

蒸汽爆破和微生物酶解处理对剑麻纤维结构的影响

张兰兰, 郝再彬*, 李洋, 黄斌

(桂林理工大学 化学与生物工程学院, 广西 桂林 541004)

摘要: 将蒸汽爆破和微生物酶解两种方法处理的剑麻纤维与对照进行了比较, 利用扫描电镜(SEM)、红外光谱(IR)和热性能分析等仪器对纤维微观表面结构、基团及其热稳定性进行了分析, 同时对化学组分、直径、回潮率、含水率、耐碱性和抗拉强度等也进行了研究。结果表明: 蒸汽爆破对剑麻纤维中的半纤维素组分影响较大, 但在红外光谱中并未形成新的基团吸收; 微生物酶解针对性地降低了木质素和半纤维素的含量, 提高了纤维素比例; 表面有明显刻蚀, 有利提高纤维与树脂材料的粘结性能; 剑麻纤维经两种方法处理后, 热稳定性都有所提高。

关键词: 蒸汽爆破; 微生物酶解; 剑麻纤维; 结构

中图分类号: Q946 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3142(2011)02-0270-05

Effects of steam explosion and micro protease treatments on structure of sisal fiber

ZHANG Lan-Lan, HAO Zai-Bin*, LI Yang, HUANG Bin

(Chemical and Biological Engineering College, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China)

Abstract: In this study, sisal fiber was treated with steam explosion and enzymolysis, and the effect of these two methods on chemical composition, diameter, moisture regain, moisture content, alkali resistance, thermal stability and tensile strength of sisal fiber was tested. Micro-surface structure, the change of functional group of the two kinds of sisal fiber treated were analyzed by scanning electron microscopy (SEM), Infrared spectroscopy (IR), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and Thermal Gravimetric analysis (TG). The results showed that the steam explosion impacted greatly on the sisal fibers about the semi-cellulose component, but there were not new absorption peak in Infrared Spectra. Enzymolysis reduce the content of lignin contrapuntally and increase the content of cellulose in sisal. There was significant etch on the surface of sisal fiber. It was better for the cohesiveness with materials. The thermal stability of sisal fiber was improved, treated by the two methods.

Key words: steam explosion; micro protease; sisal fiber; structure

剑麻(*Agave sisalana*)为单子叶多年生草本植物, 原产于墨西哥的龙加丹半岛, 主产国家有墨西哥、巴西和坦桑尼亚等国。我国剑麻产地主要集中在广东、广西、福建及海南等地(Bledzki等, 1999)。由于剑麻叶子中的硬质纤维具有拉力强、耐海水侵

蚀、耐摩擦和富有弹性等特性, 传统加工业将其用于渔业、航海、矿场、运输用的缆绳、帆布和防水布等的原料, 但经济附加值低, 商业利润小(才红等, 2003)。随着纤维科学的发展和进步, 以及全球性环保意识的增强。采用可再生和可降解的天然植物纤维(如:

收稿日期: 2010-09-15 修回日期: 2011-01-22

基金项目: 桂林理工大学科研启动基金; 广西科学基金(桂科回 0731021); 桂林理工大学有色金属及材料加工新技术教育部重点实验室(0842003)

[Supported by Initial Scientific Research Foundation of Guilin University of Technology; Science Foundation of Guangxi(0731021); Key Lab of New Processing Technology for Nonferrous Metals and Materials Ministry of Education, China, Guilin University of Technology (0842003)]

作者简介: 张兰兰(1985-), 女, 黑龙江哈尔滨人, 硕士研究生, 主要从事植物资源的开发与利用, (E-mail)315243193@qq.com。

* 通讯作者: 郝再彬, 教授, 博士生导师, 研究方向为植物活性生物开发与利用, (E-mail)haozaibin2010@126.com。

剑麻纤维、黄麻纤维、椰纤维和苧麻纤维等)代替合成纤维应用在复合材料领域受到人们广泛关注(章毅鹏等,2007;何莉萍等,2008;张波等,2009;韩海山,2009)。剑麻纤维自身质地不均匀,与基体化合物的粘结性差(唐建国 1998;李新功等,2009),这给其在复合材料中的应用带来了很大障碍。

