

DOI: 10.13718/j.cnki.xdzk.2022.08.009

# 硝酸钙盐缩处理对生丝结构与力学性能的影响

王鑫, 李懿, 刘青松, 李心宁, 夏庆友, 赵萍

西南大学 生物学研究中心/家蚕基因组生物学国家重点实验室, 重庆 400715

**摘要:** 为探究盐缩加工处理在提高生丝纤维柔软度和舒适性的同时能否改良生丝纤维的力学性能, 该研究采用不同百分比和温度的硝酸钙溶液处理生丝纤维, 通过扫描电镜、偏光显微镜、聚丙烯酰胺凝胶电泳、红外吸收光谱、力学性能测试等手段, 对处理后生丝纤维的收缩率、直径、表面形貌、取向度、蛋白组分、二级结构和力学性能进行系统性分析。结果表明: 硝酸钙盐缩处理后生丝纤维发生明显的溶胀和收缩变化, 其良好取向被破坏, 蛋白质发生一定程度的降解, 且这些变化随着处理百分比及温度的增加越发明显。高百分比的硝酸钙溶液可改变生丝纤维的二级结构比例和力学性能, 将百分比为 46.8% 的硝酸钙溶液在 65 °C 处理后, 生丝纤维的应变可提升至 39.1%, 但其应力却显著下降。

**关键词:** 生丝纤维; 盐缩加工; 硝酸钙; 力学性能; 结构分析

中图分类号: S881.3

文献标志码: A

文章编号: 1673-9868(2022)08-0077-08

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



## Effect of Calcium Nitrate Treatment on the Structure and Mechanical Properties of Raw Silk

WANG Xin, LI Yi, LIU Qingsong,

LI Xinning, XIA Qingyou, ZHAO Ping

*Biological Science Research Center, Southwest University/ State Key Laboratory of**Silkworm Genome Biology, Chongqing 400715, China*

**Abstract:** In order to explore whether salt shrinkage processing can improve the mechanical properties of raw silk fibers while improving the softness and comfort of raw silk fibers, different percentages of calcium nitrate solutions were used to treat raw silk fibers under different temperatures. By using scanning electron microscopy, polarized light microscopy, polyacrylamide gel electrophoresis, infrared absorption spectroscopy, and mechanical tests, the shrinkage rate, diameter, surface morphology, orientation, protein com-

收稿日期: 2021-10-05

基金项目: 国家自然科学基金项目(31902216); 中央高校基本科研业务费专项(SWU-KT22043).

作者简介: 王鑫, 博士, 副教授, 主要从事蚕丝丝性能改良研究.

通信作者: 赵萍, 教授, 博士研究生导师.

position, secondary structure and mechanical properties of the raw silk fibers after treatment were systematically analyzed. The results showed that after calcium nitrate solution treatment, raw silk fiber swelled and shrank significantly. The good orientation of raw silk fiber was destroyed, and the proteins of raw silk fiber were degraded to a certain extent. These changes became more apparent as the calcium nitrate percentage and treatment temperature increasing. Furthermore, high percentage of calcium nitrate solution could change the secondary structure content and mechanical properties of raw silk fibers. After being treated with a 46.8% calcium nitrate solution at 65 °C, the strain of the raw silk fiber increased to 39.1%. However, the stress reduced significantly.

**Key words:** raw silk fiber; salt shrinkage processing; calcium nitrate; mechanical properties; structure analysis

家蚕是世界上最重要的经济昆虫之一,也是支撑蚕丝产业的生物基础,具有极高的经济价值<sup>[1-2]</sup>. 蚕丝是一种天然的蛋白纤维,具有良好的光泽、轻柔舒适的手感、适宜的吸水性、对人体肌肤的亲合性等特征,有“纤维皇后”的美称<sup>[3]</sup>. 然而,蚕丝纤维由于其本身具有的弹性小、抗形变性差、易起皱泛黄等缺陷,导致以蚕丝纤维加工为主的丝绸产业受到了巨大的冲击. 在科技日益发展、人民生活水平不断提高的今天,蚕丝产业又面临着一系列新的挑战. 首先,近年来我国已经逐渐由生丝原料的最大出口国转变为世界最大丝绸终端商品生产国和出口国,这一产业结构的变化提示蚕丝产业应有效结合国内外消费者升级的需求,着力优化产品结构,提高生丝及其制品的品质,从而有效拓宽丝绸行业的生存空间. 其次,蚕丝还面临多种纤维竞争带来的挑战. 世界纺织科技迅猛发展,使得蚕丝不断受到其他低价合成纤维的冲击. 正因如此,改善蚕丝纤维性能,克服蚕丝固有缺陷,才能弥补蚕丝自身短板,开创出更多新的应用场景,提高蚕丝产品附加值,实现丝绸产业振兴.

