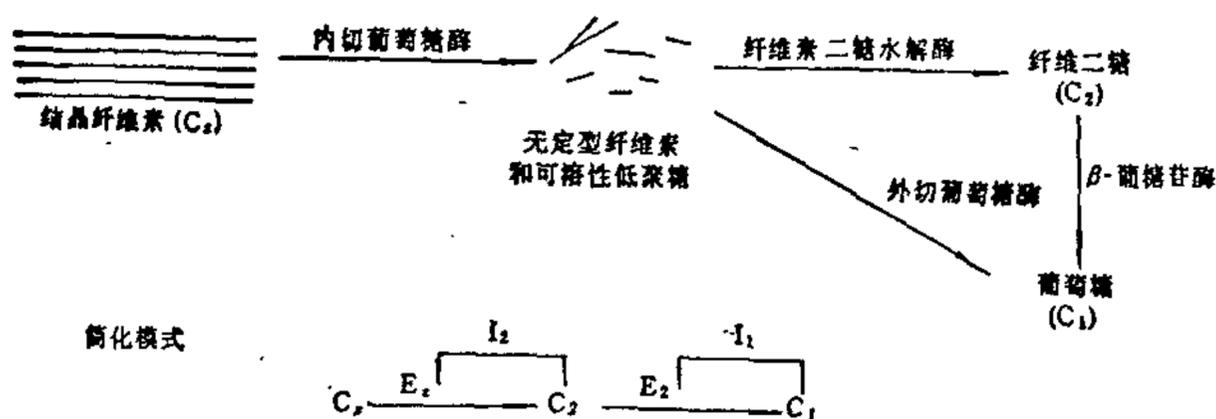


图2-4 纤维素酶水解示意图

酶水解对纤维素性质的影响：①碱润胀程度增加；②横向裂解；③聚合度下降；④重量损失并产生还原糖。

影响酶水解纤维素的因素：

① 天然纤维素的毛细结构。被酶可接近的表面积的大小取决于纤维中毛细管的大小、形状和表面性质以及酶分子的大小、形状、扩散性之间的关系。一类是粗毛细管如细胞腔和纹孔等，直径在 200Å—10 微米；另一类是细胞壁毛细管，如微纤之间和无定形区纤维分子链之间的空隙。细胞壁缺水时关闭，吸水后重新开放，纤维素酶分子小于粗毛细管表面积，即使在水中膨胀，也只有

少数细胞壁毛细管允许纤维素酶的进入，因此酶的扩散几乎受到绝大部分细胞壁毛细管的空间障碍，并由于酶的专一性显著降低酶的扩散速度。

② 结晶性。King 认为晶体比无定形区纤维素难水解，不仅是由于它与酶不易接近，而且与结晶区无水葡萄糖单位的构象和立体强度有关。

③ 木质化阻止酶的水解。

④ 取代基的存在也可降低酶的水解速度。

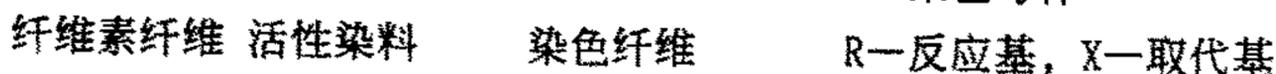
2.4 苧麻纤维的染色机理^[35]

染色是一个古老的工艺，不同的纤维有着不同的染色方法，但基本过程的都是类似的，就是染料由染液向纤维转移，并固着在纤维上，且具有一定染色牢度的过程。一般的染色是在水溶液中进行的，在上染过程中，染料随着染液的流动靠近纤维界面，借其两者间作用力，染料分子便迅速被纤维表面吸附，接着由于纤维内、外形成的染料梯度差，即存在着扩散动力，且纤维内部物理结构的不均一性，使得吸附在表面的染料分子，不断向已溶胀的纤维内部扩散，扩散的进行打破了原来的吸附平衡，从而促进了吸附，随着染浴中染料分子的减少，扩散动力减小，且吸附和扩散是可逆的，最后两者之间成平衡状态，也就是达到了上染平衡，染色过程一般分为三个阶段：吸附阶段、扩散阶段、物理或化学结合阶段。染料在纤维中的扩散性能是由染料和纤维的性质决定的，并随着外界条件如温度、浓度等变化，且分子间的范德华力、氢键等也会影响染料的扩散。

2.4.1 活性染料染色

染色时，活性染料首先溶于水，染料和水分子同时进入纤维内部，并被纤维吸着。染液中染料的上色率取决于染料的亲和力和染液中的电解质的用量。

染色过程中，染料与纤维之间的化学反应，因纤维上的官能团不同，故存在较大的差别。可分别用化学通式说明如下：



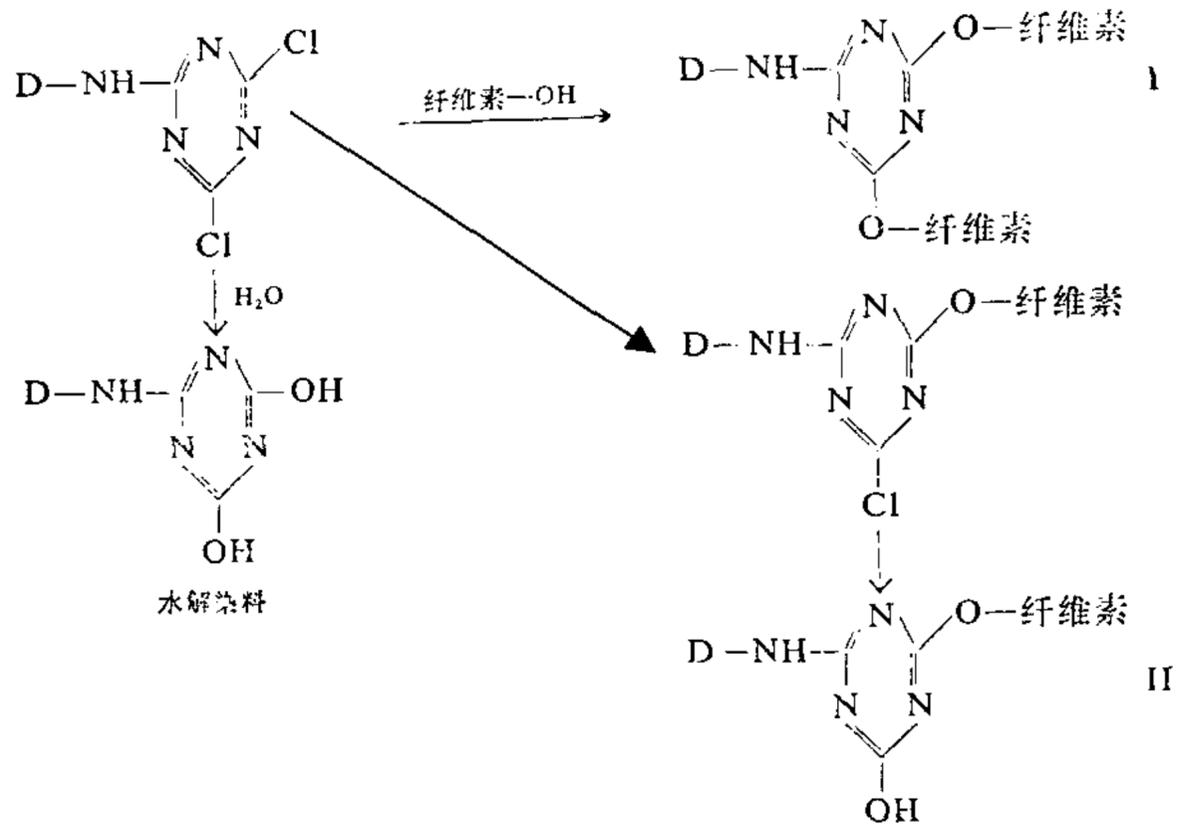
反应式中的 R 代表亲电子的反应基，X 代表卤素。由此可见，在固着阶段，染液中加入碱剂，有利于反应的完成。

与此同时，未被纤维吸附的染料，不可避免的要与水发生反应，即染料水解。反应式如下： $\text{H-OH} + \text{D-R-X} \longrightarrow \text{D-R-OH} + \text{HX}$

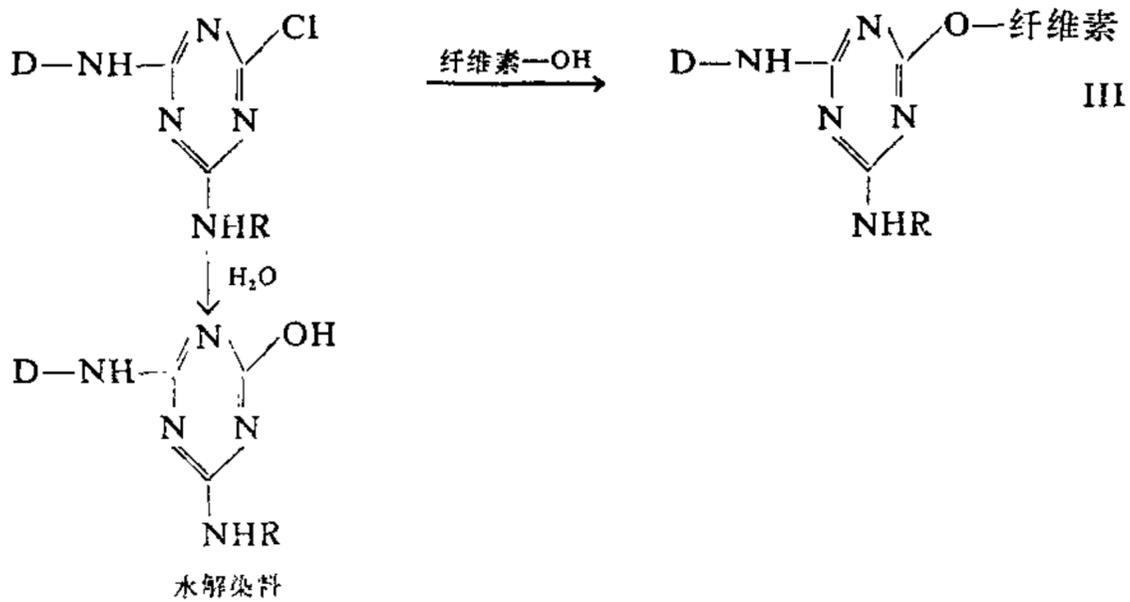


以氯代均三嗪为代表的 X 和 K 性活性染料，属于酯键结合的活性染料。在

印染过程中，染料和纤维素之间通过亲核取代反应，最终生成纤维素酯。



K型活性染料：



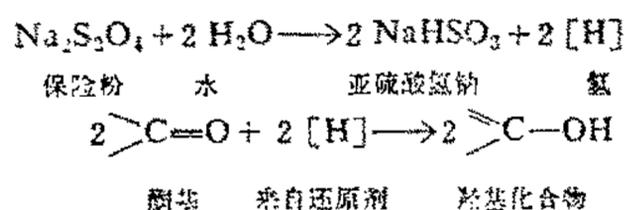
2.4.2 还原染料染色

以还原染料的染色过程来说，可分为以下四个基本步骤：

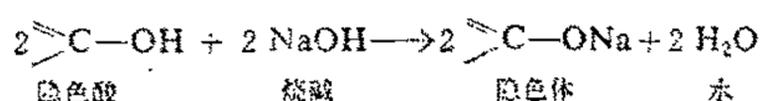
- ①染料的还原：不溶性的还原染料转变为可溶性的隐色体。
- ②隐色体的上染：染料的隐色体被纤维吸附并向纤维内扩散。
- ③隐色体氧化：染着在纤维上的隐色体，经氧化转变为原来不溶性的还原染料。

④皂洗处理。进行充分皂煮，以得到稳定的色光和良好的染色牢度。

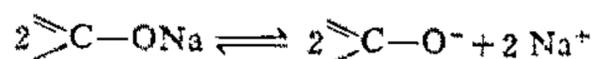
染料的还原，也就是还原染料隐色体的形成，通常是在强碱性介质中进行的。每一个还原染料分子至少有两个酮基，在还原剂的作用下，酮基被还原成羟基。保险粉和烧碱的作用



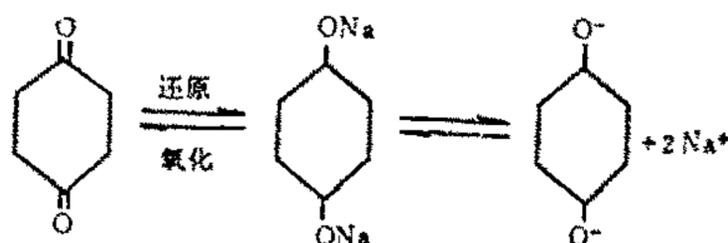
反应中生成的羟基化合物，就是染料的隐色酸。它和染料一样也不溶于水，但能溶于碱性介质中而生成隐色酸钠盐的溶液。反应式如下：



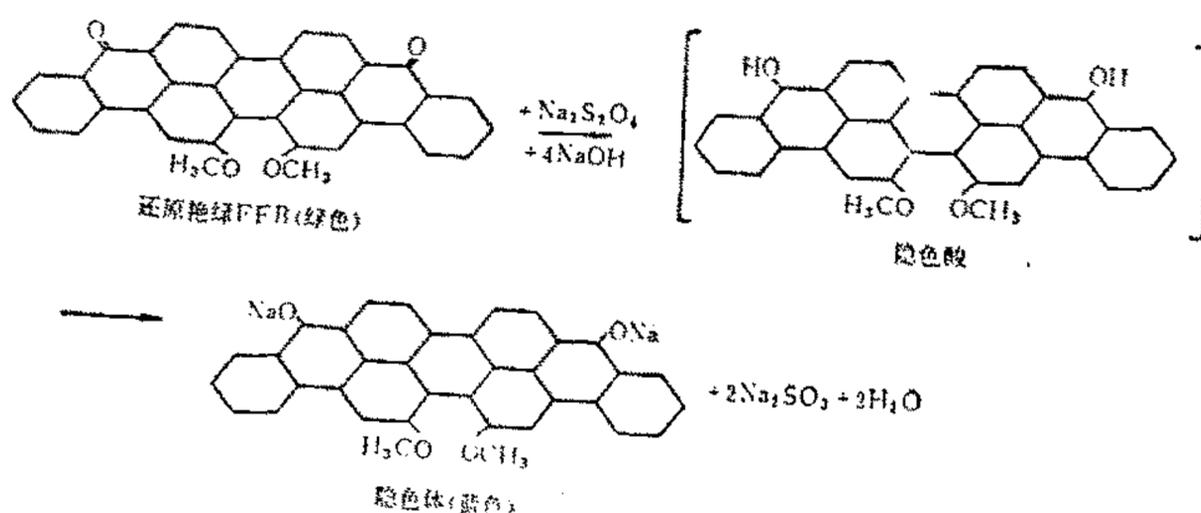
隐色体在溶液中离解：



如以醌式结构来表示，则可更为明白。因还原染料是多芳环化合物，含有两个或两个以上的醌状结构：



还原艳绿FFB的还原过程可用下式表示：



还原染料的还原性能，包括两个方面，即染料的还原-氧化电位和还原速率。

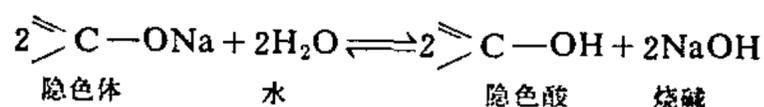
还原-氧化电位。每一还原染料的染浴是一个还原-氧化过程。隐色体电位就是指染料在这一还原电位值时，方始转变成隐色体，要使染料发生染色作用，就必须用较强的还原剂，使染浴经常保持这一电位。还原染料的隐色体电位是不同的，其负值越大，还原愈困难。还原艳绿FFB的还原电位（50℃时）为-851——900mv。

