

纤维素纤维材料几种降解方法的研究*

侯甲子 张万喜 李莉莉** 孙晓平

(吉林大学材料科学与工程学院 汽车材料教育部重点实验室 长春 130025)

摘 要 测试和比较了天然棉纤维织物和几种人造可再生纤维素纤维(竹原纤维、莫代尔纤维和天丝纤维)在实验室条件下和大环境堆肥条件下的生物降解性. 生物降解行为的测试分别采用 ASTM D5988-03、堆肥法和酶催化降解法,以比较几种织物在自然环境和微生物培养基条件下的降解速度;结合红外光谱通过分析降解前后结构的改变研究不同的降解方法对纤维素材料的降解程度. 结果表明纤维素类纤维织物均表现出良好的生物降解性,并且人造可再生纤维素纤维的降解速度高于天然棉纤维. 和传统的实验室条件下测量织物降解性的方法相比,堆肥中含有更多的微生物和酶活性组分,加速了纤维素材料的分解.

关键词 生物降解, 纤维素, 酶水解, 堆肥法

纺织品中的纤维材料的处理^[1~3]是废物处理以及环境保护的严峻挑战之一. 传统的纤维材料的废物处理方法包括垃圾掩埋法、循环利用或者焚烧. 随着人们对环境保护的日益重视,大面积堆肥方法也逐渐成为生物材料废物处理的一种有效的手段. 堆肥的主要成分为食物残余、动物尸骸以及其他可降解的废料. 因此堆肥法与实验室降解测试方法同样^[4~7]可以做为评估纤维织物生物降解性能的一种可行性方法.

采用 ASTM D5988-03 标准试验法测试纤维材料的生物降解性主要是在实验室条件下,计算纤维材料在天然土壤里的有氧降解程度和速度. 通过计算降解过程中产生的二氧化碳的含量,将降解程度表示为单位时间内测量的碳含量^[8,9]. 酶降解是另一种简单可行的测试纤维材料降解性的方法. 酶含有不同的活性组分,用以分解对应聚合物材料的化学键,生成相应低分子量产物^[10~12].

本文采用酶降解和堆肥法测得纤维材料的重量损失,通过 ASTM D5988-03 标准试验法计算得到其降解速率,从而来比较人造纤维素纤维和天然棉纤维的生物降解性能. 并通过扫描电子显微镜观察纤维素纤维在不同降解方法中降解前后形态的改变.

1 实验部分

1.1 材料

100% 棉纤维、莫代尔纤维、竹原纤维和天丝纤维(上述 4 种纤维均来源于耐克品牌). 以上几种织物与棉纤维的主要成分均为纤维素,其分子式为 $C_6H_{11}O_5-(C_6H_{10}O_5)_{2n}-C_6H_{11}O_5$.

所有纤维织物在测试前经过清洗(25℃)——甩干——烘干 30 min 这一循环处理 30 遍,以模拟纤维织物测试前的正常使用状态.

1.2 ASTM D-598803 标准试验法

筛选粒径小于 2 mm 的天然土壤,土壤 pH 值为 6.75,灰度为 67.32%,湿度为 60.73%. 每一种纤维织物的降解性测试,都需要进行 3 个步骤,即空白测试,对照环境测试,样品在对照环境中测试,以上测试均在干燥器中于室温下进行. 纤维素纤维织物裁剪成 25 条尺寸为 2 cm × 2 cm 的正方形. 空白测试为天然土壤样品释放二氧化碳含量的测试;对照环境测试为在天然土壤中加入 4.72 g 硫酸铵(98%)溶液后释放二氧化碳含量的测试;样品在对照环境中的测试即检测样品在加有硫酸铵溶液的天然土壤中降解后释放二氧化碳的量. 在测试的干燥器内的多孔托盘上,均放入装有 100 mL 蒸馏水的 150 mL 的烧杯,用以保持干燥器内土壤湿度;另放有一个 100 mL 的烧杯,装有

* 2012-04-24 收稿,2012-05-28 修稿;国家自然科学基金(基金号 51103058)、吉林省科技发展计划项目青年基金(基金号 201101059)和吉林大学汽车材料教育部重点实验室开放基金(基金号 10-450060326014)资助项目.

** 通讯联系人, E-mail: lilyllee@jlu.edu.cn

doi:10.3724/SP.J.1105.2013.12116

50 mL 的浓度为 0.5 mol/L 的 KOH 溶液,每隔一定时间测试其吸收土壤中释放的二氧化碳量(图 1 所示). 每次取样前,揭开盖子 30 min,通过滴定浓度为 0.25 mol/L 的 HCl 溶液测定 KOH 溶液中吸收的二氧化碳量.

