

DOI: 10.19333/j.mfkj.2018040300205

# 蒸汽闪爆对废弃山羊毛结构及性能的影响

贾菲, 王露, 侯秀良

(生态纺织教育部重点实验室(江南大学) 江苏 无锡 214122)

**摘要:** 为实现废弃山羊毛的再利用, 采用简单、经济、高效、环保的蒸汽闪爆法对其进行改性处理。通过扫描电镜、X 射线衍射、拉曼光谱等测试手段研究了不同保压时间下山羊毛结构与性能的变化。研究表明: 蒸汽闪爆处理后的山羊毛鳞片层被破坏, 部分二硫键氢键断裂; 蒸汽闪爆会导致部分蛋白质大分子由  $\alpha$ -螺旋链转变为  $\beta$ -折叠链, 从而结晶度下降。尽管蒸汽闪爆处理后的废弃山羊毛的力学性能变差, 但是废弃山羊毛的亲水性得到了改善。

**关键词:** 山羊毛纤维; 蒸汽闪爆; 纤维改性; 结构; 性能

**中图分类号:** TS 103.2      **文献标志码:** A

## Effect of steam explosion on the structures and properties of waste coarse goat fibers

JIA Fei, WANG Lu, HOU Xiuliang

(Key Laboratory of Eco-Textiles( Jiangnan University), Ministry of Education, Wuxi, Jiangsu 214122, China)

**Abstract:** In order to realize the reuse of waste coarse goat fiber, it was proposed to modify it by the method of steam explosion, which is simple, economical, efficient and environmental. The changes of the structure and properties of goat fibers after different holding pressures were studied by SEM, XRD and Raman spectra. The results showed that the scale layers were destroyed, some disulfide bonds and hydrogen bonds were broken after steam explosion. It was also found that some protein macromolecules transformed from  $\alpha$ -helix structure to  $\beta$ -sheet structure, and the crystallinity index was decreased due to steam explosion. Although the mechanical properties of the waste goat fibers after steam explosion were deteriorated, their hydrophilicity were improved.

**Keywords:** goat fiber; steam explosion; fiber modification; structure; property

我国山羊毛纤维资源丰富, 目前养殖的山羊品种有 30 多种, 每年的山羊毛纤维产量达几万吨<sup>[1]</sup>。山羊毛按生产方式的不同可分为以下 3 类: 剪下山羊毛、分梳下脚山羊毛和灰褪山羊毛, 其中剪下山羊毛在山羊毛总产量中占比最大。山羊毛纤维粗硬、无卷曲、抱合力差, 可纺性差, 其中一部分被用来制作毛笔、化妆刷和毛毯等, 绝大部分作为废弃物处理, 通常被丢弃或焚烧, 造成资源浪费。

为充分利用山羊毛资源, 许多学者做了尝试并取得了一定的成果。张春等<sup>[2]</sup>使用物理方法软化山羊毛, 增加卷曲, 提高了可纺性, 但物理方法作用有限。隋淑英等<sup>[3]</sup>采用化学试剂使山羊毛大分子结构发生变化, 从而使纤维变得柔软可纺, 但实验过程造成严重环境污染。王国军等<sup>[4]</sup>探讨了从山羊毛中提取 L-胱氨酸的工艺条件, 表明采用酸水解法提取 L-胱氨酸是可行的, 但酸水解造成仪器腐蚀, 废水处理困难。

蒸汽闪爆的方法是利用蒸汽在高压状态下瞬间释放产生的作用力实现原料的组分分离和结构变化, 其方法对环境无污染且能耗低<sup>[5]</sup>。目前, 对蛋白质类物质采用蒸汽闪爆改性处理的研究有: 柯贵珍等<sup>[6]</sup>采用蒸汽闪爆的方式对桑蚕丝进行改性处理, 使其在氯化钙盐溶液中的溶解度提高; 章玉清

收稿日期: 2018-04-26

基金项目: 江苏省产学研联合创新基金-前瞻性联合研究项目(BY2016022-08); 中央高校基本科研业务费专项资金项目(JUSRP51723B); 江苏高校优势学科建设工程资助项目(苏政办发[2014]37号)

