

甲壳素浆料生物改性的研究

摘要

甲壳素和壳聚糖是天然生物高分子聚合物,属于碳水化合物中的多糖。目前可用于上浆的甲壳素浆料多为壳聚糖类。甲壳素浆料拥有众多优良性能:成膜性好,耐磨性好,而且具有良好的生物降解性和生物活性、优良的抗菌和抑菌作用。但壳聚糖是长链型高分子化合物,水溶性差,必须在pH值为4左右的酸性环境中才能溶解,这样必然导致对部分上浆纤维和上浆机件的损伤。而且甲壳素浆料是一种低浓高粘浆料,只有在浓度很低(1%~2%)时,其浓度和粘度才维持正比关系。浓度增大后,粘度的增长速度远高于浓度的增长速度,以致浆料对纱线的浸透能力较差。因此,研究用生物酶改善甲壳素浆料的水溶性,并适当降低其粘度,提高上浆性能,对改进甲壳素浆料的实用性具有重要意义,并且符合绿色浆料的发展趋势。

目前,改善壳聚糖的水溶性的途径主要有:

①利用壳聚糖分子结构中的羟基和氨基的反应活性,在分子主链上引入亲水基团,得到水溶性的衍生物;②在温和均相条件下,控制壳聚糖的脱乙酰度在50%左右,制备水溶性壳聚糖;③适当切断壳聚糖的分子链得到水溶性好的产物。第三种途径包括化学降解法、物理场降解法、酶解法等。相对于其它方法,酶解法运用的化学试剂少,对环境污染小,而且反应过程和产物分子量容易得到控制。酶解法就是

利用专一性酶或非专一性酶切断壳聚糖的分子链。相对于价格昂贵的专一性水解酶来说,采用来源广泛,价格相对便宜,易于工业化的非专一性水解酶将是一条极为诱人的途径,具有相当高的实用价值。

本课题选用了大量固体、液体的各种酶制剂进行对比试验,发现液体的纤维素酶、果胶酶、蛋白酶对甲壳素浆料上浆性能的改善效果较为明显,并利用它们之间的协同作用按一定比例复配成复合酶进行处理,效果更好。大量试验分析得出,应用纤维素酶和蛋白酶的复合酶适度处理壳聚糖,能使壳聚糖浆料在浆液的pH值提升到近中性时仍可良好溶解,粘度也可控制在适当范围内。本文详细研究了酶法改性的较好条件(包括温度、pH值、反应时间以及酶用量等)。本文还用改性后的浆料对几种纱线进行上浆试验,测试浆液、浆膜、浆纱的各项性能。并测试了壳聚糖和其他浆料进行混合上浆的性能。

通过对试验数据进行数学分析发现把纤维素酶和蛋白酶按2:1复配得到的复合酶在温度为55℃,酶底物比为1:25条件下处理壳聚糖溶液2个小时,可使壳聚糖溶于pH值为6.5的近中性醋酸溶液,浆料的水溶性得到较大改善。并且酶处理过的甲壳素浆料的粘度可方便地通过控制反应时间而被控制在适合上浆的范围内。浆液、浆膜、浆纱的各项性能优越,上浆性能得到很大改善。

关键词: 浆料, 甲壳素, 壳聚糖, 酶, 生物改性, 上浆性能

STUDY ON BIOLOGICAL MODIFICATION OF CHITIN SIZE

ABSTRACT

Chitin and chitosan are natural macromolecular polymers, which belong to amylose of carbohydrate. At present, chitosan is usually used as chitin size. Chitin size owns many excellent properties, for instance, it can form strong film, and it has good abrasion resistance. Besides, it has good biodegradation and biological activity, eminent antibacterial and bacteriostatic activity. However, chitosan is a kind of long chain polymers whose water solubility is bad. Chitosan can only be solved in acidic solution which pH value is about 4.0, which will result in damage to sizing fiber and machine. Furthermore, chitin size has low concentration but high viscosity. Only concentration is 1%~2%, its viscosity will be in direct proportion with concentration. When concentration goes up, the increasing rate of viscosity is much bigger than that of concentration, which result that the size has bad penetration towards sizing fiber. Therefore, it is very meaningful to study how to use enzyme to improve the water solubility of the size and reduce its viscosity properly.

At present, there are about three ways to improve the water solubility of the chitin size. First, utilizing the reactive activity of the $-OH$ and $-NH_2$, chitosan reacts with chemical agents to produce ramifications which have better water-soluble properties. Second, the

deacetylation degree (D.D.) of chitosan is controlled at about 50% in mild and homogeneous environment to produce water-soluble chitosan. Last, the long chain of chitosan is cut properly to get water-soluble product, which contain three ways, chemical degradation, physical degradation and biological enzymatic degradation. Compared with other methods, biological enzymatic degradation uses less chemical agents, and has less pollution. Besides, the reactive process and the molecular weight of products can be easily controlled. Enzymatic degradation is a way to use special or non-special enzyme to cut the chain of chitosan properly. Compared with expensive special enzyme, non-special enzyme is cheaper and has broader source. It's more practical to use non-special enzyme in industry.

Abundant solid and liquid enzymes were chosen to do the experiments, and liquid cellulase, pectinase and proteinase were found to have obvious effects. Multiple enzymes were made according to the "co-operative effect" between those different hydrolyze enzymes. Lots of experiments and analyses showed that, when multiple enzymes made from cellulase and proteinase deal with chitin size, the pH value of size liquor can be upgraded to around the neuter, and the viscosity of size liquor can be controlled in proper scope. The proper conditions of enzymatic treatment were studied, such as temperature, pH value, react time and the dosage of enzyme. Then the slashing experiment with modified size was done. The performance of size liquor, size film and sized yarns were tested. Besides, the sizing properties of the mixture of chitosan and another size were examined. The reasonable sizing technics were groped for, so as to satisfy the demand of improving the sizing performance of chitin size.

Mathematics analyses on experiments data showed that, when multiple enzymes with cellulase and proteinase in the proportion of 2:1

react with chitosan in the condition that the react temperature is 55°C , the ration between enzyme and substrate is 1: 25, and the react time is about 2 hours, chitosan can be dissolved in acetum whose pH value is 6.5, thus water solubility of the size improves a lot. Besides, the viscosity can be easily dominated through controlling the reactive time. Tests showed that the performance of the size liquor, size film, sized yarns were very good, and the sizing performance of chitin size improved.

Chen Yan (Textile Engineering)

Supervised by Professor Guo Jiansheng

KEY WORDS size, chitin, chitosan, enzyme, biological modification, sizing performance

东华大学学位论文原创性声明

本人郑重声明：我恪守学术道德，崇尚严谨学风。所呈交的学位论文，是本人在导师的指导下，独立进行研究工作所取得的成果。除文中已明确注明和引用的内容外，本论文不包含任何其他个人或集体已经发表或撰写过的作品及成果的内容。论文为本人亲自撰写，我对所写的内容负责，并完全意识到本声明的法律结果由本人承担。

学位论文作者签名：陈燕

日期：2007年1月5日

东华大学学位论文版权使用授权书

学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，同意学校保留并向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版，允许论文被查阅或借阅。本人授权东华大学可以将本学位论文的全部或部分内容编入有关数据库进行检索，可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存和汇编本学位论文。

保密 ，在 _____ 年解密后适用本版权书。

本学位论文属于

不保密 。

学位论文作者签名：

陈燕

日期：2007年1月5日

指导教师签名：

郭世奇

日期：07年1月5日

第一章 绪论

经纱上浆是纺织生产中的一道关键工序。数十年的讨论与生产实践证明：经纱上浆的主要目的是增加耐磨与贴伏毛羽^[1]。

上浆过程中，浆液在经纱表面被覆和向经纱内部浸透。经干燥后，在经纱表面形成柔软、坚韧、富有弹性的浆膜，使纱身光滑、毛羽贴伏，在纱线内部，加强了纤维之间的粘结抱合能力，改善了纱线的部分物理机械性能。合理的被覆和浸透，能使经纱可织性能得到提高。上浆所起的积极作用主要反映在以下方面：增加耐磨，贴伏毛羽，提高纱线断裂强度，保持良好的弹性、可弯性及断裂伸长^[2]。

1.1 上浆用材料的性能要求

1.1.1 上浆用材料的一般性能要求

上浆用材料的性质对上浆效果有着极其重要的作用，浆料必须具备一定的性能，以使用以上浆。浆料的基本结构是由经纱上浆性能要求所决定的。从物质结构的基本理论分析，浆料既要有强的内聚力，又能与其他物质有优异的粘着性。必须符合以下要求：①必定是高分子材料；②这些高分子材料应该是线型的或（及）含有短分子支链的线型大分子，这样的材料才具有好的成膜性，同时保存着良好的大分子活动能力，容易润湿和扩散到纱层中；③这些高分子材料的化学结构应该与所要上浆的纤维材料的化学结构尽可能接近，以便于它们之间有优异的粘附性^[3]。

对于浆料来讲，在上浆、织造、退浆等工序中都各有其要求，作为理想的浆料一般应满足以下条件：浆膜成型能力强，可以增加纱的强力，具有充分的弹性，具有良好的柔软性，粘结力强，耐磨性能好，退浆容易，对浆纱机烘筒等不粘附，浆液具有适当的渗透性和适当的粘度，浆液稳定性好，具有防霉性，与其他浆液

成分具有良好的混溶性，不易起泡沫，无异味，价格低。能满足全部上述广泛条件的浆料，到现在为止还没有研制出。上述条件中，特别重要的有以下几种特性：

(1) 粘附性

由于浆料是粘合剂，因而粘附性是特别重要的特性，特别是对疏水性强的合成纤维，必须用对这类纤维有亲和力的、粘附力强的浆料。上浆经纱在织机上要受到综丝、钢筘、停经片等的摩擦以及纱与纱之间的摩擦，如果浆料与纱线粘附不良，浆膜就会从纱上脱落，使纱线中纤维的抱合力下降，结果产生毛羽，增加了纱线之间的缠结，造成开口不清或经纱断头，影响织造的顺利进行并最终影响布面质量和织造效率。

(2) 粘度的稳定性

为了获得一定的、均匀的上浆率，浆液的粘度必须稳定。要使浆液渗透到纱线的内部，一方面依靠在浆槽内加上的外部压力的作用；另一方面，主要还取决于浆液本身的渗透压的大小。粘度越低，表面张力就越小，也就越容易渗透；但为了使纱上的毛羽贴伏，适当的粘度还是必需的。不过，如果粘度超过了一定程度，渗透性就变差，在纱的表面就会附着大量的浆液；当在高温高湿时，上浆经纱容易发粘，浆液成胶状附在综、筘、梭子上，影响正常织造。为了合理上浆和上浆均匀，必须调制具有适当粘度而且稳定的浆液。

(3) 渗透性

浆料要包覆在纱的外表，使毛羽贴伏，同时需适当渗透到纱的内部，使得单纤维互相胶着。这样就使纱的表面光滑，同时也增加了纱线强力，从而使织造性能得以提高。

(4) 适度的吸湿性

要使浆纱具有良好的柔软性，一定的吸湿性是不可缺少的，而对合成纤维来说，一定的吸湿性使浆纱含有一定量的水分，在抗静电方面也是有利的。尽管一定的吸湿性对浆纱的柔软性和抗静电性都是必要的，但如果吸湿性过大时，纱线与纱线之间在织造时容易粘接，会再次增加毛羽，使纱线的抗摩擦性能再次降低，从而降低织造性能。

(5) 退浆难易性

坯布一般要经过漂、染、整理等加工，因而要求浆料要容易退浆，对漂白、

染整不发生障碍。

(6) 经济性

织布过程的上浆费用约占直接加工费用的 10%~16%。价格低而且上浆效果好,当然是最理想的^[4]。

1.1.2 绿色环保的要求

在纺织生产过程中退浆污染已成为最大的污染源之一,要解决浆料的污染问题,目前主要的研究方向有:采用新型浆纱方式提高经纱可织性,不用上浆或减少上浆量,从浆料方面考虑主要是可生物降解和浆料回收。

绿色环保浆料至少应遵循和满足以下几点原则:

- ① 有利于环保,对生态环境少污染和不污染;
- ② 有利于人体健康,保护人的生命安全;
- ③ 节约能源;
- ④ 少用或不用不可再生资源,最大限度利用再生资源。

因此绿色环保浆料最基本的要求是在生产或原料形成过程中未受污染,浆料在生产过程中不污染环境,在使用过程中对人体、环境无害,可回收利用,可自然降解等^[5]。

1.2 甲壳素浆料的基本性能

目前用于上浆的甲壳素浆料多为脱乙酰甲壳素即壳聚糖类。

1.2.1 甲壳素和壳聚糖的物理性质

甲壳素(Chitin)学名为[(1,4)-2-乙酰胺基-2-脱氧-β-D-葡聚糖],是一种天然生物高分子聚合物,广泛存在于甲壳类生物外壳、昆虫甲皮及真菌、藻类等低等植物的细胞壁中。据估计,地球上每年由生物合成的甲壳素可达100亿吨。它是自然界中仅次于纤维素的第二大有机物,也是除蛋白质以外数量最大的含氮天然有机化合物,是一种取之不尽、用之不竭的再生资源。纯甲壳素为白色或灰白色半透明物质,一般是由虾、蟹壳经稀酸、稀碱处理除去碳酸钙和蛋白质再经脱色处理得到的,不同原料和不同制备方法所得产品的分子量、乙酰基值、溶解

度、比旋度等有差异。生物体中甲壳素的相对分子质量为 $1 \times 10^6 \sim 2 \times 10^6$ ，经提取后甲壳素的相对分子质量约为 $3 \times 10^5 \sim 7 \times 10^5$ 。

壳聚糖 (Chitosan)，学名为[(1,4)-2-氨基-2-脱氧-β-D-葡聚糖]，是由甲壳素经脱乙酰反应后而得到的一种生物高分子，它是生物界中大量存在的唯一一种带正电碱性多糖。壳聚糖是白色无定型、半透明、略有珍珠光泽的固体，相对分子质量因原料不同和制备方法不同，约 $2 \times 10^5 \sim 7 \times 10^5$ 。N-脱乙酰度和粘度(平均相对分子质量)是壳聚糖的两项主要性能指标。一般而言，N-乙酰基脱去 55% 以上的就可称之为壳聚糖。作为工业品的壳聚糖，N-脱乙酰度一般在 70% 以上。N-脱乙酰度在 55%~70% 的是低脱乙酰度壳聚糖，70%~85% 的是中脱乙酰度壳聚糖，85%~95% 的是高脱乙酰度壳聚糖，95%~100% 的是超高脱乙酰度壳聚糖。N-脱乙酰度 100% 的壳聚糖极难制备。通常粘度在 $1000 \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以上的(1% 的壳聚糖乙酸溶液)被定为高粘度壳聚糖， $(1000 \sim 100) \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 的被定为中粘度壳聚糖， $100 \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的被定为低粘度壳聚糖。国外将大于 $1000 \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 的定为高粘度壳聚糖， $(200 \sim 100) \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 的被定为中粘度壳聚糖， $(50 \sim 25) \times 10^3 \text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下的被定为低粘度壳聚糖。

甲壳素、壳聚糖的结构式见图 1-1、1-2。甲壳素的基本组成单位是 N-乙酰氨基葡萄糖，其基本结构单元是甲壳二糖；壳聚糖的基本组成单位是氨基葡萄糖，而基本结构单元是壳二糖。图 1-1、1-2 中大括号内的就是二糖结构单元。

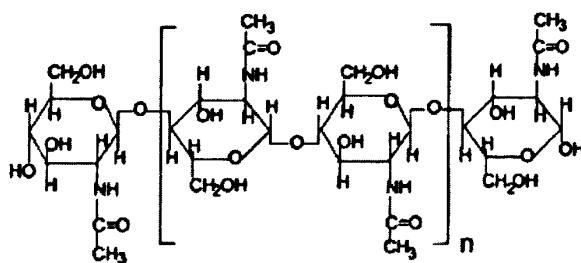


图 1-1 甲壳素的结构式
(Fig.1-1 Structural Formula of Chitin)

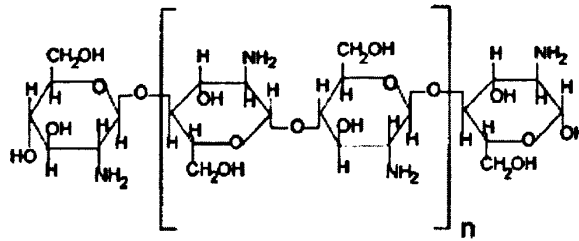


图 1-2 壳聚糖的结构式
(Fig.1-2 Structural Formula of Chitosan)

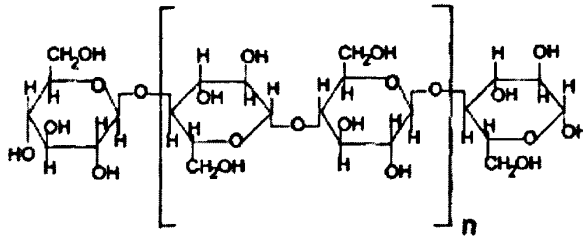


图 1-3 纤维素的结构式
(Fig. 1-3 Structural Formula of Cellulose)

结合以上三个图可看出，甲壳素与壳聚糖同纤维素有着相似的结构，只是大分子中碳2位上的基团不同，分别是乙酰胺基(-NHCOCH₂)、氨基(-NH₂)和羟基(-OH)。根据“相似相容”原理，甲壳素类浆料应该适合纤维素类纤维的上浆。此外，甲壳素、壳聚糖和蛋白质都具有大量的氨基，而且蛋白质纤维含有大量羧基，因此它们具有良好粘附性的基础，甲壳素类浆料也应该适合蛋白质纤维的上浆 [6]。

1.2.2 甲壳素和壳聚糖的化学性质

在特定的条件下，甲壳素和壳聚糖能发生水解、烷基化、酰基化、羧甲基化、磺化、硝化、卤化、氧化、还原、缩合和络合等化学反应，可生成各种具有不同性能的甲壳素、壳聚糖衍生物，从而扩大了两者的应用范围。

甲壳素与壳聚糖大分子中有活泼的羟基和氨基，它们具有较强的化学反应能力。在碱性条件下 C6 位上的羟基可以发生如下反应：

羟乙基化——甲壳素和壳聚糖与环氧乙烷进行反应，可得羟乙基化的衍生物。

羧甲基化——甲壳素和壳聚糖与氯乙酸反应便得羧甲基化的衍生物。

黄酸酯化——甲壳素和壳聚糖与纤维素一样，用碱处理后可与二硫化碳反应生成黄酸酯：

氰乙基化——丙烯腈和壳聚糖可发生加成反应，生成氰乙基化的衍生物。

上述反应在甲壳素和壳聚糖中引入了大的侧基，破坏了其结晶结构，因而其溶解性提高，可溶于水，羧甲基化衍生物在溶液中显示出聚电解质的性质。

在酸性条件下可发生以下反应。

①水解反应

甲壳素和壳聚糖在盐酸溶液中加热到 100℃，便能充分水解生成氨基葡萄糖盐酸盐。

②酰化反应

甲壳素和壳聚糖与酰氯或酸酐反应，导入不同相对分子质量的脂肪族或芳香族酰基。酰化反应可在羟基或氨基上进行。

③酯化反应

甲壳素和壳聚糖可以与浓硫酸、发烟硫酸、三氧化硫 / 吡啶、二氧化硫 / 吡啶、氯磺酸等反应，反应产物在结构上与肝素相似，具有抗凝血作用。硫酸酯化剂最常用的是氯磺酸。在与甲壳素反应中，只在羟基部位进行磺化生成硫酸酯键。而对壳聚糖除羟基外，还会与氨基反应生成磺氨键。

