

皮胶原纤维干热收缩机理的研究¹

汤克勇 刘京龙 贾鹏翔

(郑州大学材料科学与工程学院, 郑州 450052)

关键词: 皮胶原纤维 干热收缩 有序态结构

胶原是一种具有四级结构的蛋白大分子,在其分子表面存在着许多极性侧基,如氨基、酰胺基、羧基、羟基、肽基等^[1]。皮革的主要成分是胶原,胶原纤维的收缩温度决定着皮革制品的使用温度。前期研究表明,水分和铬鞣都对皮胶原纤维的结晶状态产生重要的影响^[2]。本文利用 DSC、X—射线衍射、变温红外等进一步探讨了皮胶原纤维的干热收缩机理。

Fig 1 是未鞣制皮胶原纤维原样与熔融后的 DSC 曲线。皮胶原纤维的熔融峰比较宽,这与其微观结构有关。对于生物高分子,并不是从熔体中拉伸、冷却得到的,其熔融峰宽与细胞的组成有关^[3]。由 Fig 1 可以看出,经历过熔融后的皮胶原纤维,在再次受到热的作用时,不再出现 220 左右的熔融峰,而皮胶原纤维的熔融峰是由其结晶的熔融引起的,这表明经过热收缩之后其结晶已不存在。对于可溶性蛋白质来说,熔融过程是可逆的、一级转变,但是对于不溶性蛋白质来说,熔融过程是不可逆的转变。因此,皮胶原纤维的熔融实质上是变性,是一个不可逆的转变过程。

Fig 2 是未鞣制皮胶原纤维的变温 X 射线衍射谱图。研究认为,在 $2\theta=19^\circ$ 处出现的衍射峰为非晶衍射峰,而在 $2\theta=5^\circ$ 处出现的衍射峰为晶区衍射峰。随着温度的升高,两个衍射峰的强度、位置以及峰形均发生一定的变化。

皮胶原纤维在受到干热作用而发生收缩时,其晶相结构受到了破坏。在皮胶原中存在不同类型的晶区:一种与皮胶原纤维中水分子有关,在 100 左右熔融完全。另一种与水分子关系不大,在 225 左右熔融完全。另外也可以看出,收缩是皮胶原纤维中大部分晶区发生熔融的宏观表现。

Fig 3 为皮胶原纤维在变温过程中的红外谱图。常温(20)时,游离态的羟基特征伸缩振动频率在 $3650\text{—}3590\text{cm}^{-1}$ 范围内^[4-5]。但是,未鞣制皮胶原纤维样品的羟基在常温下的特征频率与游离态的相比,向低波数发生了位移 (3330cm^{-1})。还可看到,羟基吸收峰比较宽,说明在未鞣制的皮胶原纤维中,羟基形成了缔合氢键,而氢键的形成使得 H—O 键长度增大,使其强度受到削弱,因而移向低频区。

¹ 国家自然科学基金资助项目 (50473021)

当温度升高时，样品中羟基特征吸收频率向高波数移动，吸收峰变窄，强度变小，这是因为温度影响着羟基的吸收峰，随着温度的升高，分子间氢键部分断裂，氢键缔合度降低，从而羟基特征吸收频率向高波数移动。当温度升到 225 以后在 3670cm^{-1} 出现了游离羟基的吸收峰，说明氢键在 225 左右遭到了破坏，这正是用其它测试方法（DSC，变温 X 射线衍射等）测得的未鞣皮胶原纤维发生熔融相变的温度区间。

Table 1 是未鞣制的皮胶原纤维的羟基($\tilde{\nu}_{OH}$)的伸缩振动吸收峰位置随温度的变化情况。由表 1 可见，当温度升高时，羟基的伸缩振动峰向高频方向略有移动，这可归于部分氢键被削弱的结果。当达到一定温度时，发现波数位移存在最大值 ($\Delta\nu_{\max}$)，而这个最大值所对应的温度范围正与样品差示扫描量热法（DSC）实验所测得的熔融转变温度区间相符合。这说明在该温度区间内，分子间氢键强度受到极大程度的削弱。由于氢键是影响皮胶原分子结构的重要因素，可认为是氢键的破坏导致晶体结构的破坏。由表 1 可知，在 225 左右，—OH 基团伸缩振动吸收峰位置具有最大位移。波数的变化即频率的改变，向高频方向移动，表明物质的内能增加。皮胶原纤维在升温时吸收了能量，破坏了晶体分子内的氢键，从而使分子振动和转动能量增加，使波数向高频方向移动。波数的变化表征着分子内能的改变。所以—OH 伸缩振动吸收峰的变化可以表征皮胶原纤维晶体内部排列结构的变化。

综上所述可知，皮胶原纤维的干热收缩机理是其中晶区的熔融过程，是低温相中氢键被部分破坏，其分子获得振动和转动自由度的结果。

结论

1. 皮胶原纤维在受到干热作用而发生收缩时，其晶相结构受到了破坏。在皮胶原中存在不同类型晶区：一种与皮胶原纤维中水分子有关，另一种与水分子关系不大。皮胶原纤维的收缩是其中大部分晶区发生熔融转变的宏观表现。

