

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017040240204

离子液体与蛋白酶联合处理羊毛工艺的研究

楼国亮, 王利平, 尹雷雷, 张 蒙

(内蒙古工业大学 轻工与纺织学院, 内蒙古 呼和浩特 010080)

摘要: 采用[BMIM]Cl及黏度更小的[EMIM]Cl的离子液体对羊毛进行处理,研究离子液体对羊毛处理的强力和上染百分率的影响,确定适宜的处理工艺。在此基础上采用蛋白酶对羊毛进行酶解实验。研究结果表明,在相同处理条件下,[EMIM]Cl处理效果比[BMIM]Cl好,羊毛减量率可达6.30%,而[BMIM]Cl只有5.81%。离子液体与蛋白酶联合处理,羊毛减量率达到10.88%,而只经蛋白酶处理的减量率只有2.14%。[EMIM]Cl和[BMIM]Cl预处理的羊毛上染百分率分别为92.91%和88.76%;只经过蛋白酶处理的羊毛上染百分率只有74.32%。离子液体预处理的羊毛断裂强力小于蛋白酶处理的羊毛,但强力保留率仍旧保持在80%以上。

关键词: 离子液体;蛋白酶;羊毛;染色性能;断裂强力

中图分类号: TS 190.5

文献标志码: A

Research on the treatment of wool with ionic liquid and protease

LOU Guoliang, WANG Liping, YIN Leilei, ZHANG Meng

(College of Light Industry and Textile, Inner Mongolia University of Technology, Hohhot, Inner Mongolia 010080, China)

Abstract: The paper used [BMIM]Cl and viscosity of the smaller [EMIM]Cl ionic liquid to finish wool. The effect of ionic liquid on the strength and dye-uptake of wool was studied, and determine the appropriate treatment process. On this basis, the enzymatic hydrolysis of wool was carried out by protease. The results showed that under the same treatment conditions, the [EMIM]Cl treatment effect was better than that of [BMIM]Cl, and the reduction rate was 6.30%, while [BMIM]Cl was only about 5.81%. With the combination of ionic liquid and protease, the reduction rate of wool reached 10.88%, and the reduction rate was only about 2.14%. The dye-uptake of wool pretreated by [EMIM]Cl and [BMIM]Cl was 92.91% and 88.76% respectively, and the dye-uptake of wool treated by protease was only 74.32%. The fracture strength of the wool pretreated by ionic liquid is less than that of wool treated by protease, however, the retention rate remained above 80%.

Keywords: ionic liquid; protease; wool; dyeing property; breaking strength

羊毛织物以其丰满的手感、舒适保暖、风格厚重或细腻高贵而深受人们的喜爱。羊毛纤维表面覆盖着一层有定向摩擦效应的鳞片^[1-2],其疏水性很强,不易润湿,只有在较高温度下才会张开,给羊毛纤维染色带来了很大困难,此外在羊毛织物的加工过程中,如果处理不当容易造成羊毛纤维强力下降^[3]、延伸度降低、容易脆化以及蓬松度下降等损伤,从而会使得羊毛优良的性能下降甚至消失。

目前,袁久刚等^[4]为提高羊毛表面的亲水性,尝试采用对角蛋白具有强溶解能力的氯代-1-丁基-3-甲基咪唑盐离子液体对羊毛进行预处理,以代替传统的含氯氧化剂的化学预处理,减轻对环境的污染,再经过后续的蛋白酶处理^[5-7],以提高羊毛表面的亲水性。研究发现,单独经蛋白酶处理和离子液体处理都只能有限提高羊毛的润湿性能,而二者联合处理能起到协同作用^[8],有效改善羊毛的润湿时间、润湿接触角和吸水量等各项润湿性能。目前,他们所用的离子液体种类有限^[9-11],为了使理论的成果更具说服力及对羊毛的服用性能理论更加完善,本文采用黏度和分子量较小的离子液体及蛋

收稿日期: 2017-04-19

第一作者简介: 楼国亮,本科,主要研究方向为纺织品染色与功能整理。E-mail: 646837853@qq.com。

白酶分别对羊毛纤维进行处理,在此基础上探讨离子液体和蛋白酶联合处理对羊毛性能的影响。

通过对离子液体和蛋白酶分别改性羊毛纤维的研究成果及工艺的分析,利用二者相互促进机理探索二者联合改性的最佳工艺条件,改善羊毛纤维各项性能包括染色性能^[12]、表面结构、物理机械性能,从而保持或改善织物风格,以提高产品的舒适度和附加值。