④其他反应

浓硝酸、发烟硝酸可与甲壳素发生反应，生成硝化甲壳素。壳聚糖可与甲醛、戊二醛反应，生成交联壳聚糖(一种阴离子交联树脂)。

⑤螯合重金属

壳聚糖游离氨基的邻位为羟基，因此有螯合二价金属离子的作用(因金属离子的不同而呈现不同颜色)。Cu(II)螯合作用最强，其次为 Ni(II)、Zn(II)、Co(II)、Fe(II)、Mn(II)等。螯合作用是可逆的，但在不同 pH 下有不同的结构。

1.2.3 甲壳素和壳聚糖的溶液性质

了解壳聚糖溶液的性质对壳聚糖的应用研究是十分重要的，而许多从事壳聚糖产品开发研究的人往往忽略了这一点。研究壳聚糖溶液性质对本课题显得尤为

重要。

由于甲壳素大分子中具有稳定的环状结构，大分子之间存在强的氢键作用，使它的溶解性能变差，不溶于水、稀酸、稀碱以及醇醚等有机溶剂，能溶于浓酸（如 HCl ， H_2SO_4 ， H_3PO_4 ）以及无水甲酸，甲壳素的难溶性是影响其发展的主要因素。壳聚糖分子中存在大量的 $-\text{NH}_2$ 基和 $-\text{OH}$ 基，其溶解性能相比甲壳素有所改观，可溶于稀的盐酸、硝酸等无机酸和醋酸等大多数有机酸。但壳聚糖是长链型高分子化合物，不溶于水、碱溶液、稀硫酸、稀磷酸。

壳聚糖在一些低浓度无机酸和有机酸中溶解的实质，是壳聚糖分子链上有众多的游离氨基，这些氨基的氮原子上具有一对未共用的电子，致使氨基呈现弱碱性，于是便能从溶液中结合一个氢离子，从而使壳聚糖成为带阳电荷的聚电解质（实际上可看作是一种高分子盐），破坏了壳聚糖分子间和分子内的氢键，使之溶于水，因此，实际上不是壳聚糖溶于稀酸中，而是带阳电荷的壳聚糖聚电解质溶于水。

壳聚糖的溶解，至少要受三个因素的影响：

①脱乙酰度 脱乙酰度越高，分子链上的游离氨基越多，离子化强度越高，也就越易溶于水；反之，脱乙酰度越低，溶解度越小。

②相对分子质量 壳聚糖分子在分子内和分子间形成许多强弱不同的氢键使得分子链彼此缠绕在一起而比较僵硬，造成相对分子质量越大，缠绕越厉害，溶解度越小。相对分子质量小于 8000 的壳聚糖可直接溶解于水中而不必借助于酸的作用。

③酸的种类 如果把壳聚糖与酸的作用看成是形成了一种高分子盐，那么，有的盐能溶于水，有的盐不能溶于水。

加热和搅拌能促进壳聚糖的溶解，但同时也伴随着壳聚糖的少量降解，如果温度高，时间长，酸浓度大，搅拌太激烈，则壳聚糖分子链降解更厉害。

在酸性水溶液中，壳聚糖分子中的氨基、羟基等极性基团与水分子相互作用而水合，水合后壳聚糖分子逐渐膨胀，且随水合作用的程度加深壳聚糖分子的形状发生变化，完全水合的壳聚糖可形成球状分子。壳聚糖分子形状随溶液的 pH 值变化而发生变化，pH 值的不同使氨基 ($-\text{NH}_2$) 的电荷状态发生改变，pH 值低时，壳聚糖从链状向球状分子变化，粘度减少；pH 值高可使壳聚糖从球状向链状分

子变化,粘度加大。粘度除了受氨基含量及溶解时 pH 值的影响外,还与温度、壳聚糖相对分子质量及溶液中离子的种类有关^[7]。

1.3 甲壳素和壳聚糖的应用领域

近几十年来,国际上十分重视甲壳素资源的开发和利用,一场壳聚糖及其衍生物的开发热正在世界范围内兴起。从 1977 年起,每 2 年召开一次甲壳素和壳聚糖国际会议,极大地推动了世界各国对甲壳素和壳聚糖的研究及产品开发。近年来国内外的科学家都将它作为人体第六生命要素深入进行研究和开发。我国是从 20 世纪 50 年代开始对甲壳素的制备和应用进行研究的。1958 年首先将可溶性甲壳素在纺织中试用,曾作为纺织经纱上浆的浆料代替当时供应紧张的淀粉;在印染行业代替“阿克拉明”作为印花涂料的成膜剂。应该说,我国在这方面的起步较早,但以后就落后于国际水平。现在,对于甲壳素、壳聚糖资源的开发研究越来越重视,有众多的科研机构投入到该课题的研究当中,并取得了不少成果。但总的来说我国在这方面的研究还不够深入,故应大力加强我国在这方面的研究和开发力度^[8]。

甲壳素和壳聚糖的应用范围十分广泛,其中尤以医学、药物、化工、食品、农业、化妆品、纺织等领域的应用最为活跃,而且随着研究开发工作的进一步深入,应用范围还会有更大的发展^[9]。

甲壳素、壳聚糖在纺织印染业可用于制作抗菌防臭纤维、服用纺织品、床上用品、装饰用品、印染固色剂、粘合剂、涂料印花成膜剂、抗静电剂、上浆剂等。

1.3.1 织物整理剂

以壳聚糖为主要成分的织物整理剂是近期国内研究开发的新产品,使织物耐水洗、耐摩擦,提高织物的坚牢度,减少折皱率,并使织物清爽光洁,具有挺括的外观,且耐氯性能好,对织物的强力无影响。更主要的是这类织物整理无甲醛问题对保护人体健康与生态环境具有重要的意义。此外,壳聚糖还可以还用来对织物进行抗菌防霉整理和抗静电整理^[10]。

1.3.2 印染助剂

壳聚糖作为粘合剂与糊料成膜后,具有高度的粘着力,使它连同涂料很坚固地粘着在纤维上,使织物具有较好的搓洗牢度及手感柔软性,在机印、网印时不粘刀口、不堵网。壳聚糖分子中含有大量的 $-NH_2$ 与 $-OH$,与纤维的亲性能好,可以溶入到纤维内部,与纤维活性基团 $-OH$ 与 $-NH_2$ 以氢键或共价键结合。又由于壳聚糖是含氮的阳离子型聚合物,除阳离子型染料外,几乎可与各类染料产生不溶性的沉淀。因此,壳聚糖被认为是阴离子型染料理想固色剂^[11]。

1.3.3 纤维原料

甲壳素与壳聚糖均可在合适的溶剂中溶解而被制成具有一定浓度、一定粘度和良好稳定性的溶液。这些溶液分别通过喷丝装置喷入各自的凝固剂中凝固成纤维,经适当处理后即可获得强度较高的纤维。甲壳素纤维结构特点:横截面近似圆形,纵向面有不规则孔洞^[12]。

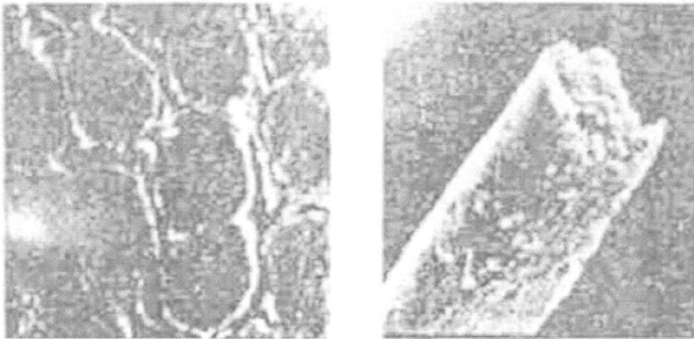


图 1-4 甲壳素纤维的横截面与纵向面
(Fig.1-4 Cross and Vertical Section of Chitin Fiber)

1.3.4 经纱上浆浆料

壳聚糖在酸性溶液中膨化为粘稠性液体,可用作织物的上浆剂。用壳聚糖的乙酸溶液处理纱线或坯布,壳聚糖与纤维有极好的亲和力,它渗入纤维内部,经干燥后,形成一层不溶于水的保护膜。此外,在醋酸铝与硬脂酸钠的水溶液中加入壳聚糖溶液配成上浆剂,然后对织物上浆可制成有良好防渗性的防雨布。单用醋酸铝与硬脂酸钠的水溶液时,织物表面成膜不均一不耐摩擦。硬脂酸铝易剥离,易洗去。加入壳聚糖后,壳聚糖能渗入到纤维内部,干燥后形成一层耐摩擦的坚牢薄膜,使生成的硬脂酸铝被包住,不易剥离。同时还可使防雨布具有很高的强

力和很好的光泽。

甲壳素浆料优点诸多：成膜性好、浆膜强力高、弹性好、耐磨性佳。对特种纤维如陶瓷纤维、玻璃纤维等有良好的上浆效果。而且具有良好的生物降解性和生物活性、优良的抗菌和抑菌作用。但壳聚糖水溶性差，必须在在 pH 为 4 左右的酸性环境中才能溶解，这样必然导致对上浆纤维和上浆机件的损伤。而且甲壳素浆料是一种低浓高粘的浆料，只有在浓度很低（1%~2%）时，其浓度和粘度才维持正比关系。浓度增大后，粘度的增长速度远高于浓度的增长速度，以致浆料对纱线的浸透能力较差，当浆液温度降低时，粘度显著增加，对纱线浸透性能恶化^[13]。

1.4 改善甲壳素浆料上浆性能的方法

改善甲壳素浆料上浆性能，增加其水溶性，降低浆液的粘度主要有以下三种方法：

1.4.1 生成水溶性衍生物

利用壳聚糖分子结构中的羟基和氨基的反应活性,在其分子主链上引入亲水基团,得到水溶性的衍生物;通常有酰化、羟基化、氰化、醚化、烷化、氧化、酯化、接枝与交联,共混等化学方法。可以得到不同性能和功效的甲壳素类衍生物,从而拓宽甲壳素及壳聚糖的应用领域^[14-15]。

1.4.2 控制脱乙酰度

在温和均相条件下,控制壳聚糖的脱乙酰度在50%左右,可大大改善壳聚糖水溶性。有研究发现,使甲壳素在均相条件下进行脱乙酰化反应,脱乙酰度为50%左右的产物具有水溶性。且溶解性与脱乙酰度有着很大的依赖关系,脱乙酰度超60%和低于40%的样品具有很低的水溶性甚至完全不溶。此外,在异相条件下制备的产物,不论其脱乙酰度如何,都不能溶于水。具有较高脱乙酰度的壳聚糖在适当的条件下再进行乙酰化反应,控制脱乙酰度在50%左右,也可得到水溶性产物。造成部分N-乙酰化产物溶于水的原因是后进入分子链的酰基破坏了原有壳聚糖分子链的二次结构,使结晶度变小,几乎为无定形,从而具有亲水性。这个N-

乙酰化的范围较窄，只有在这个范围内，才会有效破坏壳聚糖原有的二次结构，使之接近于无定形^[16-17]。

1.4.3 适当切断分子链

适当切断壳聚糖的分子链得到水溶性较好的产物。由于分子链长的降低，壳聚糖分子中的氢键作用随之减弱，使壳聚糖分子在溶液中具有更大的扩展趋势，引起壳聚糖分子构象发生一定的变化，而链长度和分子构象的变化使得壳聚糖在水中的无序程度增加，从而使其水溶性大为改善；同时，分子链长的降低导致壳聚糖溶液粘度的降低；此外，由于分子内亲水的游离氨基及羟基增多，增湿性和保湿性增强。带正电的游离氨基的增多，还可以与更多带负电的物质结合，使得壳聚糖能够的抗菌抑菌性增强。但仍需注意甲壳素作为上浆材料必须保持一定的粘度。因此控制水解程度显得十分必要^[18-19]。

目前切断壳聚糖的分子链的方法主要有化学降解法、物理场降解法、酶解法等^[20]。

①化学降解法主要NaNO₂法、酸水解法、氧化降解法三种方法，NaNO₂法制得的产品分子量分布太宽，均一性差，降解过程中破坏了氨基，致使壳聚糖的应用受到限制，且生产的三废污染严重；酸水解法制得的产品分子量分布宽，同时产物分离提纯困难，生产成本低，污染严重；氧化降解法制备壳聚糖无毒、无副产物，对环境污染小，但是工艺条件较难掌握，反应的稳定性和重复性差^[21-22]。

②物理降解法主要有辐射降解法、光降解法、超声波降解法、微波降解法几种方法，辐射降解是无须添加物的固相反应，成本低，反应易控，无污染，产品品质高，降解后壳聚糖的生物相容性不受影响，但 γ 射线辐射降解法在壳聚糖的相对分子质量下降到5万以下后降解速度变得十分缓慢，方法局限性大；光降解法光降解过程中壳聚糖分子链上的乙酰氨基葡萄糖单元发生脱乙酰化反应，导致氨基的数量增加，同时使 β -(1,4)糖苷键断裂生成了羰基；超声波降解法的用酸量明显减少，后处理过程大为简化，但是该法突出的缺点是收率太低，导致生产成本过高，要实现工业化还有待于进一步的研究^[23-24]。

③酶解法是用专一性酶或非专一性酶对壳聚糖进行生物降解的方法。目前，已发现有40种左右的专一性或非专一性酶有效。这些酶包括专一性降解酶如壳聚

糖酶、甲壳素酶、溶菌酶等;非专一性降解酶如脂肪酶、蛋白酶、聚糖酶等。酶法因条件温和、选择性高、易于控制、污染小、产物安全性好,而越来越引起重视和关注^[25-26]。

1.5 生物酶改善甲壳素浆料上浆性能的方法

能改善甲壳素浆料上浆性能的酶可分为专一性酶和非专一性酶。这些酶广泛分布于细菌、放线菌和霉菌等微生物中^[27]。

1.5.1 专一性酶

①溶菌酶(lysozyme, EC3.2.1.17): 广泛存在于鸡蛋蛋白及人的唾液中,可以水解细菌肽聚糖的N-乙酰葡萄糖胺长链的 β -(1, 4)-糖苷键,由于甲壳素与肽聚糖的结构十分相似,因此,溶菌酶同样可以水解甲壳素的 β -(1, 4)-糖苷键^[28]。

②甲壳素酶(chitinase, EC3.2.1.14): 广泛分布于细菌、真菌、放线菌等多种微生物以及植物组织和动物的消化系统中。该酶系一般被诱导为多酶复合体:即甲壳素外切酶、内切酶和 β -N-乙酰氨基葡萄糖苷酶。该酶可以降解部分或者完全乙酰化的甲壳素生成低聚壳聚糖,但不能降解完全脱乙酰化的壳聚糖。该酶的底物特异性是要求水解的 β -(1, 4)-糖苷键的两侧至少有一侧是 N-乙酰葡萄糖胺。甲壳素的乙酰化程度对该酶水解壳聚糖的效率有较大影响^[29-30]。

③壳聚糖酶(chitosanase, EC3.2.1.99): 主要存在于真菌和细菌细胞中,在单子叶和双子叶植物的不同组织中也发现有该酶的活性该酶可以降解部分或完全脱乙酰基的壳聚糖,生成低聚壳聚糖,但不能降解完全没有脱乙酰化的甲壳素。该酶的底物特异性要求水解的葡萄糖胺长链的 β -(1, 4)-糖苷键的两侧至少有一侧是葡萄糖胺,这一点正与甲壳素酶相反。壳聚糖酶适合于水解乙酰化度较低的壳聚糖,这也与甲壳素酶相反^[31]。

1.5.2 非专一性酶

目前已发现除了甲壳质酶、壳聚糖酶等专一性水解酶作用外,还发现其他三十多种非专一性酶也会有很好的作用^[32]。

①脂肪酶(lipase): 广泛存在于动物肝脏、植物种子和微生物中,该酶对壳聚糖有一定的降解作用^[33]。

②蛋白酶(proteinase): 由于壳聚糖和蛋白质都含有基团--羟基和氨基和相似链状结构, 该酶对壳聚糖有一定降解作用。目前已发现木瓜蛋白酶(papain)、中性蛋白酶(neutral proteinase)等都有较佳效果^[34~35]。

③纤维素酶(cellulase): 由于壳聚糖和纤维素都是由D-葡萄糖经聚合形成的以糖苷键连接起来的多糖化合物, 结构极其相似, 它们的降解作用也应该相似^[36]。

④半纤维素酶(hemicellulase)、果胶酶(pectinase)、淀粉酶(amylase)、单宁酶(tannase)、葡聚糖酶(dextranase)等聚糖酶(glycanase)对壳聚糖也有不同程度的水解作用^[37~38]。

从作用效果和酶的来源分析, 如此广泛的酶似乎不存在共同的催化基团, 具体的降解机制尚未得到解释。从降解情况可以得到酶降解过程中的几个共同特点: 水解初期, 溶液粘度下降很快, 说明酶以内切方式作用; 反应不遵循米氏方程^[39]。在目前没有办法获得大量而廉价的专一性酶的情况下, 采用非专一性的酶降解壳聚糖无疑具有很高的现实意义, 颇具前途, 是目前研究的热点。国内外都已经在这方面做了大量的研究工作, 但是壳聚糖的非专一性酶降解的许多具体的反应细节尚不清楚, 有待进一步研究^[39]。

1.5.3 复合酶

某些水解壳聚糖的酶类具有协同作用, 采用这些酶组成复合酶, 其水解作用比单一酶要强在适当的条件下。该方法得率高, 适合工业化生产。但是需要注意解决不同酶制剂间的相容性及复合酶的稳定性问题^[40]。

1.6 本课题的目的和意义

甲壳素、壳聚糖及其衍生物具备多种独特的优良性能, 但由于甲壳素难溶、壳聚糖只溶于pH值为4左右的酸性溶液, 而且溶液粘度较高限制了它们在纺织浆料方面的应用。因此, 改善甲壳素、壳聚糖的水溶性, 适当降低其粘度可大大增强它们作为浆料的实用性。

本文1.4所述的改善壳聚糖水溶性的三种方法中, 第一种化学改性的方法会产生污染, 破坏生态平衡。第二种控制脱乙酰度的方法由于目前商业化的生物脱乙酰酶很少, 而使其应用受到限制。因此值得我们注意的是第三种切断壳聚糖分子链的方法: 以往研究发现酶解法通常优于化学降解法和物理场降解法, 这是由

于酶法降解过程和降解产物的分子量分布更容易被控制,从而可以便利地对降解过程进行监控,得到所需一定分子量范围的壳聚糖。而且,酶法降解是在较温和的条件下进行的,相对于其他方法,酶法降解条件温和,降解过程及降解产物分子量分布都易于控制,且不需要加入大量的反应试剂,对环境污染较少,是比较理想的最理想方法。相对于专一性酶来说,非专一性水解酶来源广泛,价格相对便宜,易于工业化,有相当高的实用价值。

但酶法改性目前只是处于实验室研究阶段,进行大规模的工业化生产尚存有
不少困难,期待进行更深入的研究。要最终实现工业化大生产,产生显著的社会经济效益,还必须在其降解机理、降解效率、降解产物的分子量分布、降解产物的分离纯化等方面进行更为深入的研究,并探索新的经济可行的降解方法,开发新的生产工艺。本文旨在采用蛋白酶、纤维素酶等非专一性酶处理甲壳素浆料,提高甲壳素浆料在pH值近中性时的水溶性,并适当降低浆液的粘度,从而增加甲壳素浆料的实际应用价值,适应推广的“两高一低(高压浆力、高浓度、低粘度)”的上浆新工艺。本课题的研究成果将对改进甲壳素浆料的上浆性能有较大指导意义。

