

本书受江苏省应用基础研究计划项目基金资助 (BK20141207)

蚕丝及再生丝素

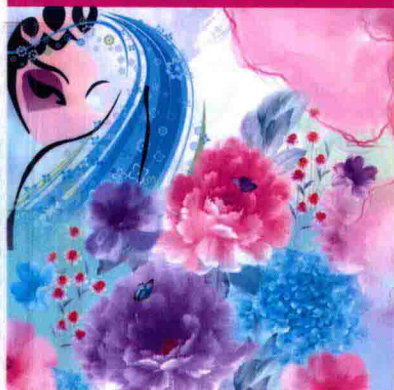
蛋白材料及其应用

CAN SI JI ZAISHENG SISU
DAN BAI CAI LIAO JIQI YING YONG

吴惠英 周 燕 左保齐 © 等编著

NEW

TEXTILE



反社



中国纺织出版社

全国百佳图书出版单位

本书受江苏省应用基础研究计划项目基金资助 (BK20141207)

蚕丝及再生丝素蛋白 材料及其应用

吴惠英 周 燕 左保齐 等编著

 中国纺织出版社

内 容 提 要

《蚕丝及再生丝素蛋白材料及其应用》一书简要介绍了蚕丝的结构、组成以及蚕丝再生加工可形成的多种再生丝素蛋白形态,系统介绍了蚕丝在新型溶解体系中表现出的溶解性能和溶解机理,分析了该溶解体系对改善再生丝素蛋白材料性能的影响,详细阐述了再生丝素蛋白纤维、再生丝素蛋白静电纺纳米纤维及再生丝素蛋白水凝胶的形成过程、结构与性能以及在生物医用材料领域中的应用。本书通过对不同再生丝素蛋白材料表面形貌、聚集态结构、力学性能、生物相容性等方面的研究,介绍了再生丝素蛋白材料结构与性能表征和分析方法。

本书的研究方法和结论在丝素蛋白的基础研究和应用方面有很大的参考价值,可供纺织、染整、材料等相关专业人员研究、开发时参考借鉴,也可供纺织、染整院校教师和学生作为学习和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

蚕丝及再生丝素蛋白材料及其应用/吴惠英,周燕,
左保齐等编著. —北京:中国纺织出版社, 2017. 6
ISBN 978-7-5180-3561-8

I. ①蚕… II. ①吴…②周…③左… III. ①蚕丝-
研究 IV. ①S881. 2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2017) 第 096240 号

策划编辑:孔会云 责任编辑:王军锋 责任校对:寇晨晨
责任设计:何建 责任印制:何建

中国纺织出版社出版发行

地址:北京市朝阳区百子湾东里 A407 号楼 邮政编码:100124

销售电话:010—67004422 传真:010—87155801

http://www.c-textilep.com

E-mail:faxing@c-textilep.com

中国纺织出版社天猫旗舰店

官方微博 http://weibo.com/2119887771

北京玺诚印务有限公司印刷 各地新华书店经销

2017 年 6 月第 1 版第 1 次印刷

开本:710×1000 1/16 印张:8.125

字数:105 千字 定价:68.00 元

凡购本书,如有缺页、倒页、脱页,由本社图书营销中心调换

Foreword

蚕丝，是熟蚕结茧时分泌丝液凝固而成的连续长纤维，它与羊毛一样，是人类最早利用的动物纤维之一。从单个蚕茧抽得的丝条称为茧丝，它由两根单纤维通过丝胶黏合包覆而成。蚕丝为蛋白质纤维，由 18 种氨基酸组成，吸湿性极佳，是应用最为广泛的天然纤维之一。

随着对丝素蛋白结构与理化性质研究的不断深入，近年来国内外的研究将蚕丝从传统纺织领域的应用逐渐向化妆品、光电子、医药等领域延伸。目前国家及多省份的纺织工业发展规划中均将生物医用材料列为重点发展对象，开发以丝素为基材的高附加值的生物医用材料是蚕丝产品从传统纺织转型升级的重要方向之一。

