

DOI: 10.13475/j.fzxb.20171101706

预处理方法对丝瓜络纤维性能的影响

闫红芹, 徐文正, 严庆帅, 郭棋盛

(安徽工程大学 纺织面料重点实验室, 安徽 芜湖 241000)

摘要 为提高丝瓜络纤维资源的利用价值, 采用气爆法、复合酶法、化学法对丝瓜络纤维进行处理, 研究处理方法对纤维性能的影响。借助扫描电子显微镜、热重分析仪等对处理前后丝瓜络纤维的表面形态、脱胶率、化学成分、热学性能及吸湿性能进行分析, 并根据纤维的吸放湿性能绘制吸放湿曲线。结果表明: 预处理后丝瓜络纤维表面均出现条痕, 化学处理的效果最明显; 气爆处理纤维的脱胶率最低为 20.00%, 纤维素含量为 54.61%, 化学处理后纤维素含量高达 81.10%, 酶处理效果介于二者之间, 3 种处理方法对木质素的去除率均较低; 丝瓜络纤维的回潮率随着脱胶率的提高而增加, 3 种方法处理丝瓜络纤维后的吸放湿曲线规律基本一致; 预处理有助于丝瓜络纤维热稳定性的提高, 且脱胶率越高, 热分解温度也越高。

关键词 丝瓜络纤维; 预处理; 吸湿性; 脱胶率; 热学性能

中图分类号: TS 102.219 文献标志码: A

Influence of pretreatment process on luffa fiber's properties

YAN Hongqin, XU Wenzheng, YAN Qingshuai, GUO Qisheng

(Key Laboratory of Textile Science & Technology, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 241000, China)

Abstract In order to exploit the utilization value of luffa fiber resources, steam explosion, combined enzyme process and chemical process were adopted to treat natural luffa fiber, and the effect of different treatment processes on luffa fiber's properties was investigated. Scanning electron microscope and thermogravimetric analyzer were used to analyze the surface morphology structure, degumming rate, chemical composition, thermal property and moisture absorption and release properties of luffa fibers before and after treatment, and the moisture absorption and release curves of luffa fibers were drawn. The result shows that the treated luffa fibers all have a large number of grooves in the surface, and the chemical treatment effect is the most obvious. The fibers subjected to the steam explosion treatment have the lowest degumming rate of 20.00% and cellulose content is 54.61%. The fibers subjected to the chemical treatment has the cellulose content up to 81.10%, and the effect of the enzyme treatment is the second. The lignin content of luffa fibers subjected to the three treatment process are all high. The moisture regain of luffa fiber increases with the increase of the degumming rate, the curves of moisture absorption and release of luffa fibers treated by the three processes have substantial consistent rule. The pretreatment facilitates the improvement of thermal stability of luffa fibers. The higher the degumming rate, the higher the thermal decomposition temperature.

Keywords luffa fiber; pretreatment; moisture absorption; degumming rate; thermal property

丝瓜络是葫芦科植物丝瓜果实成熟后去除皮和种子的三维纤维管束, 在我国江、浙、沪、豫、赣、陕等地种植广泛, 产量丰富。由于丝瓜络天然的多孔网

状结构, 且韧性强、耐磨、可生物降解等特点, 除在传统的医药领域及日用洗涤、保健制品方面的应用外, 近年来, 国内外研究表明在纤维素膜、生物吸附材

收稿日期: 2017-11-10 修回日期: 2018-09-10

基金项目: 安徽省高校自然科学基金项目重点项目(KJ2017A109); 安徽省高等教育提升计划项目(TSKJ2016B); 安徽省高等学校纺织面料重点实验室开放基金资助项目(2015FZ002)