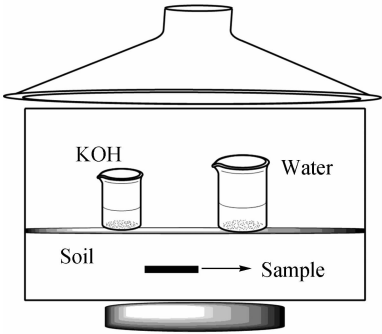


Fig. 1 ASTM D5988-03 method

1.3 堆肥法

本试验中使用的堆肥为高温堆肥,是以作物秸秆、杂草、树叶、泥炭、垃圾以及其它废弃物等为主要原料,混合人畜粪尿经堆制腐解而成的有机肥料.堆肥内部温度可达 60℃.

将纤维织物裁剪成 30 cm × 30 cm,称重后放入细网兜中.网兜以尼龙绳封口,并绑有一个塑料标签,用于对不同织物样品依次进行区分标号.然后将准备测试的样品埋入堆肥中,并在样品的埋入处依次进行标记.所有纤维素纤维样品均在 90 天后取出计算其重量损失,并通过电子显微镜观察纤维形貌.

1.4 纤维素酶水解法

配置浓度为 2 g/L 的纤维素酶醋酸缓冲溶液 (pH = 4.5). 取一定重量的纤维织物放入装有 30 mL 的缓冲溶液孵化瓶中,将混合物置于 55℃ 的水浴中.每隔 48 h 取出纤维样品,用蒸馏水清洗若干次后置于 45℃ 的烘箱中干燥 24 h. 计算每次的重量损失,公式如下所示:

$$W_t(\%) = \frac{W_0 - W_t}{W_0} \times 100\%$$

W_0 ,样品的原始重量; W_t 为经过 t 天培养干燥后的纤维织物的重量; $W_t(\%)$ 为经过 t 天培养干燥后的重量损失.

2 结果与讨论

2.1 纤维素纤维在天然土壤中的降解

在 ASTM D-598803 降解性测试中,通过测定纤维织物在天然土壤中降解产生的碳元素与空气

中的氧气结合转化成二氧化碳的含量,计算其降解程度.90 天后通过计算来比较几种纤维织物的降解度(图 2). 图 3 为每隔 4 天取样至 90 天,观察比较几种纤维织物的降解速度. 结果表明在最初 20 天,棉纤维、莫代尔纤维和竹原纤维降解较快,对应的降解程度分别为 8.18%,8.63% 和 8.38%;天丝纤维降解 6.74%. 随后竹原纤维表现出较快的降解速度,90 天后其降解程度为 31.07%;棉纤维、莫代尔纤维和天丝纤维对应的降解程度分别为 23.28%,26.49% 和 23.18%. 因此比较几种纤维织物降解速度为竹原纤维 > 莫代尔纤维 > 棉纤维 ≥ 天丝纤维.

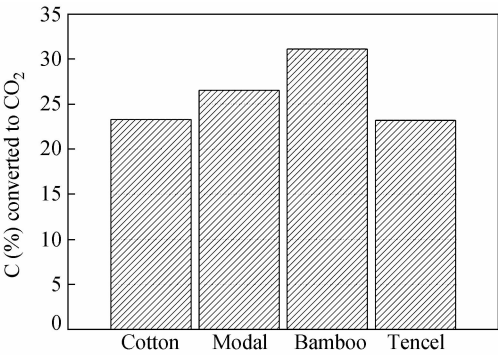


Fig. 2 Biodegradation of fabrics after 90 days in natural soil

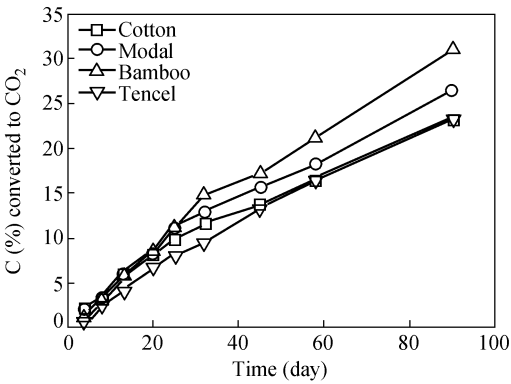


Fig. 3 Biodegradation rate of fabrics in natural soil by ASTM D5988-03

2.2 纤维素纤维在堆肥中的降解

在堆肥方法测试中,所有纤维织物均表现出比在天然土壤中较快的降解速度.通过测定,其重量损失在 50% ~ 77% (如图 4 所示). 几种纤维素纤维在堆肥方法测试中降解程度比较依次为竹原纤维 > 莫代尔纤维 > 天丝纤维 > 棉纤维;竹纤维降解速度最快,90 天后竹原纤维全部降解.

