

DOI: 10.19333/j.mfkj.2017030340204

# 羊毛织物 TGase 酶法亲水性改性研究

刘款款 韩雪 刘海飞 王欣

(齐齐哈尔大学 轻工与纺织学院 黑龙江 齐齐哈尔 161006)

**摘要:** 为了改善羊毛织物的亲水性能,利用 TGase 能够催化  $\epsilon$ -聚赖氨酸接枝到羊毛上的性质,采用不同工艺的 TGase 酶法对羊毛织物进行亲水性整理,测定整理后羊毛织物的  $K/S$  值、润湿时间、静态接触角、透湿性、回潮率等性能指标。实验结果表明: TGase 催化  $\epsilon$ -聚赖氨酸接枝羊毛织物能显著地缩短润湿时间,增加  $\epsilon$ -聚赖氨酸用量可进一步缩短润湿时间,提高羊毛织物的润湿性能;而适量的接枝能提高羊毛织物的透湿性,对回潮率的影响不大。

**关键词:** 谷氨酰胺转氨酶;  $\epsilon$ -聚赖氨酸; 接枝; 羊毛; 亲水性能

中图分类号: TS 195

文献标志码: A

## Study on the modification of hydrophilicity of wool fabrics with Transglutaminase

LIU Kuankuan, HAN Xue, LIU Haifei, WANG Xin

(College of Light Industry and Textile, Qiqihar University, Qiqihar, Heilongjiang 161006, China)

**Abstract:** In order to improve the hydrophilicity of wool fabrics, the nature of Transglutaminase catalyzing  $\epsilon$ -poly-L-lysine grafted to wool is used. Different processes of transglutaminase on wool is adopted to conduct hydrophilicity finishing, and by doing this, capability index such as  $K/S$  value of wool, wetting time, the static contact angle, moisture-penetrability, moisture regain are measured. The results of the experiment show that Transglutaminase catalyzing  $\epsilon$ -poly-L-lysine grafted to wool will significantly shorten the wetting time and even further by increasing the  $\epsilon$ -poly-L-lysine to some extent, meanwhile, enhance the wettability of the wool fabric. The adequately grafted wool can improve the moisture-penetrability, but has little influence on the moisture regain.

**Keywords:** Transglutaminase;  $\epsilon$ -poly-L-lysine; grafting; wool; hydrophilicity

与合成纤维相比,羊毛纤维是一种吸湿能力很强的纤维,其静电现象并不严重,但是当环境的相对湿度低于 45% 时,羊毛也会因摩擦而产生静电,因此有必要对羊毛制品进行适度的亲水性整理<sup>[1-2]</sup>。在日益强调环保的今天,人们希望能够利用更加安全、环保、高效的整理方法来提高羊毛织物的各项性能<sup>[3]</sup>,所以采用酶法改性羊毛织物,再研究其性能变化,是一种绿色环保的方法,符合纺织发展的趋势,更扩大了羊毛改性研究的范围,有着很好的发展前景<sup>[4]</sup>。谷氨酰胺转氨酶(Transglutaminase,

EC2.3.2.13,以下简称为 TGase)是一种可以催化蛋白质大分子中谷氨酰胺侧基上的  $\gamma$ -羧酰胺基和赖氨酸侧基上的  $\epsilon$ -氨基发生酰基转移反应,形成蛋白质大分子间  $\epsilon$ -( $\gamma$ -谷氨酰)赖氨酸异肽键共价交联的转移酶<sup>[5]</sup>。 $\epsilon$ -聚赖氨酸(也可简称为  $\epsilon$ -PLL)是一种天然的微生物代谢产物,系经分离、提取、精制获得,具有热稳定性好、水溶性好、安全无毒、抑菌谱广并且可生物降解的特性,在溶液中呈现聚阳离子性。羊毛纤维是一种典型的蛋白质纤维,纤维的分子结构中含有可被 TGase 催化的谷氨酰胺残基质量分数约为 5.5%。因此,富含伯胺基的  $\epsilon$ -聚赖氨酸( $\epsilon$ -PLL)可以作为酰基受体被 TGase 催化酰基转移反应来实现羊毛生物接枝功能化改性<sup>[6]</sup>,其反应原理如图 1 所示。