第一作者简介: 闫红芹(1978—)女, 讲师, 硕士。研究方向为新型纺织材料及纺纱技术的开发与应用。E-mail: 52828516@qq.com。

料、复合材料、纤维素纤维等领域丝瓜络亦具有广泛的应用前景^[1-3]。

丝瓜络由纤维素、果胶、半纤维素及木质素组成,其中纤维素含量占 50% 左右,要利用丝瓜络纤维素资源,须对其进行预处理,分离出单纤维。目前,国内外对纤维的预处理方法主要有化学法、自然发酵法、生物法、机械法、气爆法、超声波法、冷冻辐射法等^[4-6]。单一酶对丝瓜络脱胶效果不显著,处理后纤维素含量偏低,复合酶联合脱胶具有协同作用,有助于纤维的提取^[7-8],因此,本文采用气爆脱胶、复合酶脱胶、化学脱胶方法对丝瓜络进行脱胶预处理,对纤维表面形态、脱胶率、化学成分、回潮率、吸放湿性能及热学性能进行分析,探讨不同脱胶方法对丝瓜络纤维性能的影响,并对比了各预处理方法的优缺点。

1 实验部分

1.1 原料及仪器

原料: 安徽芜湖自然生长成熟的丝瓜络; 硫酸、氢氧化钠、硅酸钠(分析纯,南京化学试剂有限公司); 脂肪醇聚氧乙烯醚(渗透剂 JFC,工业级,无锡市展望化工试剂有限公司); 过氧化氢、盐酸、无水乙醇、苯、草酸铵、氯化钡(分析纯,国药集团化学试剂有限公司); 半纤维素酶(酶活性为 200 U/mg,温度范围为 30~60 °C,pH 值为 4.0~5.5)、漆酶(酶活性 ≥ 10 U/mg,pH 值为 3.0~5.5,最适温度为 50 °C)、果胶酶(酶活性为 3×10^4 U/g)(工业级,上海金穗生物科技有限公司); N-甲基吗啉-N-氧化物(NMMO,含水率为 50%,广州沃凯化学试剂有限公司)。

仪器: JD 型电子天平,上海华德衡器有限公司; HH 型数显恒温水浴锅,北京科伟永兴仪器有限公司; YSXT-06 型索氏脂肪提取器,上海熙扬仪器有限公司; ZK-82 型电热真空干燥箱、101-1AJ 型电热恒温鼓风干燥箱,上海路达实验仪器有限公司; SHZ-D(III) 型循环水真空泵,河南省予华仪器有限公司; QBS-200 型气爆工艺试验台,鹤壁市正道生物能源公司; Hitachi S-4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司; DTG-60H 型微机差热天平,日本岛津公司。

1.2 丝瓜络预处理

首先将丝瓜络去皮去籽,剪成长度为 1 cm 左右的试样,用蒸馏水冲洗,烘干备用。

1.2.1 气爆处理

称取一定质量的丝瓜络,装入气爆装置,升温,

将压力调至 2 MPa,保压时间 90 s,爆破完成后收集丝瓜络纤维,烘干待用。

1.2.2 复合酶处理

称取丝瓜络试样 1 g 于烧杯中,加入蒸馏水,浴比为 1:80。果胶酶、漆酶、半纤维素酶的质量浓度均为 0.005 g/mL,三者按质量比 1:1:1 配置复合酶,然后将复合酶加入烧杯并置于恒温水浴锅中反应 3 h,水浴温度为 55 °C,控制溶液 pH 值为 5.5。反应完成后,将其放于磁力振荡器中振荡 30 min,清洗、烘干并称量。

1.2.3 化学处理

称取一定量丝瓜络纤维于质量分数为 15% 的 NaOH 溶液中煮练 4 h,煮练温度为 98 °C,浴比为 1:50; 取出纤维在蒸馏水中水洗,然后置于质量浓度为 1.0 g/L 的硫酸溶液中酸洗 10 min,浴比为 1:50,水洗和酸洗均在常温进行; 最后将试样放入 3.0 g/L H₂O₂ 中处理 1 h,温度为 80 °C,浴比为 1:50,取出水洗、烘干。