为了克服蚕丝纤维弹性小和抗形变差等力学性能上的缺陷,本研究小组受蚕丝在家蚕丝腺中成纤维过程需要金属离子参与的启发,通过向家蚕注射金属离子的方式,实现了蚕丝纤维力学性能的改良<sup>[4-6]</sup>. 进一步通过将金属离子结合蛋白在家蚕前部丝腺过表达,获得了力学性能提升的新型家蚕品种和蚕丝纤维素材<sup>[7]</sup>.

除利用注射、基因过量表达等体内操作的方式将金属离子导入蚕丝以改良蚕丝力学性能外,直接利用中性盐在高温条件下处理已经纤维化的蚕丝也是对蚕丝外观及性能改良的手段之一. 目前,比较成熟的加工方法是蚕丝的盐缩加工工艺. 将蚕丝织物或纤维在较高百分比的硝酸钙、氯化钙等中性盐的热溶液中进行处理,蚕丝或纤维会显著地收缩和卷曲,利用这种现象使蚕丝纤维及织物收缩,使之具有皱缩效果的加工,即盐缩加工<sup>[8]</sup>. 盐缩加工处理的蚕丝能产生卷曲状的外观、蓬松的触感和别致的风格,从而改善蚕丝制品的手感,使其触感更加柔软<sup>[9]</sup>. 产生这种现象的原因可能在于丝蛋白中酪氨酸、丝氨酸的侧链基团与钙离子发生配位作用形成螯合物,这个过程中破坏了维持丝蛋白原有结构的部分氢键和范德华力,从而使纤维溶胀、分子结构松弛<sup>[10-11]</sup>. 目前,关于盐缩加工的相关研究主要集中在对其工艺优化及处理后纤维和织物表面形态的变化方面,取得了一定的成果,如陈蔚来等<sup>[12]</sup>对蚕丝织物盐缩工艺进行了探讨,发现硝酸钙溶液在百分比为 46.8%,温度为 65 °C,时间为 12 min 时处理蚕丝盐缩效果最好,并且对蚕丝的损伤也较小. 但是,对于盐缩加工后蚕丝纤维结构和性能是如何变化的相关研究还相对较少.

基于以上背景,本文参考陈蔚来等<sup>[12]</sup>的加工条件,采用不同百分比和不同温度的硝酸钙溶液对生丝纤维进行盐缩处理. 对处理后的蚕丝形貌、取向、蛋白质组分、结构和力学性能进行系统研究,旨在探究盐缩加工处理在提高生丝纤维柔软度和舒适性的同时能否改良生丝纤维的力学性能,并对蚕丝盐缩加工工艺进行探讨.

# 1 材料与方法

## 1.1 实验材料

生丝纤维(优级白厂丝, 规格 20/22)购自四川南充六合制丝有限责任公司, 四水合硝酸钙、溴化锂、尿素均为 AR 级, 购自上海生工生物工程股份有限公司, 溴化钾购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司, 去离子水购自美国 Sigma-Aldrich 公司, 十二烷基磺酸钠—聚丙烯酰胺电泳(SDS-PAGE)梯度预制胶(4%~16%)、电泳缓冲液、上样缓冲液、预染蛋白质分子量标准、考马斯亮蓝 R250 染色液及脱色液均购自美国 ThermoFisher Scientific 公司。

## 1.2 实验仪器

BJ-1000C 型电子天平(瑞士普利赛斯)、DHG-9140A 型电热恒温鼓风干燥箱(上海齐欣科学仪器有限公司)、蛋白质电泳系统(美国 ThermoFisher Scientific)、DM2700P 型偏光显微镜(德国徕卡)、扫描电子显微镜(日本日立)、Nicolet iN10 型傅里叶变换红外光谱仪(美国 ThermoFisher Scientific)、AG-X plus 型万能测试仪(日本岛津)。

## 1.3 硝酸钙盐缩处理

先将生丝纤维在去离子水中清洗并自然风干, 按照表 1 中所示的百分比利用去离子水配制硝酸钙溶液。准确量取 100 mm 长度的生丝纤维, 将其按照表 1 实验条件进行硝酸钙盐缩处理 12 min。取处理后的生丝纤维, 利用去离子水冲洗 5 次, 每次 2 min, 室温晾干后进行长度测量, 计算收缩率。

表 1 硝酸钙盐缩处理后生丝盐收缩率及直径

试样编号	硝酸钙百分比/%	温度/℃	处理后长度/mm	收缩率/%	直径/ $\mu\text{m}$
1	0	65	97.59±1.16	2.41±1.16	58.45±3.38
2	10.0	65	97.64±0.32	2.36±0.32	58.23±3.29
3	20.0	65	97.77±0.41	2.23±0.41	58.57±2.06
4	30.0	65	96.32±0.64	3.68±0.64	62.33±4.23
5	46.8	65	85.05±1.30	14.90±1.30	60.78±2.29
6	0	25	98.80±0.42	1.20±0.42	56.96±4.44
7	10.0	25	97.90±0.57	2.10±0.57	58.70±4.95
8	20.0	25	98.10±0.39	1.90±0.39	57.00±3.97
9	30.0	25	97.10±0.57	2.90±0.57	57.36±4.49
10	46.8	25	96.80±0.59	3.20±0.59	52.70±3.39

