

# 纤维素酶洗涤对提高涤棉织物易去污性的作用机理

吴颖喆<sup>a</sup>, 邵建中<sup>a, b</sup>, 付国栋<sup>a</sup>

(浙江理工大学, a. 先进纺织材料与制备技术教育部重点实验室,

b. 生态染整技术教育部工程研究中心, 杭州 310018)

**摘要:**为探明纤维素酶洗涤提高含棉织物易去污性的机理,采用滴水法、马丁代尔磨擦—扫描电镜联合分析法、XRD 分析和铜值法等测试分析技术对涤棉织物经纤维素酶洗涤后的润湿性、耐磨性、表面形态、结晶度、亲水基团含量等理化性能进行分析表征。结果表明:经纤维素酶洗涤后,棉纤维表面发生脆损,涤棉织物的耐磨性下降,在外力作用下易使织物表面的纤维脱落从而带走污垢;同时,纤维素酶洗涤使棉纤维的结晶度有所下降,纤维素大分子的  $\beta$ -1,4-甙键部分切断形成醛基,从而提高了棉纤维的亲水性,增加了涤棉织物的润湿性,进而使涤棉织物的易去污性得以改善。

**关键词:**涤棉织物;纤维素酶;易去污性;脆损;亲水性

**中图分类号:** TS195

**文献标识码:** A

## 0 引言

纺织品在使用过程中会逐渐沾污,理想的服用纺织品一旦沾污后,在正常的洗涤条件下,污垢应容易洗净,同时,织物不会吸附洗涤液中的污物而变灰,纺织品具有的这种性能被称为易去污性。织物的易去污性与其亲水性有关,目前,提高织物亲水性的途径通常有两条:化学法和物理法<sup>[1-2]</sup>。化学法是指增加织物表面亲水性基团的含量和亲水能力,从而使织物的亲水性提高;物理法是指降低织物纤维的结晶度或使其物理结构松动,使水容易进入,达到亲水的目的。国外洗涤界的相关研究发现,经过纤维素酶洗涤后,涤棉织物的易去污性有较大的改善,但其机理尚不十分清楚。该机理的研究涉及洗涤工业和纺织科学的交叉领域,国内外对其的研究均相对薄弱。本课题针对上述问题从物理和化学两方面入手,对洗涤前后涤棉织物的表面形态结构、化学结构和物理结构进行观察分析,从微观的角度来探究经纤维素酶洗涤后含棉织物宏观显示的易去污性提高的机理所在。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料

#### 1.1.1 织 物

实验所用织物为国外合作公司提供的经过洗涤处理的涤棉织物(棉/涤纶:60%/40%,经纬纱线密度 45tex $\times$ 45tex,经纬密度:133 $\times$ 72 根/cm)。洗涤方法及条件见 1.2.1。

#### 1.1.2 试剂、药品

五水硫酸铜、十水碳酸钠、十二水硫酸铁铵、98%浓硫酸、溴化钾固体(分析纯,杭州米克化工有限公司);碳酸氢钠(分析纯,杭州高晶精细化工有限公司);高锰酸钾(分析纯,杭州萧山化学试剂厂)。

### 1.2 实验方法

#### 1.2.1 洗 涤

洗涤方法:分别进行 3 种不同的洗涤方式:A(无酶洗涤)、B(0.25 mg/L 酶洗涤)和 C(1.00 mg/L 酶洗涤),每种涤棉织物又可分别洗涤 5 次、10 次、15 次和 20 次。

洗涤条件:EWS850 型伊莱克斯全自动滚筒洗

衣机, 30℃, 洗涤漂洗 90 min, Current Ariel 2x 洗涤剂(37 mL/次), 纤维素酶 XYG 2717(活力 15.63 mg/g, 0.25 mg/L 或 1.00 mg/L), 洗涤水用量为 14.66 L, 载重为 2.5 kg(1.75 kg 的洗涤织物 + 0.75 kg 的衬布), 重复洗涤 20 次, 每 5 次后取出 0.44 kg 织物晾干, 并放入相应重量的衬布继续洗涤, 洗涤 5、10、15 次和 20 次后取出晾干。