第二章 试验的基本方法

2.1 壳聚糖基本性能的检测

2.1.1 水分的测定

准确称取1.5g左右壳聚糖，置于烘箱中于105℃烘5~6h，计算失重。

$$C = \frac{A - B}{A} \times 100\% \quad (2-1)$$

C-- 含水率；

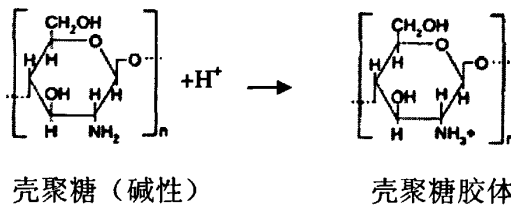
A-- 干燥前壳聚糖的重量；

B-- 干燥后的壳聚糖重量。

2.1.2 脱乙酰度的测定

脱乙酰度的测定方法很多，常用的是酸碱滴定法，其次是红外光谱法、电位滴定法等。酸碱滴定法是最简单的一种测定壳聚糖中自由氨基含量的方法，不需要特殊的仪器，操作简便，试剂易得，特别适合于生产过程中的质量监控，故本文采用酸碱滴定法。

酸碱滴定法的原理是壳聚糖的自由氨基呈碱性，可与酸定量地发生质子化，形成壳聚糖的胶体溶液：



溶液中过量的酸，亦即没有与氨基结合的游离的H⁺，用碱反滴定这些过量的酸，这样从用于溶解壳聚糖的酸量与滴定用去的碱量之差，即可推算出壳聚糖自由氨基结合酸的量，从而计算出壳聚糖中自由氨基的含量。

①测定步骤准确称取0.3~0.5g壳聚糖样品，置于250ml三角瓶中，加入标准0.1mol/L盐酸溶液30ml，在20~25℃搅拌至溶解完全(可加入适量蒸馏水稀释)，加入5~6滴甲基橙-苯胺蓝（体积比1:2）指示剂，用标准0.1mol/L氢氧化钠溶液滴

定游离的盐酸至变成浅蓝绿色。另取一份样品，置于105℃烘干至恒重，测定水分。每个样品各测3次。

②计算

$$NH_2/\% = \frac{(C_1V_1 - C_2V_2) \times 0.016}{G(100 - W)} \times 100 \quad (2-2)$$

式中：C₁--盐酸标准液的浓度，mol/L；

C₂--氢氧化钠准液的浓度，mol/L；

V₁--加入的盐酸标准液的体积，ml；

V₂--滴定耗用的氢氧化钠溶液的体积，ml；

G--样品重量，g；

W--样品的水分，%；

0.016--与1 ml 1 mol/L盐酸溶液相当的氨基量，g。

$$\text{脱乙酰度 (D.D.) } / \% = \frac{(-NH_2)\%}{9.94\%} \times 100 \quad (2-3)$$

2.1.3 粘均分子量的测定

聚合物分子量的测定有许多方法，其中粘度法具有以下优点：仪器设备简单、操作便利、数据处理周期短而且又有相当好的实验精度。把壳聚糖样品干燥恒重，称取1.0~1.2g，用0.1 mol/L的CH₃COONa+0.2mol/L的CH₃COOH配成50ml溶液，此溶液经3号砂芯漏斗过滤精密量取中间部分滤液10ml，移入乌氏粘度之中，用乌氏粘度计于30±0.5℃测定特性粘度[η]，代入Mark-Houwink方程

$$[\eta] = K \cdot M^a \quad (2-4)$$

求得粘均分子量M，其中K=1.64×10⁻³³×DD¹⁴，a=-1.02×10⁻²×DD+1.82(DD为壳聚糖的脱乙酰度)。该方法用于水解初期的，分子量较大的壳聚糖的测定^[41]。

2.2 浆膜性能测定

浆膜性能的好坏对浆纱质量的影响很大，良好的浆膜性能是上浆质量的保证。浆膜良好，贴附毛羽能力、减磨能力都有增强。而且浆膜得吸湿性对纱线的再粘性有很大的影响。

2.2.1 浆膜的制备

将面积为 200mm×300mm、厚 5mm 的长方形磨光玻璃板搁于专用的三角架的调节螺丝的尖端上，用少量的水蘸于玻璃板上，然后把 0.3mm 厚的涤纶薄膜（面积与玻璃板相同）平铺在玻璃板上，用水平仪校正玻璃板水平。配置 3%浓度的浆液，冷却至室温，量取 200mL，慢慢倒在玻璃板上，并用玻璃棒轻轻来回移动，使浆液铺满玻璃板上。自然干燥成膜后，仔细把浆膜从玻璃板上剥下，即为试验用浆膜^[42]。

2.2.2 浆膜吸湿率

取相同浆液的浆膜两块，称重后放入烘箱内（60~70℃）烘至恒重，然后再干燥器内冷却 30 分钟，称重，得浆膜重量 W ，再在 RH=75%的条件下平衡两天，称其重量，得此时浆膜重量 W_1 ，吸湿率按下面公式计算：

$$\text{吸湿率} = \frac{W_1 - W}{W} \times 100\% \quad (2-5)$$

2.2.3 浆膜断裂强力

将浆膜裁成 220mm、宽 5mm 条状试样，放在恒温恒湿室平衡 24 小时，然后在电子单纱强力仪上测试其断裂强力和断裂伸长率（试样夹持距离为 100mm，下降速度为 50mm/min），试验次数为 30 次，计算其平均值。断裂强度计算公式如下：

$$\varepsilon = \frac{N_m}{5h} \quad (2-6)$$

式中： ε —断裂强度（N/mm²）；

N_m —断裂强力(N)；

h —浆膜厚度(mm)。

2.2.4 浆膜的耐磨性

将浆膜裁成符合织物耐磨仪进行平磨试验要求的形状，在 Y522 型织物耐磨仪上进行耐磨试验。由于浆膜厚度的影响，本试验不采用磨破试验，而采用磨损 50 次后浆膜质量减少量来评判浆膜的耐磨性。实验时，选用 150#砂轮，加压重量为 250 克。每种浆膜试验次数为 10 次。

2.2.5 浆膜的定伸长弹性恢复率

浆膜的定伸长弹性恢复率大小反映着浆膜的弹性优劣，直接影响着其对于上浆经纱能否起到积极保护作用。将浆膜裁成 220mm×5mm 条状，在电子单纱强力仪上将试样拉伸到一定长度，然后，然后释负荷取下，过 30 分钟后测试样的长度。试验时夹持距离 100mm，下降速度为 50mm/min，定伸长量取试样断裂伸长的 50%。每种浆膜试验 30 次，求出平均值^[43]。计算公式如下：

$$\varepsilon = \frac{L_1 - L_2}{L_1 - L_0} \times 100\% \quad (2-7)$$

式中：e--定伸长弹性恢复率（%）；

L_0 --试样原长（mm）；

L_1 --试样拉伸后长度（mm）；

L_2 --试样释负荷，松弛 30 分钟后的长度（mm）。

2.3 浆液性能的测定

2.3.1 含固率的测定

浆液的含固率实际上是浆液内含有干浆料的百分数，即浆液内浆料总干重对浆液中的比值。测定浆液含固率的方法有烘干法和糖度计(折光仪)检测法。本论文甲壳素浆料的含固率采用烘干法测定：用量筒量取定量的浆液，测其重量记为 W' ，然后移至烘箱内，在 100~105℃ 烘干至衡重，取出放入干燥器内，冷却 30 分钟至室温，然后称重，记为 W ，并按公式计算含固率。

$$W\% = \frac{W}{W'} \times 100 \quad (2-8)$$

2.3.2 pH值的测定

浆液的pH值不仅影响纱线及织物的物理机械性能，而且对浆液粘度、粘附力、浸透性等有着密切的关系。pH值过高或过低都会对上浆机件有腐蚀作用。浆液的pH值还必须考虑到纱线的性质。浆液的pH值可以用精密pH试纸及pH计来测定。本试验中，采用pH试纸测定甲壳度浆料的酸碱度。测定方法如下：将pH试纸插入浆液中约3~5mm，取出试纸后与标准比色板进行比较，即可判断浆液

的pH值。

2.3.3 粘度的测定

浆液粘度是上浆用浆料的一个重要指标,在本论文中,更是衡量甲壳素浆料降解程度的一项主要指标。粘度与浆料对纱线的被覆和渗透有着很大的关系。影响浆液粘度的有内在在外在两种因素。

①影响浆液粘度的内在因素：分子结构及分子量

壳聚糖是高分子物质,从其高分子链的构象来看,分子量越大,在相同的温度下,能旋转的链节数就越多,向各个方向运动、相互抵消的机会越多,因此大分子链重心相对移动越难,反映出其浆液的粘度越大。而且壳聚糖是环状结构,链节之间转动较为困难,这对于浆料的粘度也有一定的影响。

②影响浆液粘度的外在因素：含固率、温度、pH值

在浆液中,含固率也高,浆液粘度越大。当温度升高时,分子的热运动加剧,分子间作用力减弱,从而使浆液粘度下降;当温度升高是,分子运动减慢,分子与分子之间的作用力较强,流动受阻,浆液的粘度增高。

浆液的粘度测定主要有两种方法:NDJ型旋转式粘度剂,YT821型可调漏斗式粘度计。本文在甲壳素浆液的粘度测定中,采用了NDJ-79型旋转式粘度计。

2.3.4 粘度热稳定性

一个织物品种的织造效率与上浆率有着密切关系,因此适宜且稳定的上浆率是上浆质量的重要保证。这也是纺织厂把热粘度稳定性作为浆料重要指标之一的主要原因。

调配6%浓度的浆液。在样品升到95℃时开始保温计时,每30分钟测定一次粘度值,共测定6次(3小时),后5次测定的粘度值的极差与95℃保温1小时测定的粘度值的比值为粘度波动率。

$$\text{粘度波动率}(\%) = \frac{\max|\eta - \eta_1|}{\eta_1} \times 100 \quad (2-9)$$

式中: η_1 --在95℃保温1小时测得的粘度值, mPa·s;

Max $|\eta - \eta_1|$ --升到95℃保温开始计时,每30分钟测定一次粘度值,共

测定6次，后5次的粘度值极差。

$$\text{粘度热稳定性}(\%) = 100\% - \text{粘度波动率}(\%) \quad (2-10)$$

2.3.5 粘附力测试

使用粗纱法测试粘附力。通常将试验用的浆料按一定浓度配制成浆液,本次实验中采用的是1%的浓度,将配制好的浆液放在烧杯内置于水浴中加热,煮浆过程中用电动搅拌器以一定速度搅拌。浆液温度升至95℃开始计时,保温90min,然后停止加热,调制好的浆液待用。将试验用粗纱轻轻地绕在纱框上,然后将绕在纱框上的粗纱浸入已调制好的95℃浆液中,浸渍5min,将粗纱框取出挂起,粗纱呈垂直状态自然晾干。将已晾干的粗纱试样从框架上剪下,制得的试样待测试^[47]。将待测粗纱试样在恒温恒湿室标准状态下平衡24 h,即可测试上浆粗纱的断裂强力。测试在粘附力测试仪XL-1B上进行,得到的平均断裂强力来反映浆液对被浆纤维的粘附力。测试条件为:夹距100mm,拉伸速度100mm/min,最大负载200N,样本容量为50,温度T=20℃,相对湿度RH=65%^[44]。

2.3.6 上浆率测试

上浆率是反映经纱上浆量的指标,它的定义公式为

$$S = \frac{G - G_0}{G_0} \times 100\% \quad (2-11)$$

式中: S--经纱上浆率;

G--浆纱干重;

G₀--原纱干重。

生产中,经纱上浆率的测定方法有计算法和退浆法。在本试验中,采用退浆法测定经纱上浆率。将浆纱试样烘干后冷却称重,测的浆纱干重 G。然后进行退浆,使用 2%的乙酸溶液退浆,退浆后的纱样放入烘箱烘干,冷却后称其干重 G₁,修正后得 G₀,最后计算退浆率。

2.3.7 浆料生物需氧量(BOD)测定

生物需氧量(BOD)是指在规定的条件下,微生物分解存在于水中的某些可氧化物质、特别是有机物所进行的生物化学过程中消耗溶解氧的量。此生物氧化过

程进行的时间很长,如在20℃培养时,完成此过程需100多天。目前国内外普遍规定于20±1℃培养5天,分别测定样品培养前后的溶解氧,二者之差即为BOD值,以氧的毫克/升(mg/L)表示。

纺织浆料是固体或较高浓度的液体,在测定其BOD之前,需要对所测浆料进行溶解或稀释。稀释的程度应使培养过程中所消耗的溶解氧大于或等于2mg/L且不超过6000mg/L,而剩余溶解氧在1mg/L以上,否则会因稀释带来一定的误差。

测试分为三个部分,对水样预处理、测定和数据收集。

在测试之前,首先要对测试水样进行预处理工作。配制200mg/L的试样,测量其PH值,如果在6.5至7.5之间,则说明可以进行下一步测试,若不在此范围,需要通过H₂SO₄或NaOH调整试样至此范围内。然后量取符合PH值要求的试样157毫升,加入5滴起防硝化作用的ATH,4滴45%的KOH,用密封探头封好。

开启BOD测试仪,按说明书设定好时间,按START进行测定,ENTER确认。

五天后,按ESC开机后,按READ即可得到五天的数据。

2.3.8 浆料化学需氧量(COD)测定

化学需氧量(COD)是指在一定条件下,用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量,以氧的毫克/升(mg/L)表示。水样的化学需要量,可受加入氧化剂的种类及浓度,反应溶液的酸度、反应温度和时间,以及催化剂的有无而获得不同的结果。因此,化学需氧量亦是一个条件性指标,测量过程必须严格按操作步骤进行。

实验分两步进行,一为水样预处理。首先根据浓度选择合适的试剂管,本次实验中选择的试样浓度为0.15g/L,所以选择Lr-浓度的试剂瓶。准备若干个试剂瓶,洗净后烘干。在各试剂瓶中分别加入2mL试样,上下摇动使之混合均匀。并在一个空瓶中加入2mL去离子水样,作标定之用。再放入消解炉中用150℃加热2个小时,加热完后冷却至室温,不可摇动试样。

待试样冷却后,开始进行第二步—测试。将COD仪打开,选择量程Lr,放入空白试样并盖上遮光帽,按TEST进行测试,记录下数据。Lr量程的单位是mg/L^[45]。

2.4 浆纱试验

2.4.1 浆液调制

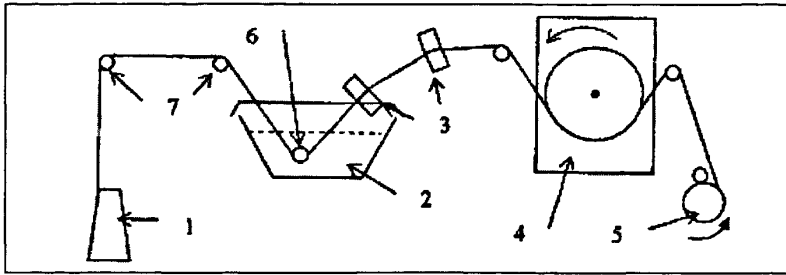
称取一定量壳聚糖,根据所要调制的浆液的含固率确定要加入的乙酸溶液的浓度和体积,完全溶解后慢慢加入碳酸钠溶液调PH值(注意不可调至=7,否则会出现絮状沉淀),充分搅拌溶解(不可用铜棒搅拌, Cu^{2+} 会抑制酶活)。

2.4.2 酶改性反应

把调制好的壳聚糖溶液置于超级恒温振荡器中,达到所需温度时加入适量酶制剂进行反应,反应过程中要多次测量粘度控制水解程度。达到所需粘度时一定要升温壳聚糖溶液至 $100^{\circ}C$ 并加热 10min 使酶失活,反应停止。本试验选用了大量固体、液体的各种酶制剂进行对比,发现液体纤维素酶、果胶酶、蛋白酶最有效,并利用它们之间的协同作用按一定比例复配成复合酶进行处理^[46]。酶在催化反应中不能改变反应的平衡,但可以加快反应速度。要想在实际生产中最好地用好酶,让其发挥最大的作用,达到比较小的成本也能生产出同样价值量的产品,必须对影响酶促反应的主要因素有充分而准确的认识。影响酶促反应的主要因素有:底物浓度、酶浓度、激活剂、抑制剂、温度、pH 值、作用时间以及实际生产中的工艺设备情况。本试验采用了正交试验的方法,选取最佳的工艺参数^[47]。经过预实验把本论文所有正交实验的反应时间定为 3 小时。

2.4.3 单纱上浆

单纱上浆试验所用的主要上浆设备是DSSJ单纱浆纱机,原理如图3-1所示:原纱经过纱筒1退绕后,经过导纱辊7后进入浆槽中,经过压浆片3的两次压浆,进入烘箱4干燥,烘干后引出烘箱,卷绕在一个浆纱筒子5上。影响单纱上浆质量的因素主要有浆液浓度、浆槽液面高度、浆纱速度以及浆液温度等。其中倒入浆槽的浆液浓度可以通过前期准备来保证浆液达到要求浓度,浆纱速度可以通过机械参数调节,该试验上浆速度60m/min,为一固定值。压浆力也可以通过压浆片弹簧调节。



1-原纱筒子 2-浆槽 3-压浆片 4-烘箱 5-绕纱筒子
6-浸浆辊 7-导纱辊

图2-1 DSSJ单纱上浆机原理图

Fig 2-1 DSSJ Yarn Sizing Machine Theory Chart

浆槽内浆液温度对上浆质量有很大影响。浆槽内如果浆液温度过低(其它上浆工艺不变), 会使粘度大, 浸透差, 形成表面上浆; 同时浆纱粗糙、落浆多, 毛羽增加。如果浆液温度不稳定忽高忽低, 会引起浆液产生泡沫, 造成浆斑疵布。为此, 浆槽浆液温度应根据工艺设计严格控制在规定范围内, 尽量保持稳定不变。而该装置的最大问题也在于此。

2.5 浆纱性能测试

2.5.1 耐磨性测定

浆纱在织机要承受张力、摩擦力、弯曲等外力的作用, 耐磨性综合体现了浆纱耐挠曲、纤维浆料之间的粘附及毛羽贴伏情况, 与浆纱的可织性有密切的关系。在耐磨性试验中, 浆纱在一定张力下拉紧, 并以一定的角度曲折, 实试验时磨片往复运动, 使经纱受摩擦, 纱线逐渐起毛至断裂。测试原理见图2-2。

