文章编号:1007 - 4252(2021)05 - 0005 - 371

再生羊毛角蛋白纤维的制备及力学增强设计

朱　锦[1],马　宁[1],邵元龙[1,2,*]

(1.北京石墨烯研究院,北京 100095; 2. 苏州大学 能源学院,苏州大学 能源与材料创新研究院,苏州大学-北京石墨烯研究院协同创新中心,苏州 215006)

摘要:由于天然纤维的产能有限以及用于生产化纤的石油资源的不可再生造成纤维短缺问题日益严重,亟需寻找可循环利用的纤维原料。废弃羊毛是一种重要、廉价的角蛋白资源,具有极高的研究利用价值。本文首先基于天然羊毛及角蛋白的结构和性能特点,介绍了角蛋白溶解和提取的各种方法,强调了它们的优点和局限性。之后综述了角蛋白的各种溶解和提取方法,重点介绍了它们的优点和局限性。讨论了各种方法和化学物质对角蛋白结构和性质的影响,以突出适用于再生角蛋白纤维制备的方法。接着论述了再生羊毛角蛋白纤维的湿法纺丝制备工艺以及制备工艺对纤维的结构形态的影响。此外,介绍了再生羊毛角蛋白纤维结构增强的方法,以解决再生羊毛角蛋白纤维力学性能差的问题。最后,总结了再生羊毛角蛋白纤维的研究进展并对其未来发展方向进行了展望。

关键词:角蛋白;再生纤维;湿法纺丝;结构增强设计

中图分类号:TQ341.5　　**文献标志码**:A

Preparation and Reinforcing Design of Regenerated Wool Keratin Fiber

ZHU Jin[1], MA Ning[1], SHAO Yuan-long[1,2,*]

(1. Beijing Graphene Institute (BGI), Beijing 100095, China; 2. College of Energy, Soochow Institute for Energy and Materials Innovations (SIEMIS), SUDA-BGI Collaborative Innovation Center, Soochow University, Suzhou 215006, China)

Abstract: With the limited manufacturing capability of natural fibers and non-renewable petroleum resources for producing chemical fibers, it is urgent to develop novel material source for solving the increasing severe issue of fiber shortage. Waste wool is a type of pivotal and cost-effective keratin sources, which exhibits remarkable research and large-scale production potentials. Based on the structure and typical features of wool and keratin, this mini-review first introduces the methods for raw wool dissolution

收稿日期:2021-09-10;　　**修订日期**:2021-10-05

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (No. 51432002); 江苏省自然科学基金资助项目 (BK20200871).

作者简介:朱　锦(1997-),女,硕士,研发工程师,主要从事再生羊毛角蛋白纤维研究。马　宁(1993-),男,硕士,研发工程师,主要从事石墨烯角蛋白复合纤维研究。朱锦和马宁为共同第一作者。

通信作者:邵元龙(1988-),男,博士,现为苏州大学教授、博士生导师,北京石墨烯研究院研究员、课题组长。主要研究方向为高性能石墨烯纤维及碳基柔性可穿戴储能器件 (E-mail:ylshao@ suda.edu.com).

and keratin extraction with emphasis on advantages and limitations of different strategies. We also discussed the impacts of different approaches and chemicals on the quality of extracted keratins and the final regenerated keratin fiber production. Then, the typical steps of wet spinning process was systematically reviewed for continuously producing regenerated wool fiber, with summarizing the critical influence of specific preparation steps. In addition, we also summarized the strategies for strengthening mechanical properties to solve the moderate tensile strength of regenerated wool fiber. Finally, we also briefly discussed the research progress, present challenges and perspectives for next-step research.

Key words: Keratin; Regenerated fiber; Wet spinning; Reinforcing structure design

0 引言

羊毛纤维因其弹性好、吸湿性强、保暖性好、光泽柔和等合成纤维所难以达到的优点而受消费者青睐,常被用来制作针织衫、羊毛大衣、围巾、地毯等。然而,作为一种天然纤维,其产量受限于土地、品种、气候等自然条件,在我国近十年来没有明显增长[1-2]。另一方面,由于化石资源有限以及环境污染问题,涤纶等石油基合成纤维的发展受到很大制约。如何高效、甚至循环利用羊毛纤维吸引了众多学者的研究兴趣。

角蛋白是羊毛的重要化学组成部分,因其优异的生物相容性、广泛丰富的来源、低成本和优异的模量强度等机械性能,在生物组织功能材料领域受到广泛关注。角蛋白是动物表皮细胞中含量最高的结构蛋白,具有高韧性和高模量,是最强韧的生物材料之一[3]。高半胱氨酸含量(7%~13%)是区分角蛋白与其他蛋白质(如胶原蛋白和弹性蛋白等)最明显的特征。半胱氨酸残基可以通过二硫键在分子链内和链间构建链接,形成三维网状结构,赋予角蛋白材料优于其他蛋白材料的机械性能和稳定性[4-6]。全球范围内,每年毛纺行业会消耗 250 万吨原羊毛,而屠宰业每年会产生 860 万吨的废弃羽毛、猪毛、牛毛等含有丰富角蛋白的废弃物,这些都是再生角蛋白的可观物质来源[7-9]。但是至今为止,废弃角蛋白资源化利用的情况并不乐观。目前只有少部分的废弃角蛋白被高压汽蒸水解后作为低营养价值和低附加值的动物饲料添加剂,大部分角蛋白原料只是被焚烧或填埋处理[10-11]。角蛋白资源的不合理利用极大地浪费了宝贵的蛋白质资源,并造成二次污染和严重的环境问题[12-13]。溶解角蛋白废弃物提取角蛋白,借助湿法纺丝工艺制备再生羊毛角蛋白纤维,不仅可以缓解纤维短缺造成的压力,而且可以将其有效地开发再利用,变废为宝[14-16]。

本文从天然羊毛及角蛋白的结构和性能出发,首先综述了角蛋白的溶解和提取方法,探讨了不同提取方法对角蛋白结构和性质的影响。然后对湿法纺丝制备再生羊毛角蛋白纤维的基本工艺进行了综述,总结了制备工艺对纤维的结构形态的影响。此外,本文也介绍了再生羊毛角蛋白纤维结构增强的方法,以解决再生羊毛角蛋白纤维韧性差和湿性能差的问题。最后,对再生羊毛角蛋白纤维的研究进展进行了总结,并对其未来发展方向进行了展望。

1 羊毛及角蛋白的结构和性能特点

作为应用广泛的重要纺织工业原料,羊毛是一种以 α-角蛋白为主要成分的天然蛋白质纤维,基于其本身透气、滑柔,以及柔韧、亲肤的性能特点,成为一种应用广泛的天然高分子纤维材料。

1.1 羊毛结构及性能特点

如图 1(a)所示,羊毛纤维由鳞片层、皮质层、髓质层和细胞膜复合物组成[17]。鳞片层包覆在羊毛纤维的最外层,决定着羊毛的许多物理性能,如润湿性、手感和毡缩性等。纺锤形的皮质层主要由一些 α-氨基酸组成,决定着羊毛纤维染色性能和纤维机械性能[20]。羊毛纤维细度的不同导致羊毛织物的长度、手感、光泽、纺纱性能和耐磨性、断裂强度等力学性能存在区别。