1 实验部分

1.1 原料与仪器

原料:羊毛纤维;离子液体(1-丁基-3-甲基咪唑氯化盐、1-乙基-3-甲基咪唑氯化盐),纯度 $\geq 99\%$, $[H_2O] \leq 1\%$ (上海爱纯生物科技有限公司);枯草杆菌蛋白酶(150 000 U/g,上海爱纯生物科技有限公司);酸性染料弱酸艳绿 GS ACID GREEN 25(盐城川大化工有限公司);无水硫酸钠、氢氧化钠、硫酸、无水乙醇(致远有限公司),均为分析纯级。

实验仪器见表1。

表1 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
恒温水浴锅	AS-12	佛山市亚诺精密机械制造有限公司
电热鼓风干燥箱	101-OAB	佛山市亚诺精密机械制造有限公司
电脑测色配色系统	CM-3600A	日本柯尼卡公司
紫外分光光度仪	UV-2100	上海予腾生物科技有限公司
电子单纤维强力机	YB0016	常州市第一纺织设备有限公司
电子分析天平	BS223S	北京赛多利斯仪器系统有限公司

1.2 测试方法

减量率:采用BS223S电子分析天平分别对经离子液体和蛋白酶处理前后进行质量称量,并按式(1)计算:

$$P = \frac{M_i}{M_0} \times 100\% \quad (1)$$

式中: P 为减量率; M_i 为对应条件下处理后的羊毛质量; M_0 为初始羊毛质量。

强力保留率:按照GB/T 3916—1997《纺织品卷装单根纱线断裂强力和断裂伸长率的测定》,采用YB0016自动单纤维强力机对实验前后的羊毛进行单根断裂强力测定,并按式(2)计算羊毛强力保留率:

$$I = \frac{F_i}{F_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中: I 为强力保留率; F_i 为对应条件下处理后的羊毛断裂强力; F_0 为初始羊毛断裂强力。

K/S 值:采用CM-3600A电脑测色配色系统测试染色后羊毛的 K/S 值,根据测得的 K/S 值变化绘图,求出上染速率的变化。

上染百分率:设置不同实验组,分别在不同染色条件下进行不同时间的染色处理。采用UV-2100紫外分光光度仪对染料进行吸光度的测定,并按式(3)计算上染百分率:

$$E = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中: E 为上染百分率; A_0 为染料初始吸光度; A_t 为染料 t 时刻的吸光度。

2 实验结果与分析

2.1 离子液体对羊毛减量和断裂强力的影响

羊毛由鳞片层、皮质层和髓质层组成。离子液体对羊毛纤维的处理会破坏纤维鳞片层和皮质层的一些基团,实现对纤维的减量,改变羊毛的物理性质,改善羊毛纤维的品质。同时,离子液体对羊毛纤维的处理会影响纤维的断裂强力,为了符合工业生产的要求,在对羊毛纤维进行改性的时需要注意羊毛纤维的断裂强力是否符合实际服用用途。

采用[BMIM]Cl在不同温度和浓度下对羊毛纤维处理实验结果见表2。采用[EMIM]Cl在不同温度和浓度下对羊毛纤维的处理实验结果见表3。

表2 [BMIM]Cl在不同温度和质量浓度下对羊毛减量率和断裂强力影响

温度/ ℃	质量浓度/ (g·L ⁻¹)	减量率/%			强力保留率/%		
		15 min	30 min	45 min	15 min	30 min	45 min
100	0.5	4.11	4.61	4.88	96.16	95.26	94.52
	1.0	4.79	5.17	5.44	94.55	93.53	90.14
	1.5	4.89	5.23	5.49	94.51	93.39	88.97
110	0.5	4.85	5.21	5.44	95.62	92.42	92.01
	1.0	5.22	5.79	6.14	93.42	91.79	88.41
	1.5	5.41	5.88	6.22	92.85	90.00	85.40
120	0.5	5.11	5.39	5.62	93.88	91.81	89.74
	1.0	5.63	5.92	6.22	89.42	87.11	86.48
	1.5	5.80	6.10	6.32	87.51	85.84	83.80