2.3 纤维素纤维在纤维素酶中的水解

如图 5 所示,通过计算样品用纤维素酶处理

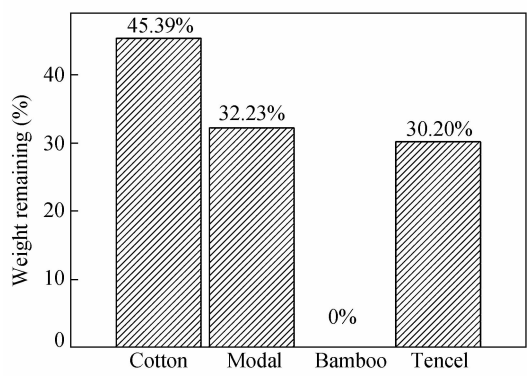


Fig. 4 Biodegradation of fabrics in composting

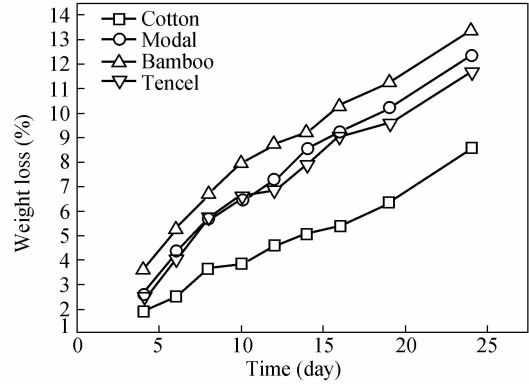


Fig. 5 Biodegradation of fabrics by enzymatic

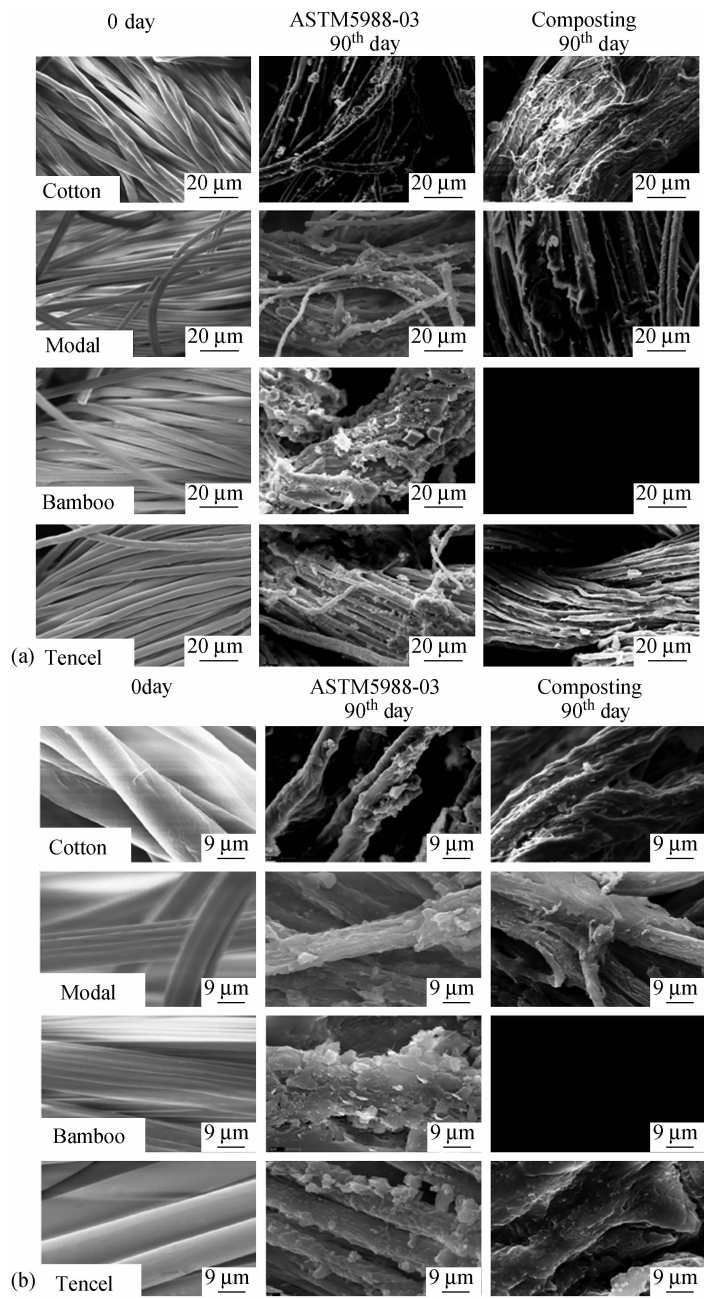


Fig. 6 SEM images of fabrics before and after degradation: (a) 1000 × and (b) 5000 ×

前后的重量损失,比较其降解程度.从图中可以看出,竹原纤维同样表现出最快的降解速度,在纤维素酶中浸泡 22 天后,重量损失为 13.4%;莫代尔纤维、天丝纤维和棉纤维在 22 天后的重量损失依次为 12.3%、11.7% 和 8.5%.

2.4 形貌研究

图 6 (a) 和 6(b) 为纤维素材料在天然土壤和堆肥中的降解前后不同放大倍数(1000 倍和 5000 倍)的电镜形貌观察.

从图中可以看出,降解前每一种纤维素织物均表现出其特有的形貌结构.天然棉纤维为相互缠绕的椭圆形纤维;莫代尔纤维和竹原纤维表面有明显的脊状突起;天丝纤维由于采用人造纤维胶的加工方法,呈现出典型人造纤维的光滑表面.

