

仿丝素纤维的研究进展

刘洪涛^{1,2}, 徐卫林^{1,*}, 黄菁菁², 左丹英¹, 柯贵珍^{1,2}

(1. 新型纺织材料绿色加工及其功能化教育部重点实验室, 武汉科技学院, 武汉 430073;

2. 东华大学纺织学院, 上海 201620)

摘要: 简要回顾了外观和形态仿蚕丝发展技术, 重点分析了结构仿蚕丝的国内外研究现状, 探讨了结构与功能仿丝素纤维的途径、方法和存在的困难, 包括丝素再生、聚氨基酸合成、聚氨基酸与非肽片段共聚物合成、基因工程法仿丝素蛋白质的合成及其纤维化等。基于天然大分子蚕丝丝素与合成高聚物聚氨酯同时具有类似的酰胺链结构和微相分离的聚集态结构, 提出了以含有丝素特征寡肽片段的特殊聚氨酯仿丝素纤维的可行性构想, 以期有助于蚕丝合纤化。

关键词: 丝素; 仿蚕丝; 聚氨酯; 仿生纤维

在 20 世纪 30 年代末 Carothers 发明与蚕丝丝素同具酰胺链结构的尼龙之前, 人们就开始了人造丝仿蚕丝的实践。早期的仿蚕丝合成纤维主要是仿蚕丝的外观和手感(即形态仿生), 近年来随着对蚕丝大分子微结构的进一步清晰认识, 人们试图在结构上(包括链结构、聚集态结构和织态结构等)进行仿制。本文回顾了形态仿蚕丝的发展技术, 综述了结构仿蚕丝的国内外研究现状, 提出了含丝素特征肽链的聚氨酯纤维仿蚕丝的可行性构想。

1 形态仿蚕丝

蚕丝属于天然蛋白质纤维, 从材料学角度简单地描述, 其可看作是全蛋白(all-protein)纳米复合材料(原子视为埃级, 分子视为纳米级), 由富含丙氨酸的 β -折叠晶区分散在富含甘氨酸的非晶区基质组成, 其中 β -折叠晶区为蚕丝提供足够强度, 非晶区基质则提供材料韧性^[1]。如图 1 所示^[2], 蚕丝结构在宏观上主要有两个特点, 即异形截面(三角形或半椭圆形, 1/4 外层丝胶包覆 3/4 内层两根丝素)和自然纤度不

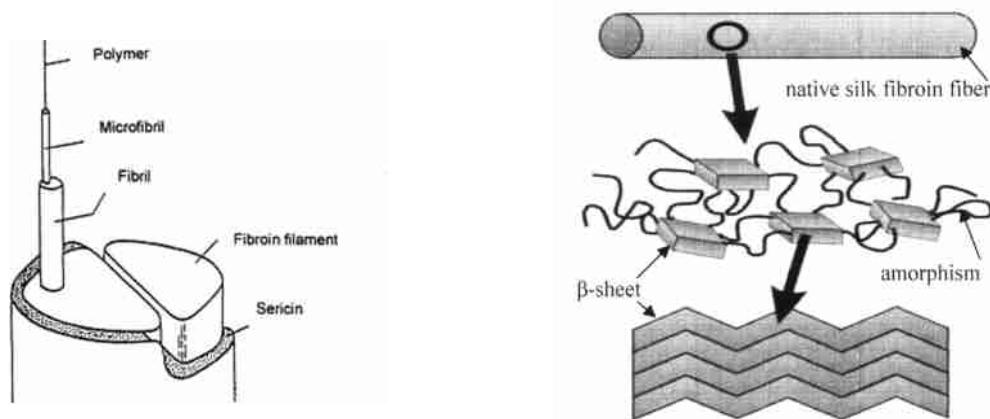


图 1 蚕丝与丝素结构示意图

Figure 1 Structure schematic of silk fiber and silk fibroin

基金项目: 国家自然科学基金(No. 50873079)、湖北省教育厅重大科研项目(No. Z200717001)、B 类项目和东华大学博士学位论文创新基金项目(No. BQ200808)。

作者简介: 刘洪涛(1977—), 男, 湖北人, 讲师, 在职博士生, 研究方向为生物源与仿生纤维;

* 通讯联系人, Email: weilin_xu@hotmail.com.