本实验分别用蒸汽爆破法和微生物酶解法对剑麻表纤维面进行处理,利用扫描电镜(SEM)、红外光谱(IR)和热分析等仪器对纤维微观表面结构、基团及其热稳定性进行了分析,同时对化学组分、直径、回潮率等物理性能也进行了研究,希望能为剑麻纤维在复合材料中的应用提供一定参考。

1 实验部分

1.1 原料和试剂

剑麻纤维:广西剑麻集团有限公司。半纤维素酶:从剑麻厂废水中筛选微生物,实验室自产粗质酶液(酶活=58U)。酶活力定义:以每分钟 1 mg 总蛋白酶,酶解蔗渣木聚糖生成 1mg 还原糖的 1 000 倍为一个酶活力单位。

1.2 仪器和设备

蒸汽爆破机:QB-200 型汽爆工艺试验台,河南鹤壁市正道重机集团;SEM 分析:JSM-5600LV 型扫描电镜,JEOL 公司;红外光谱分析:Nicolet 470 型傅立叶转换红外光谱仪;热重分析:STA 499C 型热分析仪,德国 NETZSCH 公司;万能试验机:AG-20I 型,日本岛津公司生产。

1.3 实验方法

1.3.1 材料处理 (1)未处理的原剑麻纤维,Untreated Sisal Fiber(U-FS),为样品 1。(2)蒸汽爆破处理的剑麻纤维,Steam Explosion-treated Sisal Fiber(SE-FS):(a)无任何前处理,进行蒸汽爆破(韩晓芳等,2003),为样品 2*; (b)室温条件下用 1% NaOH 溶液浸泡(何莉萍等,2008)剑麻纤维 36 h,取 10 g 为一份进行蒸汽爆破处理,并且爆破时加入 100 mL 的 1% NaOH 溶液作为蒸煮液,为样品 2;蒸汽爆破处理:T=4 min,P=2.5 MPa,瞬间释放压力,收集材料,用蒸馏水洗至中性,烘干备用。(3)酶解处理的剑麻纤维:(c)酶解处理的原剑麻纤维,Enzyme-degradable-treated Sisal Fiber(ED-FS),为样品 3;(d)酶解处理样品 2 的剑麻纤维,Enzyme-degradable-treated SE-FS(EDSE-FS),为样品 4;

(4)微生物酶解处理:称取纤维 5 g,加入 180 mL 水,调整 pH=6.0,38 ℃ 恒温水浴,加入 20 mL 的木质素和半纤维素酶液,酶促反应 2 h,取出样品,蒸馏水洗至中性,烘干备用。

1.3.2 化学成分分析 样品中化学组分含量的测定参照国家标准(GB 5889-86)进行。每个样品 3 次平行,相对标准差控制在 3% 以内。

1.3.3 直径测量与抗拉强度分析 直径测量:每种样品选取 50 根,分别采用螺旋测微仪和光学显微镜两种方法测量,并记录数值。抗拉强度的测定参照国家标准(GB 5882-86)进行。纤维断裂强度计算公式: $P=F\rho L/W$

F:断裂最大拉力,N;W:纤维的切割质量,kg;P:抗拉强度,Pa;L:纤维的切割长度,m; ρ :纤维密度,kg/m³。

1.3.4 含水率和回潮率分析 样品中水分含量的测定参照国家标准(GB 5883-86)进行。取 5 g 纤维在 100 ℃ 下烘干到恒重,记录质量,计算含水率和回潮率。每个样品 3 次平行,相对标准差控制在 3% 以内。

$$\text{含水率}(\%) = \frac{\text{烘干前质量} - \text{烘干后质量}}{\text{烘干前质量}} \times 100\%$$

$$\text{回潮率}(\%) = \frac{\text{烘干前质量} - \text{烘干后质量}}{\text{烘干后质量}} \times 100\%$$

1.3.5 耐碱性分析 分别取 5 g 样品,在 7 个浓度的 NaOH 溶液中 50 ℃ 条件下浸泡 2 d。并不断震荡,使反应充分。取出后洗净烘干到恒重,称量并计算质量损失。