第一作者简介: 贾菲, 硕士生, 主要从事生物基纺织材料的研究工作。通信作者: 侯秀良, 教授, E-mail: houxiuliang@163.com。

等<sup>[7]</sup>以高温花生粕为研究对象,优化了蒸汽闪爆法结合碱溶酸沉法提取花生蛋白质的工艺条件,表明所得蛋白质产品的持水性、乳化性等均有了显著改善;ZHANG 等<sup>[8]</sup>采用蒸汽闪爆法结合氢氧化钠提取羽毛角蛋白,减少了化学试剂的使用量同时提高了提取率。但是,采用蒸汽闪爆方法处理废弃山羊毛的研究鲜见报道。本文旨在探讨不同保压时间下处理废弃山羊毛以达到山羊毛的改性处理,实现废弃山羊毛的再次利用。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与设备

材料:废弃山羊毛(河南明新化妆用有限公司,直径范围为 50~120 μm),丙酮、尿素、氢氧化钠(均为 AR)、L-半胱氨酸(BR)。

仪器:QBS-80 型蒸汽闪爆工艺试验台(河南鹤壁正道生物能源有限公司),GZX-9140 MBE 电热鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司医疗设备厂),EL602 型电子天平(瑞士梅特勒托利多集团),HITACH-SU1510 型扫描电子显微镜(日本日立株式会社),Advantage 633 型拉曼光谱仪(美国 Deltanu 公司),MOS-450 型圆二色光谱仪(法国 Biologic 公司),D8 Advance X-射线衍射仪(德国布鲁克 AXS 有限公司),YG004D 单纤维强伸仪(常州第二纺织仪器厂),HWS 型恒温恒湿箱(上海精宏实验设备有限公司),高速万能粉碎机(浙江瑞安市永利制药机械有限公司)。

### 1.2 实验方法

将山羊毛纤维浸入去离子水中,浴比为 1:30,室温下放置 12 h。在 QBS-80 型蒸汽闪爆工艺试验台中进行闪爆实验,闪爆前,使样品带有 50% 的水分;闪爆时,在 1.8 MPa 压力(对应的饱和水蒸汽温度为 209 °C)、不同保压时间下处理山羊毛纤维。将处理后的山羊毛纤维在 105 °C 下烘干,置于干燥皿中,以供后续测试使用。

### 1.3 扫描电镜(SEM)测试

采用扫描电子显微镜观察山羊毛纤维的表面形貌。在室温 21 °C、相对湿度 65% 条件下,将样品放在导电胶上,经过喷金处理后置于加速电压为 5 kV 的扫描电镜下观察。

### 1.4 广角 X-射线衍射(XRD)测试

测试条件:Cu 靶,镍单色滤光片,X 光管工作电压为 40 kV,工作电流为 40 mA,扫描范围为 3°~50°,扫描速度为 2°/min,步长为 0.02°。测试前将处理前、后的山羊毛纤维分别剪成长度为 1~2 mm

的短纤维。结晶指数计算公式为:

$$CI = \frac{I_{9^{\circ}} - I_{14^{\circ}}}{I_{9^{\circ}}}$$

式中:CI 为结晶指数,%; $I_{9^{\circ}}$  为 XRD 曲线  $2\theta=9^{\circ}$  左右的最大衍射峰强度; $I_{14^{\circ}}$  为 XRD 曲线峰谷  $2\theta=14^{\circ}$  处的衍射强度。

### 1.5 圆二色谱(CD)测试

按照 MA<sup>[9]</sup> 的方法将闪爆处理前的山羊毛纤维和在 1.8 MPa、5 min 条件下经闪爆处理后的纤维溶解,离心取上清液进行测试。测试条件:测定波长范围 190~250 nm,比色皿光程为 1 mm,扫描速度为 0.5 nm/s;检测环境 25 °C,氮气;以溶解羊毛的溶液作为标样。使用 BioKine 软件确定样品的二级结构百分含量。

### 1.6 拉曼光谱(Raman)分析

采用拉曼光谱仪,输出功率为 5 mW,设置显微镜的放大倍数为 100 倍,扫描范围 1 800~400  $\text{cm}^{-1}$ ,扫描时间 200 s,分别对处理前、后的山羊毛进行测试。