还原速率。还原速率既取决于染料结构的内在特性，同时也取决于染料分散颗粒的大小，在决定还原速率方面，物理因素常比化学结构差异所引起的影 响要小。染料浓度和烧碱浓度对染料速率的影响也是不显著的，然而，温度和保险粉浓度对还原速率却有较大的影响。

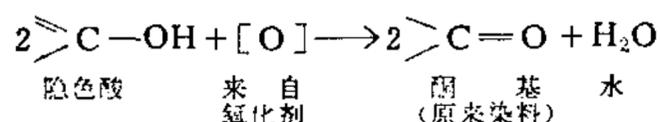
还原染料除正常的还原外，还会发生一些副反应。如过度还原、水解作用、染料分子重排等。

还原染料还原成隐色体后，由溶液转移到纤维上去，先是吸附于纤维的表面，而后向纤维的内部扩散。隐色体分子在染浴中呈不同程度的聚集状态。由于染浴中含有大量的碱剂、还原剂、及其它电解质而引起初染率较高，并由于隐色体的聚集较高，因而染料扩散较慢，造成匀染性较差。

染料隐色体以钠盐的形式被纤维吸收，并向纤维内部扩散，当水洗时，碱性减弱，隐色体的钠盐水解生成隐色酸。



当与空气接触或有催化剂时，随即氧化成不溶性的染料，恢复原来的颜色。



应按照还原染料的不同性质选择不同的氧化方法。皂洗是还原染料的最后一道工序，其目的不只是为了除去浮色，更重要的是使染色成品获得真实的色光。

第三章 试验前准备

3.1 试验原料

本课题选用湖南株洲麻纺厂提供的精干麻。

3.2 主要化学试剂

编号	试剂名称	级别	产地
1	氢氧化钠	分析纯	西安市雁塔化学试剂厂
2	3,5-二硝基水杨酸	分析纯	天津化学试剂二厂
3	苯酚	分析纯	开封化学试剂总厂
4	醋酸钠	分析纯	西安化学试剂厂
5	酒石酸钾钠	分析纯	西安化学试剂厂
6	葡萄糖	分析纯	西安化学试剂厂
7	苯甲酸	分析纯	天津化学试剂二厂
8	亚硫酸氢钠	分析纯	天津化学试剂二厂
9	滤纸	中速定性	杭州化学试剂厂
10	CMC	分析纯	上海试剂二厂
11	水杨素	分析纯	上海试剂二厂
12	纤维素酶	RE-60	湖南苎麻技术中心
13	酶洗激活剂	RJ-6	湖南苎麻技术中心
14	重铬酸钾	分析纯	西安化学试剂厂
15	碘	分析纯	西安化学试剂厂
16	碘化钾	分析纯	开封化学试剂总厂
17	活性黄	分析纯	天津化学试剂二厂
18	活性蓝	分析纯	天津化学试剂二厂
19	还原艳绿	分析纯	天津化学试剂二厂
20	保险粉	分析纯	天津化学试剂供销公司
21	太古油	分析纯	上海试剂二厂
22	硫酸钠	分析纯	西安秦岭精细化工厂
23	乙醇	分析纯	天津化学试剂二厂
24	苯	分析纯	天津恒昊公司化学试剂厂
25	淀粉	分析纯	四川彭州市军乐化工厂
26	硫代硫酸钠	分析纯	西安化学试剂厂
27	30%过氧化氢	分析纯	浙江临安化工二厂
28	乙酸酐	分析纯	开封化学试剂总厂
29	次氯酸钠	分析纯	天津化学试剂二厂

3.3 主要实验仪器

编号	仪器名称	型号	生产厂家
1	光栅分光光度计	722	上海第三分析仪器厂
2	磨口回流		自组
3	电热恒温水浴锅	HH·S11-4	北京长安科学仪器厂
4	电光分析天平	TG328	上海天平仪器厂
5	单纤维电子强力仪	YG001A	太仓纺织仪器厂
6	八篮恒温烘箱	Y802A	常州纺织仪器厂
7	离心式脱水机	SS-300	江苏沙洲轻工设备厂
8	电动搅拌器	D60-2F	杭州仪表电机厂
9	精密扭力天平	JN-A	上海第二天平仪器厂
10	生物显微镜	XSZ-104	宁波光学仪器厂
11	电导仪	DDS-11	天津永红仪器厂
12	DZ-1型滴定装置		上海第二分析仪器厂
13	坩埚式过滤器	G1	长春玻璃仪器厂
14	80目筛网		上海
15	秒表		上海钟表厂
16	电子天平	MP200-1	上海市第二天平仪器厂
17	纤维摩擦系数测定仪	Y151	常州第二纺织机械厂
18	酸度计	25	上海电冰箱厂
19	色度白度计	WS-SD D/O	温州仪器仪表有限公司

3.4 测试指标及方式的选择^{[36][37]}

对于酶处理后纤维性能的测试,目前尚无具体的规定,如果按照纤维→纱线→织物→成品来测试,因条件限制而难以采用。故参考资料,选用断裂强力、断裂伸长和初始模量来进行效果的衡量。同时由于酶处理过程中会造成内部结构的变化,这些借助于碘吸附值来衡量。对于最佳工艺,还辅以电镜照片、动静摩擦系数、单纤细度和结晶指数这几个指标。

① 单纤断裂强力和断裂伸长^[36]。在YG001A电子式单纤强力仪上测试,夹持器下降速度为15mm/min,夹持距离20mm。

② 初始模量。E=应力/应变。

③ 碘吸附值。参见附录B

④ 上染速率测定。用残液法在722分光光度计上测定,按 $E_t = (1 - \epsilon_t / \epsilon_0) \times 100\%$ 计算t时上染率, E_t 为染色t时上染率, ϵ_t 为t时染色残液吸光度值, ϵ_0 为染色前染液吸光度值。

⑤ 染色牢度测试

皂洗牢度^[注2]: 将纺织品试样放于规定的贴衬织物缝合在一起, 放在试液中, 在规定时间与温度条件下, 经搅拌、清洗、干燥、然后用灰色样卡评定试样的变色和贴衬织物的沾色。

⑥摩擦系数的测定。利用Y151型摩擦系数测定仪, 选择张力夹头150mg, 纤维转速ADG (30r/min), 摩擦装置橡胶辊, 测定纤维摩擦系数(动、静两种), 按 $\mu = 0.733[(\lg f_0 - \lg(f_0 - m))]$ 计算。

μ : 摩擦系数; f_0 : 张力夹头重; m : 扭力天平读数。

⑦艳度差。用色度白度计测定染色后的艳度 a^* 和 b^* , $C = [(a^*)^2 + (b^*)^2]^{1/2}$, $\Delta C = C_t - C_s$ (C_t 为处理后试样艳度, C_s 为原样艳度)。 ΔC 为正, 表示处理后试样比原样鲜艳; ΔC 为负, 则表示原样比处理后试样鲜艳^[38]。

⑧深度差。又称浓淡差, L_t 为试样深度, L_s 为标样深度。 $\Delta L = L_t - L_s$ 。

⑨结晶指数^[39]。结晶指数根据Segal公式计算:

$$C_r I = \frac{I_{bkl} - I_{am}}{I_{bkl}} \times 100$$

式中: C_r —结晶指数; I_{am} —为 $2\theta = 18^\circ$ 时, 无定形衍射强度。

I_{bkl} —为(002)晶面衍射峰强度。Sample 1为原麻; Sample 2为处理后的麻。

注1: 参见GB 5886—86

注2: 参见西北纺织工学院编《染料化学工艺试验》

ISO105/A03 GB251—84

ISO105/A02 GB250—84

第四章 酶的各因素指标的影响趋势试验

4.1 酶活力的定义^{[32][33]}

由于纤维素酶的三种组份的协同作用，使纤维素酶逐渐水解。在酶的使用中，三种组份是否合适，关系到最终处理的效果，故本课题使用三种测定底物（滤纸、CMC、水杨素）来测定酶的活力。

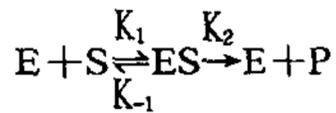
其中以滤纸为底物测得的活力，实际上是三种酶共同作用的结果；CMC为底物时测得的活力主要是 C_x 酶和 β -葡萄糖苷酶的活力总值；水杨素为底物时测得的活力是 β -葡萄糖苷酶的活力。

以上三种方法的原理均系利用纤维素酶催化水解纤维素，从而产生纤维多糖、二糖及葡萄糖等还原性糖，与显色剂反应，以分光光度计比色，求出还原糖的浓度间接求出酶的活力。具体测定酶的活力方法详见附录。

关于酶处理工艺参数的确定主要是从影响酶处理效果诸因素中选择可控量。影响酶效的主要因素有：①酶的种类，包括其中组分与活力等；②处理的设备、温度、pH值和时间等；③各种助剂、添加剂的影响。在酶的种类、处理设备和助剂等确定以后，其工艺参数主要有以下几种：

①酶用量的影响。

根据酶促反应动力学过程，纤维素酶（E）分解纤维素分子（S）的历程为：



式中：ES—酶—底物络合物

P—产物

K_1 、 K_{-1} 、 K_2 —反应常数

酶促反应速度：

$$v = d[p]/dt = k_2[ES]$$

$$d[ES]/dt = K_1[S][E] - K_{-1}[ES] - K_2[ES] = 0$$

$$[ES] = K_1[E][S]/(K_{-1} + K_2)$$

$$K_M = (K_{-1} + K_2)/K_1$$

$$\text{所以：} v = k_2[E][S]/K_M$$

可见在底物足够过量而其他条件固定时，且反应中不含抑制、激发酶活性的物质因素，酶促反应的速度和酶浓度成正比，见图4—1。

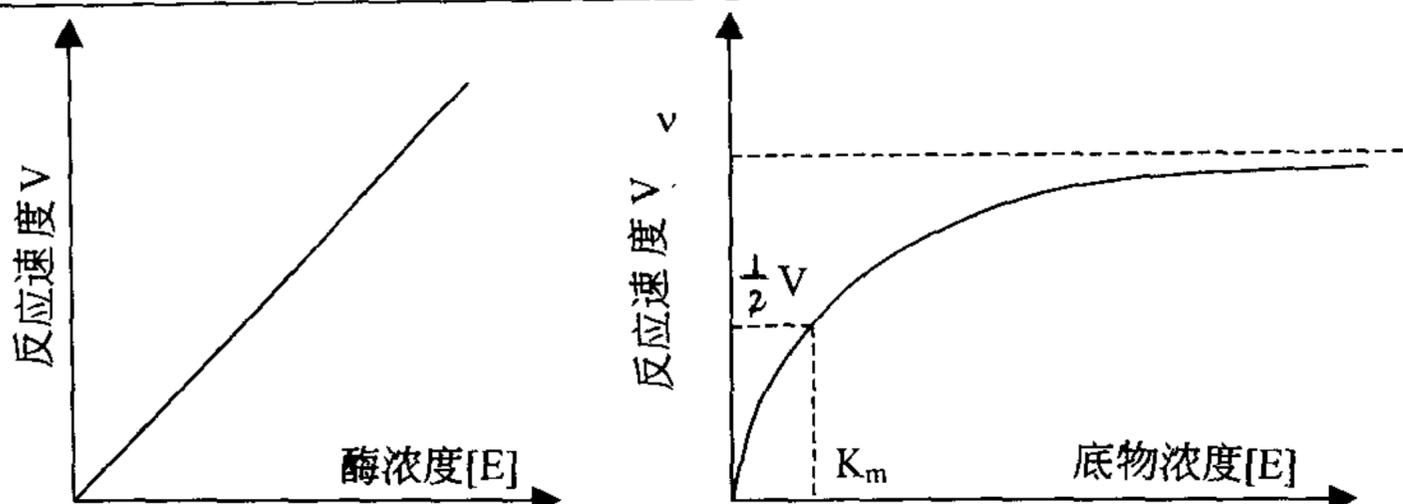


图 4-1 酶浓度对反应速度的影响

图 4-2 底物浓度对反应速度的影响

②底物浓度的影响。

若在酶浓度, pH 值、温度等因素固定不变的条件下, 底物浓度和反应速度的关系, 如图 4-2。

在底物浓度较低时, 反应速度随底物浓度增加而升高。反应速度与底物浓度近似成正比; 当底物浓度较高时, 底物浓度增加, 反应速度已随之升高, 但不明显, 直至底物浓度达到一定限度时, 反应速度不再增大, 达到最大反应速度。

③pH 值对酶作用的影响。

对环境酸碱度很敏感是酶的特点之一, 每一种酶只能在一定限度的 pH 范围内才表现活性, 超过这个范围酶的活力下降。另一方面在这有限的范围内, 酶的活力也随着环境 pH 的改变而改变。通常, 反应速度和环境 pH 的关系如图 4-3 所示。