1.3.6 物理性能分析 SEM 分析:采用 JSM-5600LV 型扫描电镜观察,加速电压为 20KV。扫描前进行喷碳处理。红外光谱分析:Nicolet 470 型傅立叶转换红外光谱仪检测,采用 KBr 压片。热分析:采用 STA 499C 型热分析仪检测,氮气气氛,升温速率 10 ℃/min,实验终止温度为 500 ℃。

2 结果和讨论

2.1 两种不同处理方法对剑麻纤维化学组分的影响

剑麻纤维的主要成分是半纤维素、木质素、果胶和纤维素,经过处理后,各组分发生了变化。

实验表明:(1)蒸汽爆破处理的样品 2* 在不经浸泡前处理和不加蒸煮剂的情况下,检测数据半纤维的含量不仅没有减少,反而使其有所增加。这是因为国标检测方法是利用半纤维素的碱溶性,对

纤维蒸煮之后进行质量差值计算。蒸汽爆破对纤维的细胞组织有破坏作用,但未用蒸煮剂,所以仍然大部分保留在细胞壁上。经过国标法检测时,能使细胞壁上裸露的半纤维素更好地溶解在检测试剂中,使检测灵敏度提高,检测到的含量增加。经过浸泡预处理和蒸煮的样品 2,其在蒸汽爆破过程半纤维素已经部分水解和随蒸煮剂流失,含量明显降低。木质素的含量没有减少,反而相对含量提高,这与蒸汽爆破时所选蒸煮剂 1% NaOH 溶液不能对木质素起作用,使相对含量增加。

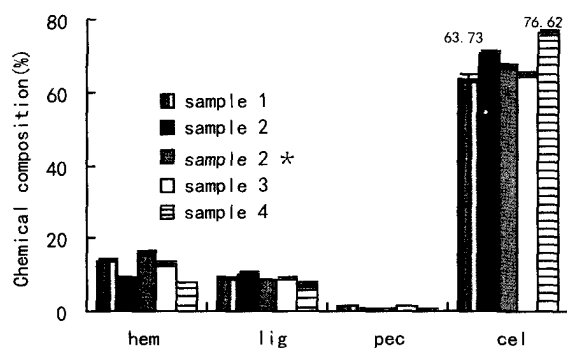


图 1 不同处理方法对 SF 各组分含量的影响
Fig. 1 Effects of different treatment methods on chemical composition of sisal fiber

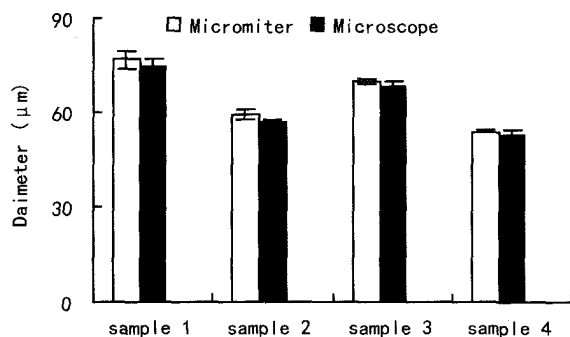


图 2 不同处理方法对 SF 直径的影响
Fig. 2 Effects of different treatment methods on diameter of sisal fiber

(2)通过样品 3 和样品 4 证明,没经过预处理的样品,酶液对其作用效果不明显。说明样品经过蒸汽爆破能,提高了酶液对木质素及半纤维素的酶解作用,它们由不易水洗去的大分子被降解为易水洗去的小分子,从而使纤维素相对含量提高了 20%。

2.2 两种不同处理方法对剑麻纤维直径和抗拉强度的影响

每一根剑麻纤维由 100~200 根原纤维组成(杨

之礼等,1993),所以原纤维纵向分离状态影响到纤维直径和抗拉强度。对 50 根纤维进行直径的测量结果表明:在每种样品的两种处理方法之间没有显著性变化;在四个样品之间蒸汽爆破比酶解处理的变化更加明显,提高纤维束的长宽比(图 2);蒸汽爆破后再酶解,纤维的抗拉强度降低 22%(图 3)。有关文献报道,纤维的力学性和色泽能还受到果胶的影响(高洸等,1992)。本研究中,蒸汽爆破去除了部分果胶成分,一定程度上破坏了纤维的力学性能。