在天然土壤或堆肥中处理 90 天后,从电镜图片中可以观察到明显降解现象.所有的纤维素材

料的纤维结构均表现出不同程度的侵蚀,而在堆肥中处理 90 天后的竹原纤维几乎全部降解,其纤维结构消失.通过电镜比较纤维素材料在天然土壤和堆肥中降解后形貌的变化,可以看出纤维素材料采用堆肥法降解,由于相对较高的温度,更多的微生物和酶活性组分协同作用下^[13-15],其降解程度明显高于采用室温条件和天然土壤的 ASTM D5988-03 降解法.

纤维素纤维在纤维素酶中处理 22 天后,其纤维表面的形貌变化如图 7 所示.棉纤维表面出现少量剥离层,表现出轻微的降解现象;莫代尔纤维、竹原纤维和天丝纤维有大量的纤维碎片从纤维表面剥离.竹原纤维与其他纤维相比,表现出最大程度降解,大量的纤维碎片绞缠在一起,脊状突起的纤维结构消失.

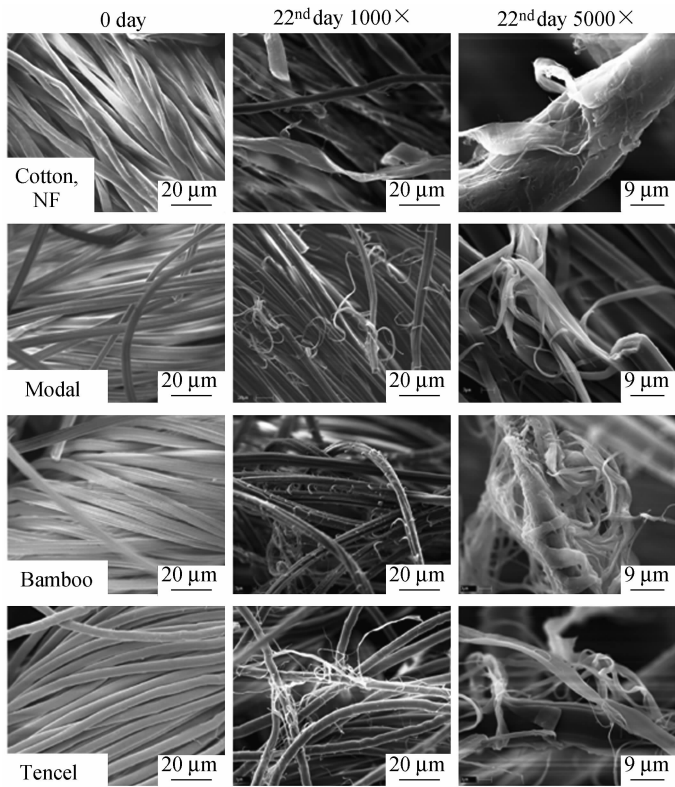


Fig. 7 SEM images of fabrics before and after degradation in cellulose

而采用纤维素酶降解与其他降解方法(天然土壤法和堆肥法)相比,降解速度较慢.这是因为不同的降解方法中分别含有不同的活性组分来分解纤维素纤维.纤维素酶主要作用在纤维素材料表皮和初生细胞壁,剥离纤维的外层结构;堆肥中含有多组分活性微生物、纤维素酶以及其他酶成