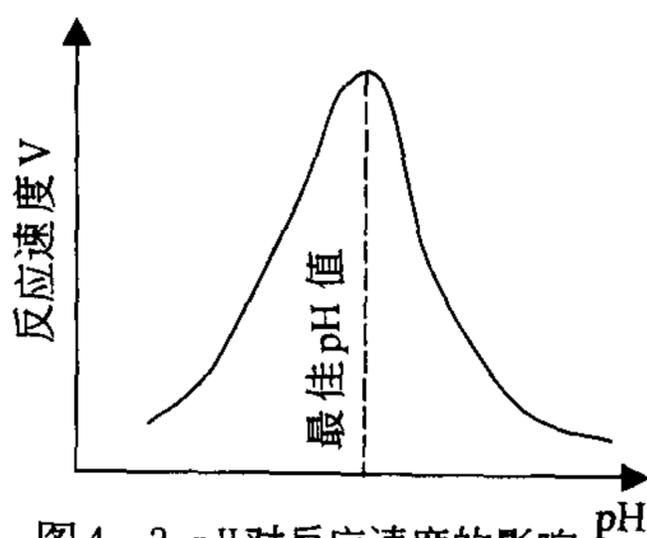


图 4-3 pH 对反应速度的影响

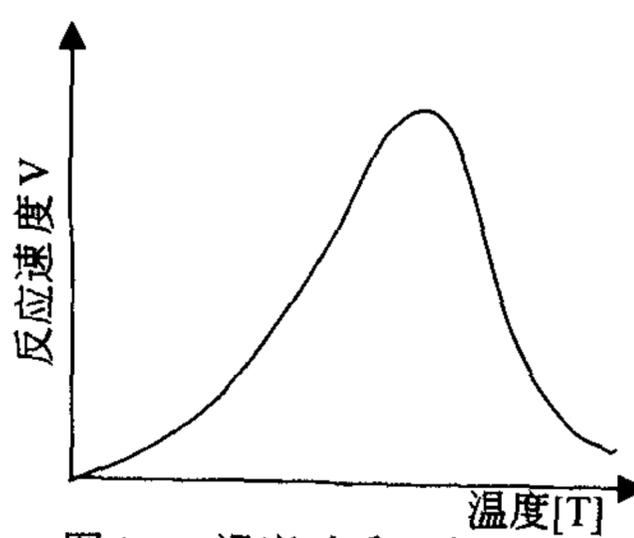


图 4-4 温度对反应速度的影响

④温度对于酶作用的影响。

温度在此有两种不同的影响: 和一般的化学反应相同, 酶反应在一定温度范围, 其速度随着温度升高而加快。同时酶是蛋白质, 遇热易变性失去活力, 温度对反应速度的影响是以上两种相反作用的结果, 反应速度和温度的关系见图 4-4。

⑤其他一些激活剂、抑制剂对酶作用也有一定的影响。

某些试剂如卤素化合物、重金属 (Ag⁺、Cu²⁺ 和 Hg 等) 能使纤维素酶失活; 同时某些试剂如 NaF、Mg²⁺ 和中性盐类能使纤维素酶活化。

本实验中关于酶的应用, 采用蒸馏水配置溶液, 防止其他离子对酶作用的影响, 工艺参数参考供应商所给的数值, 选择酶用量、温度及时间。

4.2 纤维素酶活力的测定

由公式:

$$\frac{U}{g} = \frac{C_{\text{标}} V_{\text{标}}}{C_{\text{试}} V_{\text{试}}} \cdot \frac{A_{\text{试}}}{A_{\text{标}}} \cdot \frac{10^6}{180T \text{ min}}$$

式中, C_标 为标准葡萄糖溶液的浓度 0.5g/l, 吸取 2ml (V_标) 与 DNS 试剂反应后, 测得其吸光度为 0.569 (A_标) 波长采用 540nm。试液为所测酶的浓度 0.5g/l (C_试), 吸取 2ml (V_试), 则上式化简为:

$$\frac{U}{g} = \frac{0.5 \times 2}{0.5 \times 2} \cdot \frac{A_{\text{试}}}{0.569} \cdot \frac{10^6}{180 \times 60} = 162.729 A_{\text{试}}$$

以滤纸、CMC、水杨素为底物时测得的吸光光度值如表 4-1:

表 4-1

酶 \ 底物	滤纸	水杨素	CMC
RE-60	0.279	0.013	0.417
活力 (μmol/g.min)	45.401	2.115	67.858

C₁ 酶越多, 则纤维素的定形区破坏的越厉害, 将会导致强力损失很多, 并且生产条件难以控制; C_x 酶影响纤维素的无定形区, 在一定条件下强力损失不会太大。β-葡萄糖苷酶作用于低聚糖, 生成葡萄糖。测 RE-60 的三种活力值中 CMC 的活力最大即 C_x 酶含量最高, 说明采用此种纤维素酶不会导致强力损失太多。

4.3 pH 值对酶活力的影响

pH 值是酶处理时较为重要的参数之一, 它对纤维素酶的活力产生较大的影响, 它在生产实际中是动态变化的。但在一定条件下, 有一个最佳的 pH 值范围。表 4-2 为在 55°C, 60min 时所测的 A 值(滤纸法)。

表 4-2

酶 \ pH 值	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5
A	0.171	0.209	0.279	0.207	0.118
活力 (μmol/g.min)	27.827	34.010	45.401	43.937	19.039

可见 pH 值在 5.5 左右时活力最高。

4.4 温度对酶活力的影响

由于温度对纤维素酶有两个相反方面的影响, 有必要测定酶处理时的最佳温度值, 表 4—3 为酶在 pH 值为 5.5, 时间为 60min 时所测的 A 值(滤纸法)

表 4—3

酶 \ 温度	45°C	55°C	60°C	65°C
A	0.201	0.279	0.227	0.183
活力 ($\mu\text{mol/g}\cdot\text{min}$)	32.708	45.401	36.939	29.779

可见在 55°C 左右时酶的活力最高。超过 55°C 时随着温度的升高, 酶蛋白的变性占主要地位, 活力下降。

4.5 时间的影响

在酶处理过程中, 随着时间的延长, 纤维素水解增多, 但织物强力也损失较大。表 4—4 为酶在 pH 值为 5.5, 温度为 55°C 时所测的 A 值(滤纸法)。

表 4—4

酶 \ 时间 (min)	45	50	55	60	65	70
A	0.178	0.209	0.249	0.343	0.388	0.410
断裂强力 (cN)	23.24	21.68	20.72	20.01	19.49	18.92

4.6 浓度的影响

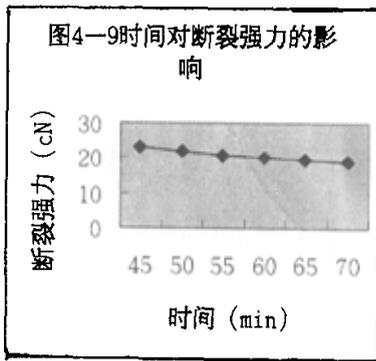
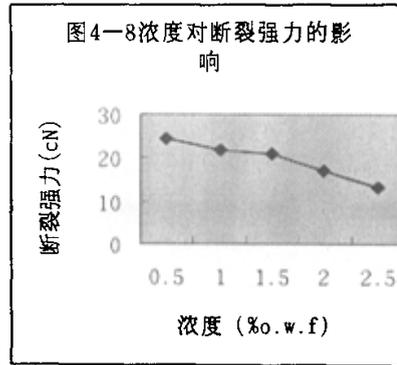
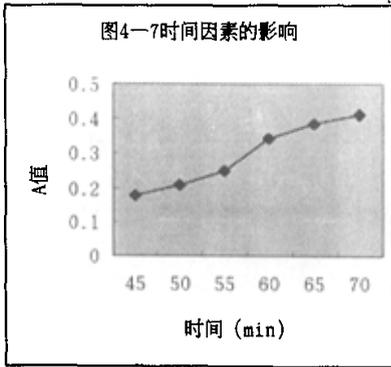
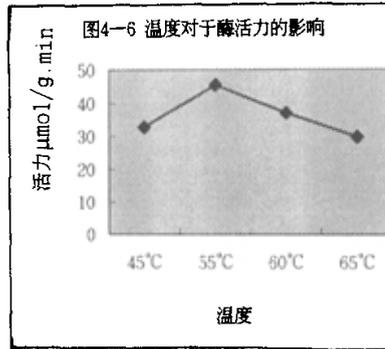
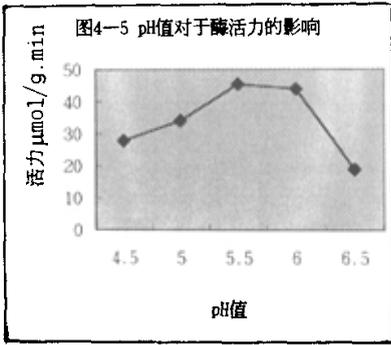
在酶处理过程中, 酶浓度的增大会导致纤维素水解程度的增加, 同时强力也随之下降。表 4—5 为在 pH 值为 5.5、温度为 55°C、时间为 60min 条件下, 以不同浓度酶处理时纤维的断裂强力。

表 4—5

酶 \ 浓度%(o.w.f)	0.5	1	1.5	2	2.5
断裂强力(Cn)	24.63	22.01	20.89	17.29	13.24

4.7 工艺参数的确定

将 pH 值、时间、温度、浓度对于纤维素酶 RE—60 的影响绘于图 4—5、4—6、4—7、4—8、4—9 所示。



(a) 酶作用的pH值

由图4-5可知，在温度为55°C、时间为60min条件下，pH值由4.5增大到5.5时，酶的活力也随之增大。当pH值为5.5时，酶的活力增到最大。而后随着pH值的增大，酶的活力随之下降。故选用pH值为5.5，作为下面试验的pH值。

(b) 酶作用的温度

由图4-6可知，在pH值为5.5、时间为60min条件下，温度由45°C变化到

55℃时, 酶的活力也随之增大到最大。温度超出 55℃后, 酶的活力随着温度的升高而下降。故选用酶的作用温度为 55℃。由上面分析可知, 使酶失活的两个条件是: 一是提高温度; 二是提高 pH 值。

(c) 酶作用的时间

由图 4—7 可知, 随着酶 RE—60 作用时间的增大, A 值逐渐增大, 即对纤维的损伤逐渐加剧。作用时间从 50min 到 60min 时, 酶的 A 值增加较快, 60min 后增加较慢, 估计是由于纤维的晶区比例增大, 阻碍了酶的反应;

酶 RE—60 进行催化时, 首先要和被作用物 (即底物) 结合形成一种中间络合物, 然后中间络合物再转变为产物和释放出酶, 即酶的催化作用是以链状方式进行, 所以随着酶作用时间的增大, 纤维的水解程度增大, 如不加以控制, 则会造成纤维的严重损伤。

考虑到强力损失 (图 4—9) 和设备利用率^[23], 选择酶处理的最佳时间为 60min 左右。

(d) 酶作用的浓度

由图 4—8 可知, 随着酶浓度的增大, 纤维的断裂强力也随之下降。工业生产中一般选用酶的浓度为 1%o.w.f~2%o.w.f, 由于受到底物浓度的影响, 酶的浓度太低, 不足以参加反应; 而酶的浓度过高, 纤维中可反应量是有限的, 则会造成酶的浪费和纤维的过度损伤^[24]。

4.8 总结

综上所述, 将酶 RE—60 对苧麻纤维处理的工艺参数列于表 4—5 所示。

表 4—5

酶 RE—60 作用的 pH 值	酶 RE—60 作用的浓度 (%o.w.f)	酶 RE—60 作用的时间 (min)	酶 RE—60 作用的温度 (°C)
5.5	1.0~2.0	60	55

以上工艺参数的取值用于下面的正交试验部分。

4.9 酶洗激活剂 RJ—6^[40]

酶洗激活剂 RJ—6 为配合含麻织物的酶整理而研制开发的配套助剂, 相对于 HAc—NaAc 体系而言有以下特点:

- ①pH 值的稳定性有了明显的改善, 同时 RJ—6 使纤维素酶对 pH 值的变化有较强的适应性。
- ②酶的活力得到了提高, 可达到节约成本的功效。
- ③改善织物的褪色性能, 极大的提高了防沾色性能。
- ④能较好的保护织物的性能。

注 3、注 4 资料由湖南苧麻技术中心提供

第五章 试验及结果讨论

5.1 酶处理试验部分

5.1.1 试验流程及正交试验^[41~43]

苕麻纤维的生物处理工艺流程为：将苕麻纤维萃取3个小时（苯和乙醇之比为1：2）→烘干试样→酶处理（pH 5.5，浴比1：20，温度，浓度，时间）→热水失活→水洗，脱水，烘干→数据测试。

由于酶RE-60对苕麻纤维是一个复杂的化学反应过程。由前面的试验可知，每一个因素对反应过程都有一定的影响，由以上试验，还难以判断出主次因素，只有通过正交试验，才能找出主次因素及最佳工艺条件。

表5-1 正交试验设计的因素和水平

因素 \ 水平	1	2	3	4
酶作用温度 (°C)	45	50	55	60
酶作用浓度 (%o.w.f)	0.5	1.0	1.5	2
酶作用时间 (min)	30	45	60	75

根据选定的因素及水平,选用正交表 $L_{16}(4^5)$, 如下表所示:

表5-2 正交表 $L_{16}(4^5)$

列号 \ 试验号	1	2	3	4
	酶作用温度	酶作用浓度	酶作用时间	误差
1	1	1	1	1
2	1	2	2	2
3	1	3	3	3
4	1	4	4	4
5	2	1	2	3
6	2	2	1	4
7	2	3	4	1
8	2	4	3	2
9	3	1	3	4
10	3	2	4	3
11	3	3	1	2
12	3	4	2	1
13	4	1	4	2
14	4	2	3	1
15	4	3	2	4
16	4	4	1	3

5.1.2 试验结果与讨论

完成正交试验后，进行数据测试，将试验结果列于下表：

表5-3 正交试验结果

测试指标 试验号	断裂强力 (cN)	断裂伸长 (%)	碘吸附值 (mgI/g 纤维)	初始模量 (cN/dtex)
1	27.19	3.79	10.93	169.82
2	24.53	3.54	10.86	157.03
3	20.65	2.63	10.74	145.25
4	16.23	2.60	10.23	127.57
5	26.71	3.68	10.92	164.25
6	25.39	3.57	10.89	160.81
7	18.46	2.67	10.48	130.29
8	16.78	2.59	10.31	121.20
9	22.19	3.01	10.82	149.72
10	19.64	2.73	10.71	137.72
11	21.09	3.29	10.74	150.53
12	16.68	2.79	10.30	138.32
13	23.73	3.34	10.75	141.65
14	21.34	3.07	10.71	136.86
15	20.59	2.86	10.62	149.93
16	19.51	2.89	10.57	151.67

5.1.2.1 直观分析

利用数理统计知识对表5-3中数据进行直观分析，设 M_{ij} 表示第j列重水平数为i的各试验数据之和， $m_{ij} = \frac{M_{ij}}{4}$ ， R_j 表示极差， y_i 代表试验结果，n为总试验次数， $k = \sum_{i=1}^n y_i$ ， $W = \sum_{i=1}^n y_i^2$ ， $p = \frac{1}{n} k^2$ ， $u_j = \frac{1}{4} \sum_{i=1}^4 (M_{ij})^2$ ， $Q_j = u_j - p$ 计算结果列于表5-4，5-5，5-6，5-7中。