丝素蛋白来源广、成本低，与其他生物材料相比（如胶原蛋白、聚乳酸等），表现出更有利于细胞的黏附和生长以及更为可控的降解性能和可塑性，在组织工程、药物缓释等领域发挥出巨大的应用潜力，已成为生物医用材料的理想素材。丝素蛋白再生材料因其良好的生物相容性、降解性、可塑性等成为制备生物医用材料的理想素材，目前已被加工成多种性状，如微纳米纤维、膜、多孔支架、水凝胶和管状等，在细胞培养基质、药物缓释剂、神经、皮肤、骨骼、血管等组织工程领域取得了突破性进展。

丝素蛋白结构与理化性质研究主要包括以下四个方面的内容。

一是，课题组首次采用一种全新的盐/甲酸溶剂体系溶解脱胶蚕丝，研究该溶剂体系对于蚕丝的溶解特征，与传统溶剂相比，该溶解方法具有盐浓度低、常温条件快速溶解、溶解可控制在纳米原纤水平的特点，纳米原纤结构的保留非常有益于制备高性能再生丝素蛋白材料。二是，在上述研究工作的基础上，采用干法纺丝、湿法纺丝制备再生丝素蛋白纤维，探讨基于纳米原纤纺丝

液的再生丝素蛋白纤维的形成过程及纤维的结构与性能,通过表面形貌、聚集态结构及力学性能的特征探讨其在生物医用材料中的应用。三是,制备再生丝素蛋白静电纺纳米纤维,该纤维表现出成形性好、结构稳定、易牵伸等优势,并通过细胞实验验证了该材料良好的生物相容性。四是,构建结构及性能稳定的再生丝素蛋白水凝胶,并通过药物缓释实验验证再生丝素蛋白水凝胶作为药物缓释载体的可行性。

本书对蚕丝的结构性能以及再生丝素蛋白材料的成形过程、结构与性能及应用进行了深入的探讨,拓展了蚕丝在除纺织领域之外的应用前景,呈现出不同学科的交叉融合。本书不仅为蚕丝行业的科技工作者提供技术上的参考,也为其在生物医用领域的应用提供新途径和新思路。

本书共分五章,第一章由左保齐、吴惠英撰写,第二章由吴惠英、张锋撰写,第三由吴惠英、岳晓晓、姜志娟撰写,第四章由吴惠英、张锋撰写,第五章由周燕、明津法、钟天翼撰写。

书中不当之处,敬请专家和读者不吝赐教。

编著者

2016年8月

Contents

第一章 蚕丝及其再生加工	1
第一节 蚕丝概述	1
一、蚕的腺体结构及纺丝机理	1
二、丝素蛋白的化学组成及结构	3
第二节 蚕丝的再生加工过程	6
一、蚕丝的脱胶	6
二、蚕丝的溶解过程	7
三、蚕丝的再生加工形式	9
第三节 再生丝素材料在生物医用材料中的应用	11
一、生物医用材料	11
二、再生丝素材料在生物医用材料中的应用	12
第二章 蚕丝在氯化钙/甲酸溶解体系中的溶解性研究	21
第一节 脱胶过程对蚕丝溶解性的影响	21
一、蚕丝的脱胶过程分析	21
二、脱胶过程对丝素溶解性的影响分析	24
第二节 氯化钙浓度对蚕丝溶解性的影响	25
一、溶解度分析	25
二、SF 溶液形貌观察	26
三、流变性分析	30
四、SF 二级结构表征	31
第三节 溶解温度对蚕丝溶解性的影响	33

一、溶解度分析	33
二、流变性分析	34
三、扫描电镜分析	35
四、丝素二级结构表征	36
第四节 蚕丝在氯化钙/甲酸溶解体系中的溶解机理	37
一、丝素在氯化钙/甲酸溶剂体系中溶解特征	37
二、蚕丝在氯化钙/甲酸溶解体系中的溶解机理	38
 第三章 再生丝素蛋白纤维的制备及其应用	43
第一节 再生丝素蛋白纤维的干法纺丝过程	43
一、干法纺丝的研究历史	43
二、再生丝素蛋白水溶液的干法纺丝	44
第二节 再生丝素蛋白纤维的湿法纺丝过程	50
一、湿法纺丝的研究历史	50
二、湿法纺丝原理	51
三、高力学性能再生丝素蛋白纤维的制备	52
四、再生丝素/聚吡咯导电复合纤维的制备	57
第三节 再生丝素蛋白纤维的应用	60
一、再生丝素蛋白纤维在人工韧带中的应用	60
二、再生丝素蛋白纳米纤维在神经导管修复材料中的应用	63
 第四章 再生丝素蛋白静电纺纳米纤维的制备及其应用	70
第一节 静电纺丝概述	70
一、静电纺丝基本原理	70
二、静电纺纳米纤维的制备方法	71
第二节 定向排列静电纺纳米纤维的制备及性能	73
一、再生丝素蛋白溶液的制备	73
二、CaCl ₂ 浓度对 SF 纳米纤维成纤性的影响	73
三、纺丝溶液的浓度对纤维性能的影响	77
四、滚筒收集装置的转速对纤维性能的影响	81