### 1.7 纤维强力及回潮率测试

强力测试按照 SN/T 2671—2010《纺织原料断裂强力及伸长试验方法》进行,拉伸速度为 10 mm/min,夹距为 10 mm,预加张力为 0.5 cN,由于测试对象是天然毛纤维,强力变异系数较大,故测试根数为 300 根,取平均值。回潮率按照 GB/T 6500—2008《毛纤维回潮率试验方法 烘箱法》进行测试。测试环境均为温度 21 °C,相对湿度 65%,测试前在该条件下平衡 24 h。

## 2 结果与讨论

### 2.1 山羊毛纤维表面形貌分析

羊毛主要由鳞片层和皮质层组成,鳞片可保护毛干、抵抗外界物理化学作用的侵蚀,而皮质层对羊毛的物理机械性能起决定作用<sup>[10]</sup>。处理前、后的山羊毛纤维电子照片如图 1 所示。可以看出,随着保压时间的延长,山羊毛纤维表面颗粒化现象愈见明显,图 1(e) 是处理 5 min 的山羊毛纤维在高速粉碎机下粉碎 2 min 得到的山羊毛粉末,可以看出蒸汽闪爆处理有助于山羊毛粉末的制备。

图 2 是不同处理条件下相应的扫描电镜图,由图 2 中(b)、(c)、(d) 图表明蒸汽闪爆的方法使得羊毛纤维受到剧烈的机械作用力。由图 2(b) 可看出,羊毛纤维表面鳞片有少许被破坏,同时存在纤维被劈裂的现象;图 2(c) 中纤维表面大部分鳞片剥落且损伤愈加明显;图 2(d) 中可清晰看到,大量剥落的鳞片

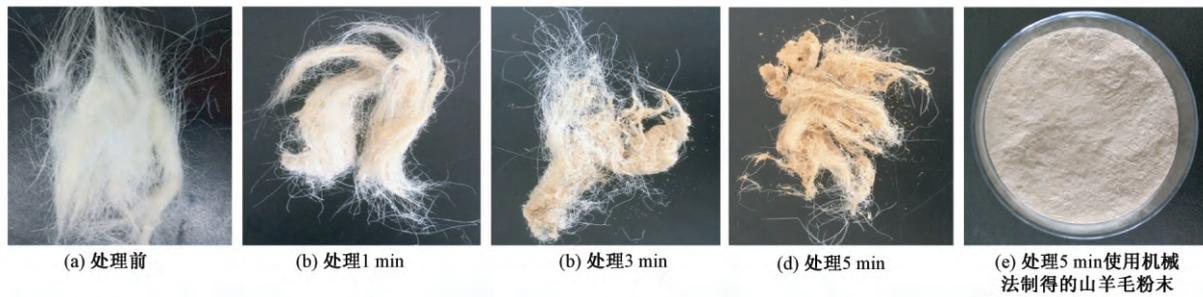


图 1 处理前、后山羊毛纤维电子照片

以及纤维在机械作用下被劈裂而露出的髓腔。

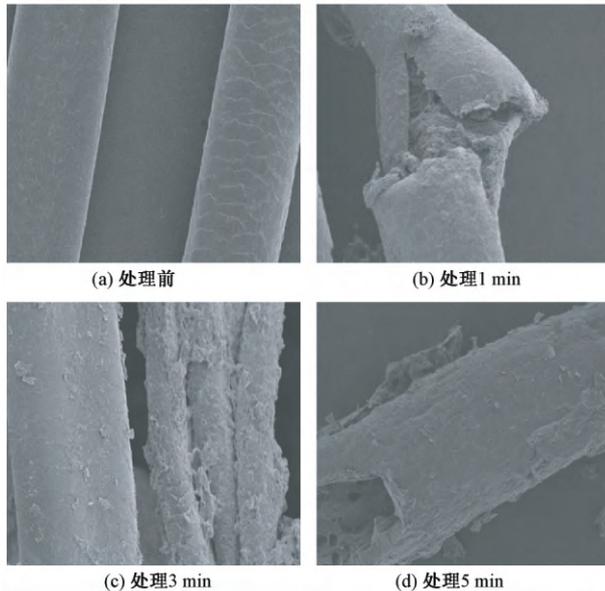


图 2 处理前、后山羊毛扫描电镜图(×500)