1.2 角蛋白的结构特征及性能

天然角蛋白材料,主要包括纳米尺度的原纤-基体结构以及微观/宏观尺度下角质化细胞的不同的组织结构。原纤是通过 α-螺旋和 β-折叠两种方式组装起来的有序结构,相当于复合材料的增强体部分;基体是无规卷曲构象的多肽链,通过大量二硫

键连接起来,整体构成角蛋白原纤-基体结构[3,19]。

羊毛角蛋白作为羊毛的重要组成部分,在近些年得到了广泛研究。羊毛角蛋白包含 82%的角蛋白类蛋白质,17.2%的非角蛋白类蛋白质,0.8%的非蛋白质物质(矿物质和微量的脂质)[21-22]。如图 1(b)所示,两条独立的右旋 α-螺旋链通过二硫键进一步交联形成左旋卷曲螺旋,即二聚体,二聚体通过二硫键首尾相连、并排错开形成原丝(直径约为 2 nm);两条原丝侧向连接成原纤;四条原纤组合成直径为 7 nm 的圆形或螺旋形 α-角蛋白丝[23-24]。α-角蛋白丝包埋在基体蛋白中,堆积形成超螺旋构象。角蛋白基体由富含半胱氨酸残基的多肽链组成,多肽链之间通过二硫键连接起来,形成三维网状结构[25]。

羊毛角蛋白中胱氨酸、甘氨酸、脯氨酸和丝氨酸含量高,但赖氨酸、组氨酸和蛋氨酸含量低,色氨酸几乎不存在[26]。胱氨酸在决定羊毛角蛋白的理化性质方面具有重要作用。大量分子内/分子间二硫键交联使得角蛋白材料具有优于其他蛋白质材料的机械性能和耐水稳定性[27]。同时,氢键、疏水键和离子键的存在也影响着羊毛角蛋白结构的稳定性(图 1(c))[19]。羊毛角蛋白的溶解度很低,羊毛的溶解是通过破坏复杂的角蛋白结构而造成的,接下来将对羊毛角蛋白溶解提取,以及羊毛角蛋白纺丝液制备方法进行总结介绍。

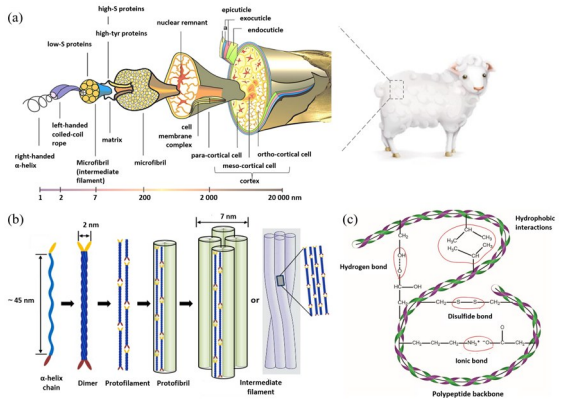

图 1　(a)羊毛结构示意图[17];(b)中间丝形成示意图[18];(c)角蛋白中分子间和分子内键的关系图[19]

Fig. 1 (a) Schematic illustration of multi-level wool structure[17]; (b) Schematic drawing of the intermediate filament formation[18]; (c) A diagram showing inter- molecular and intra-molecular bonding in keratin[19]

2　再生羊毛角蛋白纤维的湿法纺丝制备

回收再利用废弃的羊毛资源的前提,是用适当的方法溶解提取羊毛纤维中的角蛋白。在天然羊毛中提取和纯化角蛋白的过程中,提取方法和纺丝液配制对于获得具有自组装和形成具有良好力学性能的再生角蛋白纤维至关重要。基于羊毛的结构特性,再生羊毛角蛋白的溶解提取方法在过去的几十年里得到了广泛的研究。

2.1　羊毛角蛋白的提取方法

从富含角蛋白的毛纺原料中溶解和分离角蛋白的主要方法有:还原法、离子液体法、氧化法、碱水解法、蒸汽闪爆法等[9,28]。用还原法打开多肽链中的二硫键是目前最广泛应用的角蛋白提取技术。虽然该方法大量保留了角蛋白主链结构,但所用的试剂(如巯基乙醇等)具有价格昂贵且有毒有害的缺点[29]。离子液体作为一种具有高热稳定性的绿色试剂,在角蛋白再生领域引起研究人员的关注,但离子液体溶解生物高分子主要通过破坏分子间氢键来实现,角蛋白中存在大量二硫键交联,很难通过离子液体法得到线性的角蛋白大分子。新型溶剂体系——尿素-氯化胆碱低共熔体系可以溶解羊毛纤维,也是提取羊毛角蛋白的一种有效手段。通过研究发现,低共熔体系溶解再生使羊毛角蛋白的主链结构得到了保留,但是与原羊毛相比,再生羊毛角蛋白中的 α-螺旋结构数量减少[30-31]。碱水解法需要大量的碱性化学物质用于水解,酸用于中和。在水解过程中,角蛋白的主链被破坏,提取得到的角蛋白分子量低。氧化法工艺简单,但同样存在角蛋白分子量低的问题。经过蒸汽闪爆或生物法处理羊毛等角蛋白材料,角蛋白提取率高。但大多为低分子量的多肽和氨基酸混合物,适合用做动物饲料的添加剂,不适合用于制备再生角蛋白纤维。本章节将主要讨论角蛋白的溶解和提取方法以及这些方法的优点和局限性。

2.1.1 还原法

再生角蛋白的应用领域与其分子结构和分子量紧密相关。开发再生羊毛角蛋白纤维,需要最大程度地保留角蛋白的主链结构以及二硫键的恢复交联能力。还原法在断裂羊毛角蛋白之间交联的二硫键的同时,不破坏角蛋白主链的肽键,另外还原断裂的二硫键在后续加工过程中有可能重建,延长角蛋白

微纤长度,提升角蛋白材料机械性能。因此,还原法适合用于制备再生角蛋白纤维。

还原剂从羊毛中溶解提取角蛋白,其中的关键步骤是打破胱氨酸二硫键(R-S-S-R)[5,20]。还原法提取角蛋白的整体方案如图2(a)所示,在羊毛溶解后,滤除未溶解的羊毛,通过盐析使羊毛角蛋白低于等电点从溶液中析出。随后经过离心、真空过滤和冷冻干燥等步骤,得到角蛋白粉末。美国哈佛大学的 Parker 教授等通过使用 1,4-二硫苏糖醇(DTT)打开二硫键,产生两个巯基[33]。这种反应在氧化条件下是可逆的,因此可以在后续加工过程中重构二硫键。之后,用溴化锂和 DTT 水溶液高温下处理羊毛,经过液-液相分离成功提取角蛋白。与此同时,Ozaki 等[34]将盐酸盐和 2-巯基乙醇结合,以减少二硫键与硫醇的结合,然后提取角蛋白,产率为 41.3%。Yamauchi 等人发现,使用十二烷基硫酸钠(SDS)作为表面活性剂,显著提高了提取角蛋白的稳定性,提升了角蛋白提取的速率[35]。这可能是因为 SDS 形成了角蛋白-SDS 复合物,从而防止了蛋白质的聚集,并提高了角蛋白在水溶液中的稳定性。

