

蚕丝纤维复合材料的研究综述

潘亚妮, 周宇晨

苏州健雄职业技术学院生物医药学院, 江苏 太仓

收稿日期: 2024年9月22日; 录用日期: 2024年10月15日; 发布日期: 2024年10月22日

摘要

随着科技的不断发展, 复合材料在各个领域的应用越来越广泛。然而诸如凯夫拉纤维、玻璃纤维、芳纶纤维等传统复合材料纤维存在环境友好性较低, 可回收性较差等问题。在当前全球环保意识增强的大背景下, 蚕丝这一天然纤维因其环境友好度高、强度大、韧性好等特点成为当下的研究热点。本文总结了天然纤维的应用, 对其机械性能进行对比; 从桑蚕丝、柞蚕丝的组成成分分别总结了各自的结构特点; 最后对蚕丝纤维复合材料的应用前景进行综述。为作者下一阶段的研究找到突破点。

关键词

蚕丝纤维, 复合材料

A Review of Research on Silk Fiber Composite Materials

Yani Pan, Yuchen Zhou

School of Biomedical Sciences, Suzhou Chien-Shiung Institute of Technology, Taicang Jiangsu

Received: Sep. 22nd, 2024; accepted: Oct. 15th, 2024; published: Oct. 22nd, 2024

Abstract

With the continuous development of technology, the application of composite materials in various fields is becoming increasingly widespread. However, traditional composite fibers such as Kevlar fiber, glass fiber, aramid fiber, etc., have problems such as low environmental friendliness and poor recyclability. Against the backdrop of increasing global environmental awareness, silk, a natural fiber, has become a research hotspot due to its high environmental friendliness, strength, and toughness. This article summarizes the applications of natural fibers and compares their mechanical properties, and the structural characteristics of mulberry silk and pressed silk based on their respective components. Finally, a review is provided on the current research status of silk fiber composite materials, and a breakthrough point is found for the author's next stage of research.

文章引用: 潘亚妮, 周宇晨. 蚕丝纤维复合材料的研究综述[J]. 材料化学前沿, 2024, 12(4): 149-156.

DOI: 10.12677/amc.2024.124019

Keywords

Silk Fiber, Compound Material

Copyright © 2024 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 复合材料

复合材料,是由两种或两种以上不同性质的材料,通过物理或化学的方法,在宏观(微观)上组成具有新性能的材料。复合材料的基体材料分为金属和非金属两大类。金属基体常用的有铝、镁、铜、钛及其合金。非金属基体主要有合成树脂、橡胶、陶瓷、石墨、碳等。增强材料主要有玻璃纤维、碳纤维、硼纤维、芳纶纤维、碳化硅纤维、石棉纤维、晶须和硬质细粒等[1]。随着近些年来,生态恶化、能源短缺成为人类生存和发展的主要威胁,环境保护和可持续性发展越来越为世界各国重视。因此,绿色环保必然成为复合材料的一个未来发展方向,从而使天然环保、低碳、可生物降解复合材料的设计与应用,越来越得到科学家和工程师们的关注。对应用最为广泛的树脂基复合材料来说,在保证其结构性能的前提下,使用绿色的纤维和树脂来替代传统的碳纤维和玻璃纤维,以及不可降解的基体,成为研究的热点问题。

常用的天然纤维包括木材纤维、麻类纤维、棕榈纤维、羊毛纤维等。它们不但具有较高的比强度和比模量、轻质、密度低、质地坚韧等优良性能,还具有无危害、环保、可降解等特点,被认为是一种具有潜力的增强材料[2]。在过去的几年中,亚麻、黄麻、大麻、菠萝和剑麻等天然纤维在新型环保复合材料的使用急剧增加,同时,生物基因工程的快速发展也为更高性能天然纤维的设计开发提供了更多的可能[3]。天然纤维产品已经应用于汽车、建筑、飞机部件、包装、运动设备、电气部件和生物医药行业如图1。表1列举并对比了不同类型天然纤维的机械性能[4]。