注: 1 号和 6 号为去离子水处理, 处理前生丝长度均为 100 mm。

## 1.4 形貌观察

将处理后的生丝纤维剪成 10 mm 长度, 平整地粘贴在扫描电镜专用导电胶带上, 镀金 5 min 后进行扫描电镜观察。随机选择 3 个区段, 利用图像处理软件测量其直径, 并进行拍照。另取处理后的生丝纤维, 将其固定于载玻片上后, 置于偏光显微镜下观察、拍照。

## 1.5 十二烷基磺酸钠-聚丙烯酰胺凝胶电泳(SDS-PAGE)分析

取处理后的生丝纤维, 剪刀剪碎后称取 10 mg, 向其中加入 500  $\mu\text{L}$  的 9.6 mol/L 溴化锂溶液, 待丝纤维溶解后, 10 000 r/min 离心 5 min, 取上清液。将 170  $\mu\text{L}$  的 8 mol/L 尿素和 30  $\mu\text{L}$  上清溶液混合, 加入 50  $\mu\text{L}$  蛋白上样缓冲液, 室温静置 2 h 后, 取 10  $\mu\text{L}$  进行 SDS-PAGE, 100 V 恒压电泳。电泳结束后进行考马斯亮蓝染色。

## 1.6 傅里叶变换红外光谱(FTIR)分析

随机选取处理后的生丝纤维(样本数  $n=5$ ), 剪碎后将其与研磨后的溴化钾粉末混合, 压片后放入 FT-IR 分析仪载物台。调节红外线光斑, 将其聚焦到样品上进行扫描。扫描范围设为 500  $\text{cm}^{-1}$  至 2 000  $\text{cm}^{-1}$ , 光谱分辨率为 0.1  $\text{cm}^{-1}$ , 每个样品扫描次数为 64 次。每次样品扫描前需先采集背景。获得谱图后利用 OMNIC 9 软件进行自动基线校正。提取酰胺 I 区域(1 720  $\text{cm}^{-1}$  至 1 580  $\text{cm}^{-1}$ )峰图, 利用 PeakFit 软件(版本号 4.12)将酰胺 I 区域谱图进行分峰, 按照文献[13-14]方法识别蚕丝中二级结构特征峰, 提取每一

个特征峰的峰面积,最后将数据导出.

### 1.7 生丝纤维力学性能测试

拉伸实验在 25 °C,30% 相对湿度的条件下进行. 测试仪器为装配有 50 N 感应模具的万能测试仪, 拉伸速度为 2 mm/min. 仪器自动记录茧丝的载荷和位移, 直至茧丝断裂. 实验结束后利用 Advantage 软件计算生丝纤维的应力、应变等力学性能数据. 利用应力、应变数据在 Origin 软件(版本号 8.0)中绘制应力—应变曲线, 并拟合出平均曲线(样本数  $n > 30$ ).

## 2 结果与讨论

### 2.1 处理后的生丝形貌

#### 2.1.1 长度和直径

通过不同温度和不同百分比的硝酸钙溶液处理后, 生丝纤维长度均有所变短. 本实验测量了处理前后生丝纤维的长度, 并计算了长度的变化量, 即收缩率. 处理后生丝纤维的收缩率如表 1 所示, 可以发现随着硝酸钙溶液百分比的增加, 生丝纤维的长度变短, 收缩率逐渐增大, 且 65 °C 处理下生丝纤维的收缩率较常温处理更高. 本实验在 65 °C, 利用百分比为 46.8% 的硝酸钙溶液处理可获得最大收缩率.

本实验测定了处理后生丝的直径, 如表 1 所示. 65 °C 处理下百分比为 30% 和百分比为 46.8% 的硝酸钙溶液能显著地增加生丝纤维的直径.

#### 2.1.2 表面形态

对处理后生丝纤维进行扫描电镜观察. 图 1 显示了硝酸钙溶液处理后生丝纤维的表面形态.