近年来,环境友好的 L-半胱氨酸代替硫醇作为还原剂受到研究人员关注。Wang 等人应用 L-半胱氨酸和尿素成功提取羊毛角蛋白[36]。Mi 等[37]用 L-半胱氨酸、尿素、SDS 混合溶液溶解羊毛提取角蛋白,以此作为纺丝液制备得到的再生羊毛纤维具有良好的机械性能。尿素作为一种蛋白质变性剂,通常被用于破坏多肽链中的氢键,并增强还原剂对多肽链的作用。例如当形成细丝时,二硫键、氢键和盐键分别被 L-半胱氨酸、尿素和 SDS 分解(图 2(b))[32]。尿素破坏氢键并使蛋白质变性,然而,大量的尿素会损伤角蛋白骨架,导致提取的角蛋白链变短。沉析得到角蛋白沉淀物时,应充分洗除残留尿素从而获得更纯的溶解的角蛋白。据报道,使用 2-巯基乙醇法从羊毛中获得的角蛋白产率为 50%,焦亚硫酸钠和尿素的产率为 41%,焦亚硫酸钠、尿素和 SDS 的产率为 30%。如图 2(c)所示,亚硫酸法中胱氨酸残基被亚硫酸盐氧化,得到半胱氨酸硫醇和硫磺化残基。亚硫酸分解法的成本低、毒性小、环境影响小。但是亚硫酸盐的还原性对溶解液的 pH 值比较敏感,很难通过调节溶液的 pH 值来增加角蛋白溶解速率和溶解效率。另外,二硫键被打开以后产生大量硫代磺酸盐残基,与自由巯基相连的磺酸盐很难去除,从而大大减少了可形成二硫键交联位点的数量。

2.1.2 离子液体法

离子液体主要由有机阳离子和无机阴离子组成,具有高熔点和沸点、无味、不易燃、难挥发、易回收等特点。离子液体在工业使用中无有害气体产生,是传统有机溶剂的良好替代品,与传统常规溶剂相比在热稳定性等方面具有独特的优势。

离子液体作为新型的绿色溶剂,已被用于羊毛角蛋白溶解提取的相关研究。角蛋白纤维的溶解过程始于角质层的肿胀,然后是皮层的肿胀和溶解。在这两种成分中,由于存在大量二硫键,角质层通常需要更长时间溶解。2005 年,Xie 等[38]首次使用离子液体提取羊毛角蛋白,并评价了不同溶液中溶解羊毛的溶解度、溶解度类型与溶液温度的关系。Idris 等人[39]认为蛋白质结构的解折叠和打开离子液体反应的结构需要高温。溶解温度为 65 ℃时,仅实现了部分溶解,在 130 ℃时,实现了完全溶解。此外,较高的温度会加速该过程中发生的物理和化学变化,从而增强角蛋白的溶解。然而,这一过程需要在氮气下进行,需要精确的温度控制。

2.1.3 蒸汽闪爆法

蒸汽闪爆是一种水热过程,利用高压饱和蒸汽进行 1~10 min 的短时间间隔。角质生物质在反应器中保持在 180~230 ℃的温度。接近处理结束时,压力迅速下降,导致刚性生物质纤维爆炸减压和破裂(图 2(d))。提取过程及结果受温度、抵抗时间、颗粒大小和湿度相关的各种因素影响。

1982 年,Miyamoito 等人首次使用这种技术从羊毛中提取角蛋白等[40]。在 Xu 等人的研究中,164.2 ℃下使用饱和蒸汽 2~8 min,将 80%的羊毛转化为胃蛋白酶可消化的物质[41]。Feroz 等[42]研究发现随着压力的增加,羊毛的结晶度下降。在0.2~0.8 MPa 的压力作用下,羊毛样品导致二硫键受损。这种处理导致羊毛表面受损,未有效破坏二硫键和氢键。Zhao 等[43]建议用蒸汽闪爆技术提取羽毛角蛋白。蒸汽闪爆作为一种预处理技术可以提高羽毛在水和其他溶剂中的溶解度。在此过程中,蒸汽压力保持在 1.4~2 MPa,持续 30 s~5 min,然后突然产生爆炸闪光。Zhang 等[44]报道了随着压力增加的高提取率,然而,副产物的质量会受到损害。

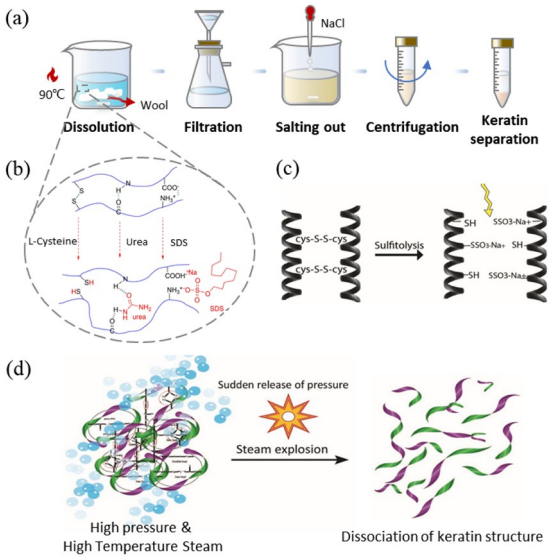

图 2　角蛋白提取方法:(a)还原法提取角蛋白的示意图;(b)角蛋白链之间的相互作用如何被不同试剂分解的示意图[32];(c)破坏角蛋白纤维强二硫键的硫解反应示意图;(d)用于提取角蛋白的蒸汽闪爆系统示意图[3]

Fig. 2 Methods for keratin extraction (a) Schematic drawing the extraction of keratin from out-of-use-wool fabric wastes through reduction method; (b) Schematic of how the interaction between keratin chains can be broken down by different reagents[32]; (c) Schematic diagram of the sulfitolysis reaction that breaks the strong disulfide bonds of the keratin fiber; (d) Schematic representing the steam flash explosion system for the extraction of keratin[3]

2.2　再生羊毛角蛋白纤维的成型原理及湿法纺丝工艺

再生羊毛角蛋白纤维的湿法纺丝工艺基本流程如图 3(a)所示,在气泵压力作用下,储液罐中有一定粘度的角蛋白纺丝液从喷丝板挤出,在喷丝口处均匀定量的注入凝固浴中凝固成型,然后纤维先经过牵伸再进入氧化浴,氧化浴为一定浓度的双氧水溶液,以确保二硫键快速重构,再次牵伸使纤维具有优良的延伸性。之后经过洗涤浴洗除纤维表面杂质,后续经过干燥箱退火消除内应力,最终收卷得到再生角蛋白纤维。