匀;作为蚕丝主要组分的丝素,其微观结构也表现为两个特点,即反平行 β 折叠晶区和微相分离。如此精巧结构特征使蚕丝织物所具滑爽细糯手感和幽雅丝鸣等特性,为人造(合成)纤维所不及。

仿外观和手感的形态仿蚕丝研究,盛行于 20 世纪 60 年代初,日本发展水平较为领先,主要为改善染色牢度和织物起皱等性能,所用材料包括涤纶、锦纶、腈纶、醋酸和蛋白质接枝纤维等,所采用的方法主要是单纤维旦化和截面异形化,部分已实现规模化生产,其主要发展技术见表 1^[3,4]。不过就本身材质而言,此所谓“仿蚕丝”并无丝毫蚕丝化学组分。仿制的效果上,尼龙不如聚酯,尽管聚酰胺与蚕丝蛋白同具酰胺链结构。这主要因为聚酯比热低于尼龙,喷丝出口冷却快,易于制得异形截面,与真丝先织造后除丝胶类似,经碱减量处理可使聚酯纤维变细变柔软,因此聚酯仿蚕丝取得了很快的发展。

表 1 形态仿蚕丝发展技术
Table 1 Developing technology of silk-like fiber

所模仿的蚕丝特征	主要技术途径	所用纤维品种
光泽、悬垂感、柔软	截面异形化、碱减量	涤纶、锦纶、腈纶和醋酸纤维等
丰满度、干爽、细糯	混纤异收缩、单纤维旦化	
纤度自然不匀、滑爽	空气网络、不匀拉伸复合假捻	
丝鸣、蓬松、温暖	超细旦、微粒混合高速纺	

2 结构仿蚕丝丝素

蚕丝外层丝胶因含较多亲水性侧基的氨基酸残基而可溶于水,经沸水或热的稀碱溶液煮练即被去除,因而在一般意义上,所研究和应用的蚕丝纤维往往就是丝素纤维,结构仿蚕丝也就是仿丝素纤维。除上述服用外,蚕丝和仿蚕丝已应用于人造血管等生物医学领域,制备方法包括丝素再生、化学合成和生物合成。

2.1 再生丝素及其纤维化

蚕自然吐丝前后由丝腺体到蚕丝的纤维化过程也属于生物材料的“矿化”范畴^[5],受控于特殊的生命过程,影响因素十分复杂。但就仿材质本身而言,丝素再生及其纤维化是结构仿蚕丝的直接途径。再生纤维以源于植物的纤维素再生纤维最具代表性,而蚕丝、蜘蛛丝、羊毛和人发等动物源纤维的再生都相当困难,离达到前者同样成功的程度相差很远,再生丝性能也较差。不过基于蚕丝再生丝素具有的生物应用,其相关研究十分活跃和深入。水不溶的自然丝素(native silk fibroin,水煮脱胶后未处理的丝素)可用溴化锂 LiBr/H₂O^[6~8]、摩尔比为 1/8/2 的 CaCl₂/H₂O/CH₃CH₂OH^[9]、98%甲酸、N-甲基吗啉-N-氧化物 NMMO/H₂O^[10]、六氟丙酮水合物^[11]和离子液体^[12]等多种溶剂溶解,在甲醇、乙醇、2-丙醇、丙酮、二甲基甲酰胺 DMF、二甲基乙酰胺 DMAc、二甲基亚砷 DMSO、四氢呋喃 THF、1,4-二氧六环等凝固剂中凝固^[13],再经透析、冻干后可得水溶性再生丝素(regenerated silk fibroin)。自然丝素的溶解机制一般认为是金属离子或强极性溶剂破坏了丝素分子内和分子间氢键, β 折叠晶区含量下降,甚至分子链降解,再生丝素凝固成形过程则多为典型的溶纺双扩散机理。

国内外丝素再生及其纤维化相关研究小组主要有:美国 Tufts 大学的 Kaplan^[14],北卡大学 Hudson,英国牛津大学的 Vollrath^[15],韩国首尔国立大学的 Park^[9,13,16],东京农工大学的 Asakura^[11]以及国内复旦大学、苏州大学、东华大学等单位。再生丝素水溶液经不同方法还能成型为丝素非织物、多孔海绵、水凝胶、薄膜、粉末等形态,可用于组织工程支架、食品、化妆品等领域^[14]。丝素再生方法很多,但成纤后性能欠理想,如表 2 所示,再生丝性能与天然丝相比差距明显。存在的困难和问题有再生丝素溶液浓度和 β 折叠含量不高且易成凝胶,再生后丝素分子量显著下降。牵伸处理虽能部分提高纤维性能,但与蚕的“8”字形吐丝,特别是丝腺体组成与结构的动态调控相比,人工纺丝过程的定速拉伸和固定的原液与凝固浴组成显得不足。