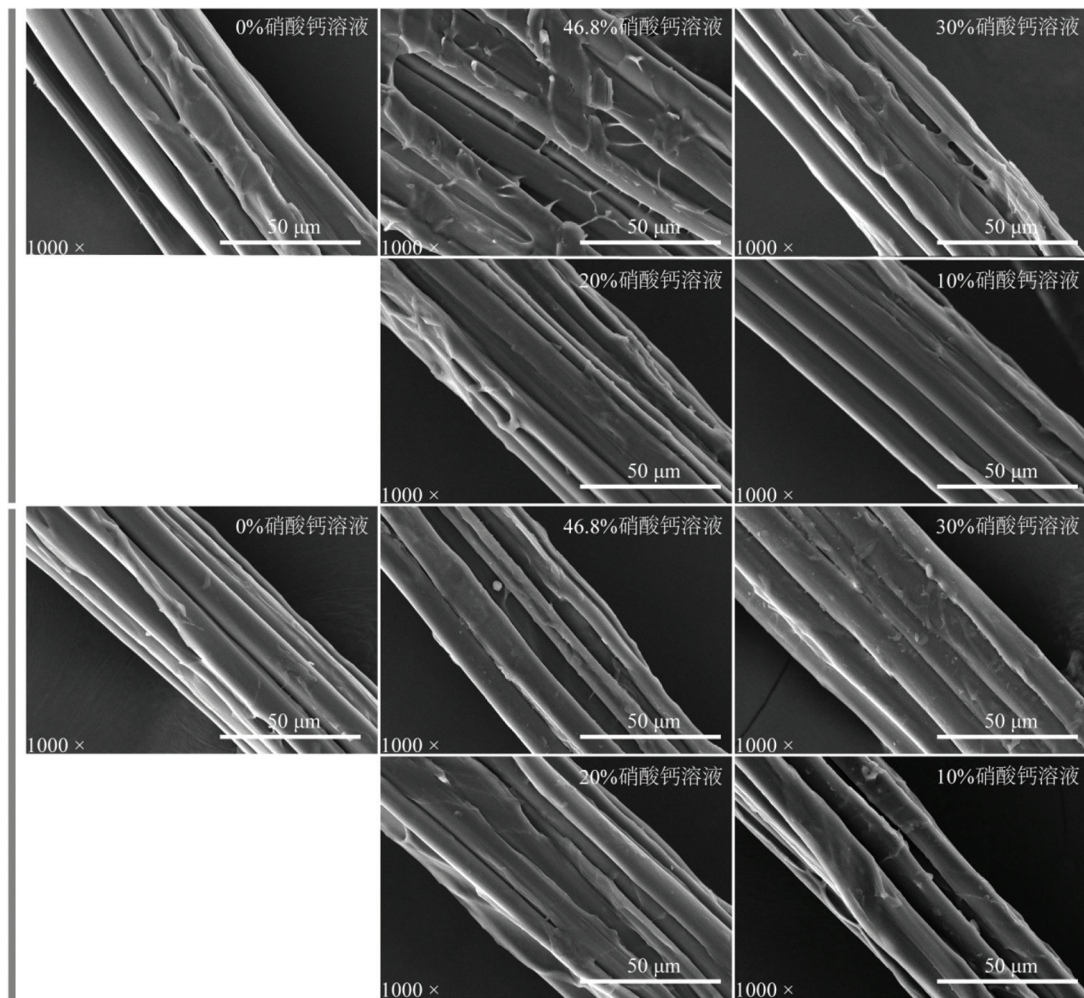
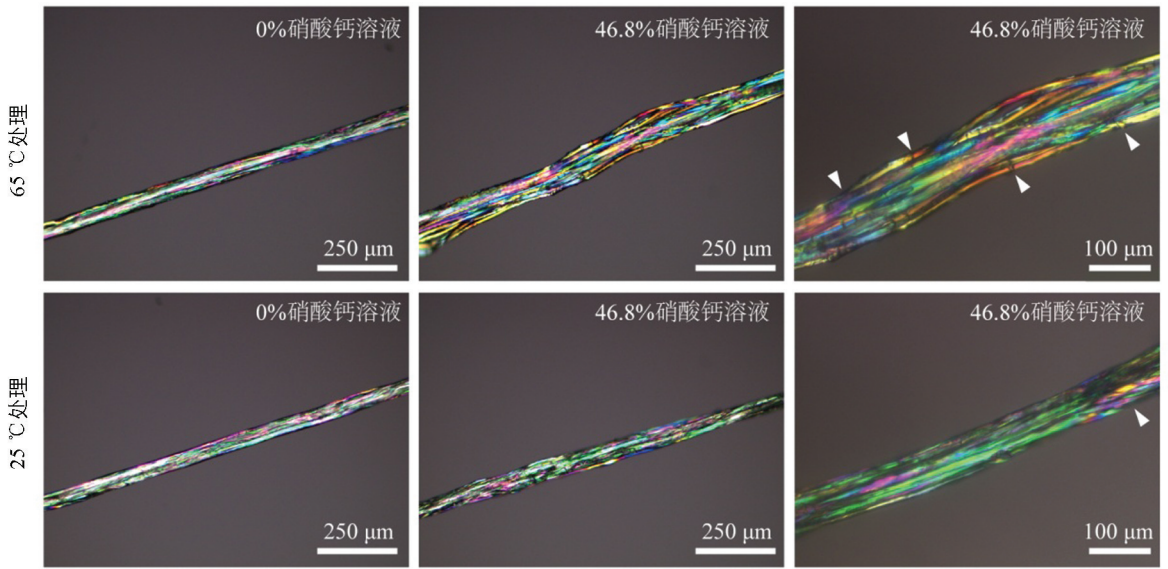