### 1.2.2 涤棉织物润湿性的测试

根据 AATCC 79—2007《纺织品的吸水性》标准测试。

### 1.2.3 涤棉织物耐磨性的测试

根据 ASTM D 4966—1998《织物耐磨性测试》标准测试。

### 1.2.4 扫描电镜(SEM)分析

应用扫描电镜(ULTRA55-36-73, Carlzeiss 公司, 德国)观察涤棉织物表面形貌, 工作距离 3.5 mm, 工作电压 0.50 kV, 无喷金, 得到放大 250 倍和 2 000 倍的 SEM 图像。

### 1.2.5 X 射线衍射(XRD)分析

利用 X 射线衍射仪(美国热电 ARL 公司)对涤棉织物进行测试, 测试条件: 管压 40 kV, 电流 35 mA, 扫描区间为 5~50°, 扫描速率为 3°/min, 步宽为 0.02°。

### 1.2.6 铜值法分析

准确称取试样 2 g 左右(已剪碎), 放入锥形瓶中。加入 5 mL  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  溶液(100 g/L)和 95 mL  $\text{NaHCO}_3$  溶液(50 g/L)至另一锥形瓶中, 加热至沸, 然后将混合后的溶液注入放有试样的锥形瓶中, 水浴加热至煮沸。保持 3 h 后, 利用 3 # 砂芯漏斗对试样进行抽滤, 并用 100 mL  $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  溶液(35 g/L)及 100 mL 热水洗涤至无碱性, 然后将试样移入小烧杯, 先后以 15 mL  $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  溶液(100 g/L)和 10 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液(140 g/L)洗涤, 使其完全反应, 后再在砂芯漏斗上吸滤, 接着用约 100 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液(1 mol/L)和 100 mL 的热蒸馏水洗涤, 将全部洗液倒入烧杯中, 用已标定的  $\text{KMnO}_4$  溶液滴定至色不消失为止。记下消耗  $\text{KMnO}_4$  溶液 mL 数, 按下式计算铜值,

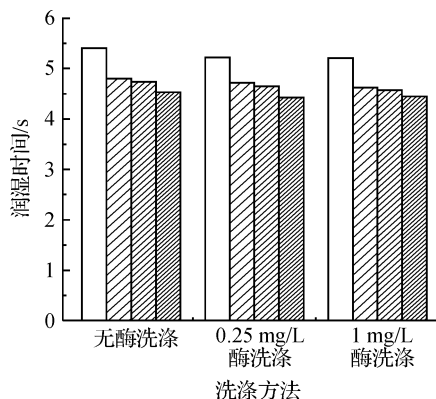
$$\text{铜值} = V \times c_{\text{KMnO}_4} \times 0.06354 / D \times 100\% \quad (1)$$

式中,  $V$  为滴定时耗用的标准  $\text{KMnO}_4$  溶液的 mL 数;  $c$  为  $\text{KMnO}_4$  的浓度;  $D$  为绝对干燥试样重(g) = 称得试样重  $\times (1 - 7\%)$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 纤维素酶洗涤对涤棉织物润湿性的影响

润湿性是反映织物亲水性大小最直接的指标之一, 润湿性的大小与织物的润湿时间成反比, 润湿时间越短, 润湿性越好。织物未洗涤的润湿时间为 6 s, 其实验结果见图 1。从图 1 可知, 涤棉织物的润湿时间随着酶浓度的增大而减少, 即涤棉织物的润湿性随着酶浓度的增大而逐渐增大。涤棉织物经过