第三节 BSF/TSF 共混静电纺纳米纤维的制备及性能	85
一、BSF/TSF 共混静电纺纳米纤维的制备	86
二、形貌观察	86
三、红外光谱	86
四、X-衍射	89
第四节 再生丝素蛋白纳米纤维的交联改性	91
一、再生丝素蛋白纳米纤维的制备	91
二、再生丝素蛋白纳米纤维的交联改性	91
三、结果与讨论	92
 第五章 再生丝素蛋白水凝胶的制备及其应用	103
第一节 再生丝素蛋白水凝胶概述	103
一、水凝胶的结构和特性	103
二、再生丝素蛋白水凝胶的凝胶机理及影响因素	103
三、再生丝素蛋白水凝胶在生物医用领域的应用	105
第二节 PLA-PEG-PLA/丝素水凝胶的制备及应用	106
一、PLA-PEG-PLA/丝素水凝胶的制备	106
二、PLA-PEG-PLA/丝素水凝胶降解性能研究	108
三、PLA-PEG-PLA/丝素水凝胶药物缓释研究	110
第三节 SF/SA/HAp 纤维水凝胶的制备及应用	113
一、海藻酸钠的基本性质	113
二、羟基磷灰石的基本性质	114
三、纳米纤维化 SF 水凝胶的制备及影响因素	114

第一章 蚕丝及其再生加工

第一节 蚕丝概述

一、蚕的腺体结构及纺丝机理

(一) 蚕的腺体结构

蚕的纺丝系统主要包括绢丝腺和吐丝管两大部分。前者是分泌液状丝蛋白的主要场所，后者则相当于精密的分子取向控制和纺丝装置。蚕的丝腺由两根分泌液状丝蛋白的丝腺构成，主要分为后部、中部和前部三个丝腺器官^[1,2]，如图 1-1 所示。蚕丝形成过程中，丝素溶液的纤维化是由于腺腔内的压力和吐丝时蚕头部摆动的牵伸作用而实现的。在此过程中，丝素分子发生 β -折叠转变、取向和结晶，纤维化后的丝蛋白不溶于水。

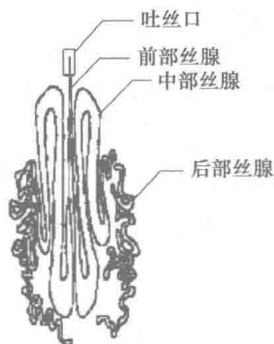


图 1-1 蚕的丝腺
结构示意图

蚕的后部丝腺弯曲细长且呈回旋状，其内壁上的丝腺细胞能够合成并分泌出大量浓度为 12% ~ 15% (质量分数，全书同) 的凝胶状丝素蛋白溶液，并不断向前移动到尺寸较大的中部丝腺暂时储存起来。此时，溶液中丝素蛋白的构象以无规卷曲和 α -螺旋为主^[3]。蚕的中部丝腺直径较大，主要作用是储存丝素溶液及合成分泌丝胶^[4,5]。液状的丝素蛋白水溶液向中部丝腺推进时，被液状丝胶包围，水分逐渐被吸收，使浓度升高到 25% 左右，并靠腺腔内的压力，丝素和丝胶一起被送入前部丝腺。在逐渐变细的前部丝腺内，丝蛋白溶液进一步发生构象转变，同时被输送到吐丝管。在这个过程中，丝蛋白溶液的水分进一步流失，pH 值减小至 4.8，浓度约为 30%。随着前部腺体管道迅速变窄，丝素蛋白凝胶的黏度下降，并沿着腺体轴向取向呈列型液晶形态。与此同时，丝素蛋白由凝胶态转变成溶胶态。