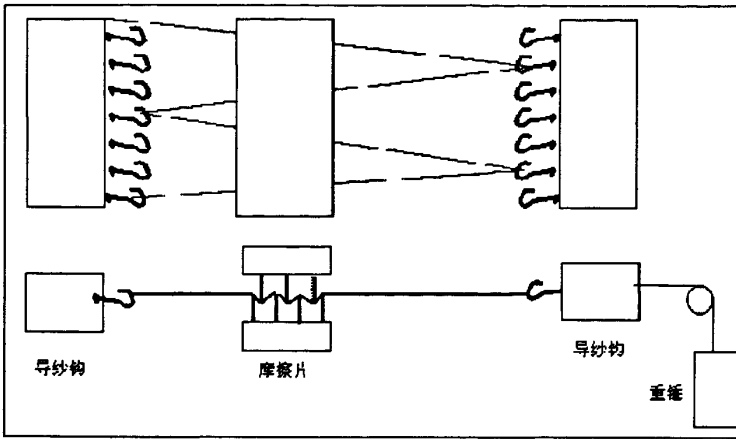


图2-2 耐磨测试仪原理简图

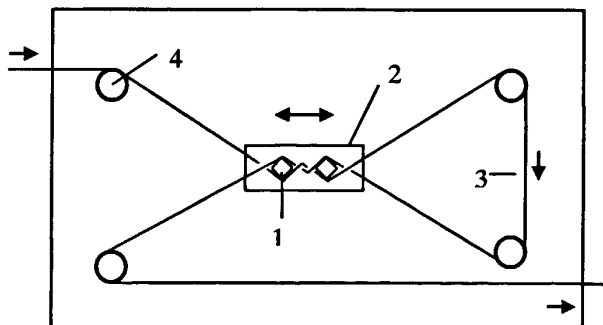
Tab 2-2 Abrasion Testing Theory Chart

这个过程持续时间的长短与浆纱的抱合力、浆液的浸透程度、粘附力、动态拉伸频率有关。衡量浆纱耐磨性的指标是浆纱的耐磨次数。

原纱和浆纱的耐磨性是每个品种随机取样30根在Y113型抱合耐磨仪上进行测试的，以浆纱磨断时磨片往复次数为标准。测试条件为：室温下，纱线静态张力为200cN，磨片自压为240g，磨片往复速率为143次/min。

2.5.2 再生毛羽测定

再生毛羽是在连续纱线织造负荷模拟仪上产生的，该装置模拟织造过程对纱线进行机械施压从而产生毛羽。示意图如图2-3所示：两个摩擦销钉1固定在一个支撑块2上，并一起以一定的动程和频率水平往复运动。连续运行的纱线3借助于四个导纱轮4以一定的方式缠绕两个摩擦销钉和纱线本身^[48]。



1-摩擦销钉 2-支撑块 3-纱线 4-导纱轮

图2-3 连续纱线织造负荷模拟仪示意图

Fig 2-3 Continuous Yarns Weaving Load Simulating Machine Sketch

浆纱在恒温恒湿室平衡48h，根据纱线号数选择不同的磨损频率，在连续纱线织造负荷模拟仪上摩擦纱线，摩擦销钉往复频率300次/min，纱线速度5m/min。由织造模拟而引起的浆纱毛羽变化可通过YG172型纱线毛羽仪检测，通过织造模拟前后的纱线毛羽的增加来评价浆纱效果。试验中纱线初始张力设定为100。测试结果用1m长纱线内毛羽的根数来表示。

2.5.3 浆纱强伸度测试

浆纱强伸度试验是在单纱强力仪XL-1上进行单纱拉伸，测试样本容量为30根，测试条件为20℃、RH=65%，夹距50cm，拉伸速率400mm/min。

2.6 相关试验条件改进

2.6.1 粘附力试验调浆设备及调浆方法的改进

粘附力测试之前，需要对粗纱条上浆，影响粗纱条上浆的因素主要有浆液浓度、浆液体积、浆纱温度和浆纱时间。图2-4和2-5为改进前后的粗纱浆纱条制备流程图。

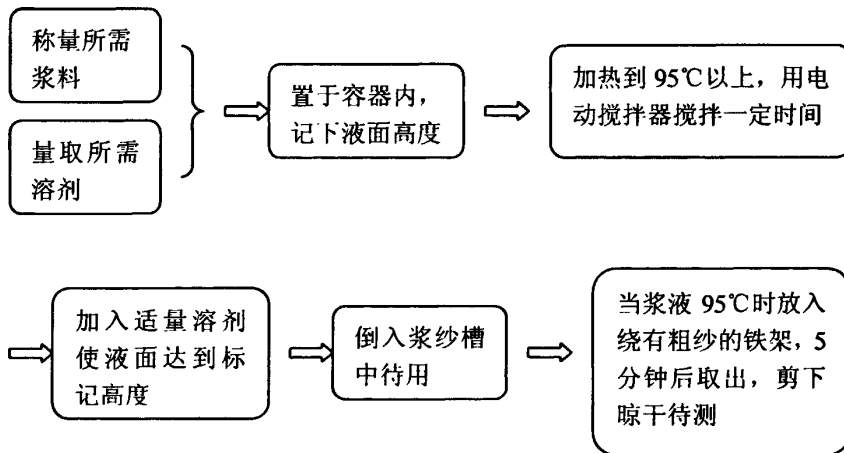


图2-4 改进前的粗纱浆纱条制备流程图

Fig2-4 Roving Preparation Flow Chart

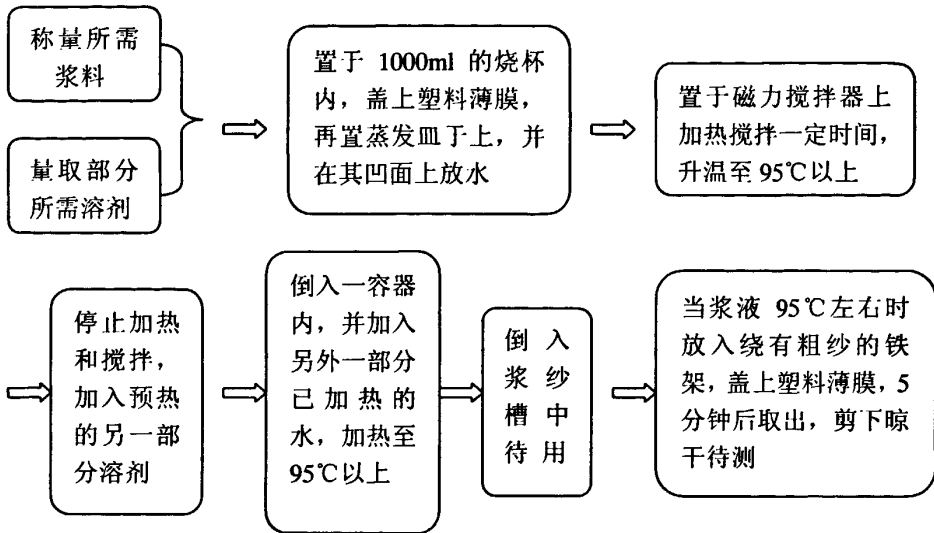


图2-5 改进后的粗纱浆纱条制备流程图
Fig 2-5 Improved Roving Preparation Flow Chart

从图2-4、2-5 两个流程图可以看出，改进前后调浆方法的差别主要在于加入水量的次数，以及在保证浆液浓度的措施上的不同。改进前煮浆过程中，浆液在高温情况下长时间处于开放状态，造成大量水分蒸发，浆液浓度变化很大，其补救方式是通过确定浆液液面高度，调浆完毕再加入适量水到标记的高度。该方法的缺点是煮浆锅的底面积较大，标定液面高度时的一点点误差会引起浆液体积较大的误差；另外浆液高度标记时的浆液较低，调浆完毕浆液的温度已经达到95℃以上，两者之间由于温度不同而造成体积差异，最终造成浓度偏差较大。同时在浆纱过程中，浆槽上未加任何覆盖物，部分水分蒸发，浆液浓度也会变化。而改进后，调浆过程中可以提供一个封闭的煮浆环境，保证浆液在调浆过程中浆液浓度保持一致，以达到试验的浆纱浓度要求。粗纱上浆时，浆液表面盖有一层塑料膜，保证浆液在浆纱过程中浆液浓度无变化，也无浆皮附于粗纱表面。

2.6.2 单纱上浆试验设备的改造

单纱上浆试验所用的主要上浆设备是DSSJ单纱浆纱机，原理如图3-1所示：原纱经过纱筒1退绕后，经过导纱辊7后进入浆槽中经过压浆片3的两次压浆，进入烘箱4干燥，烘干后引出烘箱，卷绕在一个浆纱筒子5上。影响单纱上浆质量的因素主要有浆液浓度、浆槽液面高度、浆纱速度以及浆液温度等。其中倒入浆槽

的浆液浓度可以通过前期准备来保证浆液达到要求浓度，浆纱速度可以通过机械参数调节，该试验上浆速度60m/min，为一固定值。压浆力也可以通过压浆片弹簧调节。该装置上浆过程需要解决的首要问题是没有浆槽保温装置，上浆过程中浆液温度变化幅度很大，可以达到40多度。因此必须对浆槽部分进行改造，以减小系统误差的影响。用耐高温的硅胶管将超级恒温水浴锅的进水口和出水口相连，形成回路，并将硅胶管的一部分换成耐腐蚀的不锈钢管，并将其折成一定的形状置于浆槽中，以增加加热面积，达到充分加热的目的。通过高温循环热水保持浆槽浆液温度。上浆过程中，由于纱线快速移动，纱线周围的浆液由于黏滞力的作用而形成较小的循环浆液流。该循环也可以达到均匀浆液的目的^[49]。

第三章 甲壳素浆料的单一酶生物改性

3.1 试验设备与试验主要原材料

3.1.1 试验设备

乌式粘度计	上海申力玻璃仪器公司
超级恒温振荡水浴锅	上海跃进医疗器械厂
S21-2恒温磁力搅拌器	上海司乐仪器有限公司
NDJ-79型旋转式粘度计	同济大学机电厂
SARTORIUS电子天平	北京赛多利斯仪器系统有限公司
DGG-9030A型电热恒温鼓风干燥箱	上海泰信实验仪器有限公司
酸(碱)式滴定管	上海申力玻璃仪器公司
DGG-9030A型电热恒温鼓风干燥箱	上海泰信实验仪器有限公司

3.1.2 试验原料和试剂

壳聚糖	上海卡博工贸有限公司
NaOH	广州化学试剂厂
浓盐酸	广州化学试剂厂
甲基橙-苯胺蓝	湘中化学试剂开发中心
液体纤维素酶	丹麦诺维信公司
液体蛋白酶	丹麦诺维信公司
液体果胶酶	丹麦诺维信公司
液体淀粉酶	丹麦诺维信公司
固体纤维素酶	上海君恒酶制剂有限公司
冰乙酸	平湖化工试剂厂
乙酸钠	广东六山化工厂
无水碳酸钠	江苏太仓化工二厂
精密PH试纸	上海三爱思试剂有限公司
PVA	江西省东乡县浆料厂

聚丙烯酰胺	中国医药集团上海分公司
淀粉磷酸酯	江西峡奇化工厂
纯棉40 ^s 粗纱	山东德州棉纺集团
T/C 65/35 45 ^s 末道粗纱	山东德州棉纺集团

3.2 壳聚糖的基本指标

三次测得的含水率为8.8566%，8.9313%，9.4008%，取平均值为9.0629%。
 三次测得的脱乙酰度分别为 91.81%，90.80%，91.49%，取平均值为 91.37%。
 三次测得的壳聚糖分子量分别为 5.85×10^5 ， 5.63×10^5 ， 5.77×10^5 ，取平均值为 5.75×10^5 。

3.3 甲壳素浆料的纤维素酶生物改性

纤维素酶是具有降解纤维素能力的酶的总称，它们协同作用分解纤维素。纤维素酶主要来自真菌和细菌，一般分为 3 类：(1)葡萄糖内切酶，作用于纤维素分子的非结晶区，能在纤维素分子内部任意断裂 β -1, 4-糖苷键；(2) 葡萄糖外切酶或纤维二糖酶，能从纤维素分子的非还原端依次裂解 β -1, 4 糖苷键释放出纤维二糖分子；(3) β -葡萄糖苷酶能将纤维二糖及其他低分子纤维寡糖分解为葡萄糖。实际上在分解晶体纤维素时，任何一种酶都不能单独裂解晶体纤维素，只有这三种酶共同存在并协同作用方能完成水解过程。

壳聚糖和纤维素都是由 D-葡萄糖以糖苷键连接聚合形成起来的多糖化合物，由于结构上的相似性，人们从纤维素酶降解纤维素中得到启示，开始研究纤维素酶切断壳聚糖的分子链。纤维素酶作为催化壳聚糖降解的非专一性水解酶，能有效地催化壳聚糖降解。降解壳聚糖的方法操作简便、反应条件温和、产物分离纯化容易，并且纤维素酶来源丰富、成本低^[50]。

3.3.1 纤维素酶的酶活力测定

常用的纤维素酶活力测定方法有 CMC 纤维素酶解活力 (CMCase)、滤纸酶解活力 (FPase)、棉花酶解活力、 β -葡萄糖苷活力 (CBase)，本文采用滤纸酶解活力^[51] (FBase)

- (1) 配制 0.05mol/L 柠檬酸盐缓冲溶液 (pH 值 4.8)
- (2) 称取 50mg 滤纸 2 份, 分别投入 2 只 25mL 试管中, 加缓冲液 1mL, 再在 2 只试管中加入稀释倍数不同的酶液各 1.0mL, 使一个试管中分解出的还原糖量稍高于 2mg, 另一个试管中分解出的还原糖量稍低于 2mg. 在 50℃ 水浴中保温 60min, 取出后迅速加 3mLDNS 显色剂, 沸水浴加热 5min 显色, 冷却, 稀释至 25mL, 在 540nm 处测得吸光度 A, 并换算出分解产物为 2mg 使所需酶液的稀释倍数 (n)。
- (3) 计算 $FPase = [2 / (0.18 \times 1 \times 60)] \times n = 0.185n (U/mL)$

实验测得纤维素酶的活力为 95 U/mL。

3.3.2 纤维素酶反应过程

壳聚糖置于烧杯中用少许去离子水溶胀 30min, 再逐渐加入适量乙酸溶液使壳聚糖溶解, 5h 后, 慢慢加入碳酸钠调节 pH 值, 溶液放置充分时间待溶解完全, 然后把反应容器放置在恒温振荡器中, 溶液温度达到设定温度后, 加入纤维素酶, 打开振荡器的振荡开关, 开始反应。反应过程中应该多次用旋转粘度计测试溶液的粘度, 因为壳聚糖作为浆料时需保持适当的浆液粘度。达到所需粘度, 取出反应容器, 煮沸溶液 10 分钟, 使酶变性, 停止反应^[52]。

3.3.3 纤维素酶正交试验方案

纤维素酶反应适宜温度: 45~55℃, 适宜 pH 值: 4.5~5.5, 预实验选出酶底物比的适宜范围: 1: 25~1: 15, 据此选取正交试验的因素水平, 得表 3-1 所示的纤维素酶酶促反应的正交实验方案。

表 3-1 纤维素酶改性甲壳素浆料的正交实验方案

Tab 3-1 Scheme of Orthogonal Experiment of Chitin Size Modified by Cellulase

因 素 水 平	A: 温度 (°C)	B: PH 值	C: 酶底物比
1	45	4.5	1: 25
2	50	5.0	1: 20
3	55	5.5	1: 15

3.3.4 纤维素酶正交试验的直观分析

本试验以90℃下用旋转粘度计测得的浆液粘度(单位: mPa.s)为衡量指标, 采用正交表L₉(3⁴)直观分析找出合适的工艺参数。

表 3-2 纤维素酶改性甲壳素浆料的直观分析

Tab 3-2 Direct-viewing Analysis of Chitin Size Modified by Cellulase

因 素 水 平 试 验 号	A	B	C	D	粘 度 (mPa. s)
	1	2	3	4	
1	1	1	1	1	50
2	1	2	2	2	71
3	1	3	3	3	15
4	2	1	2	3	80
5	2	2	3	1	90
6	2	3	1	2	15
7	3	1	3	2	55
8	3	2	1	3	40
9	3	3	2	1	29
K ₁	K ₁ ^A =136	K ₁ ^B =185	K ₁ ^C =105		
K ₂	K ₂ ^A =185	K ₂ ^B =201	K ₂ ^C =180		
K ₃	K ₃ ^A =124	K ₃ ^B =59	K ₃ ^C =160		
k ₁	k ₁ ^A =45.3	k ₁ ^B =61.7	k ₁ ^C =35.0		
k ₂	k ₂ ^A =61.7	k ₂ ^B =67.0	k ₂ ^C =60.0		
k ₃	k ₃ ^A =41.3	k ₃ ^B =19.7	k ₃ ^C =53.3		
R	R ^A =20.4	R ^B =47.3	R ^C =25		

对实验结果进行直观分析, 结论如下:

①由于极差反映了各因素对指标的影响大小, 所以由 R^B > R^C > R^A 知, 对粘度影响大的从主到次的因素排序为 B、C、A。

②由于均值 k_i^{因素} 反映了该因素水平 i 对指标的影响, 又由于指标值越小越好,

所以由 $k_3^A < k_1^A < k_2^A$ 知 A 因素的水平 3 比其他两个水平好，或说因素 A 在试验范围内的最佳点在 55℃。同样可知最佳工艺条件为 $A_3B_3C_1$ ，即在温度为 55℃，pH 值为 5.5，酶底物比为 1: 25 时，能取得最佳效果。

3.3.5 纤维素酶正交试验的方差分析

对纤维素酶改性的反应结果进行方差分析，结果见表 3-3:

表 3-3 纤维素酶改性甲壳素浆料的方差分析

Tab 3-3 Variance Analysis of Chitin Size Modified by Cellulase

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	p-值
第 1 列	696.2222	2	348.1111	3.1711	0.2398
第 2 列	4032.8889	2	2016.4444	18.3684	0.0516
第 3 列	1005.5556	2	502.7778	4.5800	0.1792
误差	219.5556	2	109.7778		
总 和	5954.2222				

由上表可见区组间显著水平 p 值大于 0.05，说明试验条件均衡，非人为因素对试验结果的影响小^[53-54]。

3.4 甲壳素浆料的果胶酶生物改性

果胶酶是指分解果胶质的多种酶的总称，广泛存在于植物界，参与果实的成熟及其它代谢过程。果胶酶根据作用方式可以分为解聚酶（理论上应包括聚半乳糖醛酸甲酯酶 PMG 和聚半乳糖醛酸甲酯裂解酶 PMGL、聚半乳糖醛酸酶 PG 和聚半乳糖醛酸裂解酶 PGL）和果胶酯酶（PE）两大类。Yoshitsune Shin-ya 用果胶酶对不同脱乙酰度的壳聚糖进行降解，结果大于 30% 的壳聚糖降解速度较快。本实验中采用的果胶酶产自黑曲霉^[55]。

3.4.1 果胶酶的酶活力测定

(1)原理:果胶被果胶酶水解后粘度下降至 20%~80% 的范围内粘度的下降度与酶浓度成正比。

(2)测定:将 1mL 酶液加入到 5mL 含 1%果胶的柠檬酸盐缓冲液 (pH=4.2) 中，

于 30℃水浴中反应 1 小时后，立即置沸水浴内杀酶 10 分钟，用粘度计测定反应液在 23℃时的流下时间 T(秒)。

空白试验用经沸水浴处理 10 分钟的酶液按前法与底物混合，测定在粘度计中的流下时间 T(23℃)；

在上述条件下，引起粘度下降 50%的酶量定义为 10 个酶活力单位。

通过实验测得果胶酶的活力为 101U/mL。

3.4.2 果胶酶反应过程

壳聚糖置于烧杯中用少许去离子水溶胀 30min，再逐渐加入适量乙酸溶液使壳聚糖溶解，5h 后，慢慢加入碳酸钠调节 pH 值，溶液放置充分时间待溶解完全后把反应容器放置在恒温振荡器中，溶液温度达到设定温度后，加入果胶酶，打开振荡器的振荡开关，开始反应。反应过程中应该多次用旋转粘度计测试溶液的粘度，因为壳聚糖作为浆料时需保持适当的浆液粘度。达到所需粘度，取出反应容器，煮沸溶液 10 分钟，使酶变性，停止反应。