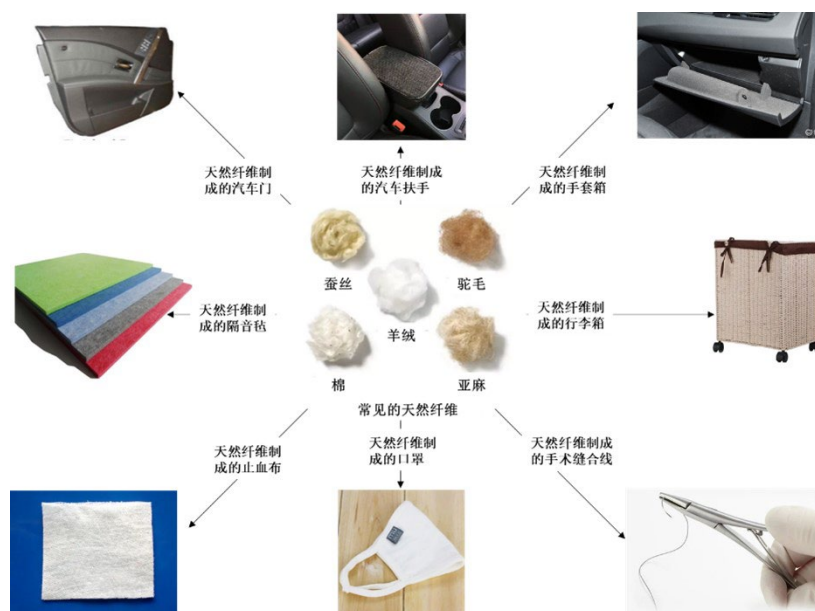


Figure 1. Distribution of natural fiber applications [3]

图1. 天然纤维应用分布[3]

Table 1. Comparison of mechanical properties of different types of fibers
表 1. 不同类型纤维机械性能的对比

纤维类型	强度(MPa)	断裂伸长率(%)	模量(GPa)	密度(g/cm ³)	比模量(GPa/g·cm ³)	比强度(MPa/g·cm ³)
亚麻	300~1500	1.3~10	24~80	1.5	16~53	200~1000
黄麻	200~800	1.16~8	10~55	1.3	7~42	153~615
剑麻	80~840	2~25	9~38	1.45	6~26	55~580
菠萝	170~1627	2.4	60~82	1.54	41~56	117~1122
香蕉	529~914	3	27~32	1.35	20~24	392~677
椰壳纤维	106~175	14.21~49	4~6	1.12	3~5	95~156
苧麻	348~938	1.2~8	44~128	1.51	29~85	230~621
大麻	310~900	1.6~6	30~70	1.26	24~55	246~714
羊毛	264~800	25~35	2.3~3.4	1.32	1.74~2.58	200~606
蜘蛛丝	875~972	17~18	11~13	1.34	8.21~9.7	653~725
桑蚕丝	300~600	10~25	5~10	1.3	3.85~7.69	230~461
柞蚕丝	500~700	30~45	5~10	1.3	3.85~7.69	384~538
棉	264~800	3~8	5~12.6	1.54	3.25~8.18	171~519
玻璃纤维	2000~3500	2.5	70	2.46	28	813~1422

对比玻璃纤维, 可以看到许多植物纤维的模量和强度不差, 比如亚麻和菠萝纤维的最高强度可达到玻纤的 50%, 苧麻纤维的最高模量是玻璃纤维的 2 倍; 由于植物纤维的密度远远小于玻纤, 很多纤维的比强度和比模量要更好于玻璃纤维, 特别是亚麻和菠萝纤维的比模量可达到玻璃纤维的 2 倍。除此之外, 动物纤维(羊毛、蜘蛛丝和蚕丝)还具有良好的断裂伸长率, 是玻纤的 4~10 倍, 体现出更好的韧性。从表 1 中同时也看出天然纤维的性能不如玻璃纤维稳定。天然纤维复合材料作为结构件的强度和模量虽然不如传统的玻璃纤维材料, 但在绿色环保的需求下, 在一些工程应用上还是会有一定的优势。作为功能材料, 天然纤维复合材料有更好的减震和吸声性, 在相同的吸声系数下, 椰子纤维复合材料的吸收频率比尼龙纤维复合材料高 60% [5]。La Rosa 等人[6]研究了各种建筑墙体材料的环境影响和导热系数, 以亚麻、棉花等天然纤维为主要材料, 进行了热传导材料的制备和测试。结果表明, 采用混杂结构的复合材料可以降低环境影响。此外, 利用天然纤维可以获得相对较薄的建筑围护结构, 具有较高的热阻和较低的热透过率。