由表2可知,经离子液体[BMIM]Cl处理后的羊毛较未处理羊毛的有明显的减量。在同质量浓度的离子液体和处理时间下,减量率随温度升高而提升;在同温度和处理时间下,减量率随质量浓度增大而提升;在同质量浓度和温度条件下,减量率随处理时间延长而提升。通过离子液体预处理提高实验对羊毛的减量率,羊毛的断裂强力损失增大。

表3 [EMIM]Cl在不同温度和质量浓度下对羊毛减量率和断裂强力影响

温度/ ℃	质量浓度/ (g·L ⁻¹)	减量率/%			强力保留率/%		
		15 min	30 min	45 min	15 min	30 min	45 min
100	0.5	5.20	5.44	5.80	89.15	88.91	87.02
	1.0	5.66	5.94	6.21	87.14	85.99	84.60
	1.5	5.80	6.11	6.34	86.20	84.02	82.55
110	0.5	5.33	5.80	6.14	87.77	86.40	85.50
	1.0	5.84	6.30	6.48	86.33	84.17	82.54
	1.5	6.15	6.44	6.61	85.55	83.90	80.80
120	0.5	5.81	6.10	6.20	86.40	85.67	84.40
	1.0	6.22	6.59	6.68	84.84	80.62	79.60
	1.5	6.30	6.60	6.82	82.48	80.02	78.04

由表3可知,经离子液体[EMIM]Cl处理羊毛的效果与[BMIM]Cl的作用类似,但[EMIM]Cl在同样条件下,处理羊毛的减量率效果要优于[BMIM]Cl,但对羊毛的断裂强力也存在负面影响,减量率越高,强力保留率越低。

根据结果显示,在同样环境条件下,2种离子液体在温度为110℃,质量浓度1g/L,处理时间为30min时的条件下对羊毛的处理效果要优于其他条件下的处理效果。

2.2 离子液体与蛋白酶联合对羊毛的处理

2.2.1 对羊毛减量和断裂强力的影响

用枯草杆菌蛋白酶处理经过离子液体和未经过离子液体处理的羊毛,测得羊毛的减量率和断裂强力,计算强力保留率,其结果见表4。

表4 不同pH值下离子液体与蛋白酶联合处理对羊毛减量率和断裂强力的影响

处理条件	pH值	减量率/%	强力保留率/%
[BMIM]Cl + 蛋白酶	7.5	8.69	89.63
[EMIM]C + 蛋白酶	8.0	9.22	87.51
[EMIM]C + 蛋白酶	7.5	9.30	82.39
[EMIM]C + 蛋白酶	8.0	10.88	80.17
蛋白酶	7.5	1.87	97.25
蛋白酶	7.5	2.14	96.61

经过离子液体预处理的羊毛减量率明显高于只经蛋白酶处理的羊毛,且同种离子液体或不经离子液体处理的羊毛,在pH值为8时减量率会高于pH值为7.5时的减量率。经过离子液体预处理的羊毛的断裂强力小于只经蛋白酶处理的羊毛,因此不适用于对强度要求较大的纺织品,对于常规服饰可以应用。

2.2.2 上染百分率和K/S值

对不同条件处理的羊毛进行染色,测得染料上

染百分率及K/S值见表5及图1。

表5 离子液体预处理与未经过预处理上染百分率

处理条件	pH值	上染百分率/%
[BMIM]Cl + 蛋白酶	7.5	88.59
[EMIM]C + 蛋白酶	8.0	88.76
[EMIM]C + 蛋白酶	7.5	91.63
[EMIM]C + 蛋白酶	8.0	92.91
蛋白酶	7.5	70.59
蛋白酶	8.0	74.32

由表5可以看出,经过蛋白酶处理的羊毛上染百分率明显低于经过离子液体预处理的羊毛,且pH值为8时,羊毛的上染百分率高于pH值为7.5时的上染百分率,离子液体处理羊毛,使羊毛表面结构发生变化,使得更多染料分子吸附在羊毛纤维上。