分,纤维素酶首先剥离纤维的外表层结构,利于活性有机微生物进攻纤维内部,分解纤维素材料的分子结构,使其形貌发生改变,从而使其降解程度加快.

2.5 不同降解方法的红外分析

由于棉纤维、莫代尔纤维、竹原纤维和天丝纤

维的主要成为均为纤维素及其衍生物,所以以棉纤维为例,比较采用3种不同降解过程对其降解前后分子结构的改变.纤维素纤维降解后内部分子结构的改变如图8所示.3600~3100 cm^{-1} 区间的吸收峰为—OH的伸缩振动峰,3000~2800 cm^{-1} 区间的吸收峰为CH的伸缩振动峰^[16~18];在3种降解过程中,这2个吸收峰表现轻微的降低,说明纤维素分子链中的氢键、甲基和亚甲基表现出不同程度断裂.在1641 cm^{-1} 处为H—O—H与水分子结合的弯曲振动峰^[18~21];1372和1317 cm^{-1} 的峰分别对应—OH的弯曲振动峰和C—C

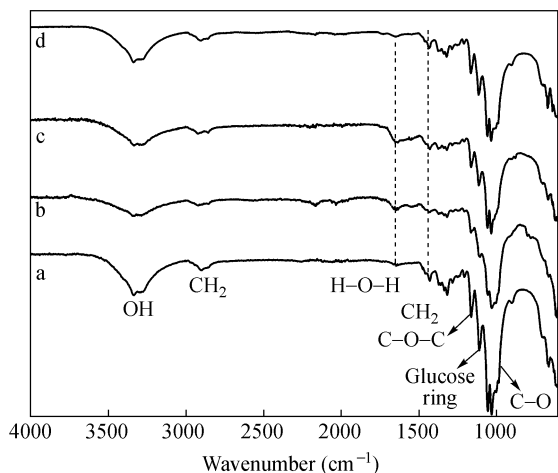


Fig. 8 FTIR spectra of cotton fabrics before and after degradation: (a) before degradation; (b) degradation by composting method; (c) degradation by ASTM D 5988-03 method; (d) degradation by enzyme hydrolysis method

及C—O的骨架振动峰.在天然土壤和堆肥降解后,纤维素纤维在1061和1032 cm^{-1} (无水葡萄糖环中在C3及C6处的C—O伸缩振动峰,和C—C的伸缩振动峰)的吸收峰^[22~25]出现明显的降低.在C—O吸收峰肩部的1169 cm^{-1} 处的吸收峰表示纤维素或者半纤维素结构中C—O—C的反式桥联键的伸缩振动峰,1111 cm^{-1} 处的吸收峰为反式葡萄糖环的伸缩振动峰.在纤维素酶水解后,这2个吸收峰强度出现轻微的降低;而在天然土壤和堆肥降解后,表现出明显的降低,纤维素主链中的葡萄糖重复单元发生断裂.

3 结论

本工作对纤维素类纤维织物在实验室条件下和大量堆肥条件下生物降解性能进行了研究比较.4种纤维素纤维材料分别为天然棉纤维以及人造的莫代尔纤维、竹原纤维和天丝纤维.在3种降解性测试方法中纤维素类纤维织物均表现出良好的生物降解性,并且人造可再生纤维的降解速度高于天然棉纤维,竹原纤维表现出最快的降解速度.电镜对纤维素纤维降解后的形貌观察,以及红外谱图对降解后纤维的结构分析与3种测试方法测得的降解性结果相一致.和传统的实验室条件下测量织物降解性的方法相比,堆肥中含有更多的微生物和酶活性组分,加速了纤维素纤维的降解.