1.3 丝瓜络性能表征

1.3.1 形貌观察

将丝瓜络纤维试样固定在试样台上,对试样表面镀金处理后,采用扫描电子显微镜观察其表面形态。

1.3.2 脱胶率测试

将脱胶处理前后的丝瓜络试样烘干并称取其质量,按下式计算脱胶率。

$$n = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中 m_0 、 m_1 分别为脱胶处理前后丝瓜络试样的质量 g。

1.3.3 化学成分测试

参照 GB/T 5889—1986《苕麻化学成分定量分析方法》测试丝瓜络化学成分。用脂肪提取器将试样在苯乙醇(苯和乙醇体积比为 2:1)溶液中,于 80 °C 抽取 3 h,取出试样烘干至质量恒定并称量,抽取前后试样质量差值即为脂蜡质质量。将提取脂蜡质后的试样,于蒸馏水中煮沸 3 h,取出试样烘至质量恒定,煮沸前后试样质量差即为水溶物质量; 将提取水溶物后的试样在 5 g/L 的草酸铵溶液中煮沸 3 h,取出试样烘至质量恒定,煮沸前后试样质量差即为果胶质量; 将提取果胶后的试样在 20 g/L 氢氧化钠溶液中煮沸 3.5 h,取出试样烘至质量恒定,煮沸前后试样质量差即为半纤维素质量; 将提取脂蜡质后的试样在质量分数为 72% 的硫酸溶液中放置 24 h,用蒸馏水稀释并煮沸 1 h,反复抽滤、洗涤至滤液中不含硫酸根离子(用质量分数为 10% 的氯化钡

溶液检验)称量滤渣质量即为木质素质量;纤维素质量为试样初始质量减去脂蜡质质量、水溶物质量、果胶质量、半纤维素质量、木质素质量的值。

1.3.4 吸放湿测试

1.3.4.1 吸湿实验 根据 GB/T 9995—1997《纺织材料含水率和回潮率的测定 烘箱干燥法》和 GB/T 6529—2008《纺织品 调湿和试验用标准大气》,采用烘箱干燥法测试丝瓜络的吸湿性能。将试样在 105 °C 烘箱内烘至前后 2 次质量差异在 0.05% 以内,此时试样质量即为初始质量。在相对湿度为 65%、温度为 25 °C 进入吸湿过程,每隔 5 min 测试试样质量,直至达到吸湿平衡后按下式计算质量回潮率。

$$D = \frac{m_3 - m_2}{m_2} \times 100\% \quad (2)$$

式中 m_2 、 m_3 分别为丝瓜络试样烘干前和烘干后的质量 g 。

1.3.4.2 放湿实验 将试样放入底部盛有蒸馏水密封的干燥皿中 72 h,使试样充分吸湿,取出并精确称取初始质量,在相对湿度为 65%、温度为 25 °C 进入放湿过程,每隔 5 min 测试试样质量,直至达到放湿平衡并按式(2)计算回潮率。

1.3.5 热学性能测试

1.3.5.1 热处理实验 试样在松弛状态下于电热真空干燥箱中进行热处理,处理温度为 150、180、200 °C,处理时间分别为 5、10、30 min;各试样处理前后均在温度为(20 ± 2) °C、相对湿度为(65 ± 5)% 的环境中平衡 24 h,计算试样的质量损失率 w 。

$$w = \frac{m_4 - m_5}{m_4} \times 100\% \quad (3)$$

式中: m_4 、 m_5 分别为热处理前后丝瓜络试样的质量 g 。

1.3.5.2 热稳定性实验 将样品剪成粉末状,放入样品池中平衡后采用微机差热天平进行 TG 测试。测试参数:氮气保护,氮气流速为 50 mL/min,升温速率 10 °C/min,升温范围为常温至 800 °C。