图 1 硝酸钙溶液处理后生丝纤维的扫描电镜图片

不管是 65 °C 还是 25 °C 处理生丝, 在硝酸钙溶液百分比达到 20% 及以上时, 生丝表面均产生了很明显的皱缩, 并且这一现象随着硝酸钙溶液百分比的增加越发明显. 65 °C 处理较 25 °C 处理效果更强, 值得注意的是: 在 65 °C, 百分比为 46.8% 的硝酸钙处理后, 生丝表面产生大量褶皱和毛刺, 可能是丝蛋白在高百分比硝酸钙中被剥离溶解所致. 在宏观表现上, 65 °C, 百分比为 46.8% 的硝酸钙处理后的生丝质地变脆, 非常易断.

### 2.1.3 取向分析

对不同处理的生丝纤维进行偏光显微镜观察. 图 2 显示了生丝经百分比 46.8% 硝酸钙溶液处理后纤维的取向情况. 由图 2 可明显看到两个温度处理下, 对照生丝纤维发出明亮且较为单一的光泽, 说明沿纤维轴方向取向良好. 而经百分比为 46.8% 的硝酸钙溶液处理后, 生丝纤维发出不连续、不均匀的光段(图 2 白色箭头), 且处理温度越高, 不连续结节出现频率也越高, 说明高温和高百分比硝酸钙溶液处理破坏了生丝纤维的良好取向.



白色箭头表示丝纤维的不连续结节.

图 2 硝酸钙溶液处理后生丝纤维的偏光显微镜图

与其他纤维比较, 蚕丝具有较强的光线反射能力, 致使其光泽度较好<sup>[15]</sup>. 此外, 蚕丝所特有的层状结构使得光线照射到蚕丝上时, 茧丝内部反射光强于茧丝表面的正反射光, 这些多层反射光相互干扰, 可使蚕丝形成独特的优雅光泽. 而经过处理后, 蚕丝良好取向被破坏, 表面形成不连续结节, 原有的层状结构亦被破坏, 蚕丝光线反射能力降低甚至丧失, 最终导致纤维失去原有的光泽.

### 2.2 处理后的生丝蛋白质电泳

为了判断不同温度的硝酸钙处理是否会破坏生丝蛋白质的组分, 本研究利用蛋白质电泳的方法进行检测. 图 3 显示未处理的生丝蛋白

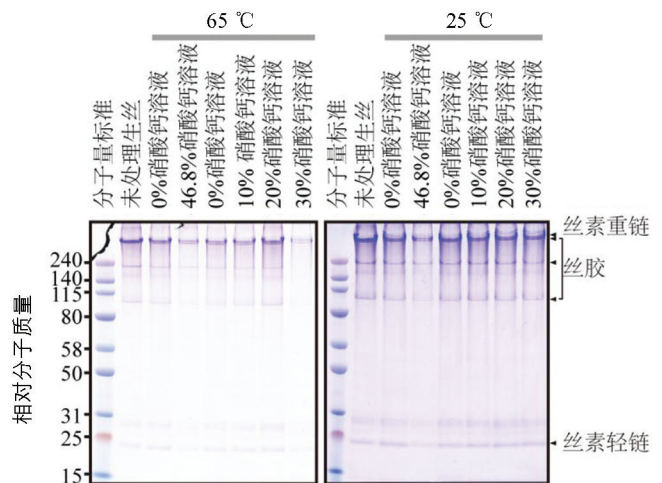


图 3 硝酸钙处理后生丝纤维的 SDS-PAGE 分析

中各组分(如丝素重链, 丝素轻链, 丝胶)均有明显的条带. 在 25 °C 处理下, 丝蛋白各组分条带清晰, 表明各蛋白组分均完好. 而在 65 °C 处理下, 百分比为 30% 和百分比为 46.8% 的硝酸钙溶液处理后丝蛋白质百分比降低、丝素轻链蛋白和部分丝胶蛋白消失, 表明在高温下, 较高百分比的硝酸钙溶液会使丝蛋白降解.

### 2.3 处理后生丝纤维 FTIR 分析

图 4 显示了处理后生丝纤维的 FTIR 谱图. 硝酸根的特征吸收峰位于  $1\ 350\ \text{cm}^{-1}$  处. 由图 4 可知, 百分比为 46.8%, 65 °C 处理的生丝纤维在该波数处具有明显的吸收峰, 说明处理并清洗生丝纤维后仍有硝酸钙残留.

选取红外吸收谱图的酰胺 I 谱带(图 4 中灰色部分)进行二级结构的分峰处理, 各二级结构的比例如图 5 所示. 在 25 °C 条件下, 不同百分比处理的生丝纤维各二级结构比例差异不大, 但 65 °C 处理具有较大的差异, 表现为  $\beta$  折叠结构比例增加, 由 42.2% 增加至 55.9%, 而螺旋/卷曲结构比例由 38.8% 降低至 22.4%.