2.2.1 角蛋白纺丝液的制备及凝固成型

制备得到具有高分子量的角蛋白粉末溶解在 SDS/碳酸钠/碳酸氢钠缓冲液中,室温老化 24 h 使角蛋白大分子链充分解缠结。角蛋白分子量越大,分子链越长,分子链间越易产生缠结使流动阻力增大,限制活动单元的自由流动,表现出较高溶液粘度。SDS 增强角蛋白之间的疏水相互作用,从而赋予角蛋白溶液自旋性。角蛋白纺丝液的挤出成型过程如图 3(b)所示,纺丝细流从喷丝孔的剪切流动向纺丝线上的拉伸流动转化,角蛋白大分子链由无序缠结状态逐渐开始取向,排列规整,之后角蛋白丝条在凝固浴中固化。

在湿法纺制纤维的过程中,凝固成型过程是整个湿法纺丝的关键步骤,在凝固浴中主要涉及到双扩散以及相转变过程。如图 3(c)所示,当角蛋白纺丝液挤出到凝固浴中,纺丝液内部与凝固浴存在浓度梯度,细流中的溶剂会向凝固浴溶液扩散,凝固浴中的沉淀剂会向原液细流扩散[45]。

双扩散首先发生在丝条的表面,在表面形成薄膜,该薄膜的形成使双扩散过程不利于向芯部进行,会导致纤维表皮和内部致密化程度不同,因此,凝固浴对湿纺角蛋白纤维的力学性能有重要影响。再生羊毛角蛋白纤维凝固速率取决于双扩散速度,影响无机盐凝固的因素有纺丝液浓度、凝固剂浓度、凝固温度、凝固时间和凝固剂种类等。Yang 等[46]利用 L-半胱氨酸/SDS 溶解羽毛提取角蛋白,通过湿法纺丝工艺制备再生角蛋白纤维,探究了凝固浴类型对纤维力学性能的影响。结果表明在硫酸钠/乙酸溶液中凝固的纤维的干抗拉强度约为 59 MPa,低于甲醇/乙酸和乙醇/乙酸凝浴的纤维的干抗拉强度 72 MPa 和 75 MPa。在硫酸钠溶液中,钠和硫酸盐离子打断了水分子与角蛋白之间的氢键,从而破坏了角蛋白分子上的水合层。角蛋白分子之间由于疏水作用凝固成型。在乙醇凝固浴中,乙醇可诱导蛋白质向 β-sheet 的构象转变,这可能有利于蛋白质纤维的力学性能提升。

2.2.2 氧化牵伸

角蛋白 α-螺旋沿纤维轴的对齐是确保纤维的高强度和高纺丝速率的一个设计标准。当 α-螺旋轴与拉向量平行时,可以获得 α-螺旋的最大解卷,从而造成塑性变形和重组而失效。因此,各向异性的角蛋白纤维可以使用传统的湿纺纺丝工艺制备。如图 4(a)所示,Parker 教授的研究工作中,以磷酸二氢钠水溶液作为抗溶剂,使溴化锂从挤压角蛋白区外扩散,并通过电荷筛选效应进一步自组装。过氧化氢对半胱氨酸硫醇基的氧化活性使二硫共价网络得以恢复[33]。

α-螺旋与 β-折叠结构的区别相应地表现在天

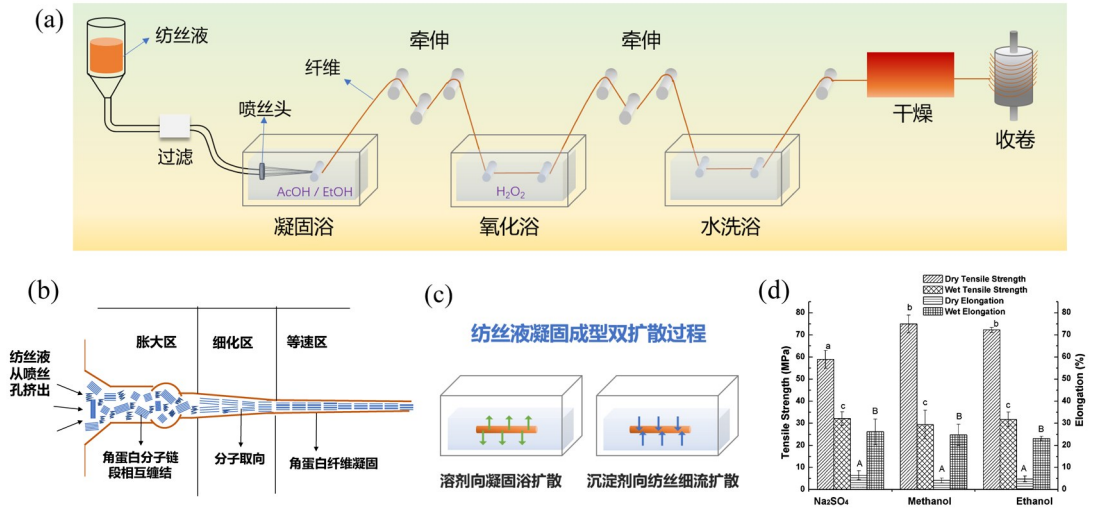

图 3 (a)角蛋白纤维湿纺过程示意图[45];(b)纺丝液的挤出成型过程示意图;(c)纺丝原液在凝固浴中凝固成型双扩散示意图[45];(d)不同凝固浴对纤维力学性能的影响[45]

Fig. 3 (a) The schematic illustration of wet spinning of keratin fibers[45]; (b) Schematic diagram of the extrusion molding process of the spinning solution; (c) Schematic diagram of double diffusion of spinning dope coagulation and forming in the coagulation bath[45]; (d) Effect of different coagulation baths on tensile properties[46]

然羊毛与蚕丝间的力学性能差异上。天然羊毛卷曲度高、弹性大、断裂强度约为 173 ± 23 MPa、断裂伸长率为 36 ± 5%。丝素蛋白纤维(直径约为 10~20 um)由微纤、纳纤多级结构构成,其中的纤维单元取向排列,并包含内部有大量氢键的 β-折叠结构。高度有序的 β-折叠结构赋予天然蚕丝优异的力学性能,研究表明,蚕丝的断裂强度一般为 300~740 MPa,杨氏模量通常为 10~17 GPa,其断裂能为70~78 MJ·m^{-3},断裂伸长率为 4%~26 %[47]。受蚕丝纤维结构的启发,清华大学张莹莹教授课题组通过模拟天然蚕丝纤维的结构,利用丙三醇诱导丝素蛋白中更多 β-折叠结构的出现,来增强 CNT 纤维[49]。

