

文章编号 : 0253-9721 (2006) 09-0105-03

胶原蛋白纤维的性能与应用

姚理荣, 林红, 陈宇岳

(苏州大学 材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

摘要 介绍了胶原蛋白纤维的结构、性能及其研究进展, 并探讨了胶原蛋白在造纸、纺织以及在高分子共混等领域的应用。指出胶原蛋白具有良好的生物相容性、低抗原性、可生物降解性及良好的成纤、成膜特性。胶原蛋白这种优异的性能决定了其在生物材料、共混纤维和共混膜等领域具有广阔的应用前景。

关键词 胶原蛋白; 纤维; 性能; 应用

中图分类号: TS59 文献标识码: A

Properties of the collagen fiber and its application

YAO Li-rong, LIN Hong, CHEN Yu-yue

(School of Material Engineering, Soochow University, Suzhou, Jiangsu 215021, China)

Abstract This paper addressed the structure, properties, research progress of the collagen fiber and investigated its use in paper making, textile and polymer hybrid. Having good biological compatibility, low antigenicity, biological degradability, excellent fiber and film forming properties, collagen has good potential in finding applications in the fields of biological material, hybrid fiber and commingled film.

Key words collagen; fiber; property; application

胶原是一种天然的纤维蛋白, 白色、不透明、无支链, 主要存在于动物的皮、骨、肌腱等组织中, 是结缔组织中重要的结构蛋白, 起着支撑器官、保护机体的功能。胶原蛋白是哺乳动物体内含量最多的蛋白质, 占人体或其它动物体蛋白质总含量的 25% ~ 33%。到 2004 年, 确认的胶原蛋白已有 27 种。最常见的胶原蛋白有 I、II、III 型, 其中 I 型胶原蛋白含量最多, 应用最为广泛, 对其进行的研究也最多。

1 胶原蛋白的组成、结构与性能

胶原蛋白是形成胶原原纤维的基本单位, 由大分子链并列形成。胶原基本结构单元的原胶原分子直径约为 1.5 nm, 长约为 280 ~ 300 nm, 相对分子量 30 kDa 左右, 由三条肽链相互缠绕成螺旋结构。

胶原蛋白除具有蛋白质的一般性质外, 还有许多特有的性质, 这是由其特殊的组成和结构所决定的。一般的蛋白质是由 2 条肽链形成双螺旋结构,

而胶原蛋白由 3 条肽链结合形成三螺旋结构。胶原蛋白特有的左旋 α 链相互缠绕构成的胶原右手复合螺旋结构中, 其最大特点是胶原分子中含有大量甘氨酸—脯氨酸—X 和甘氨酸—X—Y (X、Y 为甘、脯氨酸以外的其它任何氨基酸残基), 且呈周期性排列, 其中甘氨酸占 30%, 脯氨酸和羟脯氨酸共约占 25%。胶原肽链间存在离子键、氢键、范德华力及非极性基团产生的疏水键等作用力。同时, 胶原分子内和分子间还存在醇醛缩合交联、醛氨缩合交联和醛醇组氨酸 3 种交联, 使得胶原的 2 条肽链 3 条肽链牢固地连接起来, 具有很高的抗张强度。胶原分子间按四分之一错列方式超分子聚集形成稳定的韧性很强的原纤维, 原纤维进一步聚集形成胶原纤维。此外, 分子内及分子间的共价交联赋予胶原较高的物理化学稳定性和很多实用的特性, 如高拉伸强度、生物降解性能、生物相容性、低抗原性、低刺激性和低细胞毒性以及促进细胞生长等性能。胶原蛋白结构和性能特点的多样性与复杂性, 决定了其在许多

领域的重要地位及良好的应用前景。

2 胶原蛋白纤维及应用

胶原蛋白纤维与植物纤维都是天然线形高分子,形态相似,可混性强。胶原蛋白的氨基酸组成与人的皮肤组成非常接近,具有高度的亲和性,并且胶原纤维可生物降解,是一种环保纤维。通过酸、碱、酶等处理,可从废弃皮屑中提取胶原蛋白,并广泛应用于各个领域。当前,国内外对胶原蛋白的利用主要分为 2 类:一是着眼于胶原蛋白独特的宏观性能,即纤维性能,用于相纸底片、造纸、纺织等领域;二是着眼于其内在的生物性能,即良好的生物相容性、可生物降解性和低抗原性,用于食品、化妆品、饲料、生物医学材料、药物缓释及组织工程材料、化工原料等领域。