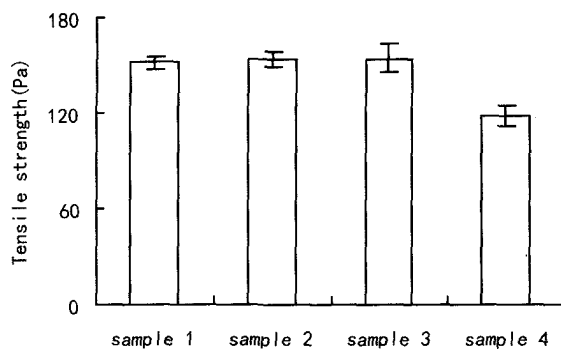


图 3 不同处理方法对 SF 抗拉强度的影响
Fig. 3 Effects of different treatment methods on tensile strength of sisal fiber

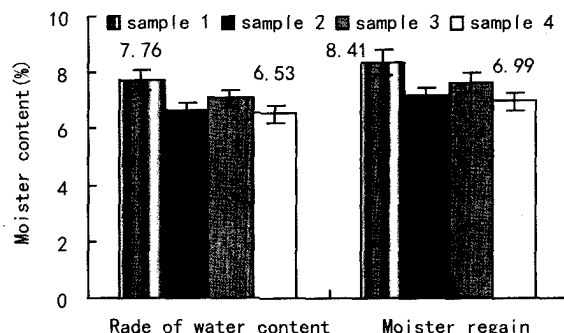


图 4 不同处理方法对 SF 含水率和回潮率的影响
Fig. 4 Effects of different treatment methods on rate or water content and moisture regain of sisal fiber

2.3 两种不同处理方法对纤维含水率和回潮率的影响

蒸汽爆破和酶解处理可以降低剑麻纤维的含水率和回潮率,其中含水率降低 15.8%,回潮率降低 16.9%。这将有利于纤维与疏水性有机树脂的结合,增加他们的相容性(图 4)。

2.4 两种不同处理方法对纤维耐碱性的影响

纤维经过蒸汽爆破后,能大大提高纤维的耐碱性,质量损失降低。再经过酶液处理后能更好的提高纤维对碱液的稳定性(图 5)。

2.5 扫描电镜分析(SEM)

扫描电镜揭示了蒸汽爆破和酶解纤维表面与对照相比的一些明显变化。蒸汽爆破导致纤维束纵向分离,但其表面仍然附着部分杂质。当选用木质素酶和半纤维素酶液处理蒸汽爆破后的纤维,可得到完整和表面杂质较少的纤维丝,这些观察结果和化学组分分析的结果相一致(图 6)。

2.6 红外光谱分析(IR)

蒸汽爆破前后未发生明显变化,但是酶解处理后在 $3\ 700\ \text{cm}^{-1}$ 附近吸收峰的高度明显下降(图 7)。该波数附近主要是醇和酚类物质的羟基特征吸收峰。该实验结果说明,蒸汽爆破只是影响到了材

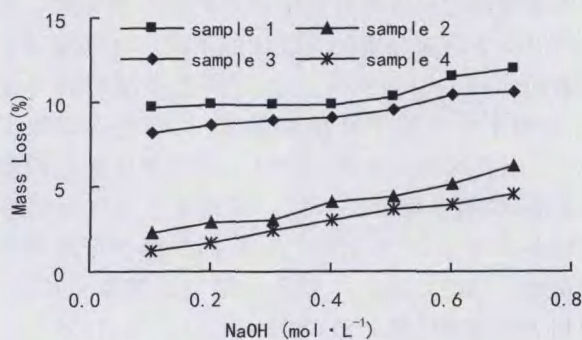


图 5 不同处理方法对 SF 耐碱性的影响
Fig. 5 Effects of different treatment methods on rate or resistance to alkali of sisal fiber