表5-4 断裂强力直观分析结果

因素 水平	酶作用 温度	酶作用 浓度	酶作用 时间	
M_{1j}	$M_{11}=88.6$	$M_{12}=99.82$	$M_{13}=93.18$	K=340.71 W=7435.502 P=7255.207
M_{2j}	$M_{21}=87.34$	$M_{22}=90.9$	$M_{23}=88.51$	
M_{3j}	$M_{31}=79.6$	$M_{32}=80.79$	$M_{33}=80.96$	
M_{4j}	$M_{41}=85.17$	$M_{42}=69.2$	$M_{43}=78.06$	
m_{1j}	$m_{11}=22.15$	$m_{12}=24.96$	$m_{13}=23.30$	
m_{2j}	$m_{21}=21.84$	$m_{22}=22.73$	$m_{23}=22.13$	
m_{3j}	$m_{31}=19.9$	$m_{32}=20.20$	$m_{33}=20.24$	
m_{4j}	$m_{41}=21.29$	$m_{42}=17.3$	$m_{43}=19.52$	
R_j	9	30.62	15.12	
u_j	7267.081	7385.627	7291.104	
Q_j	11.874	130.42	35.897	

表5-5 断裂伸长直观分析

因素 水平	酶作用 温度	酶作用 浓度	酶作用 时间	
M _{1j}	M ₁₁ =12.56	M ₁₂ =13.82	M ₁₃ =13.54	K=49.05
M _{2j}	M ₂₁ =12.51	M ₂₂ =12.91	M ₂₃ =12.87	
M _{3j}	M ₃₁ =11.82	M ₃₂ =11.45	M ₃₃ =11.3	
M _{4j}	M ₄₁ =12.16	M ₄₂ =10.87	M ₄₃ =11.34	
m _{1j}	m ₁₁ =3.14	m ₁₂ =3.46	m ₁₃ =3.39	W=152.93
m _{2j}	m ₂₁ =3.13	m ₂₂ =3.23	m ₂₃ =3.22	
m _{3j}	m ₃₁ =2.96	m ₃₂ =2.86	m ₃₃ =2.83	
m _{4j}	m ₄₁ =3.04	m ₄₂ =2.72	m ₄₃ =2.82	
R _j	0.18	0.74	0.56	P=150.37
u _j	150.46	151.73	151.31	
Q _j	0.09	1.36	0.94	

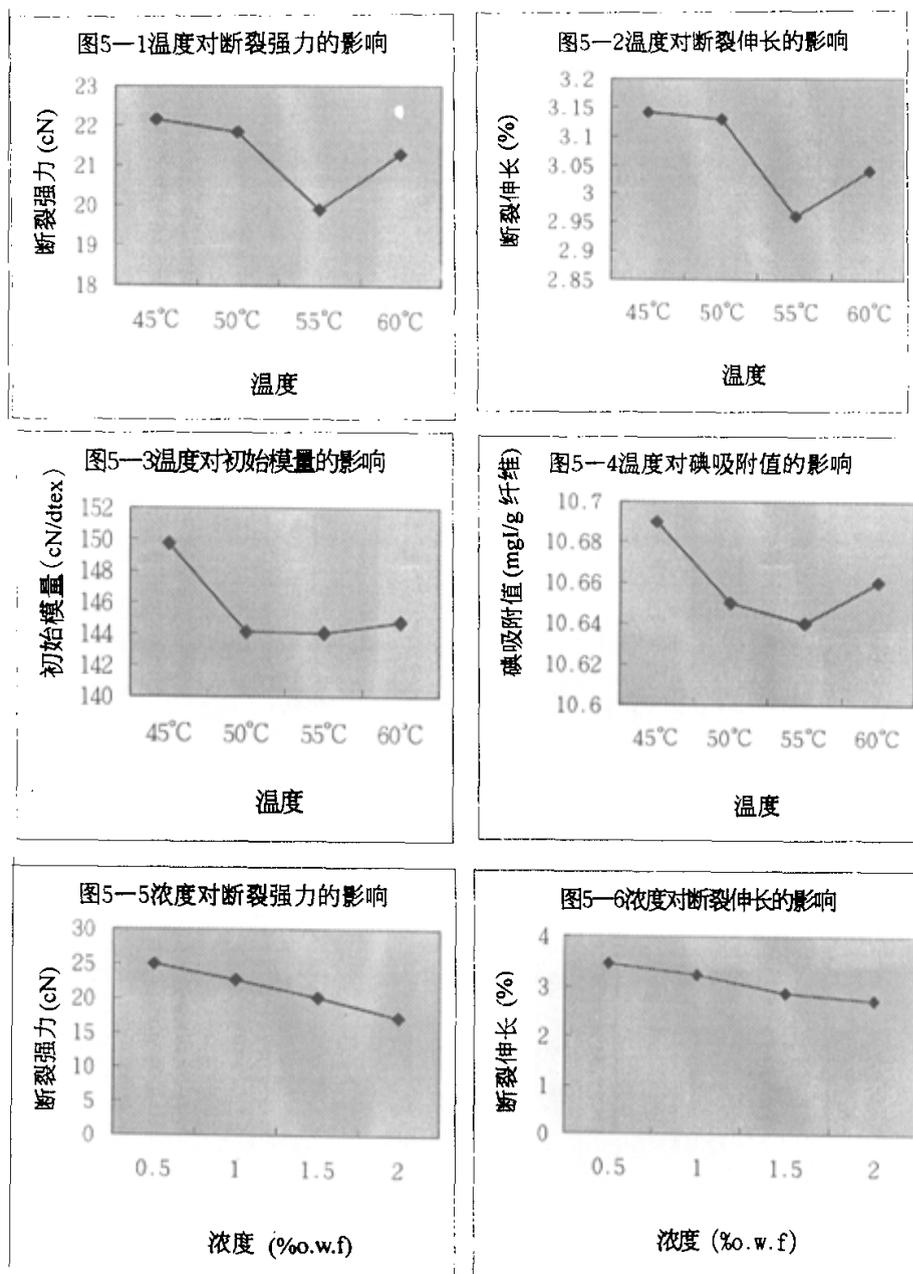
表5-6 碘吸附值直观分析

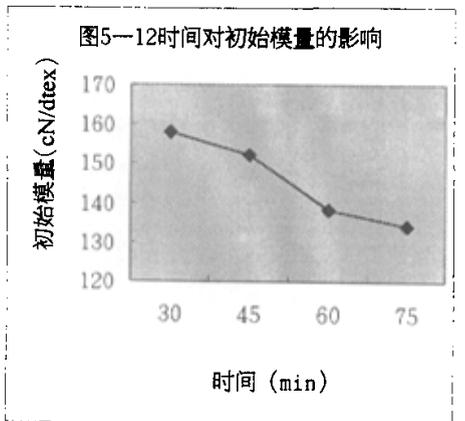
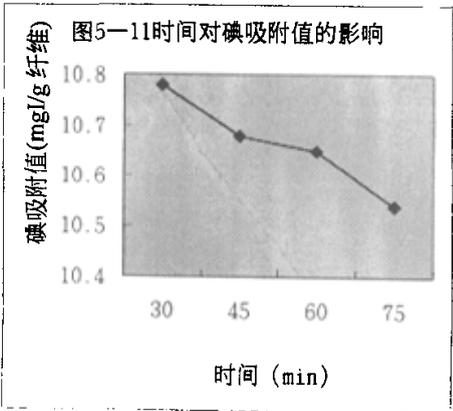
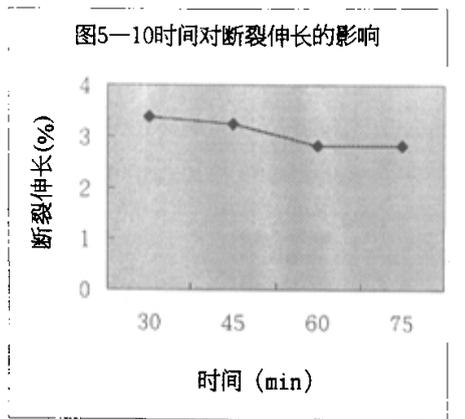
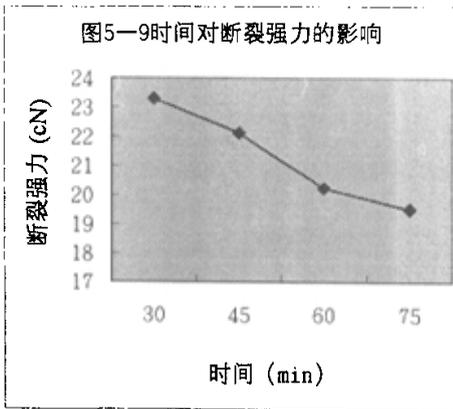
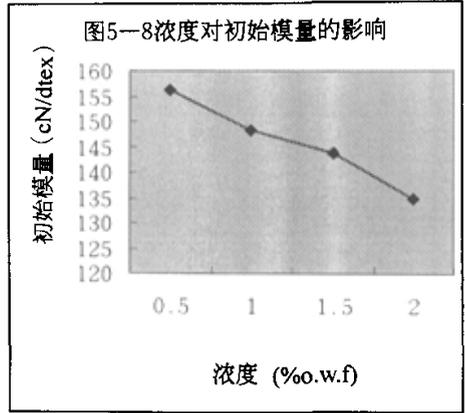
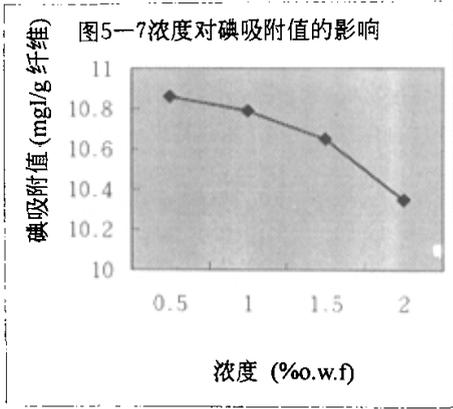
因素 水平	酶作用 温度	酶作用 浓度	酶作用 时间	
M _{1j}	M ₁₁ =42.76	M ₁₂ =43.42	M ₁₃ =43.13	K=170.58
M _{2j}	M ₂₁ =42.60	M ₂₂ =43.17	M ₂₃ =42.70	
M _{3j}	M ₃₁ =42.57	M ₃₂ =42.58	M ₃₃ =42.58	
M _{4j}	M ₄₁ =42.65	M ₄₂ =41.41	M ₄₃ =42.17	
m _{1j}	m ₁₁ =10.69	m ₁₂ =10.86	m ₁₃ =10.78	W=1819.36
m _{2j}	m ₂₁ =10.65	m ₂₂ =10.79	m ₂₃ =10.68	
m _{3j}	m ₃₁ =10.64	m ₃₂ =10.65	m ₃₃ =10.65	
m _{4j}	m ₄₁ =10.66	m ₄₂ =10.35	m ₄₃ =10.54	
R _j	0.19	2.01	0.96	P=1818.596
u _j	1818.601	1819.20	1818.71	
Q _j	0.005	0.604	0.114	

表5-7 初始模量直观分析

因素 水平	酶作用 温度	酶作用 浓度	酶作用 时间	
M _{1j}	M ₁₁ =599.67	M ₁₂ =625.33	M ₁₃ =632.83	K=2331.51
M _{2j}	M ₂₁ =576.55	M ₂₂ =592.42	M ₂₃ =608.53	
M _{3j}	M ₃₁ =576.29	M ₃₂ =575	M ₃₃ =553.03	
M _{4j}	M ₄₁ =579	M ₄₂ =538.76	M ₄₃ =537.12	
m _{1j}	m ₁₁ =149.72	m ₁₂ =156.33	m ₁₃ =158.21	W=342450.91
m _{2j}	m ₂₁ =144.14	m ₂₂ =148.11	m ₂₃ =152.13	
m _{3j}	m ₃₁ =144.07	m ₃₂ =143.75	m ₃₃ =138.26	
m _{4j}	m ₄₁ =144.75	m ₄₂ =134.69	m ₄₃ =134.28	
R _j	23.38	86.57	95.71	P=339746.18
u _j	339841.29	340721.60	341280.66	
Q _j	95.11	975.42	1534.48	

根据表5-4, 5-5, 5-6, 5-7 中的结果, 作直观分析图如下:





根据极差的大小来判断因素的重要性, 结论如下:

- ①由表5-4中可得: 影响苧麻纤维断裂强力的主次因素排列顺序是:
浓度 时间 温度
- ②由表5-5中可得: 影响苧麻纤维断裂伸长的主次因素排列顺序是:
浓度 时间 温度
- ③由表5-6中可得: 影响苧麻纤维碘吸附值的主次因素排列顺序是:
浓度 时间 温度
- ④由表5-7中可得: 影响苧麻纤维初始模量的主次因素排列顺序是:
时间 浓度 温度

5.1.2.2 方差分析

直观分析法利用极差的大小来确定因素的主次顺序, 具有简单易行、计算量小的优点, 但它并没有把试验过程中因试验条件引起的数据波动与由试验误差引起的数据波动区分开来, 也没有提供一个标准来判断因素作用是否显著, 故对表5-3中的数据进行方差分析, 并列于表5-8, 5-9, 5-10, 5-11, 其中 Q_E 表示试验误差, Q_T 表示总误差, 选定的显著水平 $\alpha=0.05$ 。

表5-8 断裂强力方差分析表

来源	离差平方和	自由度	均方离差	F 值	临界值	显著性	主次顺序
温度	11.874	3	3.958	11.28	$F_{0.05}=4.76$	*	3
浓度	130.42	3	43.473	123.85		*	1
时间	35.897	3	11.957	34.07		*	2
Q_E	2.104	6	0.351				
Q_T	180.29	15					

表5-9 断裂伸长方差分析表

来源	离差平方和	自由度	均方离差	F 值	临界值	显著性	主次顺序
温度	0.09	3	0.03	1.071	$F_{0.05}=4.76$		3
浓度	1.36	3	0.45	16.071		*	1
时间	0.94	3	0.313	11.18		*	2
Q_E	0.17	6	0.028				
Q_T	2.56	15					

表5-10 碘吸附值方差分析表

来源	离差平方和	自由度	均方离差	F 值	临界值	显著性	主次顺序
温度	0.005	3	0.002	0.05	$F_{0.05}=4.76$		3
浓度	0.604	3	0.201	4.9		*	1
时间	0.114	3	0.038	0.93			2
Q_E	0.243	6	0.041				
Q_T	1.537	15					

表5-11 初始模量方差分析表

来源	离差平方和	自由度	均方离差	F 值	临界值	显著性	主次顺序
温度	95.11	3	31.7	1.91	$F_{0.05}=4.76$		3
浓度	975.42	3	325.14	19.56		*	2
时间	1534.5	3	511.5	30.76		*	1
Q_E	99.7	6	16.62				
Q_T	2704.7	15					