表 2 再生丝素纤维与天然蚕丝性能比较

Table 2 Properties comparison of regenerated silk fibroin fibers and natural silk fibers

文献	自然丝素溶剂	再生丝素 溶液浓度	丝素再生 凝固浴	再生丝素纤维性能		
				直径/ μm	断裂强度/MPa 或 cN/dtex 或 gf/d	断裂伸 长率/%
[6]	LiBr/ H_2O	13%	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$	50	500 MPa	20
[7, 8]	LiBr/ H_2O	39%	空气	—	130 MPa	9.55
[17]	LiBr/ H_2O /乙醇	20%	乙醇	—	0.24 cN/dtex	2.09
[18]	LiBr/ H_2O /乙醇	10% ^a	甲醇	110.18	0.83 cN/dtex	17.46
			乙醇	19.08	0.82 cN/dtex	25.04
[10]	NMMO/ H_2O	13% ^b	乙醇	18.5	120 MPa	35
[9]	$\text{CaCl}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{EtOH}$	15% ^c	甲醇	120	1.44 gf/d	8.4
[19]	甲酸/磷酸	18% ^d	甲醇	120	2.3 gf/d	18
[20]	LiBr/ H_2O	17% ^b	乙醇	28	116 MPa	8.6
[21, 22]	电纺再生丝			—	19 MPa	5.8
[14, 23]	蚕丝生丝			11.5	500 MPa	19
	脱胶蚕丝			9.3	610~690 MPa	4~16

a 溶剂为 HFIP; b 溶剂为 NMMO; c 溶剂为 98% 甲酸; d 溶剂为甲酸/磷酸; 其余均为 H_2O 。

2.2 化学合成仿丝素聚合物及其纤维化

天然丝素纤维的“合成纤维化”是近年的研究热点,在采用化学方法合成仿丝素结构的聚合物方面,人们进行了一系列探索。国外较为知名的研究小组有:荷兰 Radboud University Nijmegen 的 van Hest^[24, 25]、美国康奈尔大学的 Sogah^[26]、日本信州大学的 Yamamoto^[27, 28] 和麻省理工的 Hammond 等^[29];国内则主要有复旦大学邵正中教授研究组等^[30, 31]。

Smeenk 等^[24, 25] 采用原子转移自由基聚合方法,制备了基于甲基丙烯酸甲酯的含 GlyAlaGlyAla 四肽的三嵌段共聚物,用透射电镜和原子力显微镜证实了该片段取 β 折叠构象。Rathore 等^[26] 论证了用生物分子“垒高”(Lego)方法制备的多嵌段共聚物结构与性能可控,用适当的合成片段替代天然生物大分子的部分嵌段的同时,保留部分必要的关键结构,可以获得类似天然大分子性能的合成高聚物。他们以聚乙二醇(PEG)非肽片段取代丝素的无定形区,以聚丙氨酸折叠片自组装成的临时交联点为类似晶区,形成了类似丝素结构与性能的多嵌段合成高分子(如图 2 所示)。虽未进行纤维化试验,但较好地模拟了丝素结构。

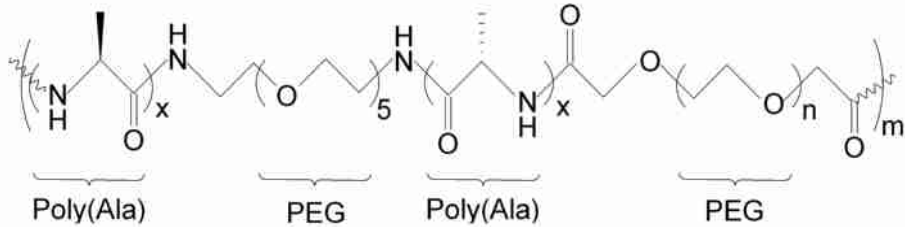


图 2 聚丙氨酸与聚乙二醇嵌段共聚物

Figure 2 Poly(alanine)-poly(ethylene glycol) block copolymer

Hachisu 等^[27, 28] 先将苯甲基谷氨酸和苄氧羰基赖氨酸转化为相应的氨基酸 *N*-羧酸酐(NCAs),然后在乙酸乙酯/正己烷中重结晶纯化,接着以三乙胺为引发剂在 1,4-二氧六环中缩聚得到各自对应的聚肽,再