2 结果与分析

2.1 表面形貌分析

图 1 示出预处理前后丝瓜络纤维的扫描电镜照片。由图 1(a)可知,丝瓜络表面覆盖大量胶质和灰分,有颗粒、杂质堆积,看不到单纤维,表面粗糙。由图 1(b)可知,气爆处理后丝瓜络表面部分胶质脱离,有明显条痕。在高温、高压蒸汽作用下,丝瓜络中半纤维素部分降解,木质素软化,拆开了纤维素与

木质素之间的黏结,当充满压力蒸汽的物料骤然减压时,孔隙中的蒸汽剧烈膨胀,产生爆破效果,部分木质素被剥离^[9],因此,丝瓜络纤维表层胶质部分脱离,纤维条痕显现出来。由图 1(c)可看出,复合酶处理后丝瓜络纤维表面凹凸不平,沟槽增多,和图 1(b)纤维的外观比较接近,说明同气爆处理相同,复合酶处理也能去除表层杂质及部分胶质成分。图 1(d)中纤维状条痕清晰可见,单纤维暴露出来,说明化学处理对丝瓜络纤维表面胶质、木质素、灰分等去除得最多。化学处理后丝瓜络纤维表面细痕明显,大量深浅不一的沟槽使其具有较大的表面积,并能产生毛细管效应。

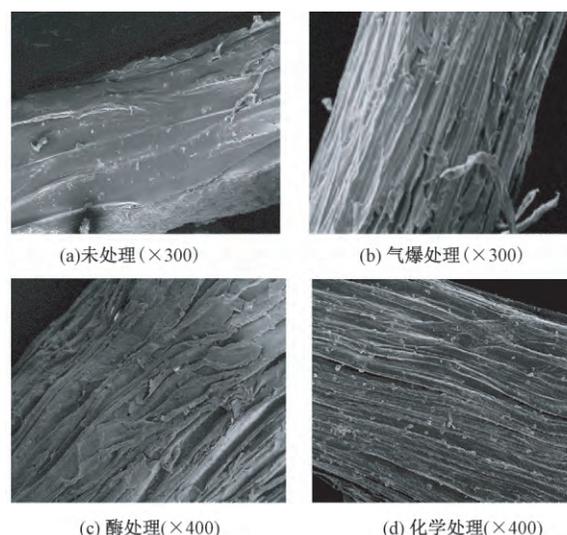


图 1 预处理前后丝瓜络纤维扫描电镜照片

Fig. 1 SEM images of luffa fibers before and after pretreatment. (a) Untreatment(× 300); (b) Steam explosion treatment(× 300); (c) Combined enzymes treatment(× 400); (d) Chemical treatment(× 400)

2.2 化学成分分析

表 1 示出不同预处理方法处理后丝瓜络纤维的化学成分含量及脱胶率。可知,未处理丝瓜络中果胶、半纤维素和木质素占胶质成分的 71.73%,因此在丝瓜络脱胶过程中,重点是去除果胶、半纤维素和木质素。由于不同产地不同品种的丝瓜性能可能存在较大差异,本文实验结果仅对安徽芜湖产地的丝瓜络有效。

由表 1 还可知:气爆处理的纤维其脱胶率最低,为 20.00%;化学处理的脱胶率最高,为 56.70%,酶处理介于二者之间。气爆脱胶对各种胶质去除较少,处理后丝瓜络纤维素含量为 54.61%,仅比未处理的提高了 5.66%,说明单独气爆脱胶效果不佳,在工艺上只能作为脱胶的辅助工序,后期还需配合其他方法才能达到预期效果。酶脱胶后纤维素含量

表 1 不同预处理丝瓜络纤维的化学成分含量及脱胶率

处理方法	脱胶率	化学成分含量					
		脂蜡质	水溶物	果胶	半纤维素	木质素	纤维素
未处理	0.00	9.73	4.70	3.36	16.46	16.80	48.95
气爆处理	20.00	9.26	3.99	2.60	14.83	14.71	54.61
酶处理	38.00	5.16	3.16	3.26	14.87	12.15	61.40
化学处理	56.70	3.00	1.18	0.96	1.46	12.30	81.10