分析结论：

- ①从表5-8 可以得出，影响苕麻纤维的断裂强力的主次要因素的排列次序是：
浓度 时间 温度
- ②从表5-9 可以得出，影响苕麻纤维的断裂伸长的主次要因素的排列顺序是：
浓度 时间 温度
- ③从表5-10 可以得出，影响苕麻纤维的碘吸附值的主次要因素排列顺序是：
浓度 时间 温度
- ④从表5-11 可以得出，影响苕麻纤维的初始模量的主次要因素排列顺序是：
时间 浓度 温度
- ⑤ 直观分析和方差分析所得结论中影响因素的排列次序基本一致。

5.2 最佳工艺参数的选择

(a) 由图5-1、5-2、5-3、5-4 可知温度在55℃时酶的活力最大，即对纤维的损伤最大，故而断裂强力、断裂伸长及初始模量降到最低点。由于酶RE-60 主要是水解纤维的无定形区，随着酶活力的增大，纤维的晶区比例也随之增大，所以温度由45℃增大到55℃时，碘吸附值随之下降。选用酶作用温度为55℃。

(b) 由图5-5、5-6、5-7、5-8 可知，随着酶浓度的增加，对纤维的处理加重，故断裂强力、断裂伸长、碘吸附值及初始模量随之下降。在浓度

为 1.5%o.w.f 时, 断裂强力和断裂伸长损失不太严重, 尚能满足生产。并由于溶液中苧麻纤维的量一定, 当酶浓度增大到其两者正好适应时, 再继续增大酶的浓度, 由于受到底物可反应量的限制, 所多余的酶将很少产生作用。故选用酶的浓度为 1.5%o.w.f。

(c) 由图 5—9、5—10、5—11、5—12 可知, 随着时间的延长, 断裂强力逐渐下降, 这说明酶对纤维的腐蚀逐渐加深; 在 60min 至 75min 时, 断裂伸长下降不是很大, 估计是由于酶开始水解纤维的结晶区所致。碘吸附值在 30min 至 45min 时, 略有增加, 这是由于酶的作用导致纤维表面的裂缝加宽加深而引起碘吸附值的增大, 而后由于纤维的水解, 结晶区所占的比例加大, 碘吸附值有所下降。鉴于酶处理后的效果和处理效率, 酶作用时间选用 60min。

综上所述, 将所得最佳工艺参数列于表 5—12。

表 5—12 柔软处理的最佳工艺参数

酶作用温度 (°C)	酶作用时间 (min)	酶作用浓度 (o.w.f)	酶作用 pH 值
55	60	1.5%	5.5

5.3 X—射线衍射分析

由附录 C 中的衍射图可知, 经酶处理后的麻纤维的结晶指数变大, 即酶处理纤维的结晶度变大。图中晶面所对应的 2θ 角未变, 说明酶对纤维的作用只是水解, 纤维素 I 未生成其他的纤维素衍生物。

Sample —1 为原麻的 X—射线衍射图, 其结晶指数为:

$$C_r I = \frac{I_{bkl} - I_{am}}{I_{bkl}} \times 100 = 90.14$$

Sample —2 为酶处理后麻纤维的 X—射线衍射图, 其结晶指数为:

$$C_r I = \frac{I_{bkl} - I_{am}}{I_{bkl}} \times 100 = 90.44$$

麻纤维经酶处理后, 其结晶指数变大, 可能是造成染色性能恶化的原因之一。

5.4 电镜照片分析。

由附录 D 中的电镜照片可看出: 经酶处理后的纤维表面的微小绒毛^{的去除}从而出现光滑、清洁的表面结构, 但较大的毛羽仍然存在。由于纤维表面毛羽的去除, 可以说降低了成品的刺痒感。

5.5 原样与最佳工艺处理试样性能的比较

对经表5—12最佳工艺处理样与原样进行对比，测试指标列于表5—13。

表5—13 最佳工艺处理样与原样的对比

指标 试样	断裂强力 (cN)	断裂伸长 (%)	$\mu_{静}$	$\mu_{动}$	单纤细度 (Nm)
原样	28.21	3.85	0.4728	0.4325	1980
处理样	23.13	2.89	0.4916	0.4339	2029

指标 试样	结晶指数 (%)	初始模量 (cN/dtex)
原样	90.14	175.68
处理样	90.44	124.96

经酶处理后的麻纤维断裂强力有所下降，但基本上能满足纺纱工艺的需要。初始模量下降了29%，可见酶处理后的麻纤维手感变软。断裂伸长下降太多，应合理选用柔软剂加以弥补，并使之降低动摩擦系数。静摩擦系数增大，利于纺纱。单纤细度提高。

第六章 染色试验部分

6.1 上染速率的测定^{[44][45]}

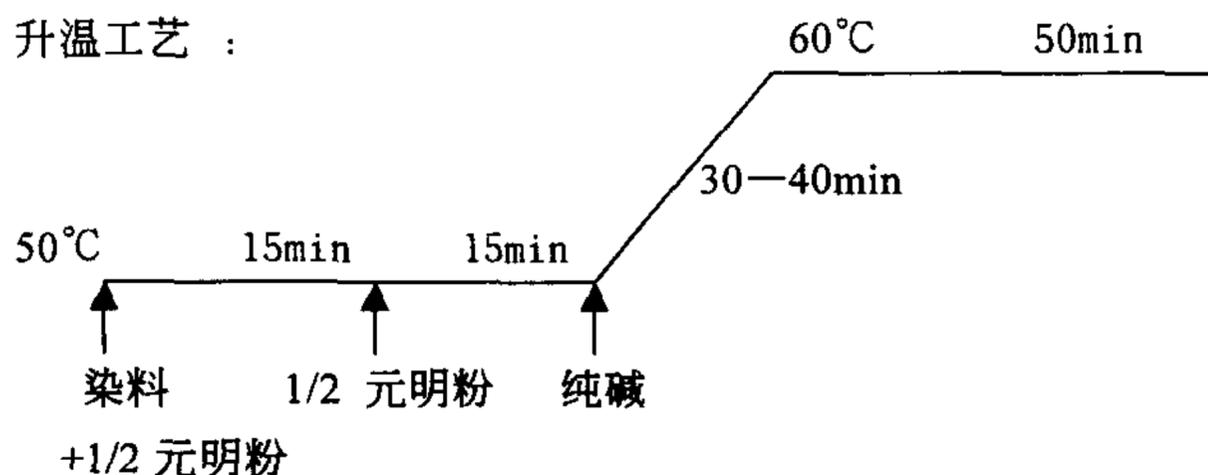
6.1.1 原样与最佳处理试样上染速率的测定

(一) 活性染料

① 活性黄 X—R (单偶氮染料)

染色处方：染料 2% (o.w.f)
 浴比 1: 20
 元明粉 40g/L
 纯碱 2g/L
 皂片 2g/L

升温工艺：



测定结果如下：

表6—1 活性黄 X—R 上染速率测定结果 $\lambda_{\max}=380\text{nm}$

T	0	2	5	10	20	30	40	50	60	70
A	0.842	0.648	0.388	0.301	0.223	0.197	0.185	0.178	0.161	0.163
A.	0	23.04	53.92	64.25	73.52	76.60	78.03	78.86	80.88	80.64
B	0.842	0.601	0.333	0.244	0.220	0.195	0.182	0.158	0.157	0.16
B.	0	28.62	60.45	71.02	73.87	76.84	78.38	81.24	81.35	81

注：A 原样上染速率测定时残液的吸光度值；A. 原样 t 时刻上染百分率 (%)；

B 经最佳工艺处理后纤维上染速率测定时残液的吸光度值；

B. 经最佳工艺处理后纤维 t 时刻上染百分率；

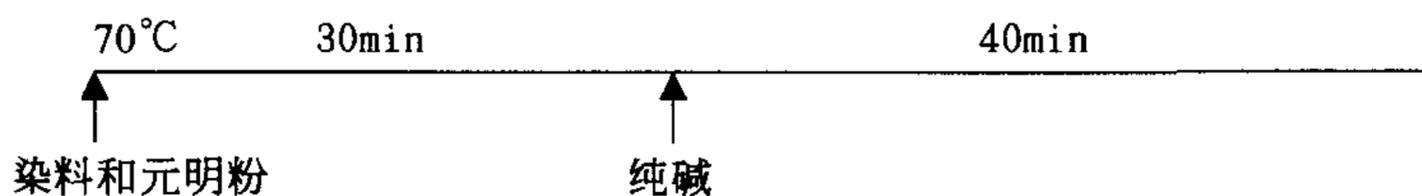
T 为时间 (min)；g 为克；L 为升；以下各表含义相同；

② 活性蓝 K—GL

染色处方：染料 2% (o.w.f)
 浴比 1: 20

元明粉 40g/L
 纯碱 2g/L
 皂片 2g/L

升温工艺：



测定结果如下：

表6-2 活性蓝K-GL 上染速率测定结果 $\lambda_{max}=606nm$

T	0	2	5	15	20	25	35	45	55	60
A	0.54	0.493	0.486	0.456	0.419	0.395	0.377	0.373	0.369	0.351
A.	0	8.7	10	15.56	22.41	26.85	30.19	30.93	31.67	35
B	0.54	0.491	0.481	0.439	0.417	0.387	0.375	0.37	0.368	0.348
B.	0	9.07	10.93	18.70	22.78	28.33	30.56	31.48	31.85	35.56

(二) 还原染料

还原艳绿FFB (紫萘酮摠醌染料)

染色方法： 甲法 (又称热染法, 适用于染色过程中易于聚集的染料, 在50°C~60°C染色, 并需在较高碱液浓度下, 才能使染液稳定。)

缸还原时间： 10—15min

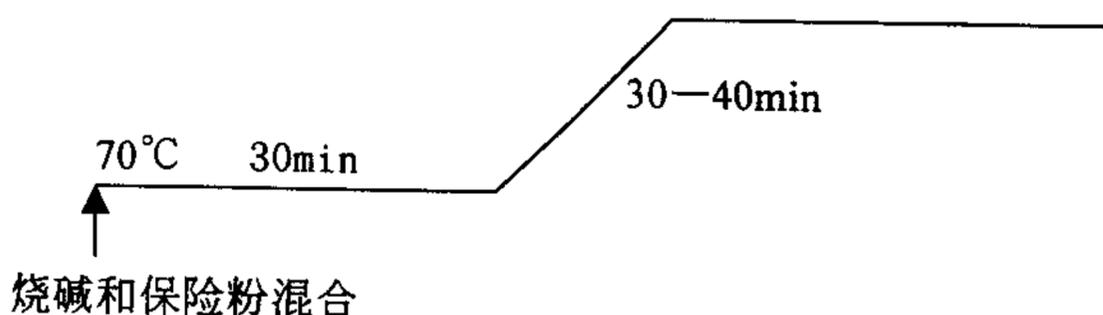
浴比： 1 : 20

烧碱36°Be 15ml/L

保险粉 3g/L

先用渗透剂将染料条匀, 再加入少许温水, 加入2/3的烧碱和2/3的保险粉, 还原15min。染缸内加入1/3的烧碱和1/3的保险粉。

升温工艺 90°C 40min



测定结果如下：

表6-3 还原艳绿FFB上染速率测定结果 $\lambda_{\max}=602\text{nm}$

T	0	5	10	15	20	25	30	35	40	50
A	0.316	0.282	0.219	0.179	0.112	0.096	0.087	0.075	0.069	0.067
A.	0	10.76	30.70	43.35	64.56	69.62	72.47	76.27	78.16	78.80
B	0.316	0.209	0.166	0.104	0.083	0.079	0.069	0.061	0.060	0.060
B.	0	33.86	47.47	67.01	73.73	75	78.16	80.70	81.01	81.01

6.1.2 加重处理试样与原样上染速率的测定

加重处理苧麻纤维：酶浓度为2% (o.w.f)，时间为60min，温度为55℃，测其上染速率的变化。染料 1.5% (o.w.f)，其余工艺相同。

表6-4 活性黄X-R上染速率测定结果 $\lambda_{\max}=380\text{nm}$

T	0	2	5	10	15	25	35	40	45	50
A	0.371	0.283	0.216	0.194	0.135	0.104	0.096	0.088	0.095	0.096
A.	0	23.72	41.78	47.71	63.61	71.97	74.12	76.28	74.39	74.12
C	0.371	0.298	0.232	0.231	0.200	0.141	0.116	0.103	0.096	0.103
C.	0	19.68	37.47	37.74	46.09	62.00	68.73	72.24	74.12	72.24

注：C为加重处理后纤维染色时的吸光度值；

C.为加重处理纤维t时刻的上染百分率；

表6-5 活性蓝K-GL上染速率测定结果 $\lambda_{\max}=606\text{nm}$

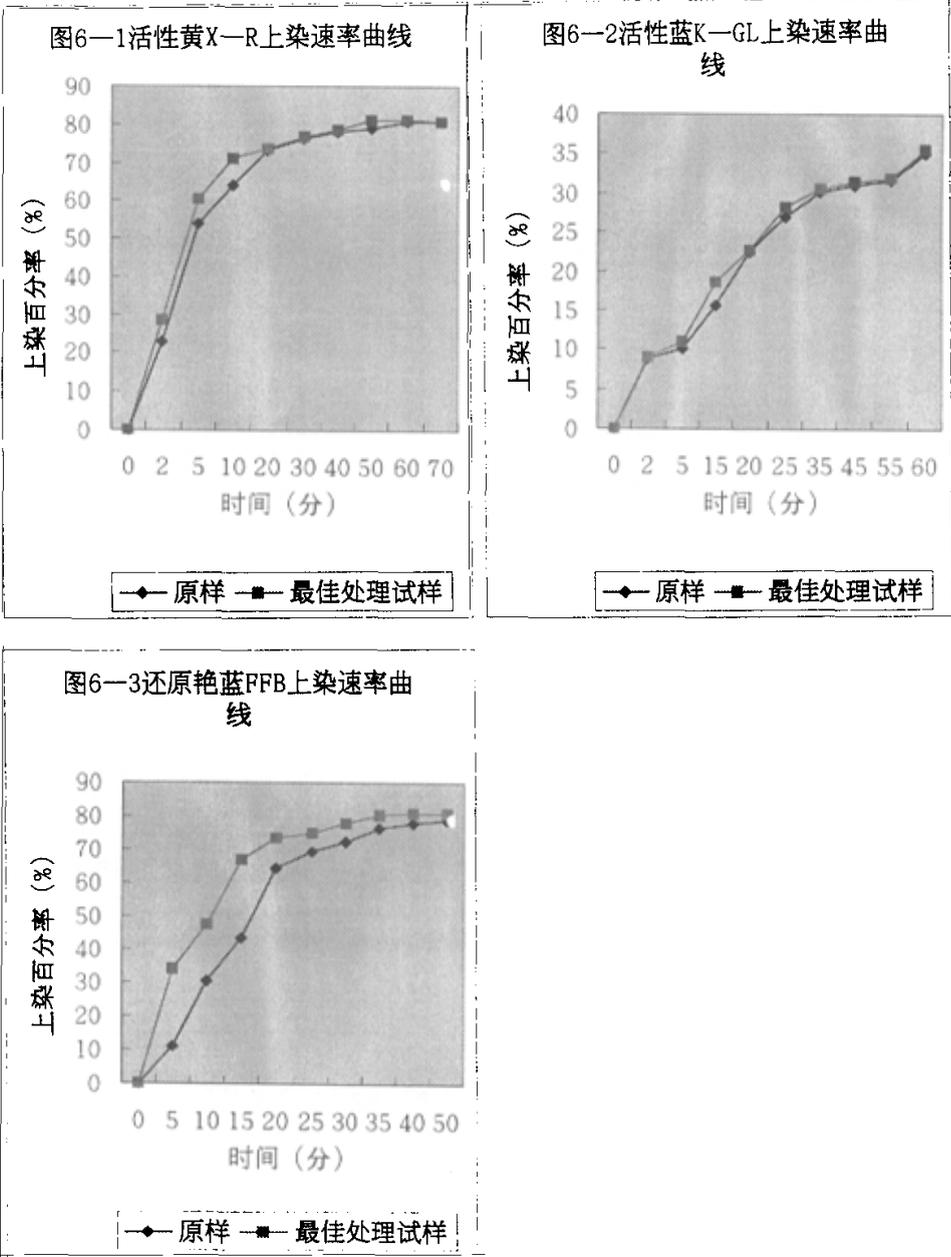
T	0	5	10	15	20	25	30	35	45	55
A	0.625	0.568	0.547	0.518	0.431	0.414	0.347	0.329	0.326	0.319
A.	0	9.12	12.48	17.12	31.04	33.76	44.48	47.36	47.84	48.96
C	0.625	0.577	0.551	0.521	0.458	0.422	0.355	0.344	0.335	0.328
C.	0	7.68	11.84	16.64	26.72	32.48	43.2	44.96	46.4	47.52