□ 洗涤5次; ▨ 洗涤10次; ▩ 洗涤15次; ■ 洗涤20次

图 1 酶浓度对纤维素酶洗涤后涤棉织物润湿性的影响  
无酶洗涤后, 其润湿时间有明显减少, 这是因为实验所用的未洗涤的涤棉织物是经柔软整理后的产品, 表面覆盖着疏水的柔软剂, 使涤棉织物的亲水性变差, 而经过无酶洗涤后, 涤棉织物表面的柔软剂会在水、洗涤剂和机械力的作用下被逐步洗去, 极大提高了涤棉织物的亲水性, 因此其润湿时间明显下降<sup>[3]</sup>。涤棉织物经过加酶洗涤后, 其润湿性比无酶洗涤时又有一定程度的提高, 这是因为在纤维素酶的作用下, 棉纤维会发生水解, 其表面会产生凹槽和裂缝, 使水容易渗入纤维内部, 棉纤维的 1,4-β 甙键被内切酶切断形成醛基, 增加了棉纤维的亲水基团含量, 提高了棉纤维的亲水性, 因而棉纤维润湿性进一步提高。而从图 2 可知, 涤棉织物的润湿性又随着洗涤次数的增加而增加, 涤棉织物在经过 20 次洗涤之后, 其润湿时间比洗涤 5 次时明显减少, 这可能是由于在洗涤过程中, 涤棉织物受到洗涤剂、机械力、热等多种作用的影响, 部分棉纤维表面发生轻微损伤, 使涤棉织物的组织结构变得疏松易吸水, 其润湿性提高。

### 2.2 纤维素酶洗涤对涤棉织物耐磨性的影响

当织物的纤维表面变得脆弱, 耐磨性降低时, 纤维容易在外力作用下发生破损, 并且脱落的纤维表皮能够带走粘附在其表面的污垢杂质, 使织物表面

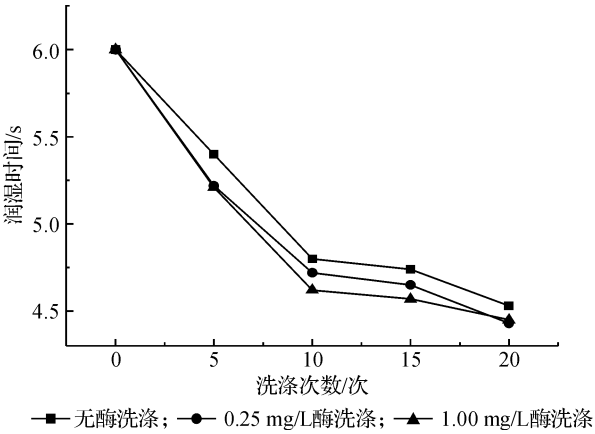


图2 洗涤次数对纤维素酶洗涤后涤棉织物润湿性的影响

的污垢容易被清除,因此,织物表面的耐磨性与其易去污性有一定的联系。

图3为涤棉织物经过马丁代尔耐磨仪摩擦1000次后的SEM图。从放大100倍的SEM图3(a~c)中可以看到,未洗涤的涤棉在1000次摩擦作用下,表面变得杂乱,但纤维本身并没有发生破损,无酶洗涤后的涤棉织物经过1000次摩擦后,其最表面部分出现轻微磨损,而加酶洗涤后的涤棉织物经过1000次摩擦后,其表面出现较为明显的破损。图3(d~f)为放大2000倍的单根棉纤维,未洗涤时棉纤维的结构致密,摩擦1000次后仍无明显破损,