2. 羟基对皮胶原纤维的晶区结构变化有很大关系。从不同温度下—OH 伸缩振动吸收峰波数的变化情况，可以发现皮胶原纤维发生相变的温度区间为 225 左右。

3. 羟基的伸缩振动吸收峰发生位移突跃的温度区间恰与皮胶原纤维的熔融相变温度相一致。皮胶原纤维的熔融相变机理就是低温相中氢键被部分破坏，其分子获得振动和转动自由度的结果。

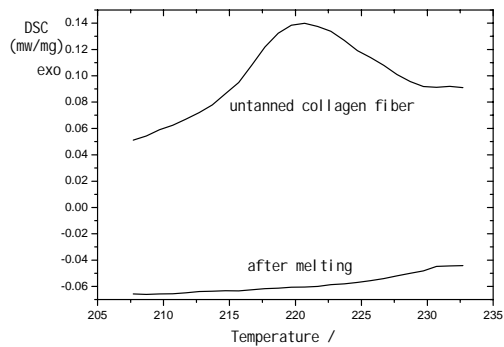


Fig1 DSC curve of untanned cattlehide collagen fibers

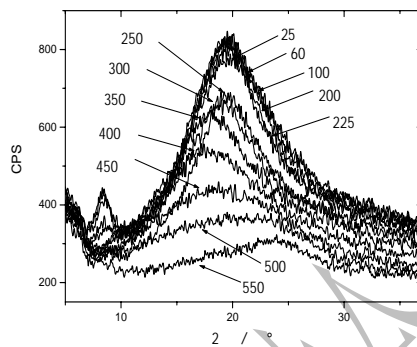


Fig2 X-ray diffraction curves of untanned cattlehide collagen fibers

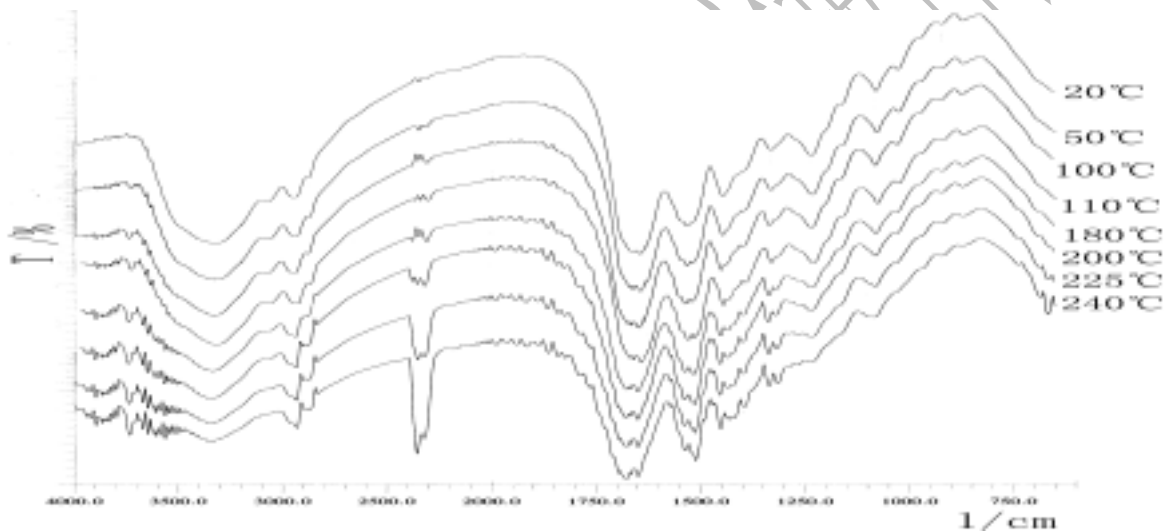


Fig3 IR spectra of untanned cattlehide collagen fibers at various temperatures

Table 1 Frequency deviation of $\tilde{\nu} OH$ with the increase of temperature

温度 (°C)	$\tilde{\nu} OH$ 波数
20	3331
50	3331
60	3331
90	3331
100	3331
110	3329
180	3335
200	3337
225	3337
240	3335

参考文献

- [1] 蒋挺大, 张春萍. 胶原蛋白[M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 15-16
- [2] 汤克勇, 刘捷, 王芳等. 皮革内胶原类大分子的有序态结构初探. 高分子液晶态与超分子有序态研究进展[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2002, 10, 193-196
- [3] Popescu C., Sendelbach G., Wortmann F.-J. DSC study of bleached and permanent waved hair, the 10th International Wool Textile Research Conference, Aachen, Germany, 2000
- [4] 沈德言. 红外光谱在分子研究中的应用[M]. 北京: 科学出版社, 1982
- [5] 吴瑾光主编. 近代傅立叶变换红外光谱技术及应用(下卷)[M]. 北京: 北京科学技术文献出版社, 1994

Study on the Dry Heat Shrinkage Mechanism of Cattlehide Collagen Fibres

Tang Keyong, Liu Jinglong and Jia Pengxiang

(College of Materials Science and Engineering, Zhengzhou University, Zhengzhou
450052)

Key words: Collagen fibers Dry heat shrinkage Ordered state structure

Abstract: In this paper, the dry heat shrinkage behaviors of cattlehide collagen fibers are studied. Such measures as temperature changing X-ray diffraction and FTIR are used to study the dry heat denaturation of cattlehide collagen fibers for the first time. The research results indicate that the mechanism of dry heat shrinkage of cattlehide collagen fibers is the melting process of the crystalline region in the samples.