提高到 61.40% ,脱胶率为 38.00% ,比气爆处理的高 ,且酶脱胶工艺条件温和 ,对丝瓜络表面破坏少 ,但半纤维素去除效果差 ,只去除了 9.66% 。化学脱胶后纤维素含量高达 81.10% ,除木质素外各胶质成分去除较多 ,尤其是半纤维素含量下降很大 ,降低了 91.13% 。3 种处理方法得到的丝瓜络纤维木质素含量均较高 ,即使化学处理法其去除率也只有 26.72% ,这是因为木质素属于顽固性胶质 ,较难去除。

2.3 吸放湿性能

丝瓜络纤维的吸放湿性能是生产加工中的一个重要性质 ,不同处理方法对胶质去除程度不同 ,因此 ,处理后丝瓜络纤维的吸放湿性能有所差异。

由实验计算得到未处理、气爆处理、复合酶处理、化学处理后丝瓜络纤维的标准平衡回潮率依次为 4.92% 、5.12% 、6.22% 和 12.80% 。结合表 1 中脱胶率数值可知 ,处理前后丝瓜络纤维的回潮率随着脱胶率的提高而逐渐增加 ,说明脱胶程度对丝瓜络纤维的吸湿性能有影响。丝瓜络胶质的主要成分为半纤维素、木质素和果胶 ,还有少量脂蜡质。脂蜡质和果胶对纤维吸湿性能影响较大 ,一般蜡质成分对吸水性起到阻碍作用 ,果胶在纤维中部分以钙镁盐和甲酯的形式存在 ,可使得纤维亲水性降低^[10] 。未处理的丝瓜络中脂蜡质和果胶含量最高 ,因此 ,回潮率最低。随着气爆处理、酶处理、化学处理对脂蜡质和果胶去除逐渐提高 ,丝瓜络的回潮率也相应增加。由于化学脱胶对这 2 种胶质去除最多 ,再加上化学脱胶使得纤维表面粗糙、造成许多裂缝和孔洞 ,能形成大量填充毛细管凝结水^[11] ,因此 ,回潮率也最大。

根据实验结果绘制预处理前后丝瓜络纤维的吸湿曲线和放湿曲线 ,如图 2 所示。由图 2 (a) 可以看出 ,处理前后丝瓜络纤维的吸湿曲线规律基本一致。吸湿刚开始时 ,几种丝瓜络纤维吸湿曲线斜率均较大 ,吸湿速率很快 ,吸湿中后期 ,曲线趋于平缓并逐渐平直 ,吸湿速率放慢。在 100 min 左右未处理和气爆处理丝瓜络纤维首先达到吸湿平衡 ,随后酶处理和化学处理的丝瓜络纤维也逐渐达到吸湿平衡 ,

4 种纤维吸湿平衡回潮率分别为 4.90% 、5.00% 、6.20% 、11.70% 。未处理丝瓜络纤维表面覆盖有大量胶质和杂质 ,初始吸水性能较低。化学处理丝瓜络纤维初始吸湿速率快 ,这是由于其表面比其他 3 种纤维表面沟槽多 ,毛细效应强。