(二) 天然蚕丝的纺丝机理

1. 球棒液晶理论

Viney^[6] 认为蚕的纺丝过程是一个智能化的自组装过程, 通过形成液晶, 将高浓度、高黏度的丝素蛋白水溶液变成不溶于水的纤维。他根据丝素蛋白的分子量和蚕丝的密度, 根据 Flory 的 Chou-Fasman 的算法, 预测了形成棒状分子所需的球状分子个数, 以及形成液晶所需的丝素蛋白浓度范围。这种棒状分子是一种超分子聚集结构, 丝素蛋白分子之间通过非共价键作用连接在一起。由于这种超分子的基本结构为可溶性球状蛋白, 因此丝素蛋白具有很高的溶解度, 并不发生分子构象变化。由于液晶的形成, 使得溶液具有较低的黏度、较好的流动性。同时相邻大分子链之间形成氢键, 使大分子链进一步形成 β -折叠片层, 然后形成三维的 β -折叠结构并完全纤维化^[7]。

2. 折叠链模型

复旦大学的于同隐和邵正中教授在蚕丝蛋白方面做了很多工作, 他们认为, 随着丝素蛋白浓度的增加, 沿吐丝方向丝素蛋白分子的有序程度会逐步增加^[8], 从而形成向列型液晶^[9]。当对中部腺体进行不同速度的拉伸时, 随着拉伸作用的增强, 丝素蛋白构象由无规卷曲/ α -螺旋向 β -折叠构象转变, 于是提出了折叠链模型。折叠弯曲部分为无规线团, 伸直部分为 α -螺旋。未拉伸时, 试样中的丝素蛋白分子链呈折叠状, 折叠部分为无规线团, α -螺旋包含在伸直部分中。在应力作用下, 分子链折叠部分被拉开, 无规线团发生有序排列, 转变为 β -折叠, 此时螺旋部分由于分子内氢键作用而基本保持不被破坏。随着拉伸进一步增加, 螺旋的分子内氢键被破坏, 一部分转为无规线团, 一部分进一步形成 β -折叠构象。到达吐丝口处, 由于受到很高的切变应力作用, α -螺旋完全被破坏^[10]。

3. 胶束理论

Kaplan 和 Jin^[11] 在 2003 年提出了胶束理论, 他们在丝素蛋白水溶液中加入聚环氧乙烷, 以逐渐地吸收水分。随着水分逐渐被吸收, 丝素蛋白重链分子形成球形的微胶束结构: 分子链间小的亲水段在胶束内部, 两端大的亲水段在胶束外面与水溶液接触^[12,13]。随着水分继续被吸收和蛋白浓度的提高, 这些微胶束相互结合在一起形成了纳米级的球状胶束粒子。由于这种胶束结构外则是大量的蛋白质亲水基, 因此其具有很高的水溶性。也就是说, 这种胶束依然

是溶于水的,从而避免了丝素蛋白大分子在吐丝前过早地形成结晶。这种结构后来在剪切的作用下发生伸长和取向,生成纤维状的结构,进一步形成液晶。

(三) 天然蚕丝的微细结构

蚕丝由丝素和丝胶构成,丝胶包覆于丝素之外。丝素是蚕丝的主体;丝胶有四层包覆层,其水溶性由外到内依次变弱,而其结晶度却依次变大,因而外层丝胶在精练时最易去除。丝素由巨原纤→原纤→微原纤→基原纤四级结构构成,但通常分为原纤和微原纤两级。蚕丝脱胶后得到纯丝素蛋白,它具有高度有序而且致密的多级结构:有序氨基酸排列的丝素大分子首先形成较稳定的反平行 β -折叠分子构象,其次在大量分子内或/和分子间氢键作用下形成纳米晶区^[14],然后再形成沿纤维取向排列的直径在数十纳米到数百纳米之间的纳米原纤^[15,16],如图1-2所示,最后形成直径在10~20 μm 之间的蚕丝纤维。