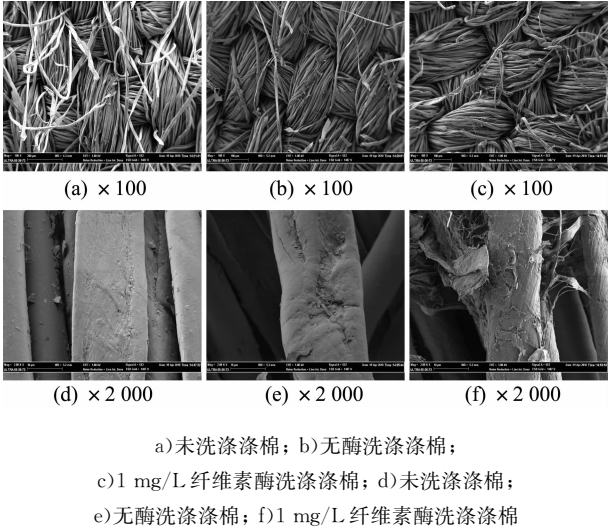


图3 涤棉织物经耐磨仪摩擦1000次后的SEM图

无酶洗涤后的棉纤维在摩擦1000次后其表面出现细微裂痕,而加酶洗涤后的棉纤维在纤维素酶和1000次摩擦的共同作用下,其表面出现多处刻蚀和磨损的迹象。上述现象表明,无酶洗涤后的棉纤维表面会发生轻微损伤,加入纤维素酶后由于其对棉纤维的刻蚀作用,使得棉纤维表面变得更为脆弱,因此在洗涤等外力作用下,棉纤维受损的部分容易脱

落或产生裂痕,粘附在纤维表面的污垢能够随着脱落的表皮而被除去,与未洗涤的涤棉织物相比,加酶洗涤后涤棉织物表面的污垢更容易在洗涤中被除去,提高了涤棉织物的易去污性能。同时,纤维素酶对棉纤维的水解作用增加了纤维间的相对距离,使水分子更容易渗入织物内部,进一步增大了涤棉织物的亲水性。

2.3 纤维素酶洗涤对涤棉织物中棉纤维结晶度的影响

由于涤棉织物是由棉纤维和涤纶纤维混纺而成的,而且纤维素酶对涤纶纤维不起作用,因此纤维素酶洗涤后棉纤维结晶度的变化可以定性地衡量纤维素酶洗涤后涤棉织物混纺纤维结晶度的变化。本实验选取未洗涤及经过20次1 mg/L纤维素酶洗涤的纯棉织物进行X射线衍射测试(XRD),得到洗涤前后棉纤维结晶度的变化情况如图4和图5。

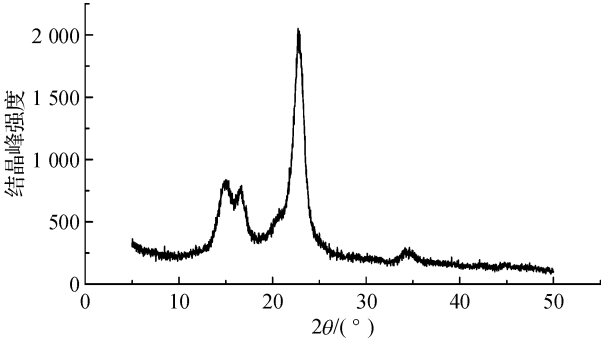


图4 未洗涤纯棉织物纤维的XRD图谱

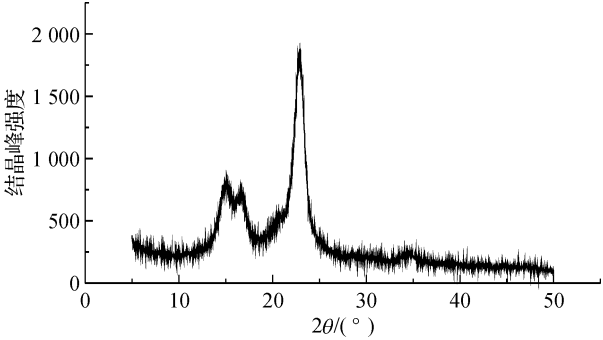


图5 1 mg/L 纤维素酶洗涤20次后纯棉织物纤维的XRD图谱

从图4和图5中可以看到,纤维素酶洗涤前后棉纤维结晶峰的出峰位置并未改变,说明经过纤维素酶洗涤后棉纤维的晶区结构并无改变,而002晶面的衍射峰( $2\theta \approx 22^\circ$ )强度在洗涤后比未洗涤时有略微的下降,说明洗涤后棉纤维的结晶度有所降低。其次,利用计算纤维素纤维相对结晶度的经验公式  $C\% = [(I_{002} - I_{am}) / I_{002}] \times 100\%$  得到,未洗涤棉织物纤维的相对结晶度为81.5%,而经过纤维素酶洗