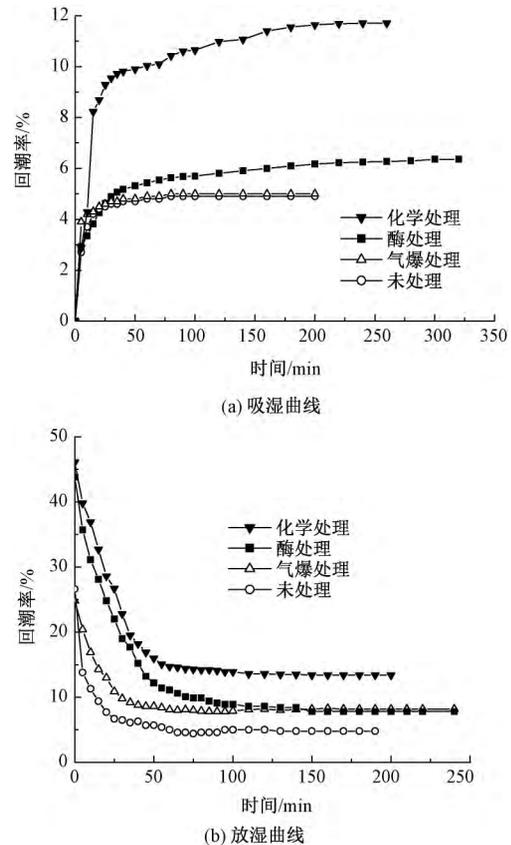


图 2 预处理前后丝瓜络纤维吸放湿曲线

Fig. 2 Moisture absorption (a) and liberation (b) curves of luffa fibers before and after pretreatment

由图 2 (b) 可知 ,在整个放湿过程中 4 种丝瓜络纤维放湿曲线规律基本相同 ,呈先急后缓的趋势 ,均在 150 min 左右逐渐达到放湿平衡 ,此时 4 种纤维放湿平衡回潮率分别为 5.30% 、7.80% 、8.20% 、13.40% 。酶处理和化学处理的纤维初始回潮率较高 ,气爆处理和未处理的接近。

2.4 热学性能分析

2.4.1 质量损失率分析

在热作用下丝瓜络纤维的结构性能会发生变化 ,热力学性能是纤维重要的性能指标 ,会影响其制品的加工及使用。为研究脱胶对丝瓜络纤维热性能影响 ,对脱胶率介于中间的酶处理纤维进行热处理 ,其质量损失情况如表 2 所示。可知 ,随着处理温度及处理时间的增加 ,2 种纤维的质量都有不同程度的减少 ,说明丝瓜络纤维有损伤和分解。总体上未处理丝瓜络比酶处理的质量损失率大 ,这和二者胶质含量有关 ,另外温度越高 ,2 种纤维的质量损失率

增加越大。200 ℃ 处理 10 min 未处理丝瓜络纤维表面变焦黄,30 min 后变为黑色,而此时酶处理的丝瓜

络纤维表面呈深黄色,说明脱胶有助于提高丝瓜络纤维耐热性,增加其制品的使用温度范围。

表 2 不同温度和时间热处理后丝瓜络纤维质量损失率

Tab. 2 Weight loss of luffa fiber's properties after dry heat treatment at different temperature and time		%								
处理 方法	150 ℃			180 ℃			200 ℃			
	5 min	10 min	30 min	5 min	10 min	30 min	5 min	10 min	30 min	
未处理	7.95	10.49	10.10	9.52	10.03	10.66	11.15	11.19	12.72	
酶处理	6.60	9.46	9.44	6.64	9.18	10.90	7.59	7.56	10.56	

2.4.2 热稳定性分析

图 3 示出各种预处理丝瓜络纤维的 TG 曲线。未处理丝瓜络的 TG 曲线和预处理后的 3 种丝瓜络纤维有显著不同,其热裂解主要分 3 个阶段进行:第 1 阶段质量损失主要发生在 100 ℃ 之前,质量损失率为 29.8%,此阶段主要为水分、脂蜡质的挥发及部分果胶分解;第 2 阶段在 100 ~ 320 ℃ 之间,此阶段发生糖苷键的断裂,使得半纤维素及部分纤维素降解^[12],由于半纤维素含量较高,所以质量损失变化较大,为 34.4%,此后曲线逐渐平缓至 700 ℃,该阶段主要为纤维素和木质素降解;第 3 阶段在 700 ℃ 附近有一显著质量损失台阶,质量损失率为 11.6%,为纤维分解产物煅烧阶段,一直到 800 ℃ 剩余未分解的物质残留率为 24.2%,纤维没有完全降解,残留物较多。而由 3 种预处理后丝瓜络纤维的 TG 曲线可看出,在 250 ℃ 前纤维质量均无大的变化,质量损失主要发生在 250 ℃ 之后,这是由于预处理后丝瓜络纤维中热稳定性较低的胶质成分减少,从而丝瓜络纤维的热稳定性提高。