表6-6 还原艳绿FFB上染速率测定结果 $\lambda_{\max}=602\text{nm}$

T	0	2	5	10	15	20	25	33	40	50
A	0.319	0.265	0.129	0.103	0.083	0.076	0.069	0.063	0.059	0.053
A.	0	16.93	59.56	67.71	73.98	76.18	78.37	80.25	81.50	83.39
C	0.319	0.268	0.159	0.123	0.110	0.099	0.085	0.074	0.074	0.070
C.	0	15.99	50.16	61.44	65.52	68.97	73.35	76.80	76.80	78.06

依照上表中各染料的染色速率测定结果，绘制其上染速率曲线如下：

6.1.3 原样与最佳处理试样的上染速率曲线



6.1.4 原样与加重处理试样的上染速率曲线

图6-4活性黄X-R上染速率曲线

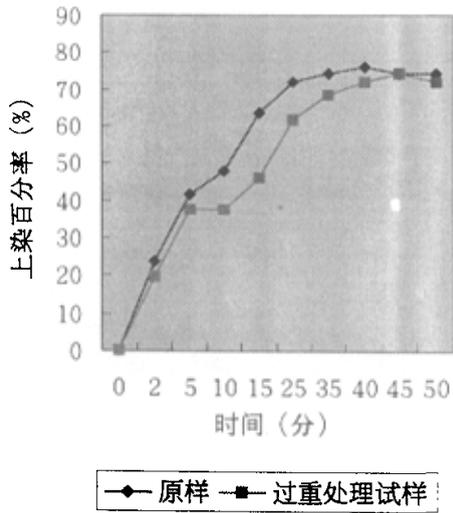


图6-5活性蓝K-GL上染速率曲线

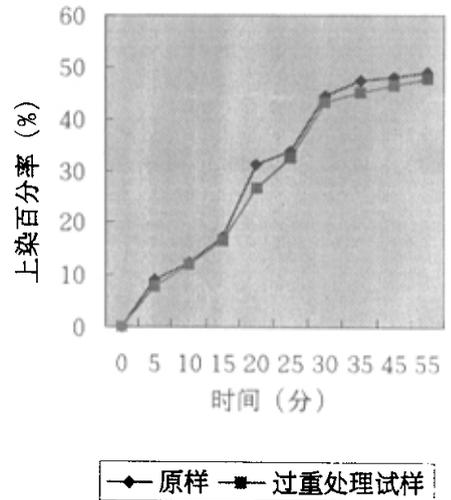
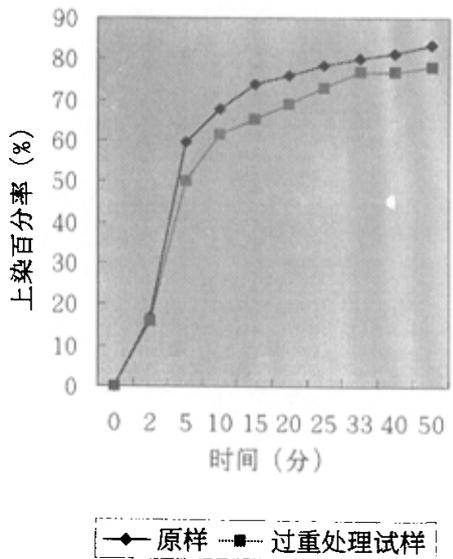


图6-6还原艳绿上染速率曲线



6.1.5 染色牢度测试

对于原样和经最佳工艺处理试样的皂洗牢度进行测试，其结果见表6-4

表6-4

		活性黄X-R	活性蓝K-GL	还原艳绿FFB	
皂洗牢度	白布沾色	原样牢度级别	4	4-5	4-5
		处理后牢度级别	3-4	4	4-5
	原样变色	原样牢度级别	4	3-4	4
		处理后牢度级别	3-4	2	3-4

6.1.6 染色艳度测试

染料	试样	ΔC
活性黄X-R	最佳处理试样	-0.166
	过重处理试样	-0.104
活性蓝K-GL	最佳处理试样	-0.193
	过重处理试样	-0.804
还原艳绿FFB	最佳处理试样	-0.854
	过重处理试样	-1.394

6.1.7 染色深度的测试

染料	试样	ΔL
活性黄X-R	最佳处理试样	-0.27
	过重处理试样	-2.24
活性蓝K-GL	最佳处理试样	-2.93
	过重处理试样	-0.07
还原艳绿FFB	最佳处理试样	-3.2
	过重处理试样	-2.92

6.2 结果与讨论

由上染速率曲线可以看出，对于以上三种染料而言，经酶以最佳工艺处理后苕麻纤维的上染百分速率均较未处理麻样大。同时经测定结果表明，皂洗牢度稍有下降。

从宏观来看，苕麻纤维由于其较粗的直径，较厚的胞壁和较小的无定形区，加之其在脱胶以后，还残存少量杂质，如果胶、木质素等导致其上染速率低。纤维素酶对苕麻纤维有刻蚀作用，它不仅对纤维表面产生部分刻蚀，而且还会

侵蚀到纤维的胞壁、胞腔、和微原纤中，导致纤维表面粗糙化和细微化。经处理以后，纤维的纵向裂痕更为清晰，裂缝变宽变深。从微观来看，由于纤维素酶对纤维素具有降解作用，将其分子中的 1,4- β -苷键水解成纤维素二糖及葡萄糖。纤维素酶既能从一端水解纤维素聚合物，又能将长纤维素聚合物切割成较小的分子，初生壁和次生壁均可水解成纤维素二糖和葡萄糖而溶解于纤维素酶水溶液中。由于纤维素酶易侵袭无定形区，纤维素的分子链在生物酶的水解和机械作用下断开，使得纤维松弛但同时也提高了纤维结晶区所占的比例，但在最佳处理时影响不如前者的大。在染色时染料会从纤维裂痕处进入，因而对染料的吸附量增加，故上染率提高。

如果纤维素酶对纤维处理过重，将会导致水解作用占主导地位。一方面由于纤维素酶侵蚀疏松结构，使得纤维变得柔软，并且纤维裂痕增大。另一方面由于纤维素的水解作用，会导致纤维素无定形区减小，吸附染料的位置减少。加重处理纤维素将会导致其强力下降过多，断裂伸长下降，上染速率下降。

处理后皂洗牢度的变化是由于苧麻纤维结构上的变化而引起。如上所述，由于纤维的结构松弛，晶区所占比例增加，染料分子易于脱落，故皂洗牢度有所下降。

处理后的苧麻纤维的艳度和深度的下降，估计是处理后结晶度的增大，并且皂煮时由于纤维的无定形区松弛易失去染料所致。

由上述分析可知，经酶处理后的苧麻纤维由于上染率高有利于苧麻的染色，但皂洗后脱色严重。因此可采用添加固色剂，选用上染率、固色率较高的染料以避免染料的浪费和环境的污染。

结论：

- ① 经最佳工艺处理后苧麻纤维的上染^速百分率提高。
- ② 经最佳工艺处理后苧麻纤维的皂洗牢度下降。
- ③ 用纤维素酶处理后纤维的颜色鲜艳度下降。
- ④ 总之：由于纤维素酶处理后纤维的结晶度增大，恶化了苧麻纤维的染色性能。

第七章 结束语

7.1 对纺纱工艺的建议

由于苧麻纤维的柔软处理在很大程度上改变了纤维的表面性能, 最明显的是其摩擦性。并且纤维的强力, 断裂伸长都有不同程度的降低, 这将会给纺纱工艺带来较为明显的影响。纺纱时应考虑以下几点:

① 由于苧麻纤维在处理中受到损伤, 纤维中的大分子水解及表面裂缝加宽加深, 致使纤维断裂弱点增加, 导致断裂强力、断裂伸长和初始模量的降低, 与未处理苧麻纤维相比较易滑脱和断头, 各道工序的张力控制宜较小控制。

② 合理选用油剂或表面活性剂。由于处理后苧麻纤维的摩擦系数的改变, 宜采用增加强力、减小摩擦力的油剂或表面活性剂。

7.2 结论

本课题采用酶RE-60, 和酶洗激活剂RJ-6对苧麻纤维进行柔软处理, 利用正交实验法对影响苧麻纤维性能的酶的作用因素(温度、浓度、时间)和水平进行组合, 采用直观、方差两种分析方法确定了影响苧麻纤维断裂强力、断裂伸长、初始模量、碘吸附值的主次要因素及其排列顺序, 最终得出了最佳工艺条件, 并对原麻和处理后的麻纤维的染色性能进行了分析、比较, 具体结论如下:

① 酶RE-60的作用的最佳条件为: 温度为55℃, 浓度为1.5%o.w.f, 时间为60min, pH值为5.5, RJ-6用量为5g/L。

② 经酶处理的苧麻纤维具有一定的损伤, 断裂强力和断裂伸长有所下降, 但尚可满足纺纱工艺; 处理后的纤维初始模量下降, 说明纤维的刚性下降, 刺痒感减轻, 提高了成品的服用性能。由于处理后纤维的结晶指数增大, 导致碘吸附值的下降。

③ 经酶处理后的苧麻纤维的上染速率提高, 估计是由于纤维表面的裂缝加深, 且纤维的无定形区分子链断开, 结构松弛, 染料易进入纤维内部所致;

④ 经酶处理后的苧麻纤维染色的皂洗牢度、艳度、深度下降, 估计是由于其结晶度的增加, 恶化了染色性能; 并且经酶处理后纤维的无定形区分子链由于酶的水解断开, 结构松弛, 经皂洗时, 染料易脱落, 故应采取措施提高染料的附着, 改善其染色性能。

⑤ 经酶处理后的苧麻纤维静摩擦系数增大, 单纤细度有所提高, 为改善其纺纱性能和纺制高支纱提供了一定的条件。

⑥ 对电镜照片分析, 酶处理后纤维表面的毛羽显著减少, 因此减轻了成品的

刺痒感。

⑦ 经酶处理后纤维的结晶指数增大, 与前面测酶的活力时指出的酶RE—60中以C₁酶为主要组分、以水解纤维的无定形区为主相一致。

7.3 本课题有待讨论的问题

① 由于时间和设备不足的原因, 测试指标较少, 还应考虑断裂比功、白度、取向度等。

② 对于织物而言, 酶处理能否和染色同时进行。

③ 酶解过程中纤维的减量率与还原糖量的相关性如何, 能否利用测定还原糖量快速确定减量率。

④ 在进行酶加工时, 工厂应注意机械作用对于纤维性能的影响。因为本人在查阅资料中发现, 短纤维用酶减量加工时, 减量率和染色试验机的搅拌速度有关; 断裂强力等指标是否和搅拌速度有关, 未加以考虑。

⑤ 由于酶处理而对后道工序的影响。

⑥ 所取染料较少, 还不能具有广泛代表性。

⑦ 本课题仅用纤维素酶RE—60, 故所得出的结论也只适用酶RE—60。

⑧ 酶处理方法与其它方法的共同使用, 处理纤维效果如何。

致谢

本课题在选题、试验方案的设计与进行，以及论文撰写等方面无一不得到导师余平德教授和王惠民副教授和管映亭副教授的精心指导，并提出许多极有价值的建议和独到的见解。同时，在试验过程中得到了毛纺实验室、毛纺教研室的各位老师的协助和支持，并且纺化实验室、毛研所、湖南苧麻技术中心等给予了大力的协作，在此谨向以上单位和个人表示感谢。