3.4.3 果胶酶正交试验的实验方案

果胶酶反应适宜温度：55~65℃，适宜 PH 值：5.0~6.0，预实验选出酶底物比的适宜范围：1：25~1：15 据此选取正交试验的因素水平，表 3-4 是果胶酶促反应的实验方案。

表 3-4 果胶酶改性甲壳素浆料正交实验的实验方案

Tab3-4 Scheme of Orthogonal Experiment of Chitin Size Modified by Pectinase

因素 水平	A: 温度 (°C)	B: PH 值	C: 酶底物比
1	55	5.0	1: 25
2	60	5.5	1: 20
3	65	6.0	1: 15

3.4.4 果胶酶正交试验的直观分析

本试验以90℃下用旋转粘度计测得的浆液粘度(单位: mPa.s)为衡量指标, 采用正交表 $L_9(3^4)$ 直观分析找出合适的工艺参数。

表 3-5 果胶酶改性甲壳素浆料的直观分析

Tab 3-5 Direct-viewing Analysis of Chitin Size Modified by Pectinase

因 水 素 平 号 试 验	A	B	C	D	粘 度 (mPa. s)
	1	2	3	4	
1	1	1	1	1	90
2	1	2	2	2	72
3	1	3	3	3	65
4	2	1	2	3	56
5	2	2	3	1	47
6	2	3	1	2	30
7	3	1	3	2	36
8	3	2	1	3	37
9	3	3	2	1	24
K_1	$K_1^A=227$	$K_1^B=182$	$K_1^C=157$		
K_2	$K_2^A=133$	$K_2^B=156$	$K_2^C=152$		
K_3	$K_3^A=97$	$K_3^B=119$	$K_3^C=148$		
k_1	$k_1^A=75.7$	$k_1^B=60.7$	$k_1^C=52.3$		
k_2	$k_2^A=44.3$	$k_2^B=52.0$	$k_2^C=50.7$		
k_3	$k_3^A=32.3$	$k_3^B=48.7$	$k_3^C=49.3$		
R	$R^A=43.3$	$R^B=21.0$	$R^C=3.0$		

对实验结果进行直观分析, 结论如下:

- ①由 $R^A > R^B > R^C$ 知, 对粘度影响大的从主到次的因素排序为 A、B、C。
- ②由 $k_3^A < k_2^A < k_1^A$ 知 A 因素的水平 3 比其他两个水平好, 同样可知最佳工艺条件为 $A_3B_3C_3$, 即在温度为 65℃, PH 值为 6.0, 酶底物比为 1: 15 时, 能取得最佳效果。

3.4.5 果胶酶正交试验的方差分析

对果胶酶改性的反应结果进行方差分析，结果见表 3-6：

表 3-6 果胶酶改性甲壳素浆料的方差分析

Tab 3-6 Variance Analysis of Chitin Size Modified by Pectinase

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	p-值
第 1 列	3003.5556	2	1501.7778	28.8188	0.0335
第 2 列	668.2222	2	334.1111	6.4115	0.1349
第 3 列	13.5556	2	6.7778	0.1301	0.8849
误差	104.2222	2	52.1111		
总和	3789.5556				

分析表 3-6 可见因素温度的 p-值小于 0.05，说明该因素影响显著。其余因素显著水平 p 值大于 0.05，说明试验条件均衡，非人为因素对试验结果的影响小。

3.5 甲壳素浆料的蛋白酶生物改性

蛋白酶是水解肽键的一类酶。蛋白酶广泛存在于动物内脏、植物茎叶、植物果实和微生物中，其中微生物蛋白酶发展迅速并在工业生产中得到广泛运用，蛋白酶商品生产始于20世纪初。蛋白酶根据催化水解的位置不同可分为内切酶和外切酶；蛋白酶根据来源可分为动物蛋白酶、植物蛋白酶和微生物蛋白酶；根据活性温度的高低可分为高温蛋白酶、中温蛋白酶、低温蛋白酶；还可根据蛋白酶作用的最适pH值分为酸性、中性和碱性蛋白酶。

3.5.1 蛋白酶的酶活力测定

(1) 原理：蛋白酶水解酪蛋白，其产物酪氨酸能在碱性条件下使福林试剂还原，生成蓝色化合物(钼蓝和钨蓝的混合物)，可从蓝色的深浅测知活力的多少，以比色法测定。

(2) 试剂 福林-酚试剂;0.5mol/L 碳酸钠溶液;10%三氯乙酸溶液;2%酪蛋白溶液; pH 7.2 磷酸缓冲溶液;标准酪氨酸溶液。

(3) 测定步骤

①将标准酪氨酸溶液配成 0~100 μ g/mL 的各种不同溶液。分别吸取 1mL,各加入 0.5mol/L 碳酸钠溶液 5mL 及福林-酚试剂 1mL, 置于 40 $^{\circ}$ C 水浴中显色 15min, 分别测定 OD₆₈₀, 以酪氨酸的浓度为横坐标, OD₆₈₀ 为纵坐标, 绘出标准曲线。

②取酶液 1mL, 预热至 40 $^{\circ}$ C, 加入预热的 2% 酪蛋白溶液 1mL, 于 40 $^{\circ}$ C 反应 10min, 反应结束时加入 10% 三氯乙酸溶液 2mL, 立即摇匀, 静置 10min 后过滤。取滤液 1mL 按标准曲线制作时相同的步骤, 测定 OD₆₈₀。空白试验时, 先加三氯乙酸溶液, 后加入底物和酶液, 同样测定 OD₆₈₀。

(4) 计算: 在上述条件下, 每分钟催化酪蛋白水解生成 1 μ g 酪氨酸的酶量定义为一个活力单位^[56]。

$$\text{酶活力 (单位/mL)} = \Delta\text{OD}_{680} \times K \times 4 \times n / 10$$

式中: ΔOD_{680} -- 在 680nm 波长下, 测定样品与空白样的吸光度之差;

K -- 常数, 由标准曲线得出, 数值上等于 OD₆₈₀ 为 1 时相当的酪氨酸的微克数;

n -- 酶液稀释倍数 (为了使 OD₆₈₀ 值处于 0.2~0.4 之间);

10 -- 反应时间 (min);

4 -- 酶促反应试管内溶液的体积 (酶液 1mL + 酪蛋白溶液 1mL + 三氯乙酸 2mL)。

通过实验测得蛋白酶的活力为 86.0U/ mL。

3.5.2 蛋白酶反应过程

壳聚糖置于烧杯中用少许去离子水溶胀 30min, 再逐渐加入适量乙酸溶液使壳聚糖溶解, 5h 后, 慢慢加入碳酸钠调节 pH 值, 溶液放置充分时间待溶解完全后把反应容器放置在恒温振荡器中, 溶液温度达到设定温度后, 加入蛋白酶, 打开振荡器的振荡开关, 开始反应。反应过程中应该多次用旋转粘度计测试溶液的粘度, 因为壳聚糖作为浆料时需保持适当的浆液粘度。达到所需粘度, 取出反应容器, 煮沸溶液 10 分钟, 使酶变性, 停止反应。

3.5.3 蛋白酶的正交试验的实验方案

蛋白酶反应适宜温度：40~50℃，适宜PH值：5.5~6.5，预实验选出酶底物比的适宜范围：1：25~1：15，据此选取正交试验的实验方案见表3-7。

表 3-7 蛋白酶改性甲壳素浆料正交实验的实验方案

Tab3-7 Scheme of Orthogonal Experiment of Chitin Size Modified by Proteinase

因素 水平	A: 温度 (°C)	B: PH 值	C: 酶底物比
1	40	5.5	1: 25
2	45	6.0	1: 20
3	50	6.5	1: 15

3.5.4 蛋白酶正交试验的直观分析

本试验以90℃下用旋转粘度计测得的浆液粘度(单位：mPa.s)为衡量指标，采用正交表L₉ (3⁴) 直观分析找出合适的工艺参数。

表 3-8 蛋白酶改性甲壳素浆料的直观分析

Tab 3-8 Direct-viewing Analysis of Chitin Size Modified by Proteinase

因 水 素 平 号 试 验	A	B	C	D	粘度 (mPa. s)
	1	2	3	4	
1	1	1	1	1	81
2	1	2	2	2	48
3	1	3	3	3	46
4	2	1	2	3	52
5	2	2	3	1	23
6	2	3	1	2	45
7	3	1	3	2	72
8	3	2	1	3	37
9	3	3	2	1	40
K_1	$K_1^A=175$	$K_1^B=205$	$K_1^C=163$		
K_2	$K_2^A=120$	$K_2^B=108$	$K_2^C=140$		
K_3	$K_3^A=149$	$K_3^B=131$	$K_3^C=141$		
k_1	$k_1^A=58.3$	$k_1^B=68.3$	$k_1^C=54.3$		
k_2	$k_2^A=40.0$	$k_2^B=36.0$	$k_2^C=46.7$		
k_3	$k_3^A=49.7$	$k_3^B=43.7$	$k_3^C=47.0$		
R	$R^A=18.3$	$R^B=32.3$	$R^C=7.6$		

对实验结果进行直观分析，结论如下：

- ①由 $R^B > R^A > R^C$ 知，对粘度影响大的从主到次的因素排序为 B、A、C。
- ②由 $k_2^A < k_3^A < k_1^A$ 知 A 因素的水平 2 比其他两个水平好。同样可知最佳工艺条件为 $A_2B_2C_2$ ，即在温度为 45℃，PH 值为 6.0，酶底物比为 1: 20 时，能取得最佳效果。

3.5.5 蛋白酶正交试验的方差分析

对蛋白酶改性的反应结果进行方差分析，结果见表 3-9：

表 3-9 蛋白酶改性甲壳素浆料的方差分析表

Tab 3-9 Variance Analysis of Chitin Size Modified by Proteinase

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	p-值
第 1 列	504.6667	2	252.3333	3.1941	0.2384
第 2 列	1712.6667	2	856.3333	10.8397	0.0845
第 3 列	112.6667	2	56.3333	0.7131	0.5837
误差	158.0000	2	79.0000		
总 和	2488.0000				

由表 3-9 可见所有因素显著水平 p 值大于 0.05，说明试验条件均衡，非人为因素对试验结果的影响小。

3.6 本章小结

(1) 纤维素酶作用甲壳素浆料的最优化条件为：反应温度为 55°C ，pH 值为 5.5，酶底物比为 1: 25。pH 值对粘度影响最大，其次是酶底物比，反应温度所产生的影响最小。纤维素酶催化壳聚糖降解可能是以内切方式作用于壳聚糖，断开糖链上的 β -1, 4 糖苷键。在纤维素酶的催化下，壳聚糖分子链变短，溶液中网络缠结点减少，分子间摩擦阻力下降，从而导致粘度降低。

(2) 果胶酶作用甲壳素浆料的最优化条件为：反应温度为 65°C ，pH 值为 6.0，酶底物比为 1: 15。反应温度对粘度影响最大，其次是 pH 值，酶底物比所产生的影响最小。果胶酶催化壳聚糖降解的机理和纤维素酶相似，也是以内切方式作用于壳聚糖，断开糖链上的 β -1, 4 糖苷键。

(3) 蛋白酶作用甲壳素浆料的最优化条件为：反应温度为 45°C ，pH 值为 6.0，酶底物比为 1: 20。反应 pH 值对粘度的产量影响最大，其次是反应温度，酶底物比所产生的影响最小。

(4) 单一酶中的纤维素酶，果胶酶，蛋白酶都能一定程度上改善甲壳素浆料的上浆性能，但效果不是十分明显。改性后的甲壳素浆料在 pH 值为 6.0 左右的条件水溶性才能改善。

第四章 甲壳素浆料的复合酶生物改性

4.1 试验设备与试验主要原材料

4.1.1 试验设备

超级恒温振荡水浴锅	上海跃进医疗器械厂
S21-2恒温磁力搅拌器	上海司乐仪器有限公司
NDJ-79型旋转式粘度计	同济大学机电厂
SARTORIUS电子天平	北京赛多利斯仪器系统有限公司
冰箱	西门子公司

4.1.2 试验原料和试剂

壳聚糖	上海卡博工贸有限公司
液体纤维素酶	丹麦诺维信公司
液体蛋白酶	丹麦诺维信公司
液体果胶酶	丹麦诺维信公司
精密PH试纸	上海三爱思试剂有限公司

单一酶如纤维素酶,果胶酶,蛋白酶都能一定程度上提高甲壳素浆料的上浆性能,但效果不是十分明显,改性后的甲壳素浆料在pH值为6.0左右水溶性才能改善。根据酶学的相关原理可知,不同的水解酶之间有协同作用,因此,在预试验分析的基础上,把纤维素酶、果胶酶复配成复合酶1,把纤维素酶、蛋白酶复配成复合酶2对壳聚糖进行改性。

4.2 复合酶1(纤维素酶、果胶酶)的酶促反应

4.2.1 复合酶1的反应过程

按不同配比复合纤维素酶和果胶酶,储藏于冰箱冷藏室中待用。取适量壳聚糖置于烧杯中用少许去离子水溶胀30min,再逐渐加入适量乙酸溶液使壳聚糖溶解,5h后,慢慢加入碳酸钠调节pH值,溶液放置8h待溶解完全后把反应容器

放置在恒温振荡器中，溶液温度达到设定温度后，加入复合酶 1，打开振荡器的振荡开关，开始反应。反应过程中应该多次用旋转粘度计测试溶液的粘度，因为壳聚糖作为浆料时需保持适当的浆液粘度。达到所需粘度，取出反应容器，煮沸溶液 10 分钟，使酶变性，停止反应^[57]。

4.2.2 复合酶1改性反应正交实验的实验方案

分析纤维素酶和果胶酶适合的温度和pH和经过预实验选取的酶底物比、复合酶的组分配比，选择了复合酶1的因素和水平，见表4-1。

表 4-1 复合酶 1 改性甲壳素浆料正交实验的方案

Tab.4-1 Scheme of Orthogonal Experiment of Chitin Size Modified by Multiple Enzyme 1

因素 水平	A: 温度 (°C)	B: pH 值	C: 酶底物比	D: V _{纤维素酶} : V _{果胶酶}
1	50	4.5	1: 25	1:2
2	55	5.0	1: 20	1:1
3	60	5.5	1: 15	3:2
4	65	6.0	1: 10	2:1

4.2.3 直观分析

本试验以90°C下用旋转粘度计测得的浆液粘度(单位: mPa.s)为衡量指标，采用正交表L₁₆ (4⁵) 直观分析找出合适的工艺参数。

表 4-2 复合酶 1 改性甲壳素浆料的直观分析

Tab 4-2 Direct-viewing Analysis of Chitin Size Modified by Multiple Enzyme 1

因 素 水 平 试 验 号	A	B	C	D	粘度 (mPa. s)
	1	2	3	4	
1	1	1	1	1	66
2	1	2	2	2	78
3	1	3	3	3	25
4	1	4	4	4	4
5	2	1	3	4	50
6	2	2	4	3	33
7	2	3	1	2	34
8	2	4	2	1	38
9	3	1	4	2	26
10	3	2	3	1	41
11	3	3	2	4	24
12	3	4	1	3	7
13	4	1	2	3	32
14	4	2	1	4	38
15	4	3	4	1	60
16	4	4	3	2	30
K ₁	K ₁ ^A =173	K ₁ ^B =174	K ₁ ^C =145	K ₁ ^D =205	
K ₂	K ₂ ^A =155	K ₂ ^B =190	K ₂ ^C =172	K ₂ ^D =168	
K ₃	K ₃ ^A =98	K ₃ ^B =143	K ₃ ^C =146	K ₃ ^D =97	
K ₄	K ₄ ^A =160	K ₄ ^B =79	K ₄ ^C =123	K ₄ ^D =116	
k ₁	k ₁ ^A =43.25	k ₁ ^B =43.5	k ₁ ^C =36.25	k ₁ ^D =51.25	
k ₂	k ₂ ^A =38.75	k ₂ ^B =47.5	k ₂ ^C =43	k ₂ ^D =42	
k ₃	k ₃ ^A =24.5	k ₃ ^B =35.75	k ₃ ^C =36.5	k ₃ ^D =24.25	
K ₄	K ₄ ^A =40	K ₄ ^B =19.75	K ₄ ^C =30.75	K ₄ ^D =29	
R	R ^A =15.5	R ^B =27.75	R ^C =12.25	R ^D =27	

对实验结果进行直观分析，结论如下：

- ①由 $R^B) R^D > R^A > R^C$ 知，对粘度影响大的从主到次的因素排序为 B、D、A、C。
- ②由 $k_3^A < k_2^A < k_4^A < k_1^A$ 知 A 因素的水平 3 比其他两个水平好，或说因素 A 在试验范围内的最佳点在 60℃。同样可知最佳工艺条件为 $A_3B_4C_4D_3$ ，即把纤维素酶和果胶酶按体积比 3: 2 复配，在温度为 60℃，pH 值为 6.0，酶底物比为 1: 10 处理甲壳素浆料时，能取得最佳效果。

4.2.4 方差分析

对复合酶 1 改性的反应结果进行方差分析，结果见表 4-3：

表 4-3 复合酶 1 酶改性甲壳素浆料的方差分析

Tab 4-3 Variance Analysis of Chitin Size Modified by Multiple Enzyme 1

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	p-值
第 1 列	827.2500	3	275.7500	0.8201	0.5628
第 2 列	1804.2500	3	601.4167	1.7886	0.3224
第 3 列	301.2500	3	100.4167	0.2986	0.8263
第 4 列	1816.2500	3	605.4167	1.8005	0.3205
误差	1008.7500	3	336.2500		
总和	5757.7500				

由表 4-3 可见，区组间显著水平 p 值大于 0.05，说明试验条件均衡，非人为因素对试验结果的影响小。

4.3 复合酶 2（纤维素酶、蛋白酶）的酶促反应

4.3.1 复合酶 2 的反应过程

按不同配比复合纤维素酶和蛋白酶，储藏于冰箱冷藏室中待用。取适量壳聚糖置于烧杯中用少许去离子水溶胀 30min，再逐渐加入适量乙酸溶液使壳聚糖溶解，5h 后，慢慢加入碳酸钠调节 pH 值，溶液放置 8h 待溶解完全后把反应容器放置在恒温振荡器中，溶液温度达到设定温度后，加入复合酶 2，打开振荡器的

振荡开关，开始反应。反应过程中应该多次用旋转粘度计测试溶液的粘度，因为壳聚糖作为浆料时需保持适当的浆液粘度。达到所需粘度，取出反应容器，煮沸溶液 10 分钟，使酶变性，停止反应。

4.3.2 复合酶2的因素和水平

分析纤维素酶和蛋白酶适合的温度和pH和经过预实验选取的酶底物比、复合酶的组分配比，选择了复合酶2的因素和水平。

表 4-4 复合酶 2 改性甲壳素浆料正交实验的方案

Tab.4-4 Scheme of Orthogonal Experiment of Chitin Size Modified by Multiple Enzyme 2

因 素 水 平	A: 温度 (°C)	B: PH 值	C: 酶底物比	D: V _{纤维素酶} : V _{蛋白酶}
1	40	5.0	1: 25	1:2
2	45	5.5	1: 20	1:1
3	50	6.0	1: 15	3:2
4	55	6.5	1: 10	2:1