同时, 对天然纤维进行物理、化学、生物处理可以改良其机械性能, 为此很多科学家做了很多工作。Reis [7]做的一项关于椰子、甘蔗和香蕉纤维作环氧聚合物混凝土复合材料的研究表明, 椰子纤维复合材料的弯曲韧性是三者中最高的。除此之外, 椰子纤维的表面处理也可以进一步改善其复合材料的机械性能。通过用 5% NaOH 溶液处理 1 小时, 再用 5% 乙酸溶液中和, 最后在 110℃ 下干燥 1 小时, 碱处理过的椰子纤维复合材料相比未处理的表现更好的拉伸、弯曲和冲击强度性能。该性能增强可归因于碱处理所导致的更好的纤维 - 基体界面粘合强度[8]。

此外通过纤维混杂的方法也可以增强复合材料的性能, 扩展其实际工程应用的可能性, 如将黄麻和剑麻与玻璃纤维混合制备的复合材料都可以改良其拉伸、弯曲和冲击强度等性能[9]。将亚麻纤维引入蚕丝纤维复合材料中, 当亚麻纤维的体积分数保持在 50% 左右时, 复合材料的拉伸、冲击和弯曲性能均有明显的增长[10]。Yusup 等人[11]研究表明, 经过 24 h 处理的油棕榈果与棉花纤维混杂复合材料的抗弯强

度在 67.9~83.6 MPa 之间, 符合球棒的强度要求, 可以作为运动装备的材料使用。红麻、大麻纤维及其混杂纤维可以提高复合材料的拉伸强度和杨氏模量, 由于其耐环境变化, 因此有利于开发车辆中的许多零部件[12]。棉纤维具有较高的冲击强度, 但拉伸强度较低, 可用于汽车内部零件或安全帽等冲击应力部件。韧皮与棉花的混杂复合材料, 既具有韧皮的抗拉性能, 又具有棉花的抗冲击性能, 不仅适用于扶手、座椅等汽车零部件, 而且还适用于手套箱、行李箱等[13]。

如上所述, 天然纤维增强复合材料成本低于碳纤维[14], 并且性能良好, 有着替代玻璃纤维的可能性。但是植物纤维的提取工艺和方式会影响其性能稳定[15], 动物纤维中蚕丝纤维, 其性能稳定, 不易受酸、碱等化学物质的侵蚀, 具有较好的耐腐蚀性。且蚕丝纤维主要成分为蛋白质, 不仅是天然的可再生资源, 同时也是一种绿色的可降解的材料, 提取方式相对于其他纤维较容易, 且相较于亚麻、大麻、黄麻、椰壳纤维、剑麻、棉纤维、芳纶和碳纤维, 蚕丝纤维的断裂伸长率是其他几种纤维的 2~10 倍, 蚕丝有着比玻璃纤维或其他合成有机纤维更高的拉伸强度和优良的弹性[16]-[18]。蚕丝纤维作为复合材料在汽车、建筑和体育等行业可能有一定的应用价值。

2. 蚕丝纤维

2.1. 蚕丝纤维概述

蚕丝是天然纤维中的长纤维。家蚕是天然丝的主要来源。野蚕是在室外放养的, 有柞蚕、蓖麻蚕、棕蚕、天蚕等, 所食饲料各不相同, 其中以在柞树上放养的柞蚕为主, 所得柞蚕丝是天然丝的第二来源。图 2 为桑蚕丝与柞蚕丝结构对比图[19]。

蚕丝强韧而富有弹性, 纤细而柔软, 吸湿和触感良好, 特别是光泽优雅美丽。蚕丝纤维可生物降解, 结晶度高, 结构排列整齐, 制成的衣服风格各异, 可轻薄如纱, 可厚实如绒。除供制作衣服外, 还可织制各种装饰品如窗帘、头巾、被面、裱装等更是名贵华丽。在工业上还可以作为降落伞、人造血管、电气绝缘等材料[20]。