参考文献

- 【1】姚穆, 周锦芳, 黄淑珍等编 《纺织材料学》, 纺织工业出版社, 1983.6
- 【2】严灏景编著 《纤维材料学导论》, 纺织工业出版社, 1990.12
- 【3】顾名, 汪家骏等 《麻纤维开发利用》, 纺织工业出版社, 93.6
- 【4】濮美珍 《苧麻织物的设计与生产》, 纺织工业出版社, 88.8
- 【5】姜怀, 邬福麟等 《纺织材料学》, 纺织工业出版社, 96.11
- 【6】贺志勇, 孔雷等, 苧麻织物生化整理技术的研究(续 I, 续 II, 续 III), 麻纺织技术 1999 (2, 3, 4)
- 【7】陈苏, 等离子技术在纺织工业中的应用, 纺织导报, 1999 (5)
- 【8】姜繁昌, 邵宽, 周岩编著 《苧麻纺纱学》, 纺织工业出版社, 1990.12
- 【9】邬义明主编 《植物纤维化学》, 中国轻工业出版社, 1997.7
- 【10】高洁, 汤烈贵, 《纤维素科学》, 科学出版社, 1996
- 【11】王晓明, 烧碱及液氨对苧麻纤维微细结构的影响, 麻纺织技术, 1997, (6)
- 【12】李建萍, 苧麻碱变性的条件与性能, 成都纺织高等专科学校学报, 1999 (2)
- 【13】柳启煌, 王慧娟等, 碱处理后苧麻的微结构及物理性能, 中国纺织大学学报, 1991 (1)
- 【14】梁锋, 罗孟奎, 苧麻纤维在乙二胺/脲/水混合液中的晶内溶胀与消晶作用, 1988 (6)
- 【15】范学荣, 周俊玲, 铜铵溶液改性苧麻织物的研究, 印染助剂, 1998 (4)
- 【16】苏茂尧, 由利丽等, 液氨预处理对纤维素可及度和反应性的影响, 纤维素科学与技术 1998 (3)
- 【17】何中琴译, 王雪良校, 结晶在转化的纤维素织物防缩、定形加工 "Celtopia", 印染译丛, 1998 (4)
- 【18】杨栋梁, 织物的柔软整理(一、二、三、四、五), 印染助剂, 1999 (1, 2, 3, 4, 5)
- 【19】Walter Schumaacher, Latest result in add-on mercerization, Colourage Annual 1998, 135~140
- 【20】刘昌龄译, 纤维素纤维差别化及酶の利用, 印染译丛, 1999, 2
- 【21】S.R.Karmakar, Application of biotechnology in the pre-treatment processes of textiles Colourage Annual 1998
- 【22】刘昌龄译, 生物工艺学在纺织品预处理过程中的应用, 印染译丛, 1999, 6
- 【23】余贤廷译, 以纤维酶改善纤维素织物的加工, 印染译丛, 1995, 4
- 【24】周凤飞等, 酶在纺织工业中的应用及其进展, 纺织科学研究, 1999, 2
- 【25】于海洋译, 酶在纺织工业中的应用, 国外纺织技术, 1998, 1
- 【26】徐宏世, 纤维素酶在纤维素纤维织物超柔软整理中的应用, 印染助剂, 1995 (3)
- 【27】大门浩作, 纤维素纤维织物的生物酶光洁整理, 印染, 1995 (5)
- 【28】郑光宏, 李振华等, 生物柔软剂应用研究, 成都纺织高等专科学校学报, 1998 (4)
- 【29】中国纺织大学棉纺教研室主编 《棉纺学》下册, 纺织工业出版社, 1990.6
- 【30】姜繁昌, 邵宽, 周岩编著 《苧麻纺纱学》, 纺织工业出版社, 1990.12
- 【31】廖晓露, 苧麻的形态、化学、纤丝、细微和电子结构及其对纤维特性的影响, 印染译

- 丛, 1986, 9
- 【32】 许根俊编著 《酶的作用原理》, 科学出版社, 1983.3
- 【33】 张树政主编 《酶制剂工业》上, 下册, 科学出版社, 1988.7
- 【34】 何中琴译, 纤维素纤维用纤维素酶的改性机理, 印染译丛, 1997, 2
- 【35】 上海市纺织工业局《染料应用手册》编写组 《染料应用手册》下册, 纺织工业出版社, 89.9
- 【36】 张亮恭等译校, 纤维性能评价研究委员会编[日] 《纺织测试手册》, 纺织工业出版社 83.11
- 【37】 赵书经主编 《纺织材料试验教程》, 纺织工业出版社, 1989.6
- 【38】 金咸稷主编, 染整工艺试验, 纺织工业出版社, 1993, 4
- 【39】 刘瑞刚等 棉纤维素在NMMO中溶解前后结晶结构的变化 中国纺织大学学报 1998.4
- 【40】 吴永红等, 酶洗激活剂RJ—6的应用, 印染助剂, 1999, 2
- 【41】 汪荣鑫编著 《数理统计》, 西安交通大学出版社, 1996.2
- 【42】 党景柏, 贺兴时主编 《概率统计及其应用程序》, 陕西科学技术出版社, 1994.7
- 【43】 中国科学院数学研究所统计组编 《常用数理统计方法》, 1979
- 【44】 刘泽久 《染整工艺学》第四册, 纺织工业出版社, 84.12
- 【45】 《毛织物染整工艺简明手册》编写组 《毛织物染整工艺简明手册》, 中国纺织出版社 97.8
- 【46】 纺织用纤维素酶活力的测定方法, 麻纺织技术, 98, 1
- 【47】 孔雷等, 滤纸糖—DNS 比色法测定纤维素酶活力, 印染, 1999, 1
- 【48】 成都科学技术大学分析化学教研组 浙江大学分析化学教研组编 《分析化学试验》, 高等教育出版社, 1994, 4

附录A

□行业标准□

湖南苧麻技术研究中心企业标准

纺织用纤维素酶活力的测定方法^{[46][47]}

1 范围

本标准规定了纺织用纤维素酶的活力测定方法。

本标准适用于测定液体和固体纺织用纤维素酶的活力。

2 引用标准

下列标准包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。在标准出版时，所有版本均为有效，所有标准都会被修订，使用本标准的各方应探讨，使用下列标准最新版本的可能性。

GB/T1914—92 中性定性滤纸质量标准

FZ/T30001—92 苧麻主要化学成分系统定量分析方法

GB 8170—87 数字修约规则

3 定义

本标准采用下列定义

3.1 纺织用纤维素酶：纤维素酶是一种蛋白质催化剂，它可以水解纤维素大分子中的1,4-β葡萄糖苷键，本标准中特指应用于纺织加工过程中的纤维素酶。

3.2 底物：被纤维素酶催化水解的物质，本标准中是指滤纸、CMC、水杨素的总称。

3.3 纤维素酶的活力单位：规定条件如下，每分钟由底物催化水解产生1μmol葡萄糖所需要的纤维素酶的量为一个活力单位。

3.4 纤维素酶的活力：在规定条件下，1克纤维素酶一分钟内由底物产生的葡萄糖微摩尔数，即是1g酶的平均活力U/g (μmol/g.min)。

3.4.1 滤纸活力：底物为滤纸时，测得的纤维素酶的活力 U_r/g 。

3.4.2 CMC活力：底物为CMC时，测得的纤维素酶的活力 U_c/g 。

3.4.3 β-葡萄糖苷酶活力：底物为水杨素时测得的纤维素酶的活力 U_β/g 。

3.5 分光光度法：当一定波长的单色光通过某物质的溶液时，根据物质对光的吸收程度，确定该物质含量的方法。

4 原理

规定量的纺织用纤维素酶在规定条件下, 对规定底物进行催化水解, 用特效显色剂对水解产物进行显色, 然后用分光光度法比色定量, 再根据水解产物的数量换算出纺织用纤维素酶的活力。

5 设备和材料

5.1 设备

- 5.1.1 调温冰箱: 0—15℃
- 5.1.2 分析天平: 感量0.1mg
- 5.1.3 恒温水浴锅: 35—100℃
- 5.1.4 分光光度计: 721型
- 5.1.5 电炉: 1kw
- 5.1.6 试管: 25×200mm
- 5.1.7 单标移液吸管: 容积为1,2,5mL
- 5.1.8 容量瓶: 容积为25,50mL
- 5.1.9 酸度计

5.2 材料

- 5.2.1 3,5—二硝基水杨酸: 分析纯
- 5.2.2 氢氧化钠: 分析纯
- 5.2.3 苯酚: 分析纯
- 5.2.4 醋酸 醋酸钠: 分析纯
- 5.2.5 酒石酸钾钠: 分析纯
- 5.2.6 葡萄糖: 分析纯
- 5.2.7 苯甲酸: 分析纯
- 5.2.8 亚硫酸氢钠: 分析纯
- 5.2.9 滤纸: 中速定性滤纸
- 5.2.10 CMC: —1型, 胶化当量 0.6—1.0mg 当量/g
- 5.2.11 水杨素: 熔点范围 198℃—202℃

6 底物的准备

- 6.1 滤纸: 将滤纸摊开置于恒温恒湿室中24小时, 用分析天平精确称0.050g三份, 待用。
- 6.2 CMC溶液: 精确称取CMC0.500g, 用蒸馏水配成50mL溶液, 待用。
- 6.3 水杨素溶液: 精确称取水杨素0.500g, 用蒸馏水配成50mL, 待用。

7 试剂的配置

7.1 3,5-二硝基水杨酸 (DNS) 试剂

7.1.1 称取苯酚 6.9g, 溶于 15.4mL 10% 氢氧化钠溶液中, 用蒸馏水稀至 69mL, 在此溶液中加入 6.9g 亚硫酸氢钠。

7.1.2 称取 3,5-二硝基水杨酸 8.8g, 溶于 880mL 蒸馏水中。

7.1.3 称取酒石酸钾钠 225g, 加到 300mL 10% 氢氧化钠溶液中, 再加到 7.1.2 所配溶液中。

7.1.4 将 7.1.1 与 7.1.3 所配制的溶液混合, 即为黄色 DNS 试剂, 贮于棕色瓶中, 在室温下放置 7—10 天后使用 (可存放一年)。

7.2 葡萄糖标准溶液

精确称取经 150°C 烘至恒重的葡萄糖 0.5 克 (精确至 0.1mg) 用饱和苯甲酸钠溶液溶解并定容至 1000mL 即为 500 μ g/mL 标准溶液, 置冰箱 0—4°C 保存 (可放置 6 个月)。

7.3 HAc—NaAc 缓冲液的配置

根据纤维素酶供应商提供的酶的最佳 pH 范围, 用 0.04mol/L, HAc, NaAc 配制对应的 pH 缓冲液。

7.4 纺织用纤维素酶制剂的配置

用蒸馏水配置 1g/L 纤维素酶制剂, 置于冰箱 0—4°C 保存。 (可放置一周)。

8 操作步骤

8.1 滤纸活力的测定

8.1.1 准备三支试管, 每支都加入 6.1 准备的滤纸一份, 7.4 准备的酶液 0.5 毫升, 7.3 准备的缓冲溶液 1.5mL。

8.1.2 将 8.1.1 置于 50°C 水浴锅中恒温 1 小时, 然后加入 2mL DNS 试剂。

8.1.3 另取三支试管, 加入标准葡萄糖溶液 2mL, DNS 2mL。

8.1.4 再取另一只试管, 加入蒸馏水 2mL, DNS 试剂 2mL。

8.1.5 将 8.1.2, 8.1.3 和 8.1.4 同时放入沸水中煮沸 5 分钟。

8.1.6 以 8.1.4 中煮沸后的溶液为参比溶液, 在 25±2°C 条件下, 用波长 540nm 测 8.1.2, 8.1.3 共六支试管经上述处理后的 A 值, 分别计算 AF 值和 A 标, 换算出 U_c/g 。

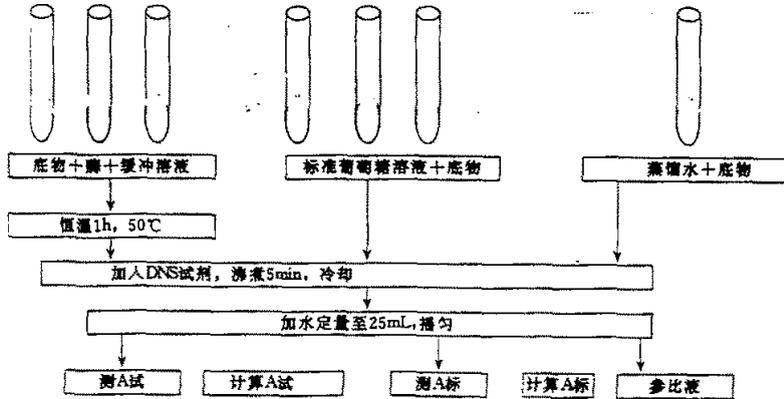
8.2 CMC 活力的测定

取三支试管, 都加入 0.5mL CMC 溶液, 0.5mL 酶液, 1mL 缓冲溶液。其余实验操作过程同 8.1。测 AC 换算出 U_c/g 。

8.3 β -葡萄糖苷酶活力的测定

取三支试管,都加入0.5mL水杨素溶液, 0.5mL酶液, 1mL缓冲溶液。其余实验操作过程同8.1。测 $\square\beta$ 换算出 U_{β}/g 。

8.4 操作过程如下图所示



9 计算

$$\frac{U_{\text{试}}}{g} = \frac{\text{生成糖的微摩尔数}M_{\text{糖}} (\mu\text{mol})}{\text{所用酶的克数}W_{\text{酶}} (g) \cdot \text{处理时间}T (\text{min})} \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{其中}M_{\text{糖}} = \frac{\text{生成糖的克数}W_{\text{糖}} (g)}{\text{葡萄糖分子量}180} \cdot 10^6 \dots\dots\dots (2)$$

$$W_{\text{糖}} = \text{生成糖的浓度}C_{\text{试}} \cdot \text{溶液总体积}V_0 (\text{mL}) \dots\dots\dots (3)$$

$$C_{\text{试}} = C_{\text{标}} \cdot \frac{A_{\text{标}}}{A_{\text{试}}} \dots\dots\dots (4)$$

$$C_{\text{标}} = \frac{\text{测试时吸取的标准葡萄糖毫升数}V_1}{V_0} \dots\dots\dots (5)$$

葡萄糖标准浓度 C_1 (g/l)

将(3)、(4)、(5)式代入(2)得:

$$\begin{aligned} M_{\text{糖}} &= C_{\text{标}} \cdot V_0 \cdot 10^6 / 180 \\ &= \frac{V_1 \cdot C_1}{V_0} \cdot \frac{A_{\text{试}}}{A_{\text{标}}} \cdot \frac{V_0}{180} \cdot 10^6 = \frac{V_1 C_1}{180} \cdot \frac{A_{\text{试}}}{A_{\text{标}}} \dots\dots\dots (6) \end{aligned}$$

$$W_{\text{糖}} = \text{测试时吸取酶的毫升数}V_2 \cdot \text{吸取酶液的浓度}C_2 (g/l) \dots\dots\dots (7)$$

将(6)、(7)式代入(1)式得:

$$\frac{U_{\text{糖}}}{g} = \frac{V_1 \cdot C_1}{V_2 \cdot C_2} \cdot \frac{A_{\text{试}}}{A_{\text{标}}} \cdot \frac{10^6}{180 \cdot T} \dots\dots\dots (8)$$

在本标准测定方法中 $V_1=2\text{mL}$, $C_1=0.5\text{g/l}$; $V_2=0.5\text{mL}$, $C_2=1\text{G/L}$

$T=60\text{min}$ (9)

将(9)式代入(8)式的:

$$\frac{U_{\text{试}}}{\text{g}} = 185.2 \cdot \frac{\bar{A}_{\text{试}}}{\bar{A}_{\text{标}}}$$

式中 \bar{A} 试为 \bar{A}_F 、 \bar{A}_C 、 $[\bar{A}_\beta]$ 的总称; U 试为 U_F 、 U_C 、 U_β 的总称。