REFERENCES

- 1 Takagi H, Asano A. *Composites Part A*, 2008, (39A): 685 ~ 689
- 2 Duckett K E, Bhat G S, Suh H. US patent, 5783505. 1998-07-21
- 3 Jahagirdar C J, Tiwari L B. *Pramana*, 2007, (68): 623 ~ 630
- 4 Tian C M, Shi Z H, Zhang H Y, Xu J Z, Shi J R, Guo H Z. *J Therm Anal Calorim*, 1999, (55): 93 ~ 98
- 5 Zhang L, Liu H, Zheng L, Zhang J, Du Y, Feng H. *Ind Eng Chem Res*, 1996, (35): 4682 ~ 4685
- 6 Hashmi S A R, Dwivedi U K, Chand N. *Wear*, 2007, (262): 1426 ~ 1432
- 7 Tomsic B, Simonic B, Orel B, Vilcnik A, Spreizer H. *Carbohydr Polym*, 2007, (69): 478 ~ 488
- 8 Wilson R E J. *Ind Eng Chem*, 1921, (13): 326 ~ 331
- 9 Kim M. *Carbohydr Polym*, 2003, (54): 173 ~ 181
- 10 Wang L S, Zhang Y Z, Yang H, Gao P J. *Carbohydr Res*, 2004, (339): 819 ~ 824
- 11 Cortez J M, Ellis J, Bishop D P. *Text Res J*, 2002, (72): 673 ~ 680
- 12 Jang J, Lee H S, Lyoo W S. *Fibers Polym*, 2007, (8): 19 ~ 24
- 13 Suman G. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2000, (45): 89 ~ 92
- 14 Thompson R C, Moore C J, vom Saal F S, Swan S H. *Philos Trans R Soc*, 2009, (B364): 2153 ~ 2166
- 15 Song J H, Murphy R J, Narayan R, Davies G B H. *Philos Trans R Soc*, 2009, (B364): 2127 ~ 2139
- 16 Marechal Y, Chanzy H. *J Mol Struct*, 2000, (523): 183 ~ 196

17 Blackwell J, Vasko P D, Koenig J L. J Appl Phys, 1970, (41) :4375 ~ 4379
18 Sugiyama J, Persson J, Chanzy H. Macromolecules, 1991, (24) :2461 ~ 2466
19 Michell A J. Carbohydr Res, 1990, (197) :53 ~ 60
20 Michell A J. Carbohydr Res, 1993, (241) :47 ~ 54
21 Kokot S, Czarnik-Matusewicz B, Ozaki Y. Biopolymers, 2002, (67) :456 ~ 469
22 Watanabe A, Morita S, Kokot S, Matsubara M, Fukai K, Ozaki Y. J Mol Struct, 2006, (799) :102 ~ 110
23 Kaczmarek H, Oldak D, Malanowski P, Chaberska H. Polym Degrad Stab, 2005, (88) :189 ~ 198
24 He Y, Pang Y, Liu Y, Li X, Wang K. Energy Fuels, 2008, (22) :2775 ~ 2781
25 Li J, Zhang L P, Peng F, Bian J, Yuan T Q, Xu F, Sun R C. Molecules, 2009, (14) :3551 ~ 3566

STUDY ON BIODEGRADABILITY OF CELLULOSE FABRICS

Jia-zi Hou, Wan-xi Zhang, Li-li Li, Xiao-ping Sun

(Key Laboratory of Automobile Materials of Ministry of Education, College of Materials Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130025)

Abstract The purpose of this study was to measure and compare the biodegradability of the four cellulose fabrics (cotton, modal, bamboo and tencel) in laboratory and large scale composting environments. Three methods: ASTMD 5988-03, enzymatic hydrolysis and composting were used. Under controlled laboratory conditions, the carbon dioxide produced was monitored and integrated to determine the biodegradation rate by ASTM D 5988-03 method in natural soil, and the weight losses were measured after biodegradation in enzyme solutions. The same set of fabrics was buried in the composting facility for 90 days. The weight losses and the fabric morphology changes after degradation were used to assess and compare the biodegradability with the results obtained under laboratory conditions. IR spectra were used to analysis the structure of the cellulose fabrics before and after biodegradation in different methods. The morphologies of the cellulose fabrics before and after degradation were observed by SEM. The results showed that all competing man-made cellulose fabrics (modal, bamboo and tencel) showed faster degradation rates than the natural cotton fabric. Bamboo fabric showed a significantly faster degradation rate than other cellulose fabrics in the three degradation methods, especially in composting method the bamboo fabric completely destroyed. Combining with IR analysis, it was confirmed that all the cellulose samples had an accelerated degradation rate in the compost environment which contained more multiple organisms and enzymes than under the laboratory conditions.

Keywords Biodegradation, Cellulose, Enzyme hydrolysis, Composting