## 2.2 山羊毛纤维的二级结构分析

为研究经不同保压时间处理的山羊毛纤维的二级结构变化,进行 XRD、CD、拉曼光谱测试分析,未经处理的山羊毛纤维作为空白对照,如图 3 所示。可以看出,处理前、后纤维的 XRD 谱图均具有 2 个明显的衍射峰,分别为:  $2\theta=9^\circ$  左右较强的衍射峰和  $2\theta=15^\circ\sim 31^\circ$  之间的弥散衍射峰。这 2 个衍射峰都是  $\alpha$ -结晶与  $\beta$ -结晶的共同衍射峰<sup>[11]</sup>。与未处理的山羊毛纤维相比,处理后的山羊毛纤维的峰形尖锐程度明显下降,这是因为在蒸汽闪爆过程中,高温高压饱和水蒸汽的瞬间释放使纤维受到了机械断裂作用,打开了山羊毛纤维分子间内部的交联键,促使  $\alpha$ -螺旋向  $\beta$ -折叠转变,结晶指数下降约 38%。

图 4 是未处理的山羊毛纤维以及在 1.8 MPa、5min 条件下闪爆处理的纤维的 CD 谱图。可以看出:经闪爆处理后,192、208~222 nm 处特征吸收峰强度变小,表明  $\alpha$ -螺旋含量减少;205、180~190 nm 处峰强度变大,表明  $\beta$ -折叠构象含量增多;200、212 nm 处无规卷曲构象的峰强度增强,所以无规卷

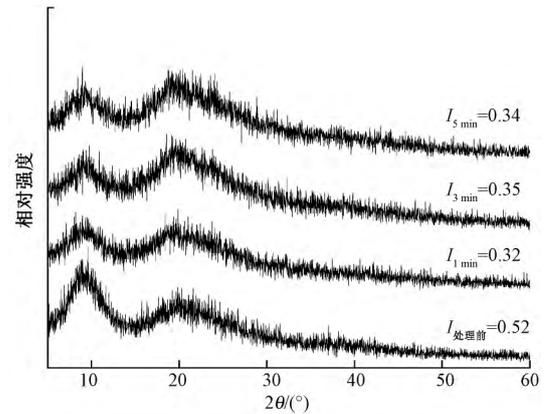


图 3 处理前、后山羊毛纤维的 XRD 图

曲含量也增多<sup>[12]</sup>。这是因为蒸汽闪爆产生的机械作用力破坏了氢键,使得  $\alpha$ -螺旋构象伸展开来一部分转化为  $\beta$ -折叠,另一部分转变为无规卷曲。处理前、后山羊毛纤维大分子构象含量变化如表 1 所示,处理后山羊毛  $\alpha$ -螺旋链含量减少了 18.7%、 $\beta$ -折叠含量增加了 34.5%。

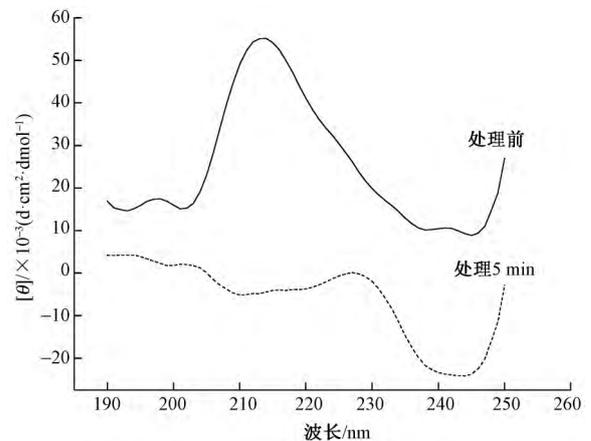


图 4 处理前、后山羊毛纤维的 CD 谱图

表 1 处理前、后山羊毛纤维大分子构象含量变化 %

样品	$\alpha$ -螺旋	$\beta$ -折叠	$\beta$ -转角	无序结构
处理前	0.215	0.140	0.296	0.354
处理 5 min	0.028	0.485	0.226	0.355