10 实验报告

A 说明实验是按本标准进行的。

B 试样名称、批量、产地

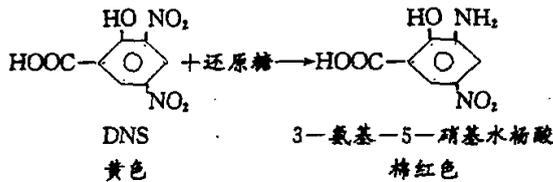
C 实验日期

D 纤维素酶试样的滤纸活力 U_F/g , cmc 活力 U_C/g 、 β -葡萄糖苷酶的活力 U_β/g 。

E 实验中遇到的特殊情况需加说明。

1 制定本标准的依据

根据 FZ/T30001—92 《苕麻主要化学成分系统定量分析方法》标准, 在碱性条件下, 3,5-二硝基水杨酸 (DNS) 试剂与还原糖共热后被还原成棕红色化合物 (见图 1) 根据朗伯一比耳定律, 利用比色法可测定样品中的含糖量。



由于纤维素水解成多种糖单元组成的共聚物, 用 DNS 试剂定糖量方法, 更有利于反应纤维素酶实际催化分解纤维素的程度。

2 制定本方法的原则

a 在纤维素水解产物中, 以一个醛基代表一个葡萄糖分子, 以便于计算。

b 纤维素酶的催化水解 pH 值都以生产厂家提供的最佳使用 pH 值为准。

3 本标准从 1997 年 07 月 01 日起实施;

本标准由湖南苕麻技术中心提出;

附录B

碘吸附法

碘吸附法是用以测定纤维素纤维可及度的一种简便方法，也是可用作丝光效果的测定。所用试剂是碘—碘化钾溶液。测定过程包括试样在浓碘—碘化钾溶液中的吸附，以及随后用硫酸钠溶液稀释后的解吸两个阶段，以达到平衡。在用标准硫代硫酸钠溶液滴定溶液中剩余的碘，同时作空白实验，以求出试样吸附的碘量（间接法），或直接用标准硫代硫酸钠溶液滴定试样所吸附的碘量（直接法），以碘吸附值（Iodine Sorption Value）表示。碘吸附值即每克纤维素所吸附碘的毫克数。

1. 主要化学药品

碘（C.P.）、碘化钾、硫代硫酸钠、无水硫酸钠、淀粉

2. 试剂配制

碘液：5g 碘和40g 碘化钾溶于水，调制成 $c(I_2/2) = 0.60 \pm 0.01 \text{ mol/L}$ 碘溶液。

硫酸钠溶液：称取200g 无水硫酸钠配制成 1L 溶液。

$C(Na_2S_2O_3) = 0.01 \text{ mol/L}$ 硫代硫酸钠标准溶液

淀粉指示剂。

3. 步骤

(1) 间接法：取0.30g 空气干燥试样置于250ml 带盖三角瓶中，精确称瓶和试样重。加20ml 碘—碘化钾溶液，用玻璃棒挤压试样使试样与碘液充分混合后，再称重，放置3min。用移液管吸取100ml 硫酸钠溶液加入三角瓶中，留部分溶液冲洗玻璃棒上吸附的碘液。用电磁搅拌器或机械振动仪搅拌1h。本实验可在室温下进行，但如实验过程中室内温差不能恒定在 $\pm 1^\circ\text{C}$ 以内，须用恒温水浴。

另按上述方法配制不加试样的空白溶液

达到吸附平衡后，用粗砂芯玻璃坩埚过滤，也可再用吸滤瓶稍加吸滤，然后吸取一定量的滤液(上层澄清液)和空白液，再用标准硫代硫酸钠溶液滴定。

将坩埚中的试样用水冲洗，置烘箱中于 $105^\circ\text{C} - 110^\circ\text{C}$ 下烘4h，将坩埚放在有盖并已称重的称量瓶中，再将称量瓶置于干燥器内 P_2O_5 粉末上冷却并称重。

计算：

$$\text{碘吸附值} = \frac{(T_s - t_s) \times c(Na_2SO_3) \times F \times 126.9}{W} \quad (\text{mg碘/g克纤维素})$$

式中： t_s = 在空白溶液中浓 $I_2 - KI$ 液的重

I_s —在试样溶液中浓 I_2 —KI 液的重量；

$T_s = T_b \times I_s / I_b$ ——一定量的试样中加入原始碘应消耗的硫代硫酸钠毫升数；

t_s ——定量上层澄清溶液消耗硫代硫酸钠毫升数；

F —体积因素（溶液总体积为 120mL）；

W —烘干样品重（g）。

(2) 间接法。

在用玻璃漏斗过滤以前各项操作均同直接法，仅不需配制空白溶液。

为防止由于碘蒸发所造成的误差，从溶液中回收纤维试剂时应尽量防止在空气中暴露。如试样未切成碎片，可用镊子夹住试样并在瓶壁挤去多余的液体后取出。如已切成碎片，则可用玻璃漏斗过滤并稍加吸滤，但要注意防止试样中液体被吸干。将试样置于已称重的三角瓶中，再称重 W_0 。滤液留待测定用。

在三角瓶中加入 25—35mL 的蒸馏水，用硫代硫酸钠标准溶液滴定。滴定时应加以搅拌并剧烈摇动以充分排出试样中的碘。

将试样移至已称重的玻璃漏斗内，充分水洗，在烘箱内以 105°C — 110°C 温度烘 4h，将漏斗放在有盖并已称重的称量瓶中，在干燥器内冷却并称重。

吸取 25mL 滤液，称重（用于计算比重），用硫代硫酸钠标准溶液滴定，耗用体积为 V_0 （用于换算）。

计算

$$\text{碘吸附值} = \frac{(V - C) \times c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times F \times 126.91}{W} \quad (\text{mg 碘} / \text{g 克纤维素})$$

式中： V —滴定纤维试样及其所含过量溶液所耗硫代硫酸钠标准溶液毫升数；

$c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ —硫代硫酸钠的浓度（mol/L）；

W —干燥纤维试样重（g）；

C —在纤维试样中对过量溶液的校正因素， $C = V_s \times T / 25$ ；

V_s —在纤维试样中过量溶液的体积 = W_s / SG ；

W_s —过量溶液的重 = $W_G - W$ ；

SG —过量溶液比重 = 25mL 溶液的重 / 25；

W_G —试样总重 + 过量溶液重；

T —滴定 25mL 试样溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液毫升数。

4. 注意事项

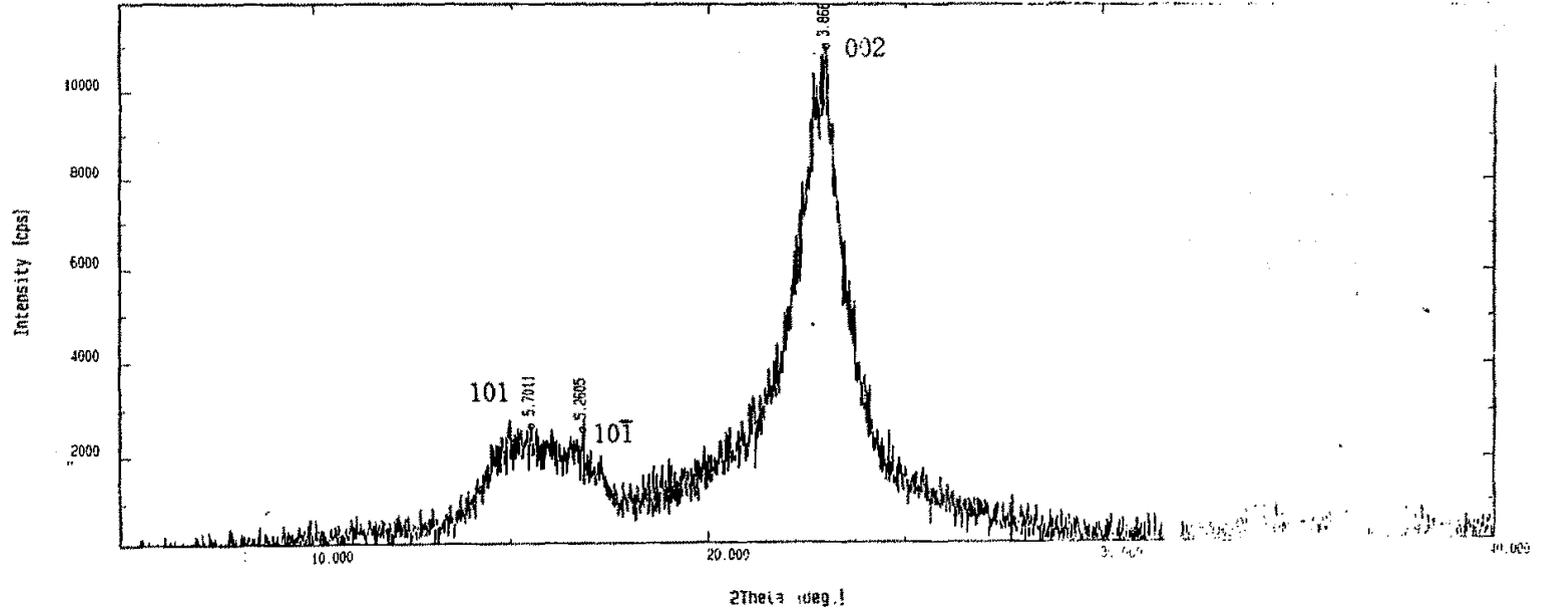
为防止发生重演差的现象，必须严格控制操作方法。解吸过程中的搅拌及以后的搅拌及以后的过滤、吸滤必须一致。对于碘吸附值较大的试样（40mg 碘/g 纤维

素)，碘液浓度及试样重亦可能影响测定数据的重演性，因此应规定条件配制碘液及称取试样。

5. 碘和硫代硫酸钠标准溶液的配制和标定参看文献[48]。

附录C

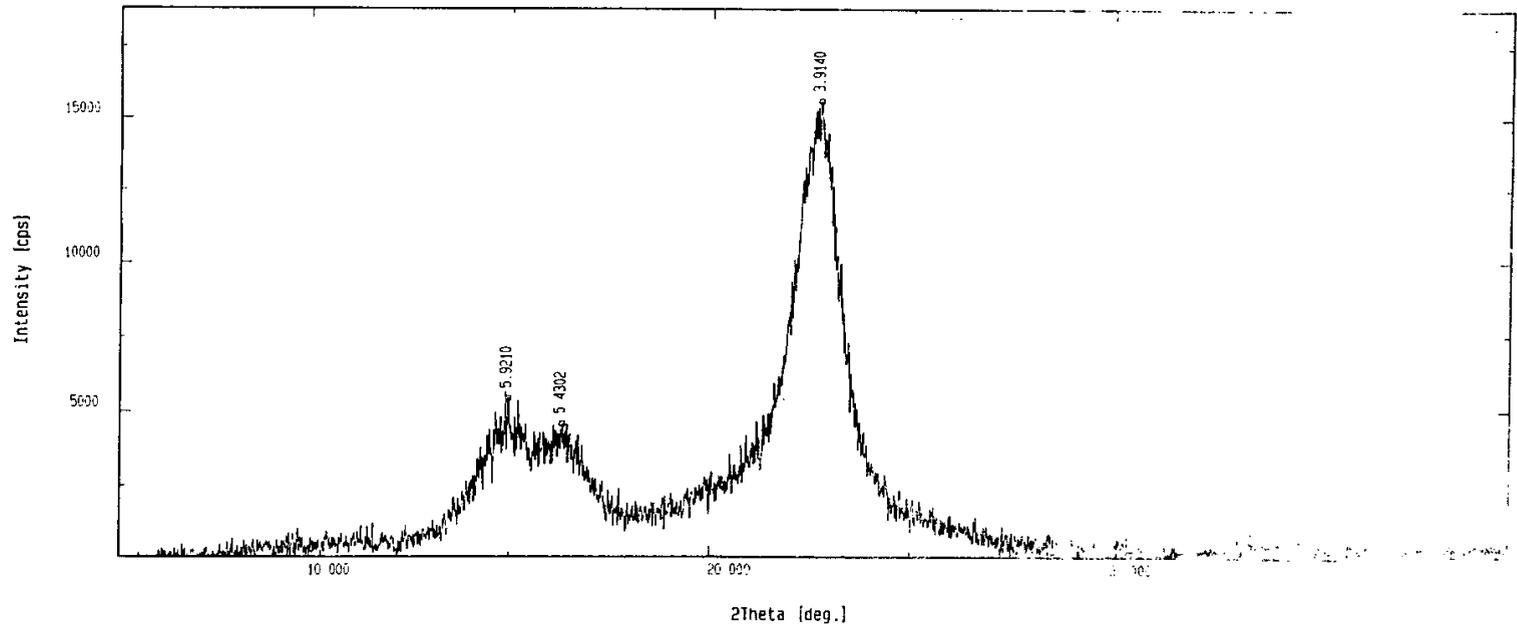
Sample	: --1	[Smoothing] mode : Automatic Savitzkey-Golay's	Points	: 5
File	: .1159	[G.G. elimination] mode : Sonneveld-Visser's method	Max. width of peak	: 2.00
Comment	:			Min. height of peak	: 0.001
Date	: 15-Oct-99 07:09	[Ka2 elimination]		
Operator	: dmax	[Peak search]	Typical width	: 0.25
				Minimum height	: 50000.000



原麻X-射线衍射图

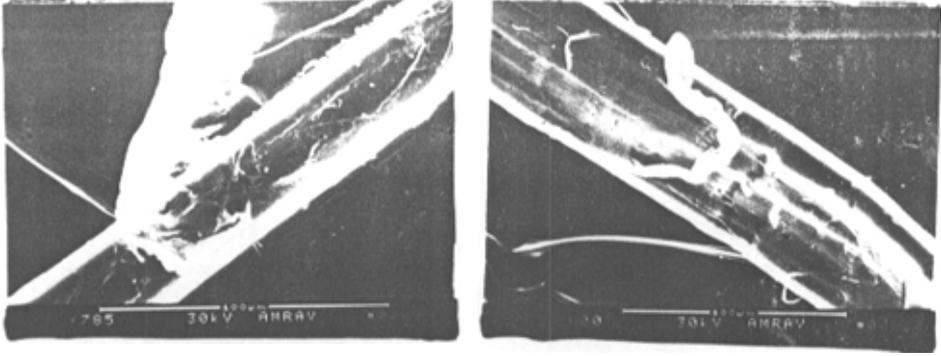
Peak search

Sample	: 2	[Smoothing] mode : Automatic Savitzkey-Golay's	Points	: 5
File	: .1158	[B.G. elimination] mode : Sonneveld-Visser's method	Max. width of peak	: 2.00
Comment	:			Min. height of peak	: 0.001
Date	: 15-Oct-99 06:59	[Ka2 elimination]		
Operator	: dmax	[Peak search]	Typical width	: 0.25
				Minimum height	: 50000.0



酶处理后麻纤维X-射线衍射图

附录D
原麻电镜照片



苕麻纤维的生物酶处理技术研究
酶处理后麻纤维电镜照片