本文涉及的胶原蛋白的应用有 2 个方面,一是变性胶原在一定条件下的自组装,二是用于造纸、纺织以及与其它高分子制得共混纤维、共混膜等。

2.1 胶原蛋白的成纤性

在制备可溶性胶原过程中,酸、碱、酶、温度、氢键断裂剂等使胶原变性,变性后其组分以无规则链状分子形式存在。当冷却或除去氢键断裂剂,可自主缔合形成胶原三螺旋结构。胶原分子本身也可以配置成特殊的有组织结构,如胶原纤维或胶原凝胶网络结构。经纯化的可溶性胶原在适当的缓冲液中加热至体温时,也可在原位形成与天然胶原纤维相似的有序纤维结构。正常情况下,可溶性胶原在中性盐或稀酸溶液中抽提、透析时会引起分子聚集形成纤维。选用合适的条件和方法,还可制备结构类似于天然纤维的沉淀纤维^[1]。

2.2 胶原蛋白纤维的应用

2.2.1 在造纸工业中的应用

胶原在造纸工业中的应用主要是以纤维的形式与植物纤维形成复合产品,用于改善纸张强度、吸水性、透气性、紧度和白度等。胶原纤维中的羧基、氨基和羟基,与纤维素中的伯、仲羟基和羧基等活性基团可通过化学方法结合在一起,另外还可通过物理方法制得复合材料。文献[2]研究发现,胶原蛋白的加入可在纤维间,尤其在纤维与纤维的交叉处形成架桥结合,把纤维间的氢键结合转化为化学结合。文献[3,4]还研究了胶原纤维对纸张的增强作用和

配抄性能,并证实 2 种纤维之间除了有氢键、范德华力等弱结构外,还存在共价交联。通过化学和物理复合的方法可制成具有不同风格特点和用途的产品,如生活用纸、包装材料、多孔吸附性材料、复合生物降解材料等。胶原蛋白的水解产物明胶在造纸工业上还可用作胶粘剂、絮凝剂、照相纸、施胶剂等^[5]。

2.2.2 在纺织领域的应用

胶原蛋白是一种纤维状蛋白质,具有独特的棒状螺旋结构,物理机械性能非常优越,与一般植物蛋白相比更适合于纺丝生产蛋白纤维^[6]。其纤维的强度较高,可制成纺织面料及服装,且保湿性优良,与人体皮肤具有较好的亲和性,穿着舒适。

国外有许多利用胶原蛋白进行纺丝的研究报道^[7,8]。日本研究者采用经收缩处理过的生丝和从生丝中提取的胶原蛋白制取具有永久弹性的真丝^[9]。胶原蛋白可制备医用可吸收缝合线或与其它高分子制得共混纤维^[10]。通过与其它高分子材料共混的方式可以改善纤维性能,拓展用途。壳聚糖与胶原蛋白是目前最主要的 2 种天然高分子材料。胶原蛋白在其等电点以上带有负电,可与带正电的壳聚糖形成两性的电解质,实现性能互补,从而形成一种很有应用前途的新材料。文献[11]研究了胶原蛋白与壳聚糖共混溶液的可纺性能,发现用 Na_2SO_4 作为纺丝凝固剂,可制得具有较好力学性能的纤维。文献[12]的研究发现胶原蛋白与壳聚糖可形成均相结构的共混复合物。其中壳聚糖分子中含有活泼基团 $-\text{NH}_2$,胶原蛋白中的天门冬氨酸和谷氨酸含有 $-\text{COOH}$ 侧基,两者反应生成酰胺基。文献[13]也证实壳聚糖和胶原蛋白复合物中两者之间存在氢键等强作用力,胶原蛋白的加入有利于壳聚糖链的规整排列。两者共混制得的纤维具有优良的力学性能、抗菌性、生物相容性、可生物降解性及可再生性,可作内衣面料。

2.2.3 胶原复合材料/共混膜

胶原蛋白除同其它高分子材料共混纺丝外,还具有良好的成膜性能。其优异的生物性能使胶原蛋白共混膜制品在生物材料、食品包装材料等领域都有广阔的应用前景。但单一胶原蛋白材料力学性能(特别是湿强)和抗水性差,易降解,胶原蛋白通过化学修饰或其它高分子材料(壳聚糖、聚乙烯醇、葡甘聚糖、软骨素、透明质酸、丝素等)共混的方式能有效改善以上不足,这正是当前国内外研究的热点^[14,15]。