对处理后蚕丝进行 SDS-PAGE 分析, 发现 65 °C 处理蚕丝发生部分降解, 并且 FTIR 分析显示该条件下处理的生丝纤维螺旋/卷曲结构比例降低, 相反  $\beta$  折叠比例增加, 因此本研究认为在处理过程中发生降解的主要是蚕丝蛋白的螺旋/卷曲结构. 由于丝素蛋白非结晶区含有较多极性氨基酸, 分子结构较为松散, 多形成螺旋/卷曲结构, 故钙盐作用下非结晶区螺旋/卷曲结构的溶胀和降解作用更为明显<sup>[16]</sup>, 导致纤维取向下降.

### 2.4 处理后的生丝纤维力学性能分析

将处理后的生丝纤维进行拉伸实验, 测定其力学性能. 生丝纤维的应力、应变曲线如图 6 所示. 在 65 °C 处理后, 生丝纤维的应力随硝酸钙溶液百分比增加而显著降低( $p < 0.001$ ,  $t$  检验), 其中百分比为 46.8% 硝酸钙溶液组生丝强度是对照组的 70.2%, 为 237.8 MPa.

从应变方面看, 百分比为 30% 硝酸钙溶液处理组生丝具有最小的应变值, 当硝酸钙百分比增加至 46.8%, 生丝纤维的应变显著增大, 达到 39.1%. 在 25 °C 处理条件下, 各组处理的生丝纤维力学性能差异不大, 百分比为 46.8% 硝酸钙溶液处理可提高生丝纤维的应力, 提升幅度为 9.8%, 达到 370.4 MPa.

林红等<sup>[17]</sup>探究了处理温度和时间对真丝纤维力学性能的影响, 发现随着处理温度的升高和处理时间延长, 丝纤维的断裂强度下降, 而在应变方面, 钙盐处理时间越长, 其应变越大. 丁欢<sup>[18]</sup>将蚕丝在钙