涤后棉织物纤维的相对结晶度为 80.6%,比原来下降了 1.1%<sup>[4-5]</sup>。棉纤维经过纤维素酶处理后其结晶度会下降,这是由于纤维素酶能够水解棉纤维,棉纤维结晶区边缘的纤维素大分子链暴露在外,可以被纤维素酶中的内切酶切断,且暴露的纤维素大分子非还原性末端也同样可受到外切酶的水解,切下纤维二糖<sup>[6]</sup>,这样,在外切和内切酶的协同作用下,对棉纤维的结晶区起到“蚕食”的作用。因此,由上述结论可知经过纤维素酶洗涤后,涤棉织物中棉纤维的结晶度会有所下降,使涤棉织物更易吸水,亲水性提高,从而改善了涤棉织物的易去污性。

#### 2.4 纤维素酶洗涤对涤棉织物中棉纤维亲水基团含量的影响

铜值法的基本原理是利用纤维素醛基的还原性使高价铜还原成低价的氧化亚铜,析出的氧化亚铜用高价铁处理,能定量地使高价铁盐还原成亚铁盐,亚铁盐的含量可用标准高锰酸钾溶液滴定,从而计算出试样中醛基的含量<sup>[7]</sup>。铜值越高,说明织物因受损而产生的醛基越多,织物的亲水性越好。从图 6 和图 7 中得,涤棉织物的铜值随着酶浓度和洗涤次数的增大而增大,这是由于在洗涤过程中,棉纤维会受到纤维素酶、搅拌力、热、漂白成分等各种因素

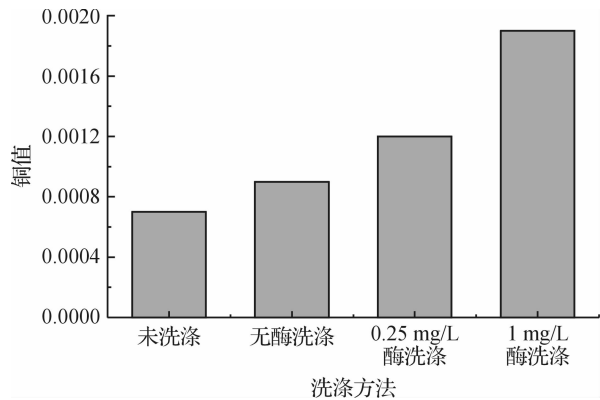


图 6 酶浓度对纤维素酶洗涤 20 次后涤棉织物铜值的影响

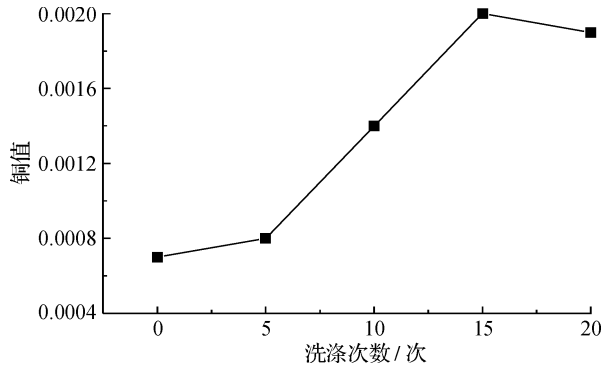


图 7 洗涤次数对纤维素酶洗涤后涤棉织物铜值的影响

注:1.00 mg/L 酶洗涤

作用而使部分 1,4- $\beta$  甙键断裂而形成醛基,增加了涤棉织物表面的亲水基团含量,提高了涤棉织物的亲水性,从而改善了其易去污性。

### 3 结 论

a)润湿性的测试分析表明:随着纤维素酶浓度增大和洗涤次数增加,涤棉织物的润湿性呈现上升的趋势;马丁代尔耐磨仪-SEM 分析联合法、XRD 和铜值法测试分析说明:随着纤维素酶浓度增大和洗涤次数增加,棉纤维表面的刻蚀程度变得严重,棉纤维发生脆损,结晶度下降,更多的 1,4- $\beta$  甙键断裂产生还原性末端。

b)纤维素酶洗涤提高涤棉织物易去污性的机理为:纤维素酶能够水解棉纤维表面,使其发生脆损。当涤棉织物沾染污垢再次洗涤时,棉纤维发生脆损的部分会在水洗冲击力作用下被洗去,同时粘附在纤维表面的污垢也将随着脱落的表皮而被除去,增大了涤棉织物的易去污性;并且纤维素酶能够刻蚀棉纤维表面,使棉纤维结晶度下降,1,4- $\beta$  甙键被切断而形成醛基,增加了棉纤维的亲水基团含量,提高了涤棉织物的亲水性,从另一方面改善了涤棉织物的易去污性。