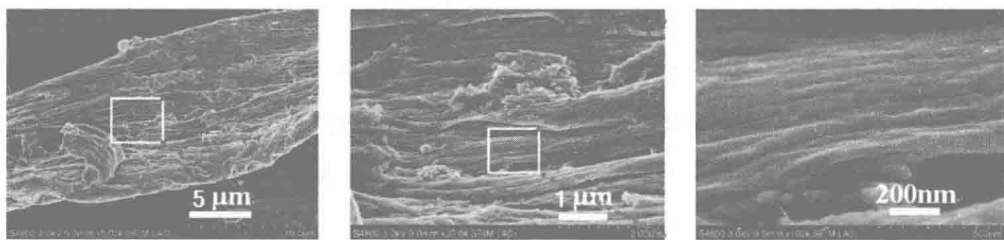


图1-2 微米级蚕丝由数十纳米到数百纳米的原纤组成

二、丝素蛋白的化学组成及结构

蚕丝呈扁平椭圆形,主要由约占总重量25%的丝胶和75%的丝素组成,丝胶作为一种黏结剂把两条截面呈三角形、平均直径约为10 μm 、强度很高的丝素纤维包裹在一起形成蚕丝,如图1-3所示。丝胶基本没有力学性能且极易溶于热水,主要通过脱胶过程与丝素分离^[17]。丝素蛋白中主要含有C、O、H、N元素,此外还含有K、Ca、Si、Sr、Fe、Cu等元素^[18]。

(一) 丝素蛋白的化学组成

丝素是蚕丝中的主要组成部分,相对分子质量很大,分子结构和分子间作用力十分复杂,目前一般认为丝素分子链由以下三个亚单元组成^[19]。

(1) 重链(H链),由5236个氨基酸残基组成,质量为391kDa。

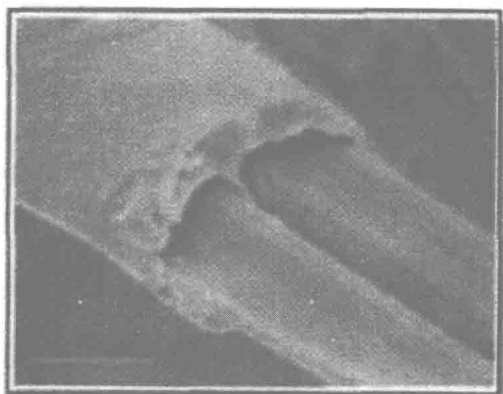


图 1-3 天然蚕丝的 SEM 照片

(2) 轻链 (L 链), 由 266 个氨基酸残基组成, 质量为 28kDa, 与 H 链以一个二硫共价键相结合。

(3) P25 蛋白, 质量为 25kDa, 与 L 链大小相近, 但氨基酸组成完全不同, 作为丝蛋白的微量成分存在, 通过疏水相互作用与重链和轻链相连^[20]。丝素分子链中 H 链、L 链和 P25 三者的比例是 6 : 6 : 1^[21]。H 链亚单元蛋白与 L 链亚单元蛋白形成 H—L 复合体, P25 蛋白与 6 个 H—L 复合体连接, 形成了丝素蛋白的基本单位。

(二) 丝素蛋白的氨基酸组成

丝素由 18 种氨基酸组成 (表 1-1), 其中甘氨酸 (Gly)、丙氨酸 (Ala) 和丝氨酸 (Ser) 约占 85%, 这些取代基较小的氨基酸按照一定的序列结构排列成较规整的链段即—(Gly—Ala—Gly—Ala—Gly—Ser)—, 主要位于丝素蛋白的结晶区; 而其他取代基较大的苯丙氨酸 (Phe)、酪氨酸 (Tyr) 和色氨酸 (Try) 等则主要位于非晶区, 结晶部分都均匀地分布在连续的非结晶区中。