分别与 NaOH/乙醇和 HBr/CH₃COOH 反应后获得聚谷氨酸钠盐和聚赖氨酸溴化物。这两种带有相反电荷的离子聚肽在其界面相互作用(如图 3 所示),成膜拉丝后再经 2 倍拉伸处理的此种聚氨基酸仿蚕丝拉伸强度为 147 MPa,断裂伸长率 13%。

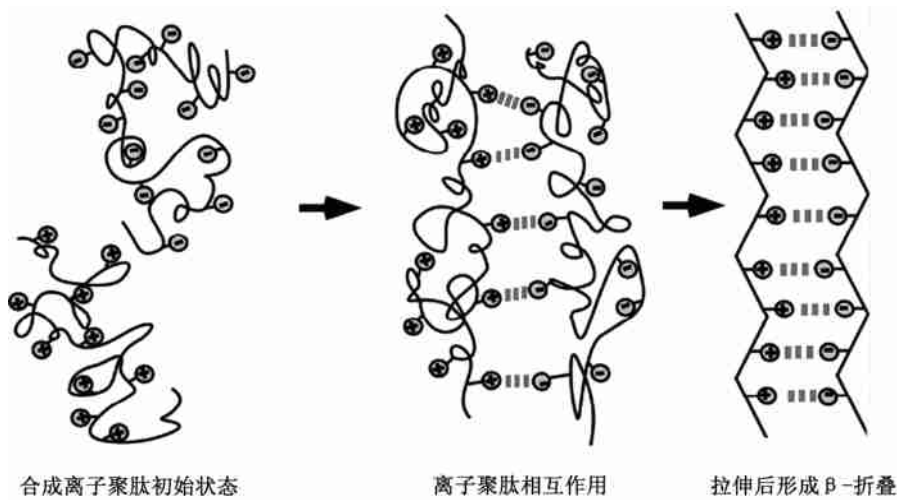


图 3 合成离子聚肽自组装为 β -折叠

Figure 3 Synthetic ionic polypeptides self-assembled to β -sheet by stretching

Korley 等^[29]以聚环氧乙烷(PEO)为软段,以六亚甲基二异氰酸酯(HDI)和 1,4-丁二醇(BDO)为硬段制备了无肽链仿丝素聚氨酯,虽未明确是折叠或螺旋的链构象,但发现在这种多层次结构中半结晶软段在变形中与硬段一样可以增强聚氨酯基体。姚晋荣等^[31]以叔丁氧羰基(Boc)保护氨基酸和 HDI 为原料,采用液相法合成了含有 GAGA 和 GA₄ 肽链(蚕丝、蜘蛛丝特征肽链)的双端氨基衍生物,然后与 HDI 的二异氰酸酯基作用,形成仿丝素结构的嵌段共聚物。周春才等^[30]利用阴离子活性聚合机理制备了含双端羟基的苯乙烯、异戊二烯齐聚物,将此“低聚二元醇”作为“软嵌段”与 HDI 作用,形成特殊的“聚氨酯预聚物”,然后将其与含有 A₅ 肽链的双端氨基衍生物“扩链剂”反应,获得了具有类似丝素二级结构的仿丝素共聚物。基于这几组相关的研究,可以判定能把丝素肽链引入聚氨酯主链,制备含肽链的仿丝素聚氨酯,纺丝后可制得结构仿蚕丝。

上述合成仿丝素聚合物研究中,共同特点是均为嵌段共聚物,特别强调寡肽片段所取构象是否为丝素的特征构象 β 折叠。存在的问题是原料价格昂贵,合成产物数量少,纤维化工艺及纤维性能有待探索和提高。