#### 参考文献:

- [1] Hasan M, Calvimontes A, Dutschk V. Correlation between wettability and cleanability of polyester fabrics modified by a soil release polymer and their topographic structure[J]. *Surfact Deterg*, 2009, 12(4): 285-294.
- [2] Cooke T. Soil release finishes for fibers and fabrics[J]. *Textile Chemist and Colorist*, 1987, 19(1): 31-41.
- [3] Reddy N, Salam A, Yang Y Q. Effect of structures and concentrations of softeners on the performance properties and durability to laundering of cotton fabrics[J]. *Ind Eng Chem Res*, 2008, 47(8): 2502-2510.
- [4] 李 龙, 盛冠忠. X 射线衍射法分析棉秆皮纤维结晶结构[J]. *纤维素科学与技术*, 2009, 17(4): 37-40.
- [5] 朱育平, 曹秋玲, 陈 晓. 天然彩棉的结晶度和取向度研究[J]. *东华大学学报:自然科学版*, 2009, 35(6): 626-631.
- [6] 张瑞萍. 纤维素酶对棉纤维结构和织物性能的影响[J]. *纺织学报*, 2005, 26(4): 33-38.
- [7] 韩 勇. 棉短绒中铜值的测定原理和方法[J]. *中国纤维检验*, 2006, 9: 26-30.

(下转第 56 页)

# The Design of the Dyeing and Weaving Souvenir on Regional Culture

HAN Wan-bing

(School of Fashion, Zhejiang Sci-Tech University, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** As an important part of the tourism, souvenir has also developed rapidly, however, the design level of tourism souvenir in most scenic areas is too low to meet the demands of travelers. Therefore, in this research, one kind of tourism souvenir, the dyeing and weaving souvenir is used to take theoretical and practical researches on design and development. The integration between tourism souvenir and regional culture is discussed on regional, commemorative and portable features. And the design problems are also discussed on theme, pattern, color, model and material, expecting to find a suitable way to solve.

**Key words:** regional culture; dyeing and weaving tourism souvenir; design; development

(责任编辑: 张祖尧)

(上接第 43 页)

# The Study on the Mechanism of Improving of P/C Fabric Soil Release Property by Cellulase Washing

WU Ying-zhe<sup>a</sup>, SHAO Jian-zhong<sup>a, b</sup>, FU Guo-dong<sup>a</sup>

(Zhejiang Sci-Tech University, a. The Key Laboratory of Textile Materials and Manufacturing Technology, Ministry of Education; b. Engineering Research

Center for Eco-Dyeing & Finishing of Textiles, Ministry of Education, Hangzhou 310018, China)

**Abstract:** The aim of this article is to explain why soil release property of cotton-containing fabric can be improved after cellulase washing, and characterize the physicochemical properties of P/C fabric like wettability, abrasion resistance, crystalline and hydrophilic group content after cellulase washing by drip method, Martindale friction-SEM, XRD and copper value analysis. The result shows that after cellulase washing, the cotton fiber surface of P/C fabric becomes more brittle, and the external force can remove the brittle fibers of fabric surface easily, also remove the soil on the fibers. Meanwhile, the crystallinity of cotton fiber is decreased by cellulase, and the 1, 4-β glycoside bond is cut to form the aldehyde group. It can increase the hydrophilicity of cotton fiber and enhance the wettability of P/C fabric, so that soil release property of P/C fabric is improved.

**Key words:** P/C fabric; cellulase; soil-release property; brittle damage; hydrophilici

(责任编辑: 许惠儿)