角蛋白上的巯基可能位于疏水核内,使得不同主链上的巯基很难发生碰撞。牵伸能增加角蛋白分子的线性,从而使主链上的巯基暴露。图 4(c)描述了角蛋白纤维是如何通过控制二硫键的裂解和组装在角蛋白纤维中形成高度有序的蛋白结构[50]。由于纤维内部的二硫连接有限,在新固化纤维中的蛋白质骨架可以在一定程度上缩短其距离。在第一次氧化过程中,蛋白质骨架之间距离的减少促进了分子间二硫键的形成。然后,新形成的交联结构有助于提高纤维的可拉伸性和拉伸比。高拉伸比提高了角蛋白纤维中聚合物链的线性,从而减少蛋白质骨架之间的距离。反过来,又进一步促进了分子间二硫键的形成。通过二硫键的可控裂解和组装,分子间二硫键交联逐渐增加,在角蛋白纤维中逐渐恢复次级结构。

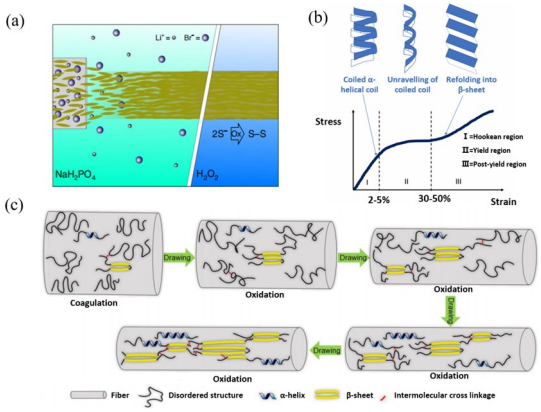

图 4 氧化牵伸过程纤维形态及结构变化:(a)角蛋白向列相向各向异性纤维的转变的示意图[33];(b)在拉伸载荷下,从 a-螺旋到 β-折叠的转变[19];(c) 纺丝过程中角蛋白纤维的形态和微观结构变化示意图[50]

Fig. 4 Changes in fiber morphology and structure during oxidation and drawing; (a) Schematic representing the transition from the keratin nematic phase to the anisotropic fiber[33]; (b) The α-helices to β-sheet transition under tensile loading[19]; (c) Morphological change in keratin fibers on a continuous spinning line with controlled disulfide bonds assembly[50]

2.2.3 干燥上油

为提升再生羊毛角蛋白纤维的韧性,并对角蛋白纤维表面结构进行保护,避免毛丝等状况产生,需要对角蛋白纤维进行干燥和上油等后处理。在温、湿度一定的条件下,干燥致密化能够使大分子主链上的支链段自由地运动引起热收缩,从而导致微孔直径变小,微纤间的距离减小,纤维更加密实[51]。

张雪丽等人研究了干燥致密化对再生羊毛角蛋白纤维性能的影响,发现经致密化处理后的再生角蛋白纤维,结构紧密,光亮透明,其透光率远大于未经致密化的纤维[52]。

上油的目的是改善再生角蛋白纤维的脆性,防止或消除纤维在纺丝过程中因摩擦而产生的静电积累。小分子甘油可以减弱蛋白质大分子间的相互作用力,提高分子链段的移动性,减少 β-折叠和 α-螺旋等有序结构的形成,从而显著提高角蛋白产品的韧性[53]。在高湿环境下,亲水性强的甘油等小分子结合大量的水分子,形成角蛋白-水分子的三维网络,进一步降低材料的刚度。Moore 等人研究发现甘油可改变角蛋白膜力学性能,结果表明随甘油含量从 0% 增加到 9% 时,角蛋白膜的抗拉强度由 16.6 MPa降至 2 MPa,断裂伸长率从 1.7% 增加至 31.9%[54]。南洋理工大学陈晓东教授等[55]通过将导电聚合物聚(3,4-亚乙基二氧噻吩):聚苯乙烯磺酸盐(PEDOT : PSS)掺入甘油增塑的丝纤维垫中制造了一种可用于在出汗条件下进行皮肤电生理测量的高热湿舒适和保形丝基电极。甘油吸收的水分子可以破坏非晶相中的氢键,增强链的流动性,削弱链-链的相互作用,从而降低杨氏模量。甘油起到调节丝纤维垫的机械性能和增强 PEDOT : PSS 导电性的作用。因此,再生角蛋白纤维上油处理需对油剂种类及添加量进行优化,以保证改善纤维脆性的同时具有较高的断裂强度。

3　再生羊毛角蛋白纤维的力学增强设计

虽然角蛋白的提取应用研究非常广泛,将废弃角蛋白转化为高品质再生产品的前景可期,但高性能再生羊毛角蛋白纤维的连续制备仍存在着巨大的挑战。

与目前常用的羊毛纤维(1.5 g/denier)、黏胶纤维(2.4 g/denier)相比,再生角蛋白纤维的机械性能依然太差,特别是湿态强度较低,只有 0.3 g/denier[47],很难达到纺织纤维的应用需求。严重不足的机械性能已经成为再生羊毛角蛋白纤维等再生角蛋白产品工业化、商品化的最大障碍。这主要是由于角蛋白主链结构的水解破坏以及二硫键交联和结晶结构的低效重建。因此,将再生羊毛角蛋白和其他材料进行复合,制备强度高、韧性好的再生羊毛角蛋白复合纤维引起研究者的关注。

3.1　再生羊毛角蛋白与水溶性高分子聚合物复合纤维

2004 年,日本科学家加藤和野尝试将水溶后的聚乙烯醇(PVA)加入到再生羊毛角蛋白,配制成纺丝液后,经过湿纺和后端热处理后得到强度和断裂伸长率都有明显提升的复合纤维,断裂强度和断裂伸长率比天然羊毛分别提升 48% 和 8%。这主要得益于 PVA 链段和再生羊毛角蛋白之间形成氢键交联。如图 5(b)所示,通过热处理和未热处理后的纤维 TGA 和 DTA 曲线可以看出,随着二硫键的分解和交联度的降低,热处理后的高温度峰值显著降低[56]。总而言之,将水溶性高分子聚合物与再生羊毛角蛋白进行融合制备高强复合纤维,是可行有效的回收手段。

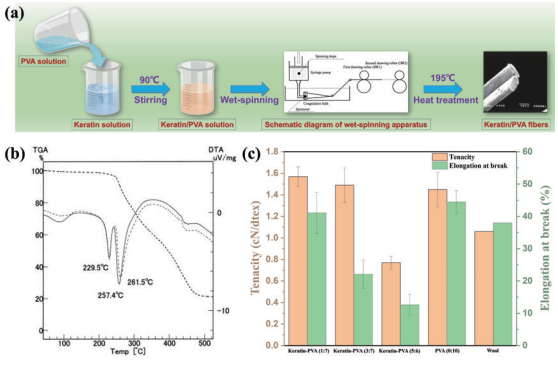

图 5　(a)再生羊毛角蛋白/PVA 复合纤维湿法纺丝制备示意图;(b)再生羊毛角蛋白/PVA 复合纤维热处理(实线)和未热处理(虚线)的 TGA 和 DTA 曲线;(c)不同含量的再生羊毛角蛋白/PVA 复合纤维力学性能对比图[56]