收稿日期: 2017-03-30

第一作者简介: 刘款款,本科,主要研究方向为纺织品功能整理。通信作者: 韩雪, E-mail: hanxue073@163.com。

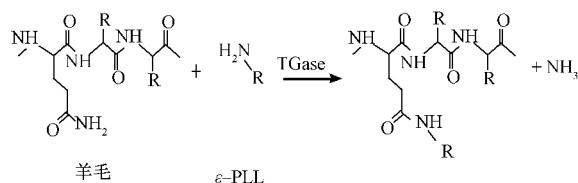


图1 TGase催化羊毛接枝ε-聚赖氨酸(ε-PLL)的反应原理

研究证实: TGase 可以催化 ε - 聚赖氨酸接枝到羊毛上, 并且具有良好的抗菌性能<sup>[7-8]</sup>。本文采用不同 TGase 法处理羊毛织物, 研究羊毛织物的亲水性能、润湿性能的变化。

## 1 实验

### 1.1 材料及试剂

材料: 羊毛织物(市售)。

试剂: 微生物谷氨酰胺转胺酶(酶活 60U/g, 泰兴市一鸣生物制品有限公司); ε - 聚赖氨酸(郑州拜纳佛生物工程有限公司)。

### 1.2 试样的制备

#### 1.2.1 羊毛预处理

织物热水浸渍 → KMnO<sub>4</sub> 预处理 (KMnO<sub>4</sub> 4% (owf), JFC 1 g/L, 40 °C, pH 值 4.0, 浴比 1:20, 30 min) → 皂洗 (45 °C, 15 min) → 中和水洗 (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 2% (owf), 45 °C, 10 min) → 清水冲洗 → 烘干 (50 °C) → 脱色 (HAc 体积百分数 1%, NaHSO<sub>3</sub> 6% (owf), 40 °C, 浴比 1:20, 30 min) → 清水冲洗 → 烘干 (50 °C)。

#### 1.2.2 TGase 催化羊毛织物接枝 ε - 聚赖氨酸

将 KMnO<sub>4</sub> 预处理的织物经温水润湿后置于 pH 值 6.5 的 PBS 缓冲体系 (TGase 0 ~ 20 U/g, ε - 聚赖氨酸 0 ~ 3% (owf)) 中, 在 40 °C 下水浴振荡 12 h, 取出水洗, 50 °C 烘箱中烘干待用 (本文中的不同 pH 值的 PBS 缓冲液均由 0.02 mol/L NaH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 和 0.02 mol/L Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶液制备)。本文实验处理羊毛织物采用的不同工艺参数如表 1 所示。

表1 各试样的工艺参数

试样编号	TGase 活力/(U·g <sup>-1</sup> )	ε - 聚赖氨酸用量/(% (owf))
1#	0	0
2#	20	0
3#	0	2
4#	20	1
5#	20	2
6#	20	3

### 1.3 测试方法

#### 1.3.1 织物染色及 K/S 值测定

振荡水洗烘干后取出, 采用直接染料进行染色。染色处方为直接染料 GB-01S 用量 2% (owf), 浴比为 1:30, 98 °C 染 10 min。染色工艺为: 浸入染液 → 直接染料染色 → 清水水洗 → 50 °C 烘箱烘干。

将染色后布样在 Datacolor 600 测色仪上测定 K/S 值, 采用 D65 光源和 10° 视角, 每个羊毛织物测量 3 次, 取平均值。

#### 1.3.2 润湿性测试

参照 AATCC79: 1986 《Absorbency of Bleached Textile》推荐的方法测定羊毛织物润湿时间: 将羊毛织物平贴在滤纸上, 在距织物 1 cm 高处垂直滴 1 滴去离子水, 记录水滴被织物完全吸收、水膜反光膜消失所需的时间。每个试样选 5 个部位测定, 取平均值, 润湿时间超过 60 min 不再继续测定。

#### 1.3.3 接触角测定

使用 DSA100 液滴形状分析仪测定织物的润湿接触角, 用仪器配备的滴管向织物表面滴 1 滴去离子水 (约 20 μL), 20 s 后拍摄照片, 利用系统软件计算出水滴和羊毛织物表面的接触角, 测定 5 次取其平均值。

#### 1.3.4 透湿性测试

在透湿量杯中加入一定量的水, 取试样将量杯口封住, 室温条件下放置 24 h, 分别称取放置前后透湿量杯的质量, 计算试样单位面积上透过水分的质量, 单位为 g/(m<sup>2</sup>·24 h)。