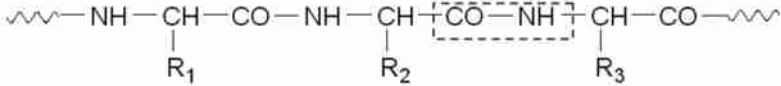
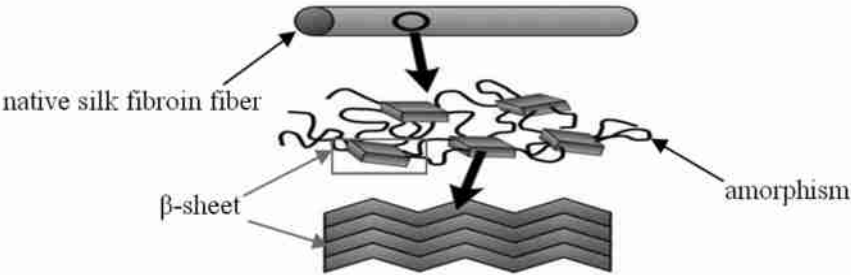
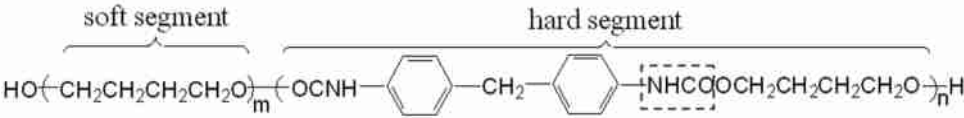
除了上述丝素再生与化学合成的方法,丝素还可生物合成。东京农工大学的 Asakura 等^[32,33]采用基因工程方法合成了一系列仿丝素蛋白质,其一级结构既含有源自桑蚕丝丝素晶区的(GAGAGS)₃ 序列,又含有源自贻贝粘蛋白的 AKPSYPPTYK 等序列,固体核磁谱图显示为柔性构象,其涂层上的人皮肤成纤维细胞粘连活性明显优于商品化的 Pronectin FTM,这也预示着功能仿丝素的初步可行性。

3 聚氨酯纤维仿蚕丝的可行性

表 3 列出了丝素与聚氨酯的链结构和聚集态结构,类比可发现天然大分子蚕丝丝素与合成高聚物聚氨酯同具酰胺链结构和微相分离的聚集态结构。由上文分析,可推测含丝素特征肽链(如将 GAGAGS 嵌入或共混)的特殊聚氨酯纤维具有仿蚕丝的初步可行性,本课题组开展了相关初步工作^[34]。由于聚氨酯纤维已是加工工艺较为成熟的合纤大品种,如能克服仿丝素结构的特殊聚氨酯合成过程中的困难并使肽片构象可控,将有助于实现蚕丝纤维化。

表 3 丝素与聚氨酯的链结构和聚集态结构

Table 3 Chemical structure and molecular architecture of silk fibroin and segmented polyurethane

	Schematic chemical structure of silk fibroin (most of R _i are H, CH ₃ or CH ₂ OH, i = 1, 2, 3, ...).
	Schematic molecular architecture of native silk fibroin fiber consisting of alanine-rich β-sheet crystalline domains and a glycine-rich unordered matrix.
	Schematic chemical structure of synthetic block copolyurethane (Pellethane(r) series, produced by Dow Chemical).
	Schematic molecular architecture of segmented polyurethane.

4 结语

天然丝素大分子的一级结构与成纤过程相当复杂且非人工可控，完全依照合成非常困难也无必要。蚕分泌的丝素与丝胶在常温常压下以水为溶剂，在狭长微管中不断调整纺丝液组成与结构，耗用很少能量经液晶纺丝制得性能优异的天然纤维，蛋白质大分子链也由无规线团和 α 螺旋转变为 β 折叠构象。研究者主要在仿二级结构与聚集态结构方面做了一些工作，包括丝素再生、聚氨基酸合成、聚氨基酸与非肽片段共聚物合成、基因工程法仿丝素蛋白质的合成等。纤维化加工方面则以湿纺、干纺和电纺等工艺为主，但制得的仿丝素纤维性能不够理想，特别是离仿蚕丝的合成纤维化、高性能化和仿生功能的设想差距较大，需要进一步从化学、材料和生命等多学科多角度研究蚕丝成纤机理，进行动态调控与过程模拟。聚氨酯纤维作为合纤大品种之一，人们对其合成与加工具有丰富经验，本文所述仿丝素结构的特殊聚氨酯或将有助于推进蚕丝合纤化。

参考文献：

[1] Smeenk J M, Ayres L, Stunnenberg H G, et al. Macrom Symp, 2005, 225(1): 1~8.
[2] Zhao C, Asakura T. Prog Nucl Mag Res Sp, 2004, 39(4): 301~352.
[3] 金颖(胡祖明). 国外纺织技术, 1999, (4): 1~10.
[4] 胡祖明. 国际纺织导报, 1998, (1): 11~13.
[5] 姚菊明, 魏克民, 励丽, 等. 化学学报, 2007, 65(7): 635~639.