由于在  $1450\text{ cm}^{-1}$  处的  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_3$  的谱带不受肽链主链构象变化的影响,故以该峰的谱带强度对

实测的羊毛纤维的拉曼光谱进行归一化,如图 5 所示。可以看出,在闪爆处理前,羊毛角蛋白在  $570\sim 485\text{ cm}^{-1}$  区域的 S—S 由最稳定的 gauch-gauch-gauch 构象支配<sup>[13-14]</sup>,而经闪爆处理后羊毛角蛋白的拉曼光谱显示在  $570\sim 485\text{ cm}^{-1}$  处的强度明显下降,并且能量较不稳定的 trans-gauch-trans 构象含量增加、gauch-gauch-gauch 构象含量下降。据研究表明,S—S 谱带的峰面积与  $\text{CH}_2$  谱带的峰面积之比可表征二硫键的含量,且该比值越大,二硫键含量越高<sup>[15]</sup>。经计算得出闪爆处理后的山羊毛纤维中二硫键含量减少。由拉曼光谱图可看出,闪爆处理过的山羊毛纤维  $\alpha$ -螺旋构象占比减小, $\beta$ -折叠构象占比增大,无规卷曲构象占比也增大,这与 CD 测试分析的结果是一致的。

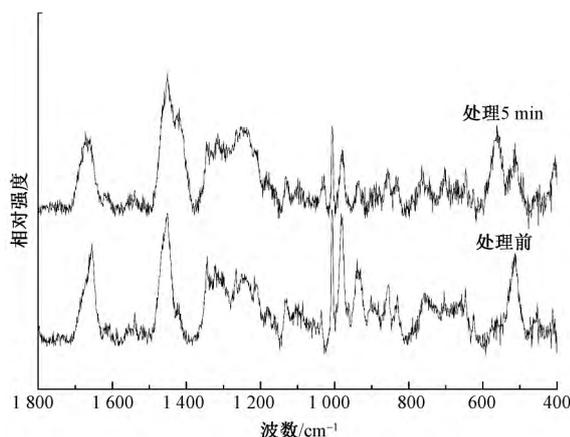


图 5 处理前、后山羊毛纤维的拉曼光谱图

### 2.3 山羊毛纤维吸湿性分析

羊毛中含有 80% 以上的角蛋白,而角蛋白大分子中含有大量的亲水基团,所以山羊毛纤维是亲水纤维,但由于羊毛表面存在类脂层,使其表面具有疏水性。处理前、后山羊毛纤维的吸湿性能见图 6。可以看出,处理后,山羊毛纤维的回潮率变大。由于蒸汽闪爆的剧烈作用劈裂了纤维,同时破坏了山羊毛纤维表面的鳞片,水分子与样品接触的比表面积增大,纤维中的无定形区增多、结晶度下降,水分子更容易进入纤维内部,所以处理后的山羊毛纤维的吸湿能力提高了 58%。

### 2.4 山羊毛纤维力学性能分析

在蒸汽闪爆过程中不同保压时间处理的山羊毛纤维机械性能变化如表 2 所示,可以看出:处理后的山羊毛纤维断裂强度和断裂伸长率均有不同程度的减小,且闪爆保压时间越长,其性能降低的程度越大。这是因为蒸汽闪爆的作用力使山羊毛纤维劈裂,产生弱结,导致纤维的断裂强度和断裂伸长率下降。由于闪爆处理 5 min 后的样品大部分已断裂成