Fig. 5 (a) Schematic diagram of wet-spinning preparation of regenerated wool keratin/PVA composite fiber; (b) DTA and TGA curves of keratin-PVA fibers (solid-line) heat-treated at 195℃ for 8 min and (dotted line) un-treated; (c) Mechanical properties of regenerated wool keratin/PVA composite fiber with containing various amounts of regenerated wool keratin[56]

3.2 高含量再生羊毛角蛋白与有机化合物复合纤维

虽然,水溶性高分子聚合物可以提高复合纤维的力学性能,但是,复合溶液中的再生羊毛角蛋白含量偏低,再生羊毛角蛋白的生物相容性被大幅度削弱,限制了再生纤维的生物医学应用。因此,以再生羊毛角蛋白纤维为主体,制备性能优异的高性能生物质纤维成为迫切需求。

中山大学章明秋教授 2020 年报道了采用低浓度角蛋白变性剂和二硫键还原剂,在中性条件下制备高浓度角蛋白溶液,然后与高取代羟丙基纤维素(H-HPC)进行复合,制备出具有高延展性的复合纤维。正如图 6(a)所示,为了进一步提升纤维的力学性能,课题组将再生羊毛角蛋白/纤维素复合纤维浸渍到戊二醛(GA)和苯基异腈酸酯(MDI)溶液中,通过促进纤维内的氨基和羟基反应,进一步提高分子交联程度,复合纤维的力学性能提高 48%[57]。

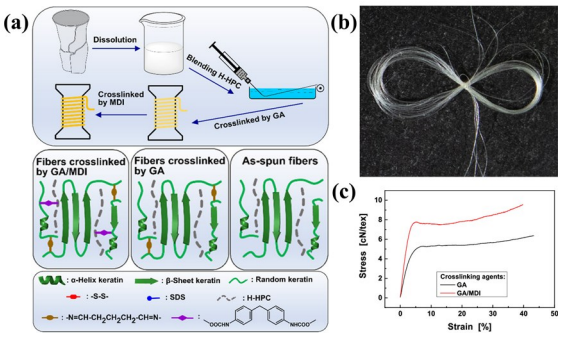

图 6 (a)高含量再生羊毛角蛋白纤维的制备及纤维交联增强示意图;(b)再生羊毛角蛋白纤维数码照片;(c)GA 单独交联和 GA/MDI 交联的 10% H-HPC 角蛋白纤维力学性能对比图[57]

Fig. 6 (a) Schematic diagram showing the preparation of regenerated keratin fibers; (b) Regenerated keratin fibers; (c) Regenerated keratin fibers containing 10 wt.% H-HPC cross-linked by glutaraldehyde alone and glutaraldehyde/MDI[57]

3.3 再生羊毛角蛋白与二维碳纳米材料复合纤维

基于其优异的电子输运性、高力学性能和优异热导率等特性,石墨烯被广泛应用于纤维材料的增强及功能化。而且,已有理论计算分析得出石墨烯可以通过 π-π 共轭的“锚定”效应和强范德华力诱导再生羊毛角蛋白分子的 α-螺旋结构解螺旋成伸展的 β-折叠结构,扩大了石墨烯与再生羊毛角蛋白分子间的有效接触面积,而且赋予分子链段定向排布和滑移特性[59]。

2019 年,天津工业大学张兴祥教授团队通过使用聚乙二醇改性氧化石墨烯(PEG-g-GO),不仅提高了其与再生羊毛角蛋白及纺丝溶液体系的相容性,而且,从图 7(d)的红外图谱中可以得知,再生羊毛角蛋白/ PEG-g-GO 复合纤维的 β-折叠比例明显提升。最终所制备的复合纤维断裂强度达到 157 ± 40 MPa,比纯再生羊毛角蛋白纤维的力学强度提高 168%[58]。实验证明石墨烯材料在增强再生羊毛角蛋白复合纤维力学性能方面具有非常明显的优势,同时,石墨烯本身的优良特性又可以赋予复合纤维特殊的抗菌、导电和导热等功能性,有望实现再生羊毛角蛋白纤维的智能化应用。

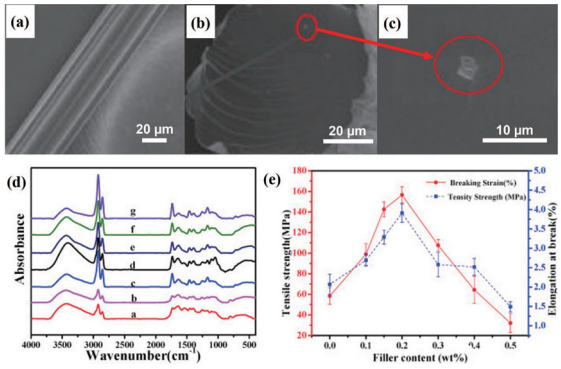

图 7 (a)再生羊毛角蛋白/ PEG-g-GO 复合纤维 SEM 图像;(b)复合纤维断面 SEM 图像;(c)复合纤维断面上的 PEG-g-GO;(d)含有不同量 PEG-g-GO 复合纤维红外对比图;(e)不同含量 PEG-g-GO 对复合纤维力学性能的影响[58]

Fig. 7 (a) SEM image of regenerated wool keratin/PEG-g-GO composite fiber; (b) SEM image of cross section of composite fiber, (c) PEG-g-GO on cross section of composite fiber; (d) FT-IR of composite fiber with containing different amounts of PEG-g-GO; (e) Mechanical properties of composite fiber with different content of PEG-g-GO[58]

表 1 汇总了天然羊毛、再生羊毛角蛋白纤维以及复合纤维的力学性能。相比于天然绵羊毛,通过与水溶性高分子聚合物和有机化合物制备的复合纤维的断裂强度和断裂伸长率都有提升。目前,厦门大学刘向阳教授已经将再生羊毛角蛋白溶解后制备可穿戴传感器件用于检测人体生理变化[60-61]。因此,结合石墨烯优异的电学性能,制备再生羊毛角蛋白/石墨烯复合纤维可以实现其储能、热管理和传感等智能可穿戴领域的应用。

表 1　　天然羊毛、再生羊毛角蛋白纤维及复合纤维力学性能

Table 1　　Mechanical properties of natural wool, regenerated wool keratin and composite fiber

样品	断裂强度 (MPa)	断裂伸长率 (%)	文献
天然羊毛	173 ± 23	36 ± 5	[14]
天然蚕丝	635 ± 108	21.9 ± 4.9	[62]
天然棉	420 ± 46	6.2 ± 1.5	[63]
纤维素纤维	276 ± 20	21 ± 5.2	[63]
天然羽毛	161 ± 27.5	9.7 ± 3.3	[64]
再生羊毛角蛋白纤维	101 ± 15	10.9 ± 2.9	[65]
角蛋白纤维	137.18 ± 1.03	85	[33]
再生羊毛角蛋白/PEG-g-GO 复合纤维	157 ± 40	3.9	[58]