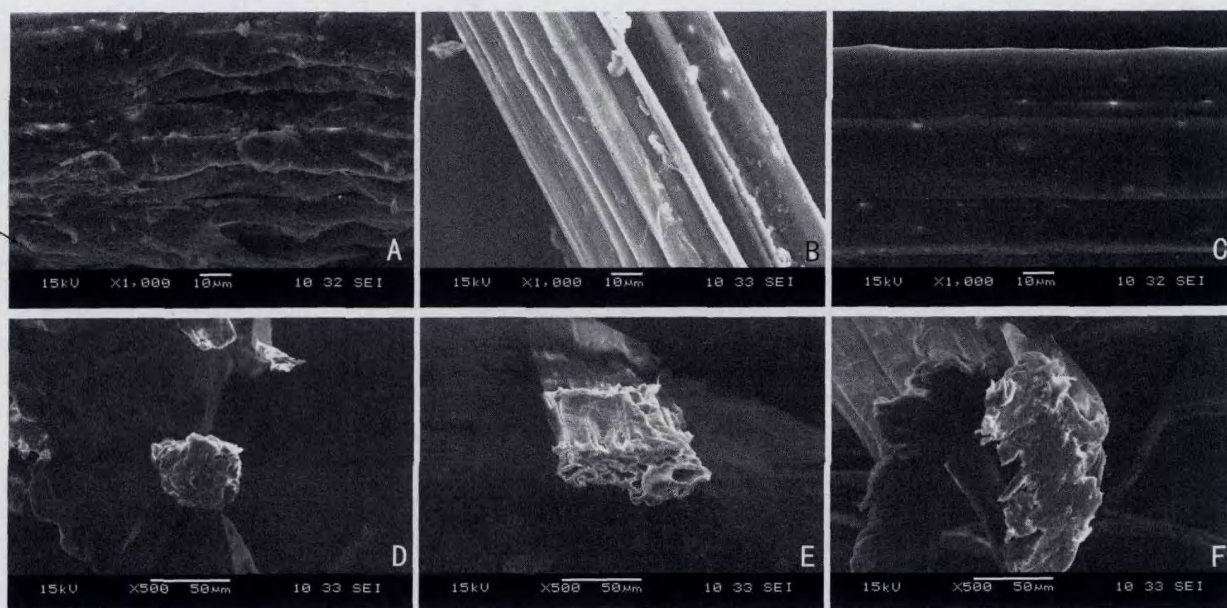


图 6 剑麻纤维扫描电镜图 A. 未处理纤维纵切面; B. 蒸汽爆破纤维纵切面; C. 酶液降解纤维纵切面; D. 未处理纤维横切面; E. 蒸汽爆破纤维横切面; F. 酶液降解纤维横切面。

Fig. 6 SEM of sisal fiber A. longitudinal section of U-FS; B. longitudinal section of SE-FS; C. longitudinal section of EDSE-FS; D. cross section of U-FS; E. cross section of SE-FS; F. cross section of EDSE-FS.

料的物理结构变化,没有影响到化学结构的变化;但经过酶解处理,使材料分子化学键的断裂,活性羟基增多。并且波峰发生了红移。这里的波峰红移现象与前人对褐煤的红外光谱扫描的结果解释相一致(周国江等,2007)。

2.7 两种不同处理方法对纤维热性能的影响

2.7.1 热重分析(TG) 纤维经过处理后,其热稳定性略有提高。半纤维素和纤维素的热解温度分别为 $217\sim 390\ ^\circ\text{C}$ 和 $300\sim 410\ ^\circ\text{C}$,木质素的热解温度较宽(谭洪等,2006)。从中可以看出半纤维素是最不稳定的,在 $200\ ^\circ\text{C}$ 多就开始分解。而纤维经过蒸汽

爆破和酶解后,半纤维素的含量降低,失重的比例和温度也随之向后移动。还有文献报道在纤维表面接枝热稳定性高的物质,可以提高纤维的热稳定性(Suprane 等,2009)。而本研究一方面是利用去除小分子杂质的方法而增加热稳定性;另一方面,蒸汽爆破和酶解处理都增加了纤维的比表面积,却不利于纤维的热稳定性。综合两方面作用的相互抵消,最终其热稳定性略有提高(图 8)。