表 1-1 丝素蛋白中氨基酸的组成

氨基酸	天然桑蚕丝	再生桑蚕丝	天然柞蚕丝	再生柞蚕丝
Asp/Asn	2.4	1.5	5.11	4.67
Thr	1.6	0.8	0.44	0.4

续表

氨基酸	天然桑蚕丝	再生桑蚕丝	天然柞蚕丝	再生柞蚕丝
Ser	12.3	10.8	10.58	10.37
Glu/Gln	1.2	0.9	0.90	0.73
Pro	0.7	0.5	0.30	0.53
Gly	43.5	46.2	29.81	28.84
Ala	28.0	29.7	42.27	43.10
Cys	0.1	—	0.0	0.0
Val	2.0	2.1	0.88	1.17
Mat	0.1	0.1	0.0	0.0
Ile	0.6	0.6	0.41	0.43
Leu	0.5	0.4	0.41	0.44
Tyr	5.0	4.9	5.11	5.47
Phe	0.7	0.6	0.34	0.37
His	0.2	0.2	0.9	0.8
Lys	0.5	0.3	0.13	0.13
Arg	0.6	0.4	2.72	2.55

(三) 丝素蛋白分子的构象

丝素的二级结构主要分为无规线团、 α -螺旋和 β -折叠构象,如图1-4所示。其中 β -折叠构象又分为平行 β -折叠构象(所有肽链的 N -末端都在同一端)和反平行 β -折叠构象(所有肽链的 N -末端按正反方向交替排列)两种。反平行 β -折叠由于链段间的组装最好,能量处于最低状态,因此最稳定^[22]。



(a) 无规卷曲

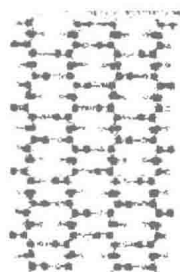
(b) α -螺旋(c) β -折叠

图1-4 丝素蛋白的二级结构

(四) 丝素蛋白的聚集态结构

丝素的聚集态结构分为非结晶区和结晶区,如图 1-5 所示,两者交替分布,结晶区均匀分散在连续的非结晶区中,H 链既通过结晶区又通过非结晶区,而 L 链只存在于非结晶区中。对于结晶区,其聚集态结构定义不统一,通常将结晶区分为 silk I 和 silk II。Lotz^[23] 提出了 silk I 的晶体结构模型,平林洁、小西孝^[24] 研究认为是它的立体构象呈曲柄型,介于 α -螺旋和 β -折叠间的中间形态,是一种亚稳定结构。Marsh^[25] 根据 X 射线衍射结果提出 silk II 晶体结构模型,它是反平行 β -折叠构象,由于 silk I 结构不稳定,可通过一定条件(如溶剂处理、热处理等作用)向 silk II 结构转变。沿纤维轴方向高度取向的结晶部分使蚕丝具有很高的强度,非结晶区部分在受到应力作用时会吸收大部分能量使蚕丝有很高的韧性。