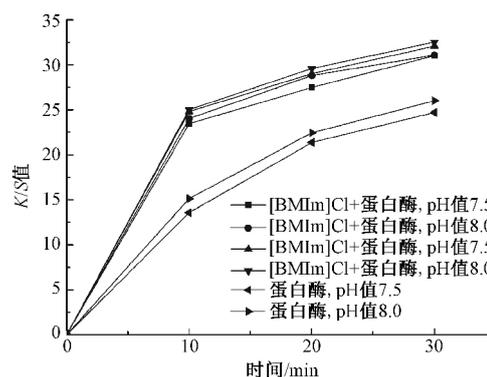


图1 羊毛染色不同时间的K/S值

由图1可以看出,在同一时间经过离子液体预处理的羊毛对染料的吸附比未经预处理的羊毛吸附染料更多,且经过黏度较小的离子液体[EMIM]Cl处理的羊毛对染料的吸附速率高于经过[BMIM]Cl处理的羊毛。

离子液体预处理对蛋白酶水解羊毛有促进作用,经过离子液体预处理的羊毛在染色过程中对染料的吸附速率明显大于只经蛋白酶处理的羊毛,并且染料对羊毛的上染百分率也高于未经预处理的羊毛。

3 结论

采用离子液体对羊毛纤维进行预处理能够明显提高蛋白酶对羊毛纤维改性的效果,且采用黏度较小的离子液体对羊毛的处理效果会优于黏度较大的离子液体。

首先,离子液体对羊毛的处理会影响羊毛纤维的表面结构和物理机械性能,溶解羊毛表面的部分鳞片,破坏羊毛纤维的一些基团,从而帮助蛋白酶能够更容易接触到羊毛纤维蛋白质,同时,离子液体对

羊毛的处理会影响羊毛纤维的质量和断裂强力,减轻羊毛纤维的质量,有利于羊毛纤维的服用性能,但离子液体也降低了羊毛纤维的断裂强力,会使羊毛纤维的应用受到限制,所以在使用离子液体处理羊毛时,要根据羊毛的用途,控制实验条件,使羊毛纤维有较适宜的强力保留率。

[BMIM]Cl 及 [EMIM]Cl 与蛋白酶联合处理羊毛,由于羊毛纤维的鳞片层基团发生变化,此时蛋白酶对羊毛纤维的酶解作用更易进行,蛋白酶处理使染料分子能够更容易对羊毛进行染色,且染色速率和上染百分率也有提高。

参考文献:

[1] 袁久刚. 离子液体-蛋白酶处理对羊毛表面性能的影响[D]. 无锡: 江南大学, 2010.
[2] 黄玉丽, 王宪迎, 王树兰. 羊毛生物法防毡缩技术的研究[J]. 印染, 2004(6): 1-3.
[3] 汪南方, 翦育林. 离子液体处理羊毛的染色性能[J]. 纺织学报, 2011, 32(9): 79-83.

[4] 袁久刚, 王强, 范雪荣, 等. 离子液体/蛋白酶对羊毛表面的亲水化改性[J]. 纺织学报, 2010, 31(3): 83-87.
[5] 刘君妹, 张威, 贾立霞. 用蛋白酶对羊毛改性处理综述[J]. 河北工业科技, 2004(3): 58-61.
[6] 李全海, 张引. 蛋白酶在羊毛纤维改性方面的应用[J]. 河北纺织, 2006(2): 57-64.
[7] 王妮. 酶及其在羊毛加工中的应用[J]. 四川纺织科技, 2001(1): 31-33.
[8] 郭丽涛, 乐长高. 离子液体中的酶催化反应[J]. 化学通报, 2012(5): 400-406.
[9] 黄武, 赵敬, 夏一峰. 安全环保型绿色溶剂-离子液体的应用及展望[J]. 浙江化工, 2009(9): 20-24, 12.
[10] 吴鹏. 绿色离子液体的合成与应用[J]. 科技与创新, 2016(2): 117.
[11] 李永红. 绿色溶剂: 离子液体及其应用[J]. 化学工程师, 2006(8): 27-29.
[12] 袁久刚, 范雪荣, 王强. 离子液体对蛋白酶处理羊毛染色性能的影响[J]. 天津工业大学学报, 2008(5): 70-74.