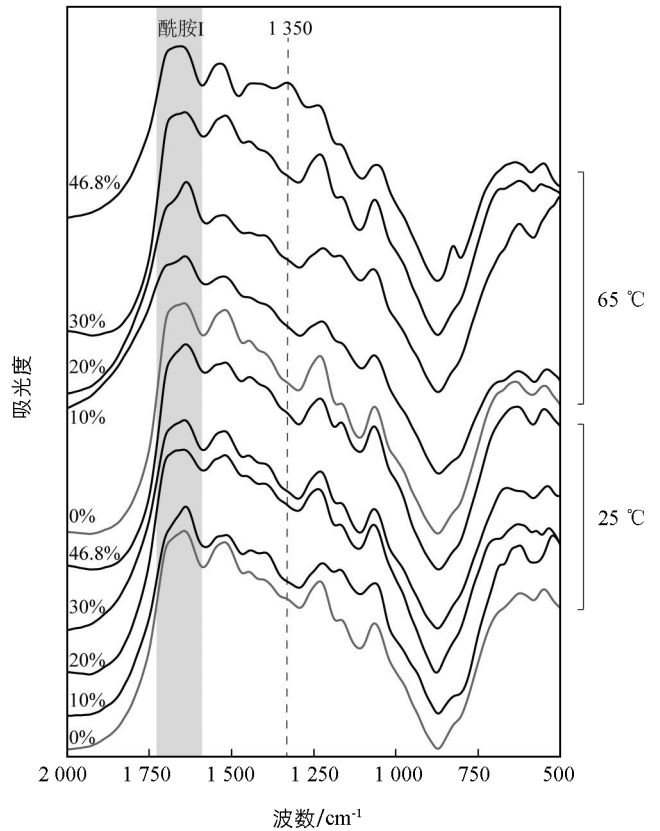


图 4 硝酸钙处理后生丝纤维红外吸收谱图

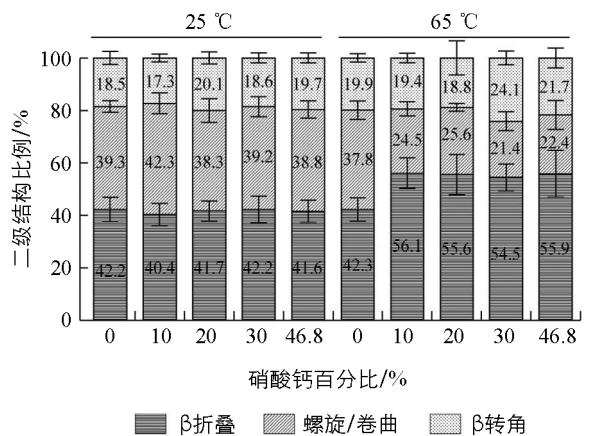
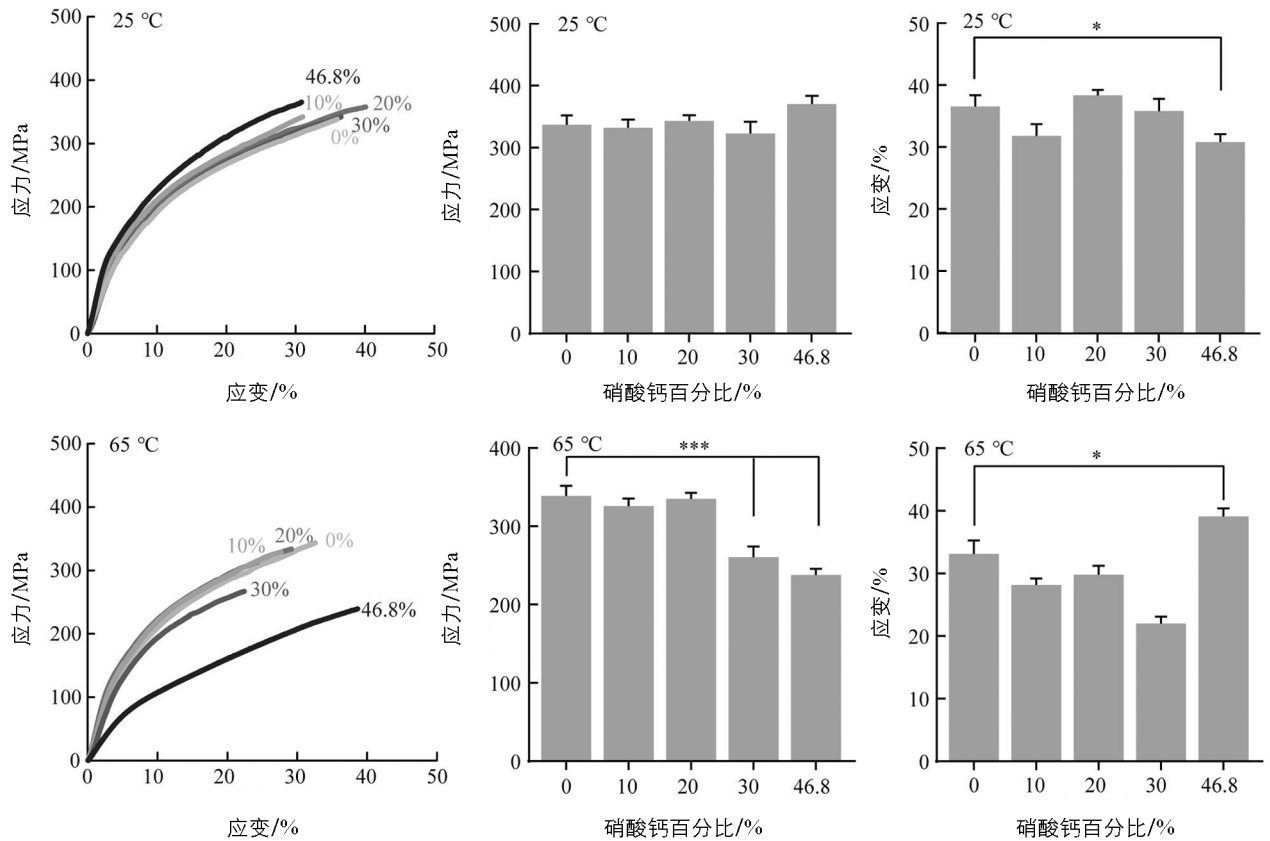


图 5 酰胺 I 谱带分峰后二级结构比例

盐作用下分纤, 使蚕丝强度下降. 以上结果均与本研究的结果类似, 即盐缩处理可提高蚕丝应变, 但对蚕丝的强度造成负面影响. 出现这种现象的原因可能在于带正电的钙离子与蚕丝蛋白中带负电的谷氨酸、天冬氨酸发生静电相互作用<sup>[19]</sup>, 进而阻碍了原有分子的氢键、范德华力等分子相互作用, 导致纤维结晶度下降. 由于纤维的结晶度与蚕丝强度呈正相关<sup>[20]</sup>, 因此导致蚕丝强度下降. 同时, 在盐缩加工处理发生的溶胀过程中, 丝巨原纤界面横向膨胀, 空穴变小, 纤维轴向收缩, 最终使蚕丝纤维的应变增大, 弹性增加.



误差线表示标准误差 (SEM); \* 表示  $p < 0.05$ , \*\*\* 表示  $p < 0.001$  ( $t$  检验).