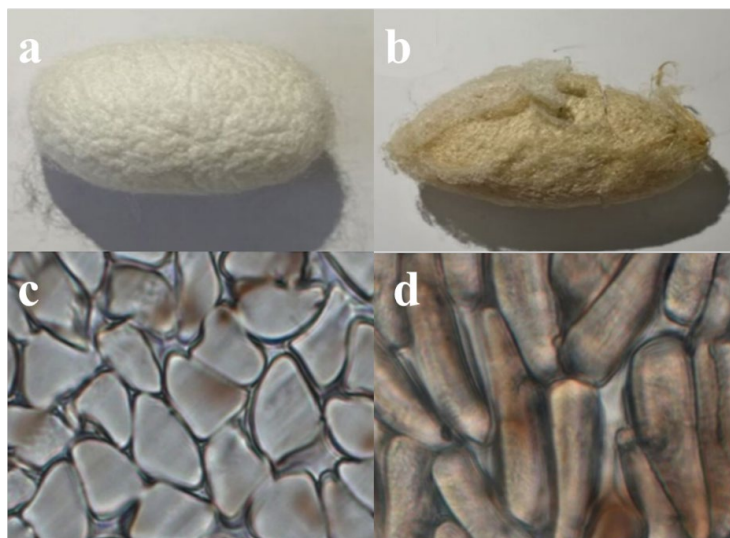


Figure 2. Morphological diagram of silk production in *B. mori* and oak silkworms; (a) Images of silkworm silks; (b) Images of *B. mori* silks; (c) Cross section of degummed *B. mori* silk fibers; (d) Cross section of degummed *B. mori* silk fibers

图 2. 桑蚕和柞蚕产丝的形态图; (a) 桑蚕茧的图像; (b) 柞蚕茧的图像; (c) 桑蚕丝脱胶丝纤维的横截面; (d) 柞蚕丝脱胶丝纤维的横截面[19]

2.2. 桑蚕丝

桑蚕丝(*Bombyx mori*, BM)是一种由家蚕的蚕茧中提取的纤维, 由两种不同的蛋白质组成内层是丝蛋白, 外层是丝胶涂层。每根丝线都由 10~15 nm 的丝素细丝组成, 每根素丝都嵌入丝胶涂层中, 丝胶涂层将丝素蛋白粘合在一起。丝心蛋白和丝胶的成分包括脂肪、蜡、沙色素和矿物质等物质[21][22]。丝心蛋白含有高含量的氨基酸甘氨酸和丙氨酸, 分别为 42.8 克和 32.4 克。丝胶中的氨基酸为丝氨酸(30.1 g)、苏氨酸(8.5 g)、天冬氨酸(16.8 g)和谷氨酸(10.1 g)。

日常使用的蚕丝由蚕茧纺出, 从茧的外层到内层, 丝胶的体积分数逐渐减少, 而丝素的相对含量逐渐增加。此外, 已知丝素蛋白由亲水区和疏水区组成, 是一种块状聚合物系统。这些纤维在形状方面具有几何形状。通过改变缫丝条件, 蚕丝可以变得更强、更硬、更具有延展性, 接近蜘蛛拖丝的性能。每根生丝线都有一个纵向条纹, 由嵌入丝胶中的两根独立但不规则缠绕的丝心蛋白丝组成。丝胶是一种微量蛋白质, 包裹着丝素蛋白纤维并将它们粘合在一起形成茧的形状。在控制条件下纺丝, 丝纤维截面积更加均匀, 分子排列更加可重复, 微观结构缺陷更少。蚕茧的大小和重量随着温度的升高而减小, 茧可以有效地承受外部静力和动态冲击载荷[23]。普通紧密茧具有较高的弹性变形能力, 其纵向和横向弹性应变极限均大于 20%。各向异性主要是由于丝段的分布和取向不均匀造成的, 茧内层孔隙率低(丝密度高), 平均直径小, 因此弹性模量和强度从外层向内层增加。也就是说, 蚕丝越薄, 最内层的弹性模量和拉伸强度越高, 最大值也越大。另一方面, 桑蚕丝纤维相比于玻璃纤维具有弹性好, 回弹性优异等特点[24]。桑蚕丝作为一种力学性能优异的动物纤维, 除具有一般天然纤维比重小、可再生以及可降解等优点外, 它与以纤维素为代表的植物纤维相比, 在弹性、纤维长度、纤度以及理化均一性等方面有着更为明显的优势[25], 因此在纤维复合材料领域有着广阔的应用前景。但由于其与高分子基体的相容性不好且加工分散性较差, 蚕丝纤维目前在复合材料领域主要还是以短纤维填充物的形式被使用。