2.7.2 差热分析(DTG) 研究表明木质素的结构比较复杂,主体为通过醚键连接的三种苯丙烷单体,还有丰富的羟基和甲氧基支链。在热裂解过程中,由

于木质素结构中各种官能团键能的差异而导致了不同的温度下断裂分解的官能团的不同。其低温时木质素的分解主要为支链上的脂肪类羟基断裂生成水,同时小分子的半纤维素裂解,从而可能导致了296℃出肩状峰的出现(图9)。纤维素分解起始温度最高,说明热稳定性较好。纤维素主要失重温度区域在300~410℃之间,370℃的尖峰为纤维素的裂解峰。410℃之后主要的分解失重基本完成,这和相关报道的结果一致(Milosavljevic等,1995)。

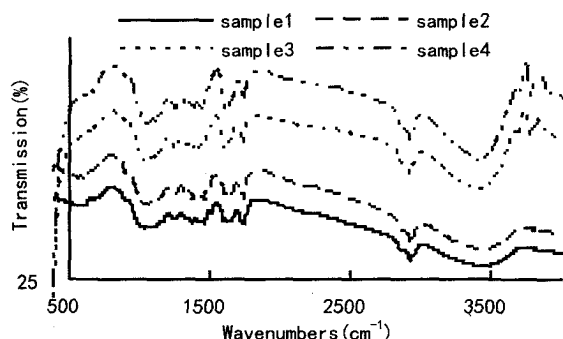


图7 剑麻纤维的红外光谱图
Fig.7 IR spectra of sisal fiber

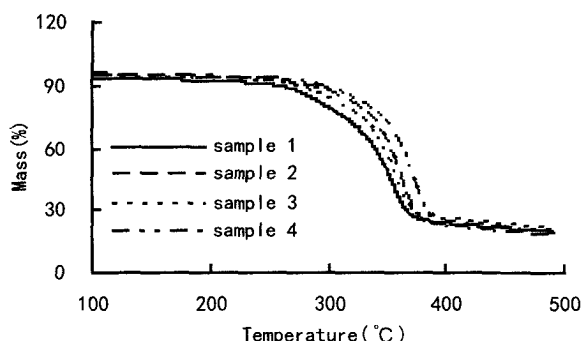


图8 剑麻纤维的热重分析曲线
Fig.8 TG curves of sisal fiber

2.7.3 差示热量扫描分析(DSC) 剑麻纤维经过不同方法处理后,DSC曲线的形状有明显改变。首先,未经过处理的样品1,在296℃附近有明显的放热峰,这可能是由半纤维素,木质素等裸露在纤维表面的小分子分解造成。经过处理后的三个样品,该位置的吸收峰减小,并有明显的消失趋势。这与化学成分分析相一致,说明本研究方法可以有效的去除纤维中的杂质成分。其次,4种样品在370℃附近为纤维素裂解吸热时,消耗大量能量所产生的吸热峰。其中样品4的吸收峰最高,样品1最低;同时样品4的峰值稍向高温方向。说明样品4裂解时需