4　总结及展望

随着技术的发展,再生羊毛角蛋白纤维的制备已经越来越受到更多研究者的关注,特别是我国已制定“碳达峰”和“碳中和”的发展规划,迫使我国纤维制造业加强资源回收利用方面的持续探索。再生羊毛角蛋白纤维的开发,一方面可以解决大量的羊毛、羽毛等生物质废料,变废为宝,另一方面为生物质纤维、生物组织材料、医疗工程材料等方面提供重要的原料。再生羊毛角蛋白结构与蚕丝、蜘蛛丝的蛋白二级结构类似,原料却丰富且价格低廉的多,在规模化应用和市场拓展方面具有显著优势。如图 8 所示,再生羊毛角蛋白纤维尽管在 1949 年就完成初步尝试[28],但再生羊毛角蛋白溶解提取、纺丝工艺探索以及符合增强技术开发主要在近些年才引起广泛关注。其在角蛋白高效溶解提取,纺丝工艺优化,功能智能应用等方面还有广阔的研究、探索空间。

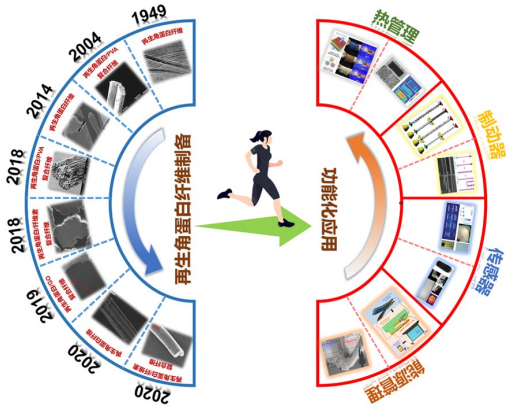

图 8　再生羊毛角蛋白纤维制备总结及展望

Fig. 8 Summary and prospect of the preparation for regenerated wool keratin fiber

参考文献:

[1] Bachmann T, Emmerlich J, Baumgartner W, et al. Flexural stiffness of feather shafts: Geometry rules over material properties [J]. Journal of Experimental Biology, 2012, 215: 405-415.

[2] 姜智能. 羊毛角蛋白的提取、提纯及性质表征 [D]. 山东:青岛大学, 2019.

[3] Wang B, Sullivan T N. A review of terrestrial, aerial and aquatic keratins: The structure and mechanical properties of pangolin scales, feather shafts and baleen plates [J]. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2017, 76: 4-20.

[4] Mu B, Li W, Xu H, et al. Freeze-extrusion for controllable assembly of 3-dimensional ultra-fine and amorphous fibrous matrices: Potential applications in sorption [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(22): 10320-10330.

[5] Schrooyen P, Dijkstra P J, Oberthur R, et al. Partially carboxymethylated feather keratins. 2. Thermal and mechanical properties of films [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2001, 49(1): 221-230.

[6] Schrooyen P, Dijkstra P J, Oberthur R, et al. Partially carboxymethylated feather keratins. 1. Properties in aqueous systems [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2000, 48(9): 4326-4334.

[7] Aluigi A, Tonetti C, Rombaldoni F, et al. Keratins extracted from Merino wool and Brown Alpaca fibres as potential fillers for PLLA-based biocomposites [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(18): 6257-6269.

[8] Li C, Liu J, Chen Y, et al. Hybrid network via instantane-

ous photoradiation: High efficient design of 100% bio-based thermosets with remoldable and recyclable capabilities after uv curing [J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 336: 54-63.

[9] Shavandi A, Silva T H, Bekhit A A, et al. Keratin: Dissolution, extraction and biomedical application [J]. Biomaterials Science, 2017, 5(9): 1699-1735.

[10] Hole G, Hole A S. Improving recycling of textiles based on lessons from policies for other recyclable materials: A minireview [J]. Sustainable Production and Consumption, 2020, 23: 42-51.

[11] Ln A, Km A, Kah A, et al. Closing the textile loop: Enzymatic fibre separation and recycling of wool/polyester fabric blends [J]. Waste Management, 2020, 102: 149-160.

[12] Chilakamarry C R, Mahmood S, Saffe S, et al. Extraction and application of keratin from natural resources: A review [J]. 3 Biotech, 2021, 11(220): 3-12.

[13] Helal A, Mourad M M. Pulled wool as a recycled material [J]. World Applied Sciences Journal, 2009, 7(6): 693-698.

[14] Poole A J, Church J S, Huson M G. Environmentally sustainable fibers from regenerated protein [J]. Biomacromolecules, 2008, 10(1): 1-8.

[15] Mn A, Rph A, Mq B, et al. Waste not want not: Behavioural intentions toward garment life extension practices, the role of damage, brand and cost on textile disposal [J]. Journal of Cleaner Production, 2020, 260(3): 121026.

[16] FAO. FAO statistical databases. FAOSTAT forestry data 1961-2009. Agricultural data, Rome, Italy, 2013.

[17] Clark M. Handbook of Textile and Industrial Dyeing [M]. Woodhead Publishing, 2011, 1.

[18] Fraser R, Macrae T P, Rogers G. Keratins: Their composition, structure, and biosynthesis [J]. Quarterly Review of Biology, 1973, 48(2): 378-379.

[19] Wang B, Wen Y, Mckittrick J, et al. Keratin: Structure, mechanical properties, occurrence in biological organisms, and efforts at bioinspiration [J]. Progress in Materials Science, 2016, 76: 229-318.

[20] Maclaren J A, Milligan B. The chemical reactivity of the wool fibre [M]. Science Press, Marrickville, Australia, 1981.

[21] 王江波,刘建勇,王 洁,等. 羊毛角蛋白的提取 [J]. 毛纺科技, 2012, 40(04): 44-47.

[22] 姚金波. 羊毛角蛋白质溶液制备与应用 [D]. 天津:天津工业大学, 2003.

[23] Yarrington G M. Molecular cell biology [J]. Yale Journal of Biology & Medicine, 1987, 60(3): 292.

[24] Wood E J. Fundamentals of biochemistry: Life at the molecular level (Third Edition) [J]. Biochemistry and Molecular Biology Education, 2008, 36(4): 319-320.

[25] Mckittrick J, Chen P Y, Bodde S G, et al. The structure, functions, and mechanical properties of keratin [J]. JOM, 2012, 64(4): 449-468.

[26] Park M, Kim B S, Shin H K, et al. Preparation and characterization of keratin-based biocomposite hydrogels prepared by electron beam irradiation [J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2013, 33(8): 5051-5057.

[27] Wegst U G K, Ashby M F. The mechanical efficiency of natural materials [J]. Philosophical Magazine, 2004, 84(21): 2167-2186.

[28] Wormell R L, Happey F. Regenerated keratin fibres [J]. Nature, 1949, 163(4131): 18.

[29] Poole A J, Lyons R E, Church J S. Dissolving feather keratin using sodium sulfide for bio-polymer applications [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2011, 19(4): 995-1004.