#### 1.3.5 回潮率测定

按照 GB/T 995—1997 《纺织材料含水率和回潮率的测定 烘箱干燥法》测定试样的回潮率。将试样在标准温湿度条件下平衡 24 h 后进行称量, 然后置于 40 °C 烘箱中, 每隔 10 min 进行称量, 直至前后 2 次称量之差与后一次质量的百分比小于 0.05% 时, 织物质量为干燥质量, 计算试样的回潮率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 TGase 催化 ε - 聚赖氨酸接枝羊毛效果比较

将各试样用直接染料 GB-01S 染色 10 min 后测定其 K/S 值, 结果如图 2 所示。

本文旨在考察 TGase 催化 ε - 聚赖氨酸接枝羊毛后织物的性能, 特别是亲水润湿性能是否有所改变。因为在直接染料染浴中, 未经处理的羊毛织物不能上染, 经酶处理的羊毛织物略有上染, 而含有 ε - 聚赖氨酸的羊毛织物能染得较深的红色, 且 ε - 聚赖氨酸越多, 颜色越深<sup>[9]</sup>。为确定

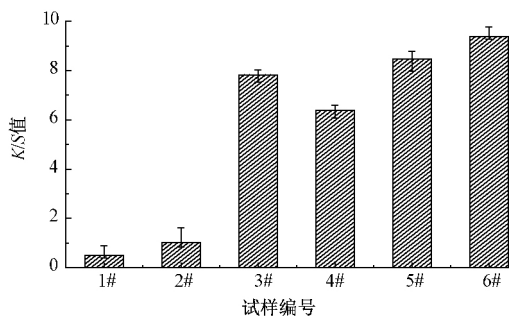


图2 不同工艺处理后羊毛试样染色后的 K/S 值

$\epsilon$ -聚赖氨酸确实有吸附或接枝到羊毛织物上,采用直接染料对羊毛织物进行染色实验,然后测定其 K/S 值,以此判断羊毛织物上是否有  $\epsilon$ -聚赖氨酸存在。

由图2可知,1#空白试样基本不着色,2# TGase 吸附试样略有着色,原因可能是:短时间内,在 pH 值高于羊毛等电点的染液中,羊毛织物表面处于负电荷状态;直接染料是阴离子染料,在染浴中离解成色素阴离子;染色时,羊毛纤维表面负电荷与染料阴离子产生斥力,阻止了染料上染,因此1#空白样基本不着色,2#试样由于 TGase 吸附在羊毛织物上而略有着色,3# $\epsilon$ -聚赖氨酸吸附样和4#、5#、6# $\epsilon$ -聚赖氨酸接枝样均能染得较深颜色。可能由于3#、4#、5#、6#均有带正电荷的  $\epsilon$ -聚赖氨酸存在,降低了羊毛织物表面负电性,羊毛纤维表面负电荷与染料阴离子的斥力减小,染料通过静电引力与羊毛织物上的  $\epsilon$ -聚赖氨酸形成离子键,进行染色。3#与5#试样所用  $\epsilon$ -聚赖氨酸的量虽然相同,但5#接枝试样较3#吸附试样颜色深,说明接枝试样上的  $\epsilon$ -聚赖氨酸含量高于吸附试样上的  $\epsilon$ -聚赖氨酸含量,进一步说明 TGase 可以催化  $\epsilon$ -聚赖氨酸接枝羊毛。4#、5#、6#试样所用 TGase 的用量一样,而  $\epsilon$ -聚赖氨酸的用量依次增加,其颜色也越深。说明随着  $\epsilon$ -聚赖氨酸用量的增加,接枝到羊毛织物上的  $\epsilon$ -聚赖氨酸的量也越高。

## 2.2 润湿时间

分别测试各试样的润湿时间,结果如表2所示。

表2 不同工艺处理后羊毛试样的润湿时间

试样编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
润湿时间/s	>3 600	1 320	397	90	85	81

2#TGase 吸附试样和3# $\epsilon$ -聚赖氨酸吸附试样较1#空白试样的润湿时间明显缩短,说明其润湿性能均有明显改善,而且3#试样较2#试样润湿时间更短,这可能是因为  $\epsilon$ -聚赖氨酸和 TGase 吸附在羊毛织物上,但  $\epsilon$ -聚赖氨酸本身具有大量亲水性基团,较 TGase 有更好的亲水性能,因此使羊毛织物的