4.3.3 复合酶 2 正交试验的直观分析

本试验以 90°C 下用旋转粘度计测得的浆液粘度(单位: mPa.s)为衡量指标, 采用正交表 L₁₆ (4⁵) 直观分析找出合适的工艺参数。

表 4-5 复合酶 2 改性甲壳素浆料的直观分析

Tab 4-5 Direct-viewing Analysis of Chitin Size Modified by Multiple Enzyme 2

因 素 水 平 试 验 号	A	B	C	D	粘度 (mPa. s)
	1	2	3	4	
1	1	1	1	1	35
2	1	2	2	2	41
3	1	3	3	3	22
4	1	4	4	4	6
5	2	1	3	4	31
6	2	2	4	3	22
7	2	3	1	2	28
8	2	4	2	1	37
9	3	1	4	2	73
10	3	2	3	1	78.5
11	3	3	2	4	18
12	3	4	1	3	21.5
13	4	1	2	3	45
14	4	2	1	4	14
15	4	3	4	1	14
16	4	4	3	2	7
K_1	$K_1^A=104$	$K_1^B=184$	$K_1^C=98.5$	$K_1^D=164.5$	
K_2	$K_2^A=118$	$K_2^B=155.5$	$K_2^C=141$	$K_2^D=149$	
K_3	$K_3^A=191$	$K_3^B=82$	$K_3^C=138.5$	$K_3^D=110.5$	
K_4	$K_4^A=80$	$K_4^B=71.5$	$K_4^C=115$	$K_4^D=69$	
k_1	$k_1^A=26$	$k_1^B=46$	$k_1^C=24.625$	$k_1^D=41.125$	
k_2	$k_2^A=29.5$	$k_2^B=38.875$	$k_2^C=35.25$	$k_2^D=37.25$	
k_3	$k_3^A=47.75$	$k_3^B=20.5$	$k_3^C=34.625$	$k_3^D=27.625$	
K_4	$k_4^A=20$	$k_4^B=17.875$	$k_4^C=28.75$	$k_4^D=17.25$	
R	$R^A=27.75$	$R^B=28.125$	$R^C=10.625$	$R^D=23.875$	

对实验结果进行直观分析，结论如下：

- ①由 $R^B > R^A$ 、 $R^D > R^C$ 知，对粘度影响大的从主到次的因素排序为 B、A、D、C。
- ②由 $k_4^A < k_1^A < k_2^A < k_3^A$ 知 A 因素的水平 4 比其他三个水平好，或说因素 A 在试验范围内的最佳点在 55℃。同样可知最佳工艺条件为 $A_4B_4C_1D_4$ ，即把纤维素酶和蛋白酶按体积比 2: 1 复配成复合酶，在温度为 55℃，PH 值为 6.5，酶底物比为 1: 25 时处理甲壳素浆料，能取得最佳效果。

4.3.4 复合酶 2 的方差分析

对复合酶 2 改性的反应结果进行方差分析，结果见表 4-6：

表 4-6 复合酶 2 改性甲壳素浆料的方差分析

Tab 4-6 Variance Analysis of Chitin Size Modified by Multiple Enzyme 2

变异来源	平方和	自由度	均方	F 值	p-值
第 1 列	1714.6875	3	571.5625	1.8841	0.3079
第 2 列	2277.5625	3	759.1875	2.5026	0.2355
第 3 列	307.0625	3	102.3542	0.3374	0.8020
第 4 列	1367.5625	3	455.8542	1.5027	0.3730
误差	910.0625	3	303.3542		
总和	6576.9375				

由表 4-6 可见，区组间显著水平 p 值大于 0.05，说明试验条件均衡，非人为因素对试验结果的影响小。

4.3.5 反应过程中的粘度变化曲线

把纤维素酶和蛋白酶的复合酶按照正交试验优选出的工艺参数处理甲壳素浆料，记录试验过程中的粘度变化情况。

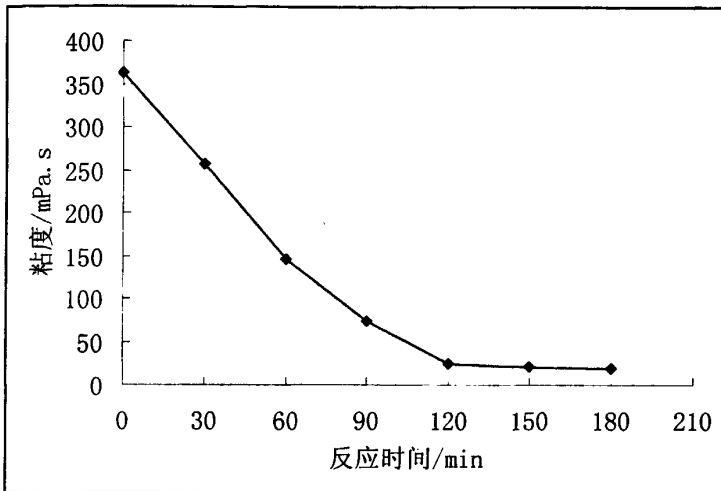


图 4-1 粘度-时间变化曲线

Fig 4-1 Viscosity-time Curve

由图 4-1 可以看出，随着反应的进行，壳聚糖溶液的粘度不断下降。根据粘度变化曲线，把反应时间设定为 120min，此时的粘度在适合上浆的范围内。

4.4 本章小结

- (1) 把纤维素酶和果胶酶按体积比 3: 2 复配，在温度为 60℃，PH 值为 6.0，酶底物比为 1: 10 处理甲壳素浆料时，能取得较佳效果。pH 值对粘度影响最大，其次是复合酶配比和反应温度，酶底物比所产生的影响最小。
- (2) 把纤维素酶和蛋白酶按体积比 2: 1 复配成复合酶，在温度为 55℃，PH 值为 6.5，酶底物比为 1: 25 时处理甲壳素浆料，能取得最佳效果。pH 值对粘度影响最大，其次是反应温度和复合酶配比，酶底物比所产生的影响最小。
- (3) 由试验结果发现，用纤维素酶与蛋白酶复合处理甲壳素浆料时，用 0.2mol/L 的乙酸和少量碳酸钠溶液预处理壳聚糖即可，改性效果较好，改性后的甲壳素浆料在 pH 值为 6.5 左右的条件下水溶性变好，粘度也控制在适当范围内。

第五章 改性甲壳素浆料上浆性能的研究

5.1 试验设备与试验主要原材料

5.1.1 试验设备

DSSJ单纱上浆机	东华大学浆纱测试中心
XL-1B纱线强伸度仪	东华大学浆纱测试中心
Y731型抱合耐磨仪	常州纺织仪器厂
Y522型织物耐磨仪	长岭纺电有限公司
BOD-DxiDirect分析仪	AQUA德国公司
光谱仪COD	AQUA德国公司
连续纱线织造负荷模拟装置	东华大学浆纱测试中心
YG172型纱线毛羽测试仪	长岭集团股份有限公司
NEXUS670红外—拉曼光谱仪	美国Nicolet公司

5.1.2 试验原料和试剂

PVA	江西省东乡县浆料厂
聚丙烯酰胺	中国医药集团上海分公司
淀粉磷酸酯	江西峡奇化工厂
纯棉40°粗纱	山东德州棉纺集团
T/C 65/35 45°末道粗纱	山东德州棉纺集团
精密PH试纸	上海三爱思试剂有限公司
棉纱	山东德州棉纺集团
羊毛原纱	沧州天翔人造丝有限公司
芳腈纶	上海合成纤维研究所

5.2 浆液性能

把纤维素酶和蛋白酶的复合酶在优选出的工艺参数条件下改性甲壳素浆料，检测改性甲壳素浆料的各项浆液性能，并与亦可低温上浆的淀粉磷酸酯和聚丙烯酰胺的浆液性能作比较：

5.2.1 环保性能比较

测定淀粉磷酸酯、聚丙烯酰胺、甲壳素浆料、PVA 的 BOD 和 COD 值，结果见表 5-1。

表 5-1 甲壳素浆料与 PVA、淀粉磷酸酯、聚丙烯酰胺的 BOD 和 COD 值

Tab. 7-1 The BOD and COD of Chitin Size, PVA, Amylophosphate and Polyacry Lamide (PAM)

浆料	BOD (mg/l)	COD(mg/l)	BOD/COD
PVA	979	17003	0.058
磷酸酯淀粉	7703	8518	0.904
聚丙烯酰胺	6840	8557	0.799
甲壳素浆料	112	120	0.933

从表中可以清晰地看出，PVA的BOD很低COD很高，它的BOD/COD仅为0.058，由欧洲标准以BOD/COD=0.3为实验标准^[58]，显然，PVA浆料是污染型不环保浆料。壳聚糖BOD/COD为0.933，大于0.3，说明它是符合环保要求的环保型浆料，是有益于我国可持续发展的优良浆料。

5.2.2 粘附力比较

比较甲壳素浆料、淀粉磷酸酯和聚丙烯酰胺的粘附力。试验粗纱品种为 420tex 的棉和 390tex 的涤棉。

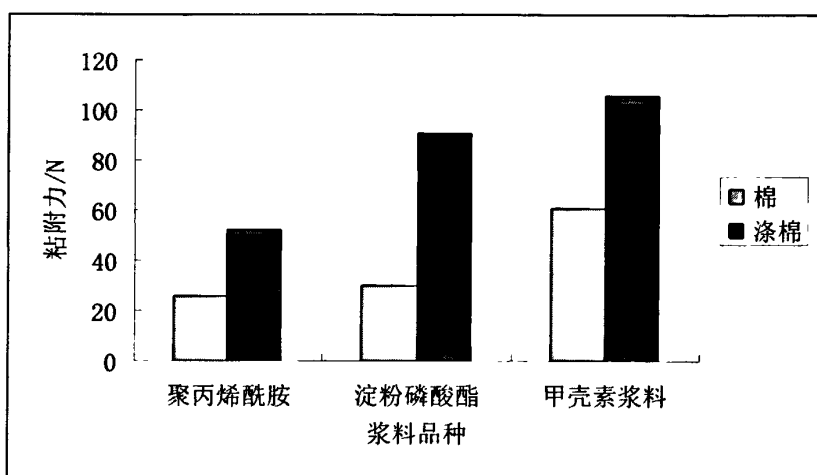


图5-1 三种浆料粘附力比较

Fig5-1 The Compare of Adhesion of Three Kinds Size

由上图可直观看出，甲壳素浆料的粘附力强，大于淀粉磷酸酯和聚丙烯酰胺。

5.2.3 粘度稳定性比较

按照本文 2.3.7 介绍的方法测定粘度热稳定性，结果显示如图 5-2：

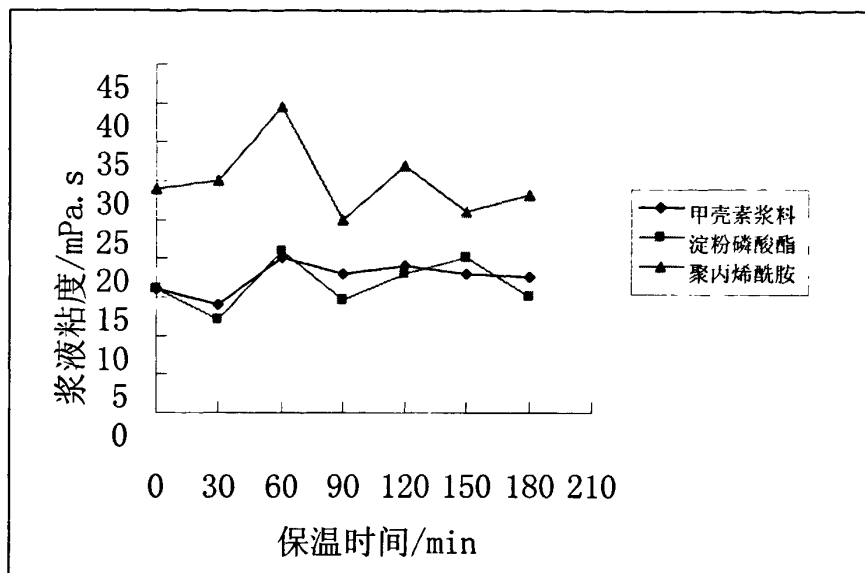


图 5-2 粘度稳定性示意图

Fig. 5-2 Viscosity Stability Sketch Graph

根据公式计算出三种浆料的粘度波动率和粘度稳定率，结果见下表。

表 5-2 粘度热稳定性比较

Tab.5-2 the Compare of Viscosity Stability

浆料品种 比较项目	甲壳素浆料	淀粉磷酸酯	聚丙烯酰胺
粘度波动率	12.50%	26.19%	36.70%
粘度热稳定率	87.50%	73.81%	63.30%

可看出壳聚糖浆料的粘度热稳定性优于淀粉磷酸酯和聚丙烯酰胺。

5.3 浆膜性能

制作改性甲壳素浆料、淀粉磷酸酯、聚丙烯酰胺的浆膜，比较浆膜的断裂强度、断裂伸长率、吸湿率、定伸长弹性恢复率等性能。

表 5-3 浆膜性能测试数据

Tab.5-3 The Data of the Properties of Size Film

浆料品种 \ 比较项目	断裂强度 (N/mm ²)	断裂伸长率 (%)	吸湿率 (%)	定伸长弹性 恢复率(%)
甲壳素浆料	114.78	64.70	17.50	77
淀粉磷酸酯	106.59	31.79	13.45	51
聚丙烯酰胺	58.30	3.20	21.30	42

甲壳素浆料的浆膜比淀粉磷酸酯和聚丙烯酰胺的强度、断裂伸长率、定伸长弹性恢复率高，吸湿率比聚丙烯酰胺略低。

下图为甲壳素浆料的浆膜质量损失率同磨损次数的关系曲线：

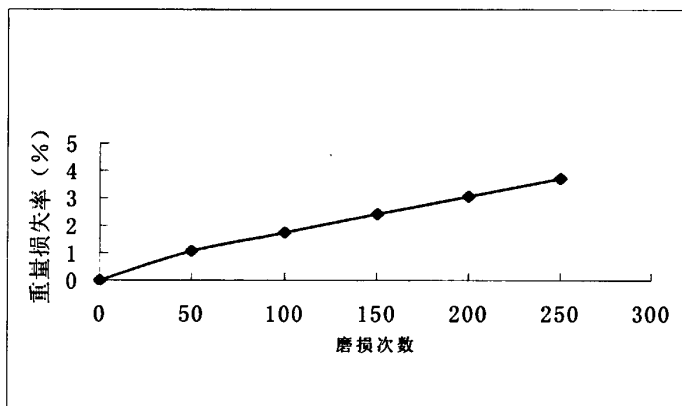


图 5-3 质量损失率同磨损次数的关系曲线

Fig. 5-3 The Relation Between Quality Loss and the Times of Abrase

可以看出，随耐磨次数的增加，质量损失率增加趋势缓慢，说明甲壳素浆料的浆膜耐磨性能十分优越。

5.4 浆纱性能比较

5.4.1 与其它浆料浆纱的比较

在上浆率大致相同的情况下（12%~14%左右），测试经改性甲壳素浆料上浆的纱线的各项性能，与淀粉磷酸酯和聚丙烯酰胺的浆纱进行对比，结果如下：

(1) 棉纱上浆前后的性能对比

测试三种棉浆纱的耐磨次数、断裂强力、断裂伸长率，结果如图 5-4、5-5、5-6 所示。

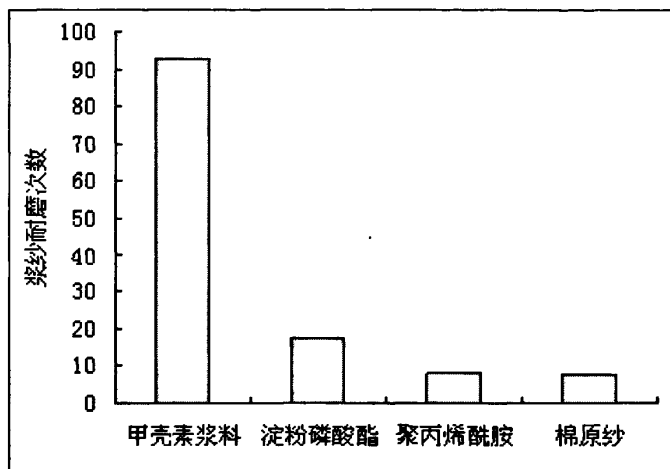


图 5-4 棉浆纱的耐磨比较

Fig. 5-4 The Compare of Abrasion of Cotton Sized Yarns

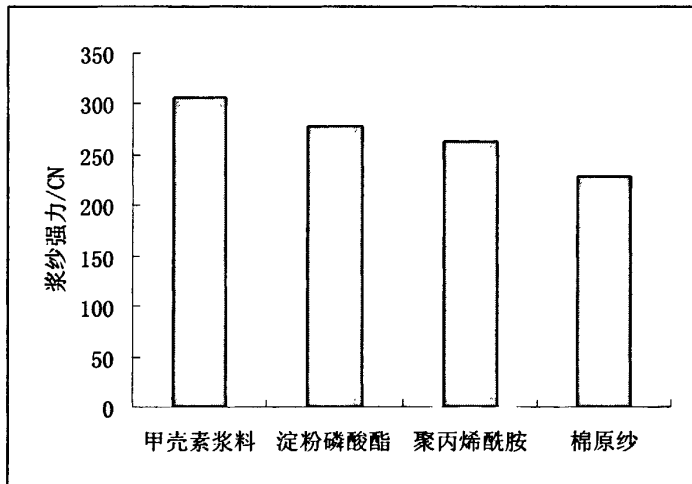


图 5-5 棉浆纱的耐磨、强力、伸长比较

Fig. 5-5 The Compare of Abrasion, Strength and Elongation of Cotton Sized Yarns

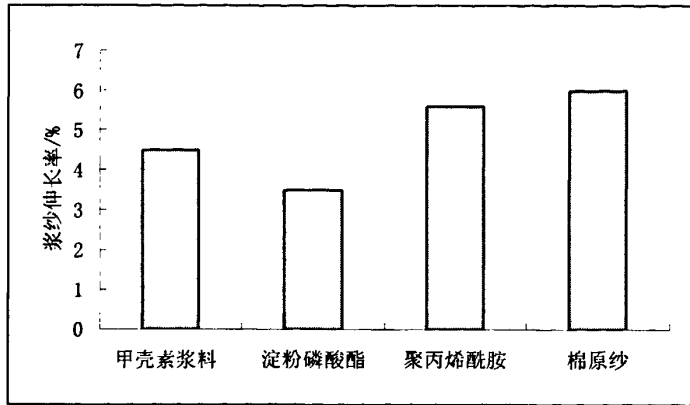


图 5-6 棉浆纱的伸长比较

Fig. 5-6 The Compare of Elongation of Cotton Sized Yarns

再比较三种浆料的棉浆纱再生毛羽的毛羽指数，结果见表 5-5:

表 5-4 棉浆纱的再生毛羽比较

Tab. 5-4 The Compare of Regenerated Hairness of Cotton Sized Yarns

浆料品种	毛羽指数/根/m								
	1mm	2mm	3mm	4mm	5mm	6mm	7mm	8mm	9mm
甲壳素浆料	1.62	0.20	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
淀粉磷酸酯	9.17	1.15	0.27	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
聚丙烯酰胺	19.82	3.90	0.85	0.30	0.10	0.00	0.00	0.00	0.00

由图 5-4、5-5、5-6 及表 5-4 可看出，棉纱经改性甲壳素浆料上浆后耐磨性能、强度、伸长率都十分优良。改性甲壳素浆料的浆纱再生毛羽的毛羽指数也低于其它二者。可以看出，改性甲壳素浆料适合对棉纱进行上浆。这是因为甲壳素和纤维素有着极为相似的结构，符合“相似相容原理”。