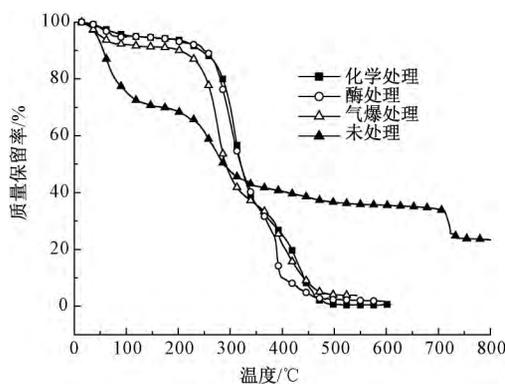


图 3 丝瓜络纤维 TG 曲线

Fig. 3 TG curves of luffa fiber

气爆处理、酶处理、化学处理后丝瓜络纤维的起始分解温度依次为 250、256、265 ℃,说明脱胶率越高,其热稳定性也越高。经过处理后的 3 种丝瓜络纤维在 500 ℃ 之后残留物基本完全煅烧,气爆处理脱胶程度低,因此,残留率比酶处理及化学处理的要高,为 3.8%。

3 结 论

1) 未处理的丝瓜络纤维表面覆盖大量胶质和灰分,处理后由于去除部分胶质和灰分,表面均出现条痕状,化学处理后纤维条痕最清晰,内部结构显露。

2) 气爆处理的脱胶率最低,为 20%,化学处理的脱胶率最高,为 56.70%,酶处理的介于二者之间,单独气爆脱胶效果不好;酶处理后丝瓜络纤维素含量为 61.40%,其工艺条件温和,对丝瓜络表面破坏少,但半纤维素去除效果差,去除率仅为 9.66%;化学处理的纤维素含量最高,为 81.10%。

3) 丝瓜络纤维的回潮率随着脱胶率的升高而增加,未处理、气爆处理、复合酶处理、化学处理后纤维的回潮率分别为 4.92%、5.12%、6.22% 和 12.80%;各种丝瓜络纤维的吸放湿曲线规律基本一致。

4) 丝瓜络纤维的质量损失曲线有 3 个质量损失阶段,气爆处理、酶处理、化学处理后丝瓜络纤维的起始分解温度依次为 250、256、265 ℃,脱胶有助于其热稳定性的提高。

FZXB

参考文献:

[1] HENINI G, LAIDANI G, SOUHI F, et al. Study of static adsorption system phenol/luffa cylindrical fiber for industrial treatment of wastewater [J]. Energy Procedia, 2012(18): 395-403.

[2] GUPTA V K, AGARWAL S, SINGH P, et al. Acrylic acid grafted cellulosic luffa cylindrical fiber for the removal of dye and metal ions [J]. Carbohydrate Polymers 2013 98(1): 1214-1221.

[3] 潘力,曹立瑶,牛梅红. 丝瓜络纤维非织造布的制备及其性能 [J]. 纺织学报 2017, 38(8): 22-26.

PAN Li, CAO Liyao, NIU Meihong. Preparation and properties of nonwoven loofah [J]. Journal of Textile Research 2017 38(8): 22-26.

[4] 陈洪章,刘丽英. 蒸汽爆碎技术原理及应用 [M]. 北京: 化学工业出版社 2007: 1-39.