润湿时间更短。4#、5#、6#试样经过 TGase 催化羊毛接枝  $\epsilon$ -聚赖氨酸后羊毛织物的润湿时间较1#空白试样有更明显的缩短,这说明接枝反应可以显著的提高羊毛织物的润湿性能,但随着  $\epsilon$ -聚赖氨酸用量的增加,润湿时间并没有很大的差异,这一现象可能是因为接枝反应趋于饱和,也有可能是因为随着接枝量的增加羊毛织物纤维间空隙越来越小,进而影响了水滴的渗透,导致润湿时间没有明显变化,润湿性能没有明显改善。

## 2.3 静态接触角

对不同处理方式的羊毛织物静态接触角测试结果如图3所示。

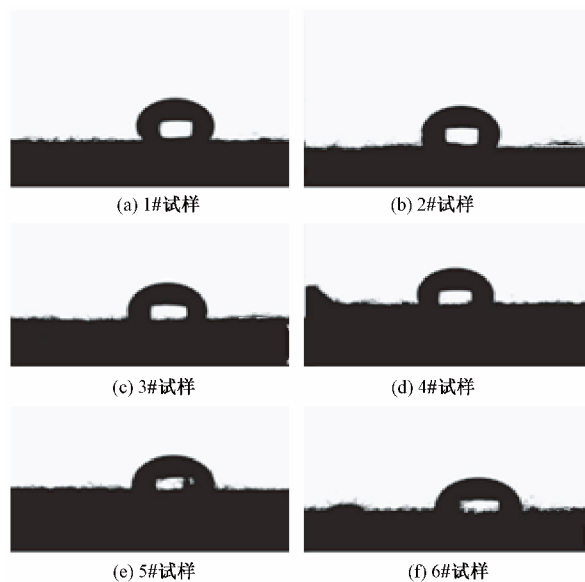


图3 不同工艺处理后羊毛试样的静态接触角

表3为不同处理方式后的羊毛织物接触角,接触角数值越小表示织物的亲水性能越好。1#空白试样的接触角128.37°,2#TGase 吸附试样的接触角为120.96°,3# $\epsilon$ -聚赖氨酸吸附试样的接触角为116.52°,可见 TGase 和  $\epsilon$ -聚赖氨酸的吸附即可在一定程度上改善织物的亲水性能。4#、5#、6#试样的接触角分别为117.45°、108.57°、100.54°,可见 TGase 和  $\epsilon$ -聚赖氨酸共同处理的羊毛织物亲水性能又得到了进一步的提高,并随着  $\epsilon$ -聚赖氨酸用量的增加亲水性能越好。这可能是因为 TGase 催化较大量  $\epsilon$ -聚赖氨酸接枝到羊毛织物上以及少量静电引力吸附共同作用,提高羊毛织物上  $\epsilon$ -聚赖氨酸量,引入了亲水性的羧基和氨基基团,使羊毛织物的亲水性能得到了很大的改善。

表3 不同工艺处理后羊毛试样的接触角

试样编号	1#	2#	3#	4#	5#	6#
接触角/(°)	128.37	120.96	116.52	117.45	108.57	100.54

## 2.4 透湿性

织物的透湿性不仅与织物的穿着舒适度密切相关,对织物的使用性能也有较大的影响。影响织物透湿性的因素主要是水汽通过织物的传递途径<sup>[10]</sup>,一是水汽通过织物空隙的扩散,二是纤维自身的吸湿并在织物水汽压较低的一侧逸出,三是大量水汽分子会产生凝露,通过毛细管作用扩展,在水汽压低处发生较多地蒸发<sup>[11]</sup>。为了评定不同处理后的羊毛织物的透湿性能,分别测定各试样经过24 h后透湿率的变化,结果如图4所示。