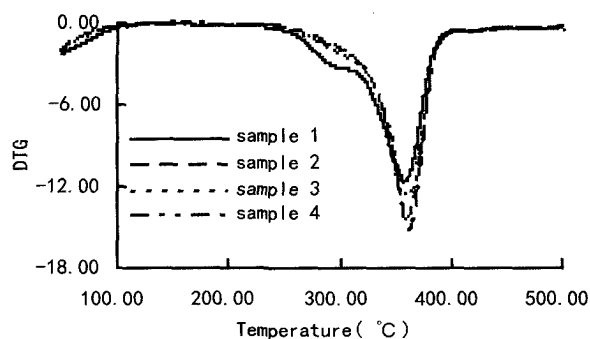


图9 剑麻纤维的热差分析曲线
Fig.9 DTG curves of sisal fiber

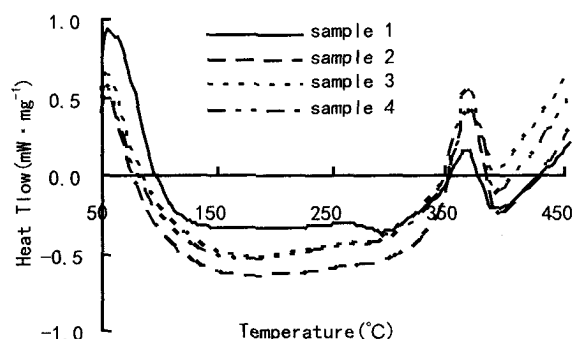


图10 剑麻纤维的DSC曲线
Fig.10 DSC curves of sisal fiber

要的能量要高,其热稳定性增强(图10)。

3 结论

蒸汽爆破和酶解处理可以降低杂质小分子,提高纤维含量。特别是经过酶解处理后,纤维表面有明显的刻蚀,有利于提高纤维与其它有机物的结合,以增加其粘结性,同时纤维的热稳定性也有所改善。

参考文献:

- 何莉萍,田勇. 2008. 剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的拉伸性能[J]. 材料科学与工程学报,26(3):395-399
- Cai H(才红),Wei C(韦春). 2003. The survey and advance in the research of the composites reinforced by sisal fiber(剑麻纤维增强聚合物的研究进展)[J]. Insulating Materials(绝缘材料), 5:50-54
- Gao G(高洸),Liu HM(刘海敏),Yang ZL(杨之礼). 1992. A fundamental study on sisal fiber(剑麻纤维的基础研究)[J]. J South China Univ Tech; Nat Sci Edi(华南理工大学学报·自然科学版),20(3):104-114
- Han HS(韩海山),Sun ZY(孙占英). 2009. Preparation and

(下转第187页 Continue on page 187)

性状,如生境、分布区类型和居群动态特征等与形态性状结合起来进行综合分析。此方面的工作有待于今后完成。

参考文献:

- 中国科学院中国植物志编辑委员会. 1982. 中国植物志(第 65 卷,第 1 分册)[M]. 北京:科学出版社:131
- Dang CL(党承林),Jiang HQ(姜汉桥). 1982. Numerical classification of subtropical evergreen broad-leaf forest at "CAOGOU-MOUNTAIN" in Xichou County, Yunnan(云南西畴县草果山常绿阔叶林的数量分类研究)[J]. *Acta Ecol Sin*(生态学报),2(2):111-132
- Emi Okuyama, Shigeru Fujimori, Mikio Yamazaki, *et al.* 1998a. Pharmacologically active components of Vitis Fructus (*Vitex rotundifolia*). I. The components having vascular relaxation effects[J]. *Nat Med*,52(3):218-225
- Emi Okuyama, Shigeru Fujimori, Mikio Yamazaki, *et al.* 1998b. Pharmacologically active components of Vitis Fructus (*Vitex rotundifolia*). II. the components having anagesic effects[J]. *Chem Pharm Bull*,46(4):655-622
- Gulnur S(古丽努尔·沙比尔哈孜),Pan BR(潘伯荣). 2008. Variability of fruit characters of *Calligonum roborovskii* A. Los. (塔里木沙拐枣果实性状的种内变异研究)[J]. *Acta Bot Borreal-Occident Sin*(西北植物学报),28(2):370-374
- Kawazoe K,Yutani A,Tamemoto K,*et al.* 2001. Phenyl-naphthalene compounds from the subterranean part of *Vitex rotundifolia* and their antibacterial activity against Methicillin-resistant staphylococcus aureus[J]. *J Nat Prod*,54(5):588-591
- Hossain MM,Paul N,Sohrab MH,*et al.* 2001. Antibacterial activity of *Vitex trifolia*[J]. *Fitoterapia*,72(6):695-697
- Ko WG,Kang TH,Lee SJ,*et al.* 2000. Polymethoxy flavonoids from *Vitex rotundifolia* inhibit proliferation by inducing apoptosis in human myeloid leukemia cells[J]. *Food Chem Toxicol*,38(10):861-865
- Li CZ(李春正),Su YF(苏艳芳),Jin XJ(靳先军). 2005. Advances in studies on chemical constituents from plants of *Vitex* and their bioactivities(牡荆属植物化学成分及生物活性研究进展)[J]. *Chin Tradit Herb Drugs*(中草药),36(6):930-938
- Peng YS(彭焱松),Chen L(陈丽),Li JQ(李建强). 2007. Study on numerical taxonomy of *Quercus* (Fagaceae) in China(中国栎属植物的数量分类研究)[J]. *J Wuhan Bot Res*(武汉植物学研究),25(2):149-157
- Shin TY,Kim SH,Lim JP, *et al.* 2000. Effect of *Vitex rotundifolia* on immediate-type allergic reaction[J]. *J Ethnopharm*,72(3):443-450
- Yang J(杨继). 1991. The application of statistical methods to the study of intraspecific variation(数量分析方法在种内变异研究中的运用)[J]. *Chin Bull Bot*(植物学通报),8(1):30-36
- properties of sisal fiber reinforced PP composite(剑麻纤维增强聚丙烯复合材料的制备及性能研究)[J]. *Engineering Plastics Appl*(工程塑料应用),37(5):21-25
- He XF(韩晓芳),Zheng LS(郑连爽),Du YM(杜予民). 2003. Microbial degradation of exploded cotton stalk(蒸汽爆破棉秆的微生物降解研究)[J]. *Transaction of China Pulp and Paper*(中国造纸学报),18(2):27-29
- Li XG(李新功),Wu YQ(吾义强),Zheng X(郑霞),*et al.* 2009. Research progress on interfacial compatibility of plant fibers/biodegradable plastic(植物纤维与生物降解塑料界面相容性研究进展)[J]. *Plastics Sci Tech*(塑料科技),37(7):86-89
- Tang JG(唐建国),Hu KA(胡克鳌). 1998. Modifications of natural fiber and its applications in composite materials(天然植物纤维的改性树脂基复合材料)[J]. *Polymer Bulletin*(高分子化学通报),2:56-62
- Tan H(谭洪),Wang SR(王树荣),Luo ZY(洛仲决),*et al.* 2006. Pyrolysis behavior of cellulose, xylan and lignin(生物质三组分热解行为的对比研究)[J]. *J Fuel Chem Tech*(燃料化学学报),34(1):61-65
- Yang ZL(杨之礼),Gao G(高洸),Liu HM(刘海敏). 1993. Characteristic of morphological structure of sisal fiber(剑麻纤维形态结构的特征)[J]. *J Cellulose Sci Tech*(纤维素科学与技
- 术),1(1):38-44
- Zhang B(张波),Lu SR(陆绍荣),Wang M(王敏),*et al.* 2009. Study on physical and mechanical properties of sisal fiber/polypropylene composite(剑麻纤维/聚丙烯复合材料物理力学性能的研究)[J]. *China Wood-Based Panels*(中国人造板),20(3):104-114
- Zhang YP(章毅鹏),Liao JH(廖建和),Gui WX(桂红星). 2007. Advances on researches of sisal fiber and its composites(剑麻纤维及其复合材料的研究进展)[J]. *Chin J Trop Agric*(热带农业科学),27(5):53-63
- Zhou GJ(周国江),Li QG(李全国),Chang L(常亮). 2007. FT-IR emission spectroscopy analysis of lignite treated by water/heat(水热处理后的褐煤红外光谱分析)[J]. *Hei Long Jiang Institute Sci Tech*(黑龙江科技学院学报),17(5):333-336
- Bledzki AK,Gassan J. 1999. Composites reinforced with cellulose based fibers [J]. *Progress in Polymer Science*,24:221-274
- Milosavljevic I,Suuberg EM. 1995. Cellulose thermal decomposition kinetics: Global mass loss kinetics[J]. *Ind Eng Chem Res*,34(4):1 081-1 091
- Supranee S,Thirawudh P,Nantaya Y. 2009. Mechanical property improvement of unsaturated polyester composite reinforced with admicellar-treated sisal fibers[J]. *Composites: Part A*,40:687-694

(上接第 274 页 Continue from page 274)