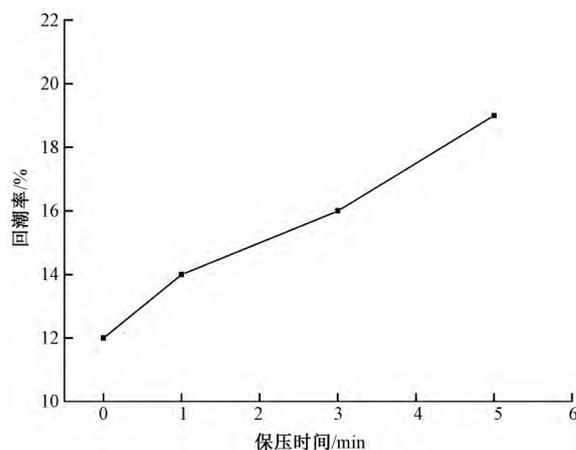


图 6 处理前、后山羊毛纤维的吸湿性

小于 10 mm 的短纤维,无法进行强力测试,故未给出数据。

表 2 处理前、后山羊毛纤维的力学性能变化

保压时间/min	断裂强力/cN	断裂伸长率/%
0	54.06	45.54
1	43.41	40.70
3	38.98	38.40
5	-	-

## 3 结 论

蒸汽闪爆处理可以使山羊毛纤维表面的鳞片剥落,且随着保压时间的延长变化越明显。蒸汽闪爆处理后,山羊毛的二硫键含量明显下降, $\alpha$ -螺旋链大分子含量减少约 87%, $\beta$ -折叠链含量增加约 71%,而结晶度下降约 38%,从而导致纤维吸湿性增高,拉伸力学性能降低。蒸汽闪爆改性法为山羊毛粉末化提供了一种简单的预处理方法。

### 参考文献:

- [1] 姚金波,狄剑锋,杨锁廷,等. 我国山羊毛资源及开发利用现状[J]. 纺织学报,1995,16(4):55-57.
- [2] 张春,李珍. 山羊毛的改性及应用[J]. 毛纺科技,1995,23(1):13-16.
- [3] 隋淑英,孙永军,朱平. 山羊毛的化学软化处理工艺的研究[J]. 青岛大学学报(工程技术版),1994(2):59-63.
- [4] 王国军,熊洁羽,赵德建,等. 山羊毛提取 L-胱氨酸工艺研究[J]. 化工进展,2002,21(2):116-119.
- [5] 孙芳芳,侯秀良,张莉,等. 蒸汽闪爆与碱处理结合法制备棉秆皮纤维[J]. 化工新型材料,2015(10):76-78.
- [6] 柯贵珍,王善元,徐卫林. 蚕丝蒸汽闪爆改性后的形态结构研究[J]. 高分子学报,2004,1(1):103-106.
- [7] 章玉清,杨瑞金,张文斌,等. 蒸汽闪爆结合碱溶酸沉

- 法提取高温花生粕中的蛋白质 [J]. 食品工业科技, 2013, 34( 14): 278-282.
- [ 8 ] ZHANG Y ,ZHOA W ,YANG R. Steam flash explosion assisted dissolution of keratin from feathers [J]. *Acs Sustainable Chemistry & Engineering* , 2015 , 3 ( 9) : 150717112248006.
- [ 9 ] MA B QIAO X ,HOU X ,et al. Pure keratin membrane and fibers from chicken feather [J]. *International Journal of Biological Macromolecules* ,2016 ,89: 614-621.
- [10] 于卫东. 纺织材料学 [M]. 北京: 中国纺织出版社, 2006: 19-20.
- [11] 侯秀良,刘启国,王善元. 采用 WAXD、DSC 技术研究山羊绒、羊毛纤维的结晶结构 [J]. *东华大学学报(自然科学版)* ,2004 ,30( 3) : 86-89.
- [12] LI C H ,NGUYEN X ,NARHI L ,et al. Applications of circular dichroism ( CD ) for structural analysis of proteins: qualification of near-and far-UV CD for protein higher order structural analysis [ J ]. *Journal of Pharmaceutical Sciences* ,2011 ,100( 11) : 4642.
- [13] ACKERMANN K R , KOSTER J , SCHLÜCKER S. Conformations and vibrational properties of disulfide bridges: Potential energy distribution in the model system diethyl disulfide [J]. *Chemical Physics* , 2009 , 355( 1) : 81-84.
- [14] SCHLUCKER S , LIANG C , STREHLE K R. Strehle , et al. Conformational differences in protein disulfide linkages between normal hair and hair from subjects with trichothiodystrophy: A quantitative analysis by Raman microspectroscopy [J]. *Biopolymers* , 2006 ,82 ( 6) : 615-622.
- [15] 周文龙,孙铠. 羊毛鳞片表层类脂结构对羊毛特性的影响 [J]. *毛纺科技* ,2001 ,29( 1) : 17-21.