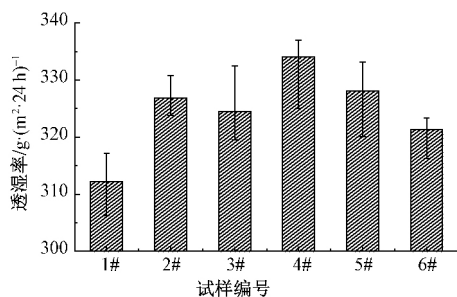


图4 不同工艺处理后羊毛试样的透湿性

2#、3#、4#、5#、6#羊毛试样的透湿率较1#试样的透湿率大,2#TGase 吸附试样和3# $\epsilon$ -聚赖氨酸吸附试样的透湿率又较4#、5#TGase 催化接枝 $\epsilon$ -聚赖氨酸试样的小,较6#接枝试样的大,而4#、5#、6#接枝试样表现出随着 $\epsilon$ -聚赖氨酸用量的增加,接枝反应处理后的羊毛织物的透湿性依次减小,但不同处理后的羊毛织物试样的透湿性能整体变化不大。产生这种现象的原因可能有以下几方面:一方面是因为处理后的羊毛织物较空白织物的纤维间空隙变小,透湿率变小;另一方面处理后的羊毛织物试样因润湿性能得到了改善,可能导致透湿率变大。综合各因素的影响,可以说明适量的TGase 催化 $\epsilon$ -聚赖氨酸接枝到羊毛上可以一定程度的改善羊毛织物的透湿性能。

## 2.5 回潮率

各试样的回潮率测试结果如图5所示。经过不同方式处理后的2#、3#、4#、5#、6#羊毛试样较1#空白试样的回潮率均有所提高,但整体上来看,TGase、 $\epsilon$ -聚赖氨酸的吸附以及TGase 催化羊毛接枝 $\epsilon$ -聚赖氨酸对羊毛织物的回潮率影响不大。

## 3 结论

① TGase 催化 $\epsilon$ -聚赖氨酸接枝羊毛织物能显著地缩短润湿时间,一定程度上的增加 $\epsilon$ -聚赖氨酸

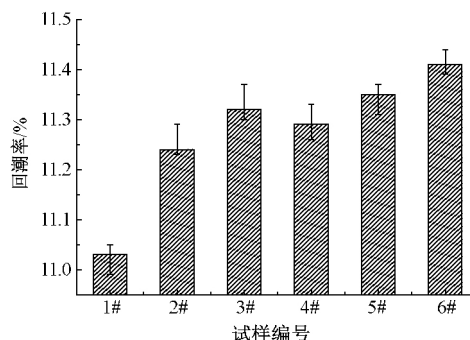


图5 不同工艺处理后羊毛试样的回潮率

酸用量可进一步缩短润湿时间,提高羊毛织物的润湿性能。

② 适量的接枝能提高羊毛织物的透湿性,更利于水汽穿透织物散发到空气中,但对回潮率的影响不大。

## 参考文献:

- [1] 吴秀霞,史丽敏,郭明峰.超细羊毛的结构性能及其织物的植物染料染色性[J].毛纺科技,2017,45(2):12-16.
- [2] 袁文贞.防缩羊毛吸湿性测试的生产实践与研究[J].毛纺科技,2017,45(2):54-59.
- [3] 苏兆伟,韦玉辉.后整理方式对毛织物手感的影响研究[J].毛纺科技,2017,45(3):15-19.
- [4] 何天虹,姚金波.一种羊毛抗静电新方法的研究[J].天津工业大学学报,2003,22(1):25-28.
- [5] 张华莹,张瑞萍,蔡再生.转谷氨酰胺酶用于羊毛改性中的修复作用[J].毛纺科技,2008,36(2):11-14.
- [6] 王强,范雪荣,李艳娟,等.微生物谷氨酰胺转氨酶改善羊毛织物性能[J].纺织学报,2006,27(8):7-11.
- [7] DIPIERRO P, CHICO B, VILLALONGA R, et al. Transglutaminase-catalyzed preparation of chitosan-ovalbumin films [J]. Enzyme and Microbial Technology, 2007, 40(3): 437-441.
- [8] 崔莉,范雪荣,陈坚,等.微生物谷氨酰胺转氨酶对羊毛蛋白纤维改性作用的性能表征[J].过程工程学报,2009,9(2):344-349.
- [9] 金规标. MTG 催化 $\epsilon$ -聚赖氨酸接枝羊毛抗菌整理研究[D].无锡:江南大学,2009.
- [10] 李勇.浅谈服装材料舒适性[J].北京纺织,2005(3):60-61.
- [11] 张柱.服装热湿舒适性和材料的热湿传递特性[J].广西纺织科技,1996(2):21-24.