2.2.4 胶原纳米材料

无机纳米粒子通过某种反应可与胶原蛋白纤维

形成无机相纳米结构的复合材料,且无机纳米粒子均一地分散在蛋白纤维间隙中,而蛋白纤维具有控制纳米颗粒直径和防止纳米颗粒团聚的作用。文献[16]采用溶胶凝胶法,制备了皮胶原-TiO₂纳米复合材料,纳米TiO₂能均匀渗透到皮胶原纤维中。在胶原凝胶聚集体中,结晶物在构型上呈多条折叠支链状。利用这一性质制备的胶原聚集体可作为胶体式药物递送载体,如质粒DNA和胶原之间通过静电作用再与Na₂SO₄脱水作用形成纳米球。还可通过溶胶-凝胶法制备胶原蛋白-SiO₂有机-无机纳米杂化材料。胶原蛋白经无机纳米粒子杂化后,其热分解稳定性得到了明显的提高,杂化后的样品其成膜性提高,水溶性降低,耐酶、耐酸、耐碱水解稳定性得到了明显的提高。

3 问题与展望

目前对胶原的研究主要集中于理论和半实用性方面,如材料的制造方法、理化及生物学性能等研究,虽然取得了许多有价值的成果,但与工业化应用还有相当的距离。在原有理论研究和应用的基础上需进一步拓宽应用领域,一方面通过分子设计、仿生模拟、表面改性等方法生产性能优异的胶原新产品,向复合型、功能型和智能型产品发展;另一方面,通过物理、化学方法对胶原材料进行改性以赋予其新的功能和特性,或采用胶原蛋白对已有纤维材料进行改进和完善,克服其缺点和不足,以满足实际应用的要求。

FZXB

参考文献:

[1] 沃德 A C,考茨 A.明胶的科学与工艺学[M].李文渊,译.北京:轻工业出版社,1982.
[2] 付丽红,张铭让,齐永钦,等.胶原蛋白与植物纤维结合机理的研究[J].中国造纸学报,2002,17(1):68-71.

[3] 徐永建,安俊健.碎皮胶原纤维配抄性能的研究[J].陕西科技大学学报,2004,22(3):109-112.
[4] 王志杰,花莉,李洪来.动物纤维作纸张增强剂的探讨[J].纸和造纸,2004,(3):48-50.
[5] 任俊丽,邱化玉,付丽红.胶原蛋白及其在造纸工业中的应用[J].中国造纸学报,2003,18(2):106-110.
[6] 丁志文,李丽.利用皮革废弃物开发纺织“绿色纤维”[J].中国皮革,2002,31(17):17-19.
[7] Hirano Shiqehiro, Zhang Min, Nakaqawa Masuo, et al. Wet spun chitosan collagen fibers, their chemical N modifications, and blood compatibility[J]. Biomaterials, 2000, 21(10): 997-1003.
[8] Takaku Kazuhiko, Oqawa Takemitsu, kuriyama Takashi, et al. Fracture behavior and morphology of spun collagen fibres [J]. Journal of Applied Polymer Science, 1996, 59(5): 887-896.
[9] 青木昭,高橋保,神田千鶴子.伸縮、嵩高性絹糸の製造方法[P].日本,特開昭59-71441号.
[10] 钱江,汤克勇,曹健,等.一种新型绿色纤维——胶原蛋白与壳聚糖共混纤维[J].中国皮革,2004,33(11):4-6.
[11] 华坚,王坤余,吴丽莉,等.胶原蛋白-壳聚糖的溶液纺丝[J].皮革科学与工程,2004,14(6):7-10.
[12] 莫秀梅.甲壳素——明胶共混物的研究[J].高分子学报,1997,(2):222-224.
[13] 余家会,杜予民,郑化.壳聚糖——明胶共混膜[J].武汉大学学报(自然科学版),1999,(45):440-444.
[14] Feng Guilong, Wang Song, Zhu Hesun. Immobilization of heparin to silk fibroin/collagen blend films and in vitro antithrombogenicity asseement [J]. Journal of Functional Materials, 2005, 36(1): 150-152.
[15] Figueiro S D, Goes Julio C, Moreira R A, et al. On the physico-chemical and dielectric properties of glutaraldehyde crosslinked galactomannan-collagen films [J]. Carbohydrate Polymers, 2004, 56(3): 313-320.
[16] 陈武勇,周南,李立新,等.皮胶原-TiO₂纳米复合材料的制备与表征[J].皮革科学与工程,2004,14(4):13-16.