图 6 硝酸钙处理后生丝纤维的力学性能

### 3 结论

本研究系统地调查了不同温度和不同百分比的硝酸钙处理生丝纤维后形貌、取向、蛋白质分子组分、结构和力学性能的变化情况, 得出以下结论:

1) 硝酸钙溶液处理后, 生丝发生明显的溶胀和收缩, 生丝纤维的良好取向被破坏, 其蛋白质组分发生降解, 且这种效果随着硝酸钙百分比及处理温度的增加越发明显.

2) 硝酸钙溶液处理可改变生丝纤维二级结构比例和力学性能. 在高温处理下生丝纤维的应力随硝酸钙溶液百分比增加而显著降低, 应变显著增大. 使用百分比为 46.8% 的硝酸钙溶液在 65 °C 条件下处理生丝纤维 12 min 可使纤维应变提高到 39.1%.

3) 盐缩加工处理虽能提高生丝纤维弹性、柔软度和舒适性, 但并不适合应用于以强度提升为目的的性能改良. 由于高强度的处理会使丝纤维蛋白质降解, 结晶度下降, 故应该根据蚕丝产品的最终需求, 有效地控制好盐缩加工的工艺和方法.

## 参考文献:

- [1] 杨伟克, 唐芬芬, 刘增虎, 等. 家蚕  $\beta$ -呋喃果糖苷酶基因 BmSuc1 表达特征及其对激素的响应 [J]. 南方农业学报, 2021, 52(7): 1991-1997.
- [2] 许瑾邵, 邵云华, 黄静怡, 等. 家蚕己糖激酶基因进化分析及其多转录本在胚胎早期发育过程中的表达特性 [J]. 南方农业学报, 2021, 52(6): 1701-1708.
- [3] 徐水, 胡征宇. 茧丝学 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2016.
- [4] ZHOU L, CHEN X, SHAO Z Z, et al. Effect of Metallic Ions on Silk Formation in the Mulberry Silkworm, *Bombyx Mori* [J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2005, 109(35): 16937-16945.
- [5] WANG X, LI Y, LIU Q S, et al. In Vivo Effects of Metal Ions on Conformation and Mechanical Performance of Silkworm Silks [J]. Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - General Subjects, 2017, 1861(3): 567-576.
- [6] LIU Q S, WANG X, TAN X Y, et al. A Strategy for Improving the Mechanical Properties of Silk Fiber by Directly Injection of Ferric Ions into Silkworm [J]. Materials & Design, 2018, 146: 134-141.
- [7] WANG X, ZHAO P, LI Y, et al. Modifying the Mechanical Properties of Silk Fiber by Genetically Disrupting the Ionic Environment for Silk Formation [J]. Biomacromolecules, 2015, 16(10): 3119-3125.
- [8] 周宏湘. 真丝绸的盐缩加工 [J]. 丝绸, 1978, 15(11): 44.
- [9] 刘辅庭. 运动服的动向 [J]. 现代丝绸科学与技术, 2012, 27(4): 168-172.
- [10] 董文秀, 李军生, 李秋杰, 等. 光谱法研究钙离子对丝素蛋白溶解过程中结构的影响 [J]. 分析测试学报, 2014, 33(12): 1410-1415.
- [11] 赵为陶, 林红, 陈宇岳. 金属离子在纺织领域的应用 [J]. 苏州大学学报(工科版), 2006, 26(6): 1-5.
- [12] 陈慰来, 普丹丹, 潘莲君. 桑蚕丝针织物盐缩工艺探讨 [J]. 纺织学报, 2008, 29(1): 78-81.
- [13] YANG H Y, YANG S N, KONG J L, et al. Obtaining Information about Protein Secondary Structures in Aqueous Solution Using Fourier Transform IR Spectroscopy [J]. Nature Protocols, 2015, 10(3): 382-396.
- [14] 周文, 陈新, 邵正中. 红外和拉曼光谱用于对丝蛋白构象的研究 [J]. 化学进展, 2006, 18(11): 1514-1522.
- [15] 张国政, 李木望, 鲁成. 中国养蚕学 [M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2020.
- [16] 陈宇岳, 盛家镛, 胡凤霞, 等. 真丝纤维在钙盐作用下的形态结构研究 [J]. 纺织学报, 1999, 20(3): 140-142, 183.
- [17] 林红, 陈宇岳. 钙盐处理对真丝纤维力学性能的影响 [J]. 丝绸, 2003, 40(12): 33-35.
- [18] 丁欢. 蚕丝在钙盐溶液中的超声分纤研究 [J]. 中国纤检, 2019(9): 83-85.
- [19] DUBEY P, MURAB S, KARMAKAR S, et al. Modulation of Self-Assembly Process of Fibroin: an Insight for Regulating the Conformation of Silk Biomaterials [J]. Biomacromolecules, 2015, 16(12): 3936-3944.
- [20] QIU W, PATIL A, HU F, et al. Hierarchical Structure of Silk Materials Versus Mechanical Performance and Mesoscopic Engineering Principles [J]. Small, 2019, 15(51): 1903948.

责任编辑 夏娟