[30] 袁久刚,季 吉,薛 琪,等. 羊毛角蛋白在巯基乙酸胆碱中的溶解再生 [J]. 纺织学报, 2021, 42(01): 35-39.

[31] 王铄璇,张梦双,袁久刚,等. 基于低共熔体系的角蛋白提取及复合纳米纤维制备 [J]. 上海纺织科技, 2020, 48(07): 29-32.

[32] Lundgren H P, Stein A M, Koorn V M, et al. Stability of synthetic keratin fibers in alcohol water mixtures-theoretical basis for a new method for solubilizing feather keratin [J]. The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 1948, 52(1): 180-206.

[33] Cera L, Gonzalez G M, Parker K K, et al. A bioinspired and hierarchically structured shape-memory material [J]. Nature Materials, 2021, 20(2): 1-8.

[34] Ozaki Y, Takagi Y, Mori H, et al. Porous hydrogel of wool keratin prepared by a novel method: An extraction with guanidine/2-mercaptoethanol solution followed by a dialysis [J]. Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications, 2014, 42: 146-154.

[35] Yamauchi K, Yamauchi A, Kusunoki T, et al. Preparation of stable aqueous solution of keratins, and physiochemical and biodegradational properties of films [J]. Journal of Biomedical Materials Research, 1996, 31(4): 439-444.

[36] Wang K, Li R, Ma J H, et al. Extracting keratin from wool by using L-cysteine [J]. Green Chemistry, 2016,

18: 476-481.

[37] Mi X, Li W, Xu H L, et al. Transferring feather wastes to ductile keratin filaments towards a sustainable poultry industry [J]. Waste Management, 2020, 115: 65-73.

[38] Xie H, Li S, Zhang S. Ionic liquids as novel solvents for the dissolution and blending of wool keratin fibers [J]. Green Chemistry, 2005, 7: 606-608.

[39] Idris A, Vijayaraghavan R, Rana U A, et al. Dissolution of feather keratin in ionic liquids [J]. Green Chemistry, 2013, 15(2): 525-534.

[40] Miyamoto T, Amiya T, Inagaki H. Preparation of wool powder by explosive-puffing treatment [J]. Kobunshi Ronbunshu, 1982, 39(11): 679-685.

[41] Xu W, Ke G, Wu J, et al. Modification of wool fiber using steam explosion [J]. European Polymer Journal, 2006, 42(9): 2168-2173.

[42] Feroz S, Muhammad N, Ranayake J, et al. Keratin-based materials for biomedical applications [J]. Bioactive Materials, 2020, 5(3): 496-509.

[43] Zhao W, Yang R, Zhang Y, et al. Sustainable and practical utilization of feather keratin by an innovative physicochemical pretreatment: high density steam flash-explosion [J]. Green Chemistry, 2012, 14: 3352-3360.

[44] Zhang Y, Zhao W, Yang R. Steam flash explosion assisted dissolution of keratin from feathers [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 3(9): 150717112248006.

[45] 夏　洲,邵元龙. 湿法纺制石墨烯纤维:工艺、结构、性能与智能应用 [J]. 物理化学学报. 2022, 38(X): 2103046. doi: 10.3866/PKU.WHXB202103046.

[46] Xu H L, Yang Y Q. Controlled de-dross-linking and disentanglement of feather keratin for fiber preparation via a novel process [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2015, 2(6): 1404-1410.

[47] 米　翔. 废弃角蛋白绿色改性及其再生纤维的开发 [D]. 上海:东华大学, 2020.

[48] 张　勇,陆浩杰,梁晓平,等. 蚕丝基智能纤维及织物:潜力、现状与未来展望 [J]. 物理化学学报. 2022, 38(X): 2103034. doi: 10.3866/PKU.WHXB202103034.

[49] Yin Z, Liang X P, Zhang Y Y, et al. Biomimetic mechanically enhanced carbon nanotube fibers by silk fibroin infiltration [J]. Small, 2021, 17: 2100066.

[50] Mu B, Hassan F, Yang Y Q. Controlled assembly of secondary keratin structures for continuous and scalable production of tough fibers from chicken feathers [J]. Green Chemistry, 2020, 22: 1726-1734.

[51] 郭雅明,李常清,靳玉伟,等. PAN 纤维致密性与油剂渗透的相关性研究 [J]. 北京化工大学学报(自然科学版), 2010, 37(003): 83-86.

[52] 张雪丽. 再生蛋白纤维后处理工艺研究 [D]. 河南:中原工学院, 2015.

[53] Shi W, Dumont M J. Review: Bio-based films from zein, keratin, pea, and rapeseed protein feedstocks [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(5): 1915-1930.

[54] Moore G, Martelli S M, Gandolfo C, et al. Influence of the glycerol concentration on some physical properties of feather keratin films [J]. Food Hydrocolloids, 2006, 20(7): 975-982.

[55] Li Q S, Chen G, Chen X D, et al. Highly thermal-wet comfortable and conformal silk-based electrodes for on-skin sensors with sweat tolerance [J]. ACS Nano, 2021, 15: 9955-9966.

[56] Katoh K, Shibayama M, Tanabe T, et al. Preparation and properties of keratin-poly(vinyl alcohol) blend fiber [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2004, 91(2): 756-762.

[57] Cao G S, Rong M Z, Zhang M Q. Continuous high-content keratin fibers with balanced properties derived from wool waste [J]. ACS Sustainable Chemistry & Engineering, 2020, 8(49): 18148-18156.

[58] Li Y B, Liu H H, Wang X C, et al. Fabrication and performance of wool keratin-functionalized graphene oxide composite fibers [J]. Materials Today Sustainability, 2019, 3-4: 100006.

[59] Chen J, Wang X, Dai C, et al. Adsorption of GA module onto graphene and graphene oxide: A molecular dynamics simulation study [J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2014, 62: 59-63.

[60] Zhang L, Hu F, Liu X Y, et al. Meso-reconstruction of wool keratin 3D "molecular springs" for tunable ultra-sensitive and highly recovery strain sensors [J]. Small, 2020, 16: 2000128.

[61] Shi C Y, Lan J L, Liu X Y, et al. Flexible and insoluble artificial synapses based on chemical cross-linked wool keratin [J]. Advanced Functional Materials, 2020, 30: 2002882.

[62] Guo C C, Zhang J, Yarger J L, et al. Structural comparison of various silkworm silks: An insight into the structure-property relationship [J]. Biomacromolecules, 2018, 19(3): 906-917.

[63] Reddy N, Yang Y Q. Properties and potential applications of natural cellulose fibers from cornhusks [J]. Green

Chemistry, 2005, 7(4): 190-195.

[64] Reddy N, Yang Y Q. Structure and properties of chicken feather barbs as natural protein fibers [J]. Journal of Polymers and the Environment, 2007, 15(2): 81-87.

[65] Xu H L, Ma Z, Yang Y Q. Dissolution and regeneration of wool via controlled disintegration and disentanglement of highly crosslinked keratin [J]. Journal of Materials Science, 2014, 49(21): 7513-7521.