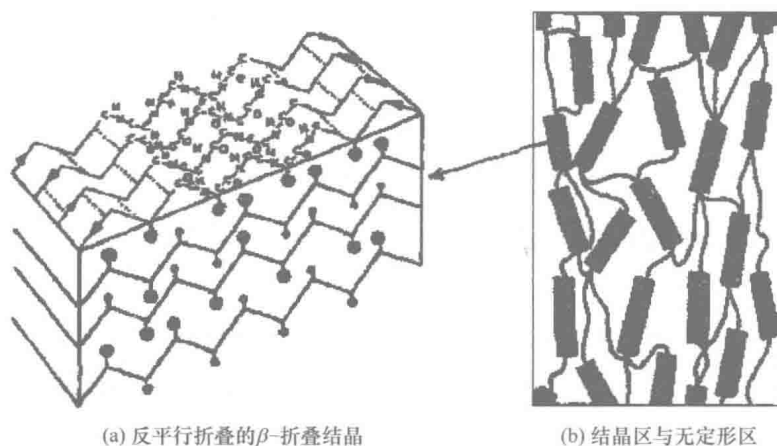


图 1-5 蚕丝蛋白的结构

第二节 蚕丝的再生加工过程

一、蚕丝的脱胶

丝胶以鳞状粒片不规则地附着于丝素的外围,约占茧层质量的 25%,并含有少量蜡质、碳水化合物、色素和无机成分。丝胶二级结构以无规卷曲结构为

主, 含有部分的 β -折叠构象, 几乎不含有 α -螺旋构象, 接近丝素的内层丝胶中含 β -折叠构象的比例相对外层丝胶来说要高, 但外层丝胶在环境条件的影响下, 部分无规卷曲能向 β -折叠构象发生不可逆转化。蚕丝的丝胶包覆于丝素之外, 并有四层包覆层, 由于丝胶蛋白包覆层的水溶性由外到内依次减弱, 结晶度依次变大, 因而外层的丝胶最易去除。一般情况下, 采用酸、碱、皂、高温高压及酶处理的方式在一定条件下都可以实现去除丝胶的目的, 但脱胶处理不当会引起丝素性能的降低或改变, 对丝素的进一步再生加工造成影响。

(一) 碳酸钠溶液脱胶

称取一定量的蚕丝试样, 采用 0.05% 的碳酸钠 (Na_2CO_3) 溶液进行脱胶, 按 1:20 的浴比煮沸 30min, 上述脱胶过程反复 3 次, 脱胶后丝素用 60℃ 以上的去离子水清洗, 60℃ 条件下的烘箱里烘干, 即为脱胶蚕丝。

(二) 水浴煮沸脱胶

称取一定量的蚕丝试样, 置于 1.0mol/L 氢氧化钠调节至 pH 值为 10.5 的蒸馏水中, 浴比 1:100, 温度 100℃, 在电热恒温炉中脱胶 30min。换液保持同样条件重复煮沸 4 次, 煮后用 40℃ 左右的去离子水反复洗涤后, 在烘箱中烘干, 即为脱胶蚕丝。

(三) 高温高压脱胶

称取一定量的试样, 以清水为精练液, 采用 RY-12611V 型高温精炼染样机, 保持恒温 125℃、压力 0.15MPa、浴比 1:50、时间 60min。换液后保持同样条件重复脱胶 2 次, 取出脱胶蚕丝, 用 40℃ 左右的去离子水反复洗涤后, 在烘箱中烘干, 即为脱胶蚕丝。

(四) 皂碱脱胶

称取一定量的试样, 置于质量分数为 0.2% 的中性皂溶液中, 温度 100℃, 浴比 1:100, 煮沸 30min 后取出, 换液后保持同样条件重复煮沸 4 次。取出脱胶蚕丝, 用 40℃ 左右的去离子水反复洗涤后, 在烘箱中烘干, 即为脱胶蚕丝。

二、蚕丝的溶解过程

蚕丝因其内部存在大量氢键, 物理化学性能非常稳定, 蚕丝再生加工的前提就是丝素的溶解。丝素的溶解过程经历两个阶段, 溶剂分子首先渗入丝素内部, 使丝素溶胀, 继而丝素分子均匀分散在溶剂中, 形成完全溶解的丝素分子

分散的均相体系。

(一) 无机酸及铜氨溶解体系

蚕丝是由熟蚕结茧吐丝时所成形的天然蛋白质长纤维, 在传统纺织品领域的应用由来已久。随着人们对蚕丝结构特征与物理化学性质认识的深入, 目前国内外的相关学者将研究方向从传统纺织品逐渐向其他领域延伸, 再生丝素材料在生物医学领域的应用就是近年来研究的热点。

对于天然蚕丝的再生首先需要完成的是溶解过程, 最初对蚕丝溶解主要采用的是强酸溶液。早在 1933 年, Camille 等^[26] 采用 25%~75% 的硫酸等无机强酸在低温下溶解了丝素; Ishizaka 等^[27] 用磷酸溶解蚕丝, 用硫酸铵和硫酸钠溶液作为凝固浴湿纺纺丝得到人工纤维。但发现采用强酸溶解蚕丝会使丝素严重降解, 因此目前很少有人选择强酸作为溶剂溶解蚕丝。Iriarai^[28] 和 Gustavus^[29] 曾用铜氨溶液来溶解丝素并进行再生蛋白质纤维的纺丝, 但铜氨溶剂也会引起丝素分子的降解。