- [6] 林江滨,姚晋荣,周丽,等. 高等学校化学学报,2007,28(6):1181~1185.
- [7] 解芳,杨红霞,邵惠丽,等. 合成纤维工业,2006,29(2):8~11.
- [8] Xie F,Zhang H H,Shao H L,et al. Int J Biol Macromol,2006,38(3-5):284~288.
- [9] Ki C S,Kim J W,Oh H J,et al. Int J Biol Macromol,2007,41(3):346~353.
- [10] Marsano E,Corsini P,Arosio C,et al. Int J Biol Macromol,2005,37(4):179~188.
- [11] Yao J M,Masuda H,Zhao C H,et al. Macromolecules,2002,35(1):6~9.
- [12] Phillips D M,Drummy L F,Naik R R,et al. J Mater Chem,2005,15(39):4206~4208.
- [13] Um I C,Kweon H Y,Lee K G,et al. Int J Biol Macromol,2004,34(1-2):89~105.
- [14] Vepari C,Kaplan D L. Prog Polym Sci,2007,32(8-9):991~1007.
- [15] Hakimi O,Knight D P,Vollrath F,et al. Composites B:Eng,2007,38(3):324~337.
- [16] Um I C,Ki C S,Kweon H Y,et al. Int J Biol Macromol,2004,34(1-2):107~119.
- [17] 左保齐,吴微宇,朱美男,等. 丝绸,2004,(7):16~19.
- [18] 左保齐,吴微宇,严春,等. 材料科学与工程学报,2004,22(6):842~846.
- [19] Ki C S,Lee K H,Baek D H,et al. J Appl Polym Sci,2007,105(3):1605~1610.
- [20] Corsini P,Perez-Rigueiro J,Guinea G V,et al. J Polym Sci B:Polym Phys,2007,45(18):2568~2579.
- [21] Ayutsede J,Gandhi M,Sukigara S,et al. Biomacromolecules,2006,7(1):208~214.
- [22] MacIntosh A C,Kearns V R,Crawford A,et al. J Tissue Eng Regen Med,2008,2(2-3):71~80.
- [23] Pérez-Rigueiro J,Viney C,Llorca J,et al. J Appl Polym Sci,2000,75(10):1270~1277.
- [24] Smeenk J M,Schön P,Otten M B J,et al. Macromolecules,2006,39(8):2989~2997.
- [25] Ayres L,Adams P H H M,Lówik D W P M,et al. Biomacromolecules,2005,6(2):825~831.
- [26] Rathore O,Sogah D Y. J Am Chem Soc,2001,123(22):5231~5239.
- [27] Hachisu M,Ohkawa K,Yamamoto H. Macromol Biosci,2003,3(2):92~99.
- [28] Takahashi Y,Hachisu M,Ohkawa K,et al. Macromol Rapid Comm,2002,23(9):540~543.
- [29] Korley L T J,Pate B D,Thomas E L,et al. Polymer,2006,47(9):3073~3082.
- [30] Zhou C C,Leng B X,Yao J R,et al. Biomacromolecules,2006,7(8):2415~2419.
- [31] Yao J R,Xiao D H,Chen X,et al. Macromolecules,2003,36(20):7508~7512.
- [32] Yang M Y,Yamauchi K,Kurokawa M,et al. Tissue Eng,2007,13(12):2941~2947.
- [33] Asakura T,Tanaka C,Yang M Y,et al. Biomaterials,2004,25(4):617~624.
- [34] Liu H T,Xu W L,Zou H T,et al. Mater Lett,2008,62(12-13):1949~1952.

Progress in Silk-like and Synthetic Silk-inspired Polymeric Fibers

LIU Hong-tao^{1,2}, XU Wei-lin¹, HUANG Jing-jing², ZUO Dan-ying¹, KE Gui-zhen^{1,2}

(1. Key Laboratory for Green Processing & Functional Products of New Textile Materials (Wuhan University of Science & Engineering, Wuhan 430073, Ministry of Education, China);

2. College of Textiles, Donghua University, Shanghai 201620, China)

Abstract: Researches on developing technology of appearance-like and shape-like silk fibers were reviewed, the internal and international state-of-arts of synthetic polymeric fibers with silk fibroin-inspired structure and function were analysed especially, and the routes, methods and difficulties in producing silk-like and synthetic silk-inspired polymeric fibers were also discussed. The contents include regeneration of silk fibroin, synthesis of poly (amino acid), synthesis of poly (amino acid)/non-peptide segment copolymer, synthesis of gene-engineered silk fibroin-inspired protein and their spinning processing. Based on the similarities in chemical structure (imido links) and molecular architecture (microphase separation) of native silk fibroin and synthetic polyurethane, the feasibility of producing silk-inspired polyurethane biofibers containing featured oligopeptide links was conceived to develop man-made silk fiber.

Key words: Silk fibroin; Silk-like fiber; Polyurethane; Biofiber