(2) 羊毛纱上浆前后的性能对比

测试三种羊毛浆纱的耐磨次数、断裂强力、断裂伸长率，结果如图 5-7、5-8、5-9 所示。

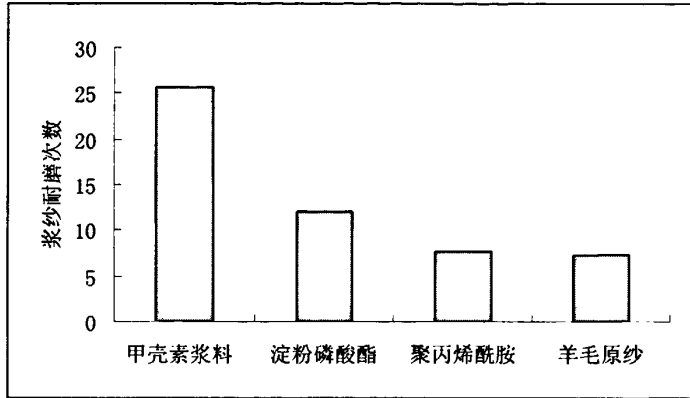


图 5-7 羊毛浆纱的耐磨性能比较

Fig. 5-7 The Compare of Abrasion of Wool Sized Yarns

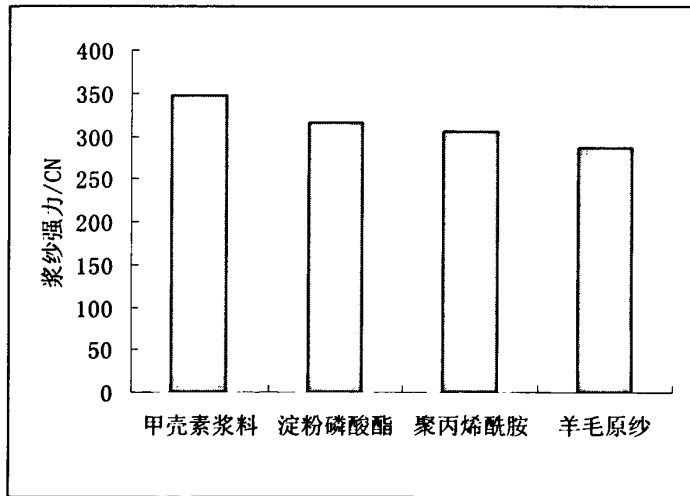


图 5-8 羊毛浆纱的强力比较

Fig. 5-8 The Compare of Strength of Wool Sized Yarns

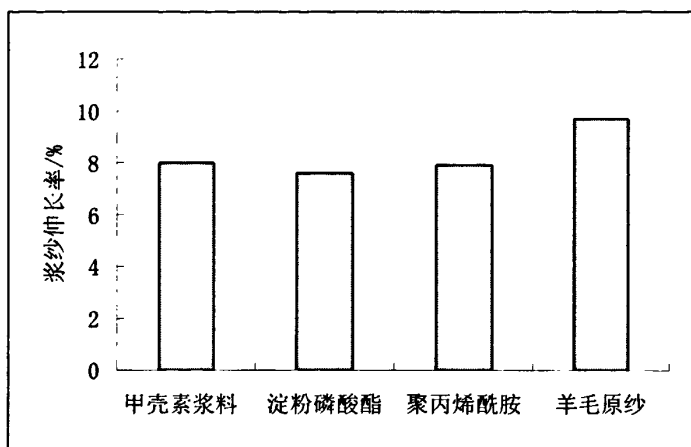


图 5-9 羊毛浆纱的耐磨、强力、伸长比较

Fig. 5-9 The Compare of Abrasion, Strength and Elongation of Wool Sized Yarns

再比较三种浆料的羊毛浆纱再生毛羽的毛羽指数：

表 5-5 羊毛浆纱的再生毛羽比较

Tab.5-5 The Compare of Regenerated Hairness of Wool Sized Yarns

浆料品种	毛羽指数/根/m								
	1mm	2mm	3mm	4mm	5mm	6mm	7mm	8mm	9mm
甲壳素浆料	5.37	0.72	0.20	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
淀粉磷酸酯	34.20	4.75	1.07	0.30	0.15	0.05	0.05	0.05	0.02
聚丙烯酰胺	35.00	6.20	2.47	0.87	0.42	0.17	0.10	0.05	0.00

由图 5-7、5-8、5-9 及表 5-5 可看出，羊毛原纱经改性甲壳素浆料上浆后的耐磨性能、强度、伸长率都十分优良。改性甲壳素浆料的浆纱再生毛羽的毛羽指数也低于其它二者。可以看出，改性甲壳素浆料也适合对羊毛进行上浆。这是因为甲壳素和蛋白质有着相同的基团，符合“相似相容原理”。

(3) 芳砜纶纱上浆前后的性能对比

测试三种芳砜纶浆纱的耐磨次数、断裂强力、断裂伸长率，结果如图 5-10、5-11、5-12 所示。

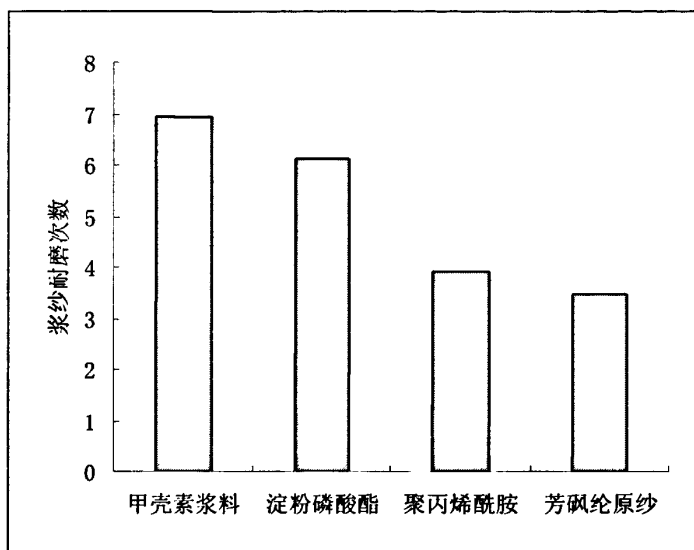


图 5-10 芳砜纶浆纱的耐磨比较

Fig.5-10 The Compare of Abrasion of Polysulfonamide Sized Yarns

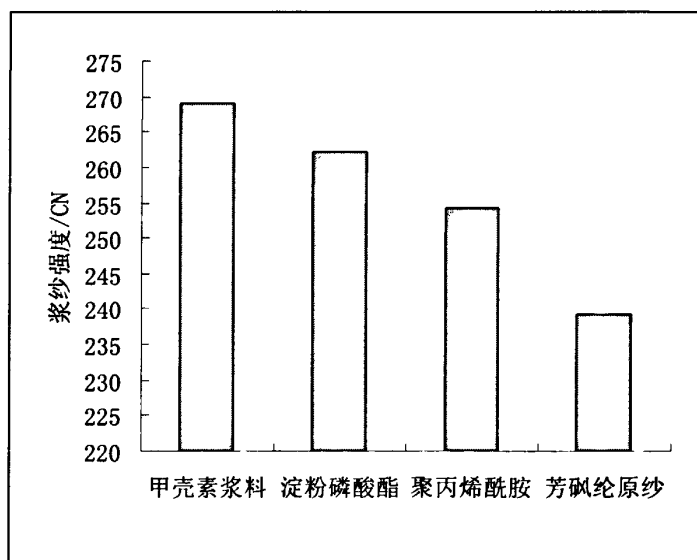


图 5-11 芳砜纶浆纱的强力比较

Fig.5-11 The Compare of Strength of Polysulfonamide Sized Yarns

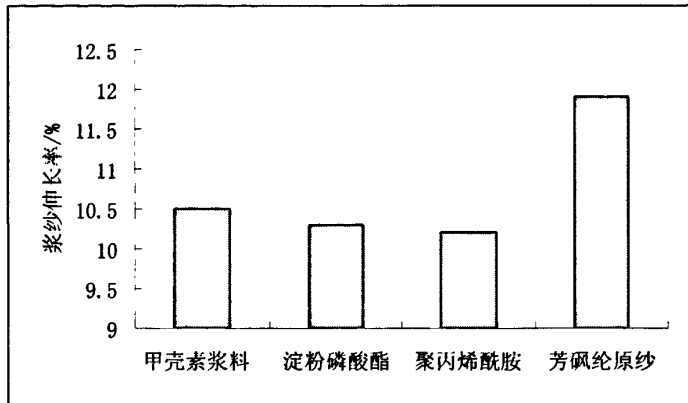


图 5-12 芳砒纶浆纱的、伸长比较

Fig.5-12 The Compare of Elongation of Polysulfonamide Sized Yarns

再比较三种浆料的芳砒纶浆纱再生毛羽的毛羽指数：

表 5-6 芳砒纶浆纱的再生毛羽比较

Tab. 5-6 The Compare of Regenerated Hairness of Polysulfonamide Sized Yarns

浆料品种	毛羽指数/根/m								
	1mm	2mm	3mm	4mm	5mm	6mm	7mm	8mm	9mm
甲壳素浆料	36.95	7.55	1.92	0.70	0.32	0.05	0.02	0.02	0.00
淀粉磷酸酯	44.52	9.02	2.52	1.02	0.52	0.20	0.20	0.05	0.05
聚丙烯酰胺	77.30	73.25	33.17	16.25	8.60	4.97	4.02	1.32	0.60

由图 5-10、5-11、5-12 及表 5-6 可看出，芳砒纶原纱经改性甲壳素浆料上浆后耐磨性能、强度、伸长率都十分优良。改性甲壳素浆料的浆纱再生毛羽的毛羽指数也低于其它二者。可以看出，改性甲壳素浆料同样适合对芳砒纶进行上浆。芳砒纶的结构式如下：

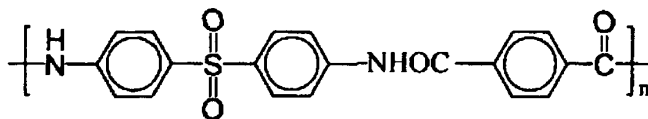


图 5-13 芳砒纶的结构式^[59]

Fig. 5-13 The Structure of Polysulfonamide

5.4.2 改性甲壳素浆料的高浓度上浆性能

“两高一低”的上浆工艺追求高浓度上浆，而改性前的甲壳素浆料即使在 3% 左右的低浓度情况下，浆液粘度都已经在 10² 级以上，根本不适合上浆，高浓度上浆就更不可能。而改性后的甲壳素浆料在这方面则大为改善。配置 3%、8% 的改性甲壳素浆料的浆液，分别对棉、羊毛、芳砒纶进行低温、高温上浆。测试各项浆纱的耐磨、强力、伸长、再生毛羽指数等各项性能。

(1) 不同浓度浆料上浆的棉浆纱各项性能对比

表 5-7 棉浆纱的耐磨、强力、伸长比较

Tab.5-7 The Compare of Abrasion, Strength and Elongation of Cotton Sized Yarns

棉浆纱的 比较项目		甲壳素浆料的浓度	
		3%	8%
耐 磨 次 数	50℃	92.90	210.41
	90℃	58.00	101.80
强 力 /CN	50℃	287.8	307.5
	90℃	306.6	315.6
伸 长 率 /%	50℃	3.7	4.4
	90℃	4.5	3.7

表 5-8 棉浆纱的再生毛羽比较

Tab.5-8 The Compare of Regenerated Hairness of Cotton Sized Yarns

浆料浓度		棉浆纱的毛羽指数/根/m								
		1mm	2mm	3mm	4mm	5mm	6mm	7mm	8mm	9mm
3%	50℃	1.62	0.20	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	90℃	11.47	2.50	0.75	0.22	0.05	0.02	0.05	0.02	0.00
8%	50℃	1.53	0.15	0.06	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	90℃	11.12	1.30	0.45	0.20	0.05	0.02	0.00	0.00	0.00

(2) 不同浓度浆料上浆的羊毛浆纱各项性能对比

表 5-9 羊毛浆纱的耐磨、强力、伸长比较
Tab.5-9 The Compare of Abrasion, Strength and Elongation of Wool Sized Yarns

羊毛浆纱的 比较项目		甲壳素浆料的浓度	
		3%	8%
耐 磨 次 数	50℃	25.71	39.09
	90℃	21.89	33.22
强 力 /CN	50℃	311.3	337.8
	90℃	346.8	347.7
伸 长 率 /%	50℃	3.7	8.1
	90℃	4.5	12.9

表 5-10 羊毛浆纱的再生毛羽比较
Tab.5-10 The Compare of Regenerated Hairness of Wool Sized Yarns

浆料浓度		羊毛浆纱的毛羽指数/根/m								
		1mm	2mm	3mm	4mm	5mm	6mm	7mm	8mm	9mm
3%	50℃	5.37	0.72	0.20	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	90℃	8.85	1.07	0.25	0.07	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00
8%	50℃	5.27	0.60	0.12	0.04	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
	90℃	7.70	0.70	0.20	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

(3) 不同浓度浆料上浆的芳砒纶浆纱各项性能对比

表 5-11 芳砒纶浆纱的耐磨、强力、伸长比较

Tab.5-14 The Compare of Abrasion, Strength and Elongation of Polysulfonamide Sized Yarns

芳砒纶浆纱的 比较项目		甲壳素浆料的浓度	
		3%	8%
耐 磨 次 数	50℃	6.92	12.40
	90℃	5.95	10.34
强 力 /CN	50℃	292.8	301.2
	90℃	276.7	295.1
伸 长 率 /%	50℃	10.9	9.7
	90℃	9.2	9.6

表 5-12 芳砒纶浆纱的再生毛羽比较

Tab. 5-12 The Compare of Regenerated Hairness of Polysulfonamide Sized Yarns

浆料浓度		芳砒纶浆纱的毛羽指数/根/m								
		1mm	2mm	3mm	4mm	5mm	6mm	7mm	8mm	9mm
3%	50℃	34.17	6.92	2.17	0.85	0.45	0.35	0.37	0.07	0.05
	90℃	44.52	9.02	2.52	1.02	0.52	0.20	0.20	0.05	0.05
8%	50℃	30.25	6.82	2.22	1.02	0.55	0.25	0.17	0.05	0.02
	90℃	37.57	8.62	3.15	1.05	0.32	0.15	0.07	0.02	0.00

分析以上数据可看出，甲壳素浆料适合高浓度上浆和低温上浆。

5.4.3 与其它浆料混合上浆的情况

把改性甲壳素浆料与淀粉磷酸酯按 60: 40 混合（设为 1# 配方）进行上浆试验。发现浆液混合均匀，静置后无分层现象。并与 2# 配方（PVA: 磷酸酯淀粉=60: 40）在 6% 浆液浓度，相近上浆率（13%左右）的情况下进行对比实验，得如下实验结果。

表 5-13 1#、2# 配方浆纱的耐磨、强力、伸长率比较

Tab5-13 Abrasion-resistant, Strength, Elongation Rate

浆料品种 \ 比较项目	浆纱强力 (CN)	浆纱伸长率 (%)	浆纱耐磨次数
1#	313.8	3.1	131.4
2#	301.2	2.9	72.98

表 5-14 1#、2# 配方浆纱的再生毛羽的毛羽指数比较

Tab.5-14 Hairiness Index of Renewable Hairiness

浆料品种	毛羽指数/根/m								
	1mm	2mm	3mm	4mm	5mm	6mm	7mm	8mm	9mm
1#	2.82	0.39	0.20	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
2#	12.36	2.54	0.75	0.50	0.10	0.05	0.00	0.00	0.00

从表中可以看出用 1#配方比用 2#配方的浆纱项性能好，而值得注意的是，壳聚糖的环保性能远远优于 PVA。尽管目前壳聚糖浆料的价格比较高，但是从人类生存环境的长远利益来看，选择壳聚糖这一环保浆料还是明智之举，况且甲壳素在自然界中来源如此丰富，随着其加工技术的进步，甲壳素浆料的成本必定逐渐降低。

5.4.4 甲壳素浆料的退浆

浆料的易退浆性是浆料的一个不容忽视的性能。坯布一般要经过漂、染、整理等的加工过程，因而要求浆料容易退浆，对精炼、漂白、染整不发生障碍。但对甲壳素浆料来说，退浆性就不是那么重要了。壳聚糖能改善织物的染色性能，提高染料上染率和匀染性，提高染色牢度。另外，壳聚糖可以改善织物的抗折皱性能，还可用作合成纤维的抗静电整理剂^[60]。

5.4.5 改性前后甲壳素浆料的红外谱图

做改性前后甲壳素浆料的红外光谱实验,对比二者的红外谱图,如图 5-9 所示:

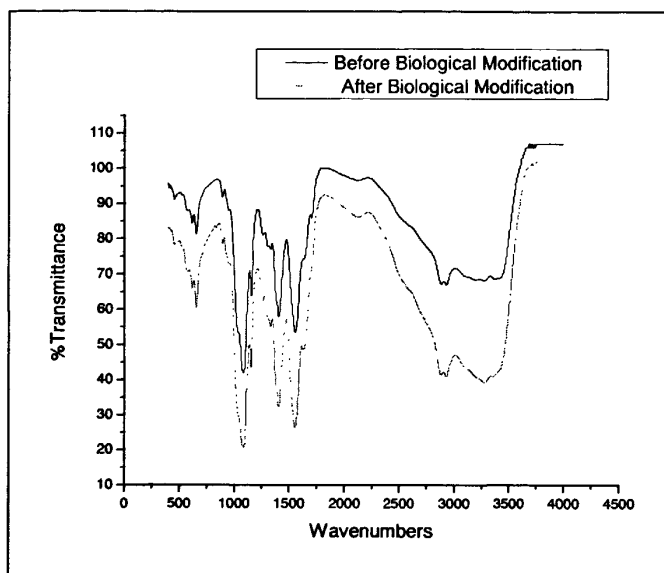


图 5-9 改性前后甲壳素浆料的红外光谱图

Fig. 5-9 IR Spectrum of Chitin Size Before and After Modification

主要吸收带位置与对应的谱带归属见下表:

表 5-18 甲壳素浆料的红外光谱分析表

Tab. 5-18 Analysis of Chitin Sizes' IR Spectrum

吸收带位置, cm^{-1}	谱带归属
~3400	羟基伸缩振动与氨基伸缩振动重叠而增加的多重吸收峰
3000~2800	饱和 C-H 的伸缩振动
1650~1600	较强的酰胺 I 吸收峰
1560~1550	酰胺 II 吸收峰
~1530	酰胺的 N-H 弯曲振动
~1460	-CH ₂ -的伸缩振动吸收峰
~1070	C-O-C 中 C-O 的伸缩振动
1070~1050	醚键中 C-O 伸缩振动吸收峰

从改性后甲壳素浆料的红外光谱来看,存在酰胺的 I 和 II 吸收峰,以及较强羟基伸缩振动与氨基伸缩振动重叠而增加的多重吸收峰,确为壳聚糖结构。改性后的甲壳素浆料的 1650~1600、1560~1550 的酰胺特征峰比改性前的弱,说明改性后的甲壳素浆料的脱乙酰度变高^[61]。

第六章 结论与展望

6.1 结论

本文通过对甲壳素浆料上浆性能生物改性研究,取得了较好的结果,得出以下具体结论:

1. 用纤维素酶和蛋白酶的复合酶在温度为 55℃,酶底物比为 1:25 条件下处理壳聚糖,可使壳聚糖溶于 pH 值为 6.5 的微酸性醋酸溶液,浆料在近中性情况水溶性得到较大改善。把对纤维的损伤和上浆机件的不良影响降到最小。
2. 酶处理过的甲壳素浆料的粘度可容易地控制在适合上浆的范围内。
3. 酶改性过的甲壳素浆料的浆膜、浆液、浆纱等各方面性能表现优良。
4. 改性甲壳素浆料适合低温上浆和高浓度上浆。
5. 甲壳素浆料与淀粉磷酸酯混合上浆的效果良好。

综上所述,甲壳素浆料经生物酶处理后,上浆性能得到很大改善,使甲壳素浆料的实用性得到较大提高。

6.2 展望

浆料的经济性是生产厂家和使用厂家所共同关心的。甲壳素浆料的调浆容易,不用高温蒸煮,因此可以节约能量,降低调浆成本。然而,由于目前在中国,甲壳素的生产还处在初级阶段,甲壳素价格目前还比较高,但随着中国甲壳素生产规模的扩大,科研力量的加强,其价格定会降下来。我国有漫长的海岸线,盛产虾蟹,壳聚糖资源极为丰富。在我国,虽然壳聚糖在众多领域特别是纺织领域的应用大多尚处于开发阶段,还没有大规模推广^[62]。但是可以肯定,随着科学技术的发展及对壳聚糖研究和开发的不断深入,具有众多独特功能的壳聚糖一定会获得广泛的应用,推动我国纺织工业的向前发展,带来巨大的经济效益和社会效益。

本次论文由于时间和经费的限制,还有许多种类的酶制剂没有用来实验,正交实验选取的因素水平还可以进一步合理化。

参考文献

- [1] 周永元,洪仲秋,等. 纺织上浆疑难问题解答[M]. 北京:中国纺织出版社, 2005: 6~7.
- [2] 朱苏康,陈元甫. 织造学(下册)[M]. 北京:中国纺织出版社, 1996:89~161.
- [3] Faasen N. J. and Van Harten K.. The Effect of Sizing on the Weavability of Cotton Yarns [J] . Textile Inst.1966, 57(7) : 269~285.
- [4] 周永元. 浆料化学与物理[M]. 北京: 纺织工业出版社, 1985:2~50.
- [5] 程学忠, 雷旭. 绿色环保浆料是牛仔布用浆料的发展方向[J]. 纺织导报, 2002(5):167~170.
- [6] 蒋挺大. 甲壳素[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1999:1~25.
- [7] 陈玉芳, 吴清基, 等. 甲壳素·纺织品[M]. 上海:东华出版社, 2001:2~30.
- [8] 李文俊. 对当前我国甲壳素开发的几点看法[J]. 上海化工, 2000(5):29~31.
- [9] Kumar MNVR. . A Review of Chitin and Chitosan Applications [J]. Reactive and Functional Polymers 2000(46): 1~27.
- [10] 高燕,李效玉等. 甲壳素及其衍生物在纺织工业中的应用[J]. 纺织科学研究, 1998(3) : 7~10.
- [11] 崔淑玲. 壳聚糖在纺织印染行业中的应用[J]. 染整技术, 1999, 21(2):16~18.
- [12] 沈德兴. 甲壳胺纤维的形态结构与性能[J]. 中国纺织大学学报, 1997, 23(1), 63~69.
- [13] 周永元. 纺织浆料学[M]. 纺织工业出版社, 1985:429~432.
- [14] 王小红, 马建标, 等. 甲壳素、壳聚糖及其衍生物的应用[J]. 功能高分子学报, 1999, 12(2): 197~202.
- [15] 俞继华, 冯才旺, 唐有根. 甲壳素和壳聚糖的化学改性及其应用[J]. 广西化工, 1997(3): 28~32.
- [16] 陈鲁生. 完全水溶性壳聚糖制备条件的研究[J]. 化学通报 1998(8): 48~51.
- [17] Kuritak. Facile Preparation of Water-soluble Chitin from Chitosan [J]. Chem Lett, 1989: 1597~1598.
- [18] SOON YOUNG CHA, JONG KEUN LEE, etc.. Conjugated Vinyl Derivatives of

- Chitooligosaccharide: Synthesis and Characterization [J]. Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry, Vol. 39: 880~887.
- [19] 段杉, 彭喜春, 彭志英. 低聚壳聚糖的制备及应用[J]. 中国食品添加剂, 2002(10): 66~70.
- [20] 夏文水, 魏新林. 甲壳低聚糖制备研究进展[J]. 应用化学, 2004(4): 332~336.
- [21] Gruber JV, Rutar V, etc.. Chitosan: A New Water-soluble Chitosan Derivative[J]. 1995(9) :1~6.
- [22] 汪玉庭, 刘玉红, 张淑琴. 甲壳素、壳聚糖的化学改性及其衍生物应用研究进展[J]. 功能高分子学报, 2002(3): 107~109.
- [23] 莆岸杰, 张晓丽, 李军, 等. 超声波在壳聚糖降解反应中的作用[J]. 高分子材料科学与工程, 2002(6): 187~189.
- [24] 张舫, 刘祖, 叶志文. 甲壳素 / 壳聚糖改性研究评述[J]. 应用开发, 2000(9): 27~29.
- [25] 夏文水. 酶法改性壳聚糖的研究进展[J]. 无锡轻工大学学报, 2001(9): 550~555.
- [26] 王霞. 壳聚糖的生物改性及其应用研究[D]: [硕士论文]. 广东: 广东工业大学工学硕士学位论文, 2003(4): 6~12.
- [27] Pantaleore, Scollar. Unusual Susceptibility of Chitosan to Enzymic Hydrolysis[J]. Carbohydr Res.1992(237) :325~332.
- [28] 周孙英, 余萍, 等. 溶菌酶对壳聚糖降解的研究[J]. 中国海洋药物, 2002(6) : 25~28.
- [29] 夏文水, 吴焱楠. 甲壳素/壳聚糖水解酶的研究进展[J]. 中国海洋药物, 1997(2) : 31~36.
- [30] 郑莲英. 壳聚糖水解酶的筛选[J]. 材料研究学报, 2000(4) : 133~135.
- [31] 张虎, 杜星光, 虞星炬. 几丁质酶和壳聚糖酶对部分乙酰化壳聚糖作用方式的比较[J]. 中国微生物学杂志, 1999(10): 317~319.
- [32] 吴潇媪, 朱旭芬. 生物降解甲壳质的研究[J]. 东海海洋, 2001(6): 15-17.
- [33] 马如, 黄明智. 脂肪酶降解壳聚糖的反应动力学研究[J]. 化学世界 2002: 492~495.

- [34] 陈云, 赵国骏, 刘立军, 等. 中性蛋白酶对壳聚糖的降解[J]. 功能高分子学报, 1999(9): 293~297.
- [35] 李和生, 孙玉喜, 等. 木瓜蛋白酶水解壳聚糖的工艺研究[J]. 天然产物研究与开发, 2006(18): 478~482.
- [36] 周孙英, 陈盛, 等. 纤维素酶降解壳聚糖的研究[J]. 福建师范大学学报, 2002(12): 64~67.
- [37] 王霞, 黎碧娜, 吴勇. 甲壳低聚糖的生物制备及研究进展[J]. 香料香精化妆品, 2002(6): 28~30.
- [38] Murakami. The Efficient Production High DP Chitooligosaccharides by Enzymic Hydrolysis of Chitosan [J]. ADV Chitin Chitosan, 1991(2) :59~67.
- [39] 郑莲英. 甲壳低糖的研究进展[J]. 材料科学与工程, 1999,17(3): 97~100.
- [40] 曾嘉. 通过酶促反应制备壳寡糖[J]. 食品与发酵工业, 2001(10): 1~4.
- [41] 蒋挺大. 壳聚糖[M]. 北京, 中国环境科学出版社, 2001: 5~98.
- [42] 高卫东, 范雪荣, 等. 纺织浆料浆膜制备方法[J]. 棉纺织技术, 1999(4): 7~10.
- [43] 王鸿博. 浆膜性能与浆纱性能的相关分析 [J]. 无锡轻工大学学, 2000(9):524~527.
- [44] 荣瑞萍, 范雪荣, 沈丽华. 浆料粘附性测试方法探讨 [J]. 棉纺织技术, 1999(4):11~13.
- [45] 中国棉纺织行业协会染料生产应用部. 常用纺织浆料质量与检测 [M]. 1997:8~60.
- [46] 姜锡瑞. 酶制剂应用手册[M]. 中国轻工出版社, 2000(1):2~70.
- [47] 周文龙. 酶在纺织中的应用[M]. 中国纺织出版社, 2002:50~60.
- [48] 郭建生. 一种快速检测评定浆纱效果的新方法[A]. 见:全国浆料和浆纱技术 2001 年年会论文集[C]. 2001:101~105.
- [49] 何晓东. 涤/棉用无 PVA 浆料及上浆配方的研究与应用[D]:[硕士学位论文]. 上海: 东华大学硕士学位论文, 1~58.
- [50] Alan Fersht 著. 杜锦珠等译, 酶的结构和作用机制[M]. 北京大学出版社, 1999(3).
- [51] QB/T 1803-1993, 工业酶制剂通用试验方法[S].

- [52] 马庆双. 低聚壳聚糖的制备及应用研究[D]:[硕士论文]. 南京:南京理工大学学位论文, 2002:9~16.
- [53] 梅长林, 周家良. 实用统计方法[M]. 科学出版社, 2002(2):218~245.
- [54] 姜健飞, 胡良剑, 唐俭. 数值分析及其Matlab实验[M]. 科学出版社, 2004(6):73~104.
- [55] 袁勤生. 应用酶学[M]. 华东理工大学出版社, 1994(8):20~155.
- [56] 郭勇. 酶工程[M]. 中国轻工业出版社, 1997(1):33~114.
- [57] 王奎兰. 生物酶降解壳聚糖及其应用研究[D]:[硕士论文]. 广东:广东工业大学硕士学位论文, 2004(4):11~40.
- [58] 国家环保局. 水和废水监测分析方法,北京:中国环境科学出版社, 1989:55~68.
- [59] 汪晓峰, 李晔. 耐高温纤维的发展及其在产业领域的应用[J]. 合成纤维, 2004, 33(2):1~3.
- [60] 钱建栋. 一种纺织用化工新产品--壳聚糖[J]. 四川丝绸, 2002(1):46~48.
- [61] 于海峰. 甲壳素/壳聚糖及其衍生物的合成与性能研究[D]:[硕士论文]. 河北:河北工业大学硕士研究生学位论文, 2000(3):26~41.
- [62] 赵云强, 方伊. 甲壳素、壳聚糖的综合应用及其发展前景[J]. 贵州化工, 2001(3):10~14.

附录

1. 甲壳素浆料、淀粉磷酸酯、聚丙烯酰胺的浆纱性能比较

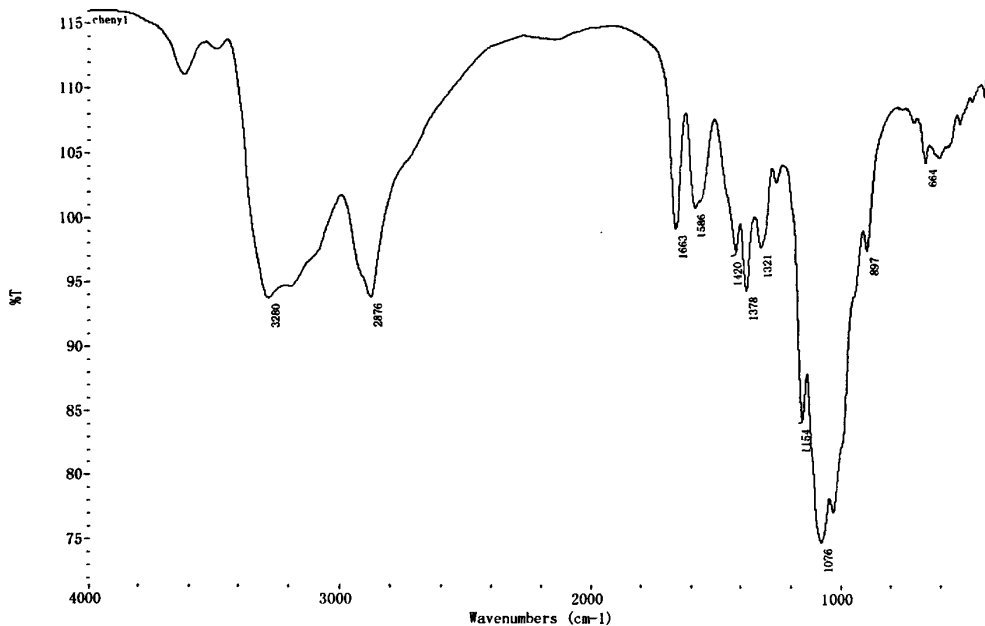
比较项目	浆纱品种			
	甲壳素浆料	淀粉磷酸酯	聚丙烯酰胺	C 原纱
耐磨次数	92.90	17.38	8.10	7.72
强力/CN	306.60	277.70	263.40	228.80
伸长率/%	4.50	3.50	5.60	6.00

比较项目	浆纱品种			
	甲壳素浆料	淀粉磷酸酯	聚丙烯酰胺	T/C 原纱
耐磨次数	25.71	12.08	7.60	7.30
强力/CN	346.80	315.30	304.50	287.30
伸长率/%	8.00	7.60	7.90	9.70

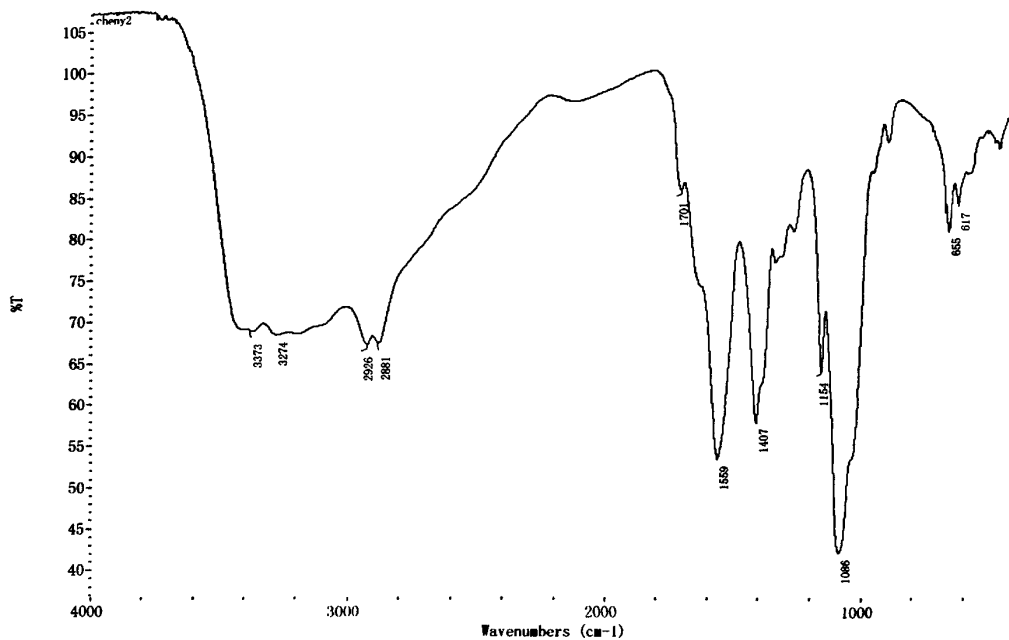
比较项目	浆纱品种			
	甲壳素浆料	淀粉磷酸酯	聚丙烯酰胺	芳砒纶原纱
耐磨次数	6.92	6.14	3.90	3.45
强力/CN	269.00	262.30	254.30	239.40
伸长率/%	10.50	10.30	10.20	11.90

2. 壳聚糖粉末、改性前甲壳素浆料、改性后甲壳素浆料的红外光谱图

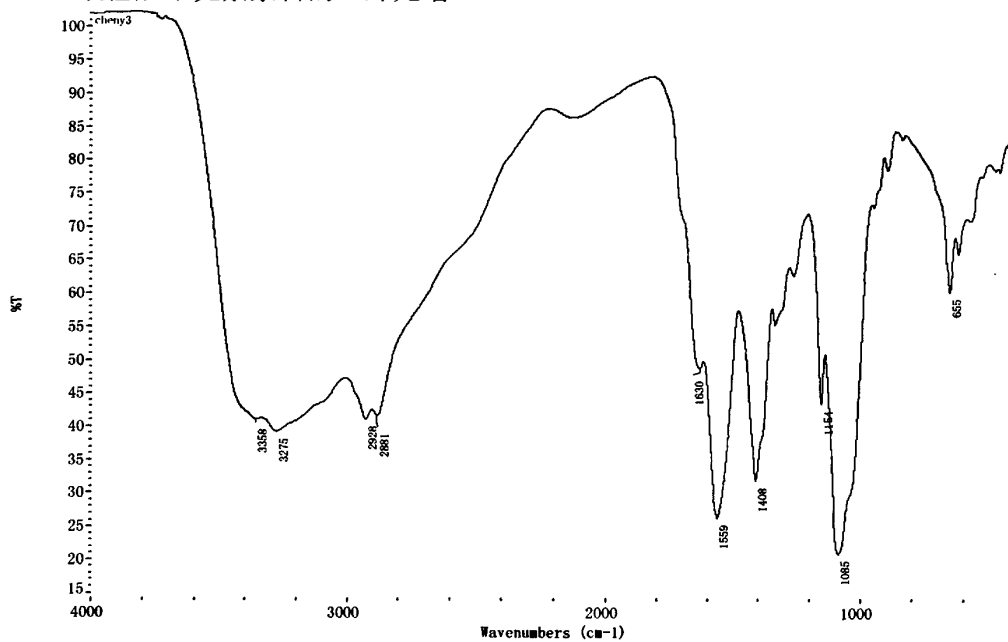
(1) 壳聚糖粉末的红外光谱



(2) 改性前甲壳素浆料的红外光谱



(3) 改性后甲壳素浆料的红外光谱



攻读硕士学位期间发表论文

1. 陈燕, 郭建生. 壳聚糖的生物改性及其在浆料应用上的研究[A]. 见: 全国浆料和浆纱技术 2006 年年会论文集[C]. 优秀论文, 2006, 65~69
2. 陈燕, 郭建生. 甲壳素浆料上浆性能的生物改性[J]. 纺织导报, 2006 (11): 63~65

致 谢

本论文是在郭建生老师的悉心指导下完成的，从论文的选题、实验方案的设计到科研工作的开展以及论文的撰写都凝聚着导师的大量心血。在研究生学习的三年中，郭老师对我的学习和实验给予了很多的指导与关心，使我学到了大量的专业知识与实验操作技能，学术水平有了很大的提高。更重要的是老师那宽阔的胸怀、高深的修养、渊博的知识、严谨的治学态度、脚踏实地的工作作风，正直高尚的品格使我受益匪浅，并将指引着我在今后的人生道路上不断进取。在此对郭老师表示最崇高的敬意。

感谢东华大学浆纱检测中心的戴传彪老师，他在整个实验过程中给予我很多中肯的指导和有益的启发。感谢王星、郭子山、李桂春、郭登峰、张勇、汪晓颖、徐君、朱强、姜启刚同学，本论文的顺利完成和他们的诚恳建议和无私帮助是分不开的。

感谢上海君恒生物制剂有限公司和诺维信公司为我提供实验原料和技术支持。

感谢我的父母和亲友对我的支持和鼓励。

最后，真诚感谢东华大学三年来对我的培养！