(二) 中性盐溶解体系

随后的研究发现高浓度的中性盐溶液, 如钙、镁、锂、锌的卤素盐、硝酸盐以及硫氰酸盐, 可以溶解蚕丝。Yazawa 等^[30] 用高浓度的硝酸镁溶液溶解天然蚕丝, 经透析、浓缩后在饱和硫酸铵溶液凝固浴中进行湿法纺丝得到人工蚕丝纤维。Lock 等^[31] 1992 年首先报道了一种以 90% 的甲酸和 10% 的氯化锂混合物为溶剂溶解蚕丝获得浓度为 15.3% 的再生蚕丝蛋白溶液。Matsumoto 等^[32] 以 $\text{LiBr} \cdot \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH} - \text{H}_2\text{O}$ 作为溶剂获得再生丝素溶液, Hudson^[33] 采用 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 - \text{CH}_3\text{OH}$ 溶解蚕丝, Park 等^[34] 采用 $\text{CaCl}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{EtOH}$ 溶剂体系溶解蚕丝。在众多的过饱和盐溶液中, $\text{CaCl}_2 - \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ 三元溶液和 LiBr 水溶液是目前最常用的两种蚕丝溶解再生体系, 具有较好溶解能力与溶解效果。

(三) 离子液体溶解体系

离子液体的兴起为蚕丝溶解和再生提供了一种新的选择。2004 年, Philips 等^[35] 首次提出了离子液体中阴离子、阳离子的结构对蚕丝溶解的影响。其研究发现, 当阳离子支链较短、阴离子为氯的离子液体对蚕丝的溶解能力强, 并主要是阴离子和丝素大分子形成氢键、破坏蛋白质大分子间的氢键而溶解, 形成氢键作用的阴离子越多, 对蚕丝的溶解能力越强, 如氯化 1-乙基-3-甲基咪

唑在 100℃ 可溶解蚕丝。

之后有人开始了对离子液体溶解的研究^[36]。张慧慧等^[37]发现离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑和氯化 1-己基-3-甲基咪唑能很好地溶解蚕丝。由于室温离子液体具有极性、不挥发、毒性小、溶解性强、易回收等优点,是极具前景的绿色环保型溶剂,溶解过程基本无废弃物,避免了传统溶解工艺中的污染问题,也被称为“绿色工艺”。

(四) 盐—酸体溶解体系

左保齐课题组提出了一种全新的盐—甲酸溶剂体系^[38]。从前期的研究结果来看,甲酸中加入低浓度(1%)的氯化钙即可在常温条件下溶解蚕丝并打开其内部的 β -折叠结晶结构,并且该溶解过程可控制在纳米原纤水平,而非传统溶剂的分子水平。与传统溶剂相比,该溶解方法具有盐浓度低、常温条件快速溶解、溶解可控制在纳米原纤水平的特点,纳米原纤结构的保留非常有益于制备高性能再生丝素蛋白材料,前期工作也证实了这一点^[39]。

丝素在水中只发生溶胀,水分子渗透产生的膨胀不足以破坏蚕丝内部稳定的结晶结构。当在水中加入氯化钙时,水分子首先和盐离子结合,需要更高浓度的中性盐及加热条件才能将丝素溶解。当用甲酸替代水后,甲酸优先渗入丝素内部使丝素体积膨胀,膨胀后的丝素分子内部空间增大,有利于盐离子的进入并与丝素分子相互作用。溶剂中的强极性离子产生较强的水化作用,大量的羧基吸附在丝素纤维表面,削弱丝素分子链间的范德瓦耳斯力及分子间氢键,使丝素纤维中的肽链变得活跃,从而破坏丝素蛋白分子内或分子间氢键,将丝素纤维溶解至纳米原纤水平。另外,盐离子与丝素分子中的极性氨基酸残基如络氨酸、丝氨酸基配位形成络合物^[40],破坏分子间氢键,随着溶解的持续,丝素纤维内部晶区结构被破坏。

三、蚕丝的再生加工形式

(一) 再生丝素蛋白膜

Kuniyo^[41]制备了再生丝素膜,表明再生丝素膜可以替代胶原蛋白用作细胞生长的基质。之后很多人研究了丝素与其他材料形成的共混膜。Tanaka等^[42]研究丝素/PVA 共混膜有明显的相分离现象;国内孙东豪等^[43]选择不同聚合度的 PVA 和丝素共混,并讨论 PVA 改性丝素膜用作面膜的可行性;王