2.3. 柞蚕丝

柞蚕丝(*Antheraea pernyi*, AP)是由一种野蚕的蚕茧提取出来的纤维。柞蚕丝具有一定的抗菌性能, 可以抑制一些常见的细菌和真菌的生长。在医药和卫生领域, 柞蚕丝被广泛应用于一些抗菌纺织品和医疗敷料。Katori 和 Kimura [26]和 Lee 等人[27]研究了丝蛋白和聚丁二酸丁二醇酯(PBS)生物复合材料的作用。他们发现: 通过拉伸性能测试, 研究了柞蚕丝和桑蚕丝的力学性能。结果表明, 柞蚕丝纤维具有较好的拉伸强度和延伸性能。

3. 蚕丝纤维复合材料的应用前景

蚕丝纤维复合材料的研究现状呈现出多样化和深入化的趋势, 随着研究的深入和技术的进步, 蚕丝纤维复合材料的产业化应用前景越来越广阔。然而, 要实现产业化应用还需要解决一些关键问题, 如成本控制、生产工艺优化以及性能评估等。此外, 环保要求的提高和国际贸易政策的变化也给蚕丝纤维复合材料的产业化带来了新的挑战。

蚕丝纤维在复合材料中的应用目前主要是作为可降解基质材料的增强材料, 对于蚕丝纤维在汽车上的应用, Oshkovr 等人[28]研究了桑蚕丝增强复合材料的耐撞特性。用桑蚕丝和环氧树脂复合材料制成不同长度的方管吸能器, 并比较耐撞性。通过比较 50 毫米、80 毫米和 120 毫米长的家蚕复合方管, 可以得出, 随着方管长度增加, 吸收能量越大, 断裂伸长率也随之增加。

Ataollah 等人[29]-[32]将桑蚕丝复合材料与剑麻、大麻等天然纤维复合材料、碳纤维、玻璃等合成纤维复合材料在轴向载荷作用下的破坏模式进行了比较, 结果表明桑蚕丝复合材料在轴向载荷作用下经历了渐进破坏模式, 而合成纤维和天然纤维经历了脆性破坏模式。Shao 等人[33]研究了收获条件对家蚕丝

力学性能的影响。他们发现,用人工缂丝生产的蚕丝可以比自然纺丝的蚕丝更结实、更硬和更具延展性。Tsukada等[34]研究了蚕丝纤度对蚕丝性能的影响。他们发现,细丝纤维的抗拉强度和断裂能力显著提高,而断裂伸长率不会随纤维直径的变化而变化。Kawahara等人[35]发现,家蚕丝经过甲基丙烯酰胺处理后,杨氏模量显著增加,断裂伸长率显著降低,而断裂强度没有明显变化。Rajkhowa等人[36]研究了四种丝纤维的拉伸应力-应变行为,他们发现,桑蚕丝具有较高的拉伸模量和韧性、较低的伸长率,以及优越的弹性恢复能力。Kang Yang等人[37]研究并制备30%~70%体积分数的蚕丝复合材料,并进行了拉伸性能、弯曲性能和冲击性能的测试。相对于纯树脂,蚕丝增强复合材料的:1) 拉伸弹性模量、极限应力和极限应变均显著提高,在70%的纤维体积分数下,分别提高了145%、130%和70%;2) 弯曲杨氏模量和极限应力均有所增加,而弯曲模态下的应变能基本不变;3) 冲击强度也有所提高,在纤维体积分数大于60%时冲击强度显著提高。Zuraidah Zainudin等人[38]的研究表明,利用经过硅烷偶联剂处理的蚕丝纤维制成的复合材料的吸水率低于处理前,而且在蚕丝的质量分数达到30%的情况下材料的冲击、弯曲和拉伸性能均有所提高。

蚕丝纤维的“核心”结构是由具有 β 折叠结构的丝蛋白组成,但一些中性盐溶液[39]或强酸[40]会通过破坏分子间的氢键,使蚕丝纤维分子结构从水不溶性的 β -折叠向水溶性的螺旋构象转变。在特定的外界条件(如醇溶剂[41]或金属离子[42])下,无规线团构象的丝蛋白分子链又会转变成能量更低且更稳定的 β -折叠构象,进而使得丝蛋白从水溶液中析出。李明忠等[43]用再生丝蛋白水溶液,通过与蚕丝织物直接浇铸制备蚕丝纤维/丝蛋白复合材料,其力学表现不仅仍呈现出脆性特点,且与丝蛋白基体相比没有明显提高。

综上所述,蚕丝纤维在复合材料领域中有着其独特的优势,具有较高的应用潜力。但蚕丝纤维复合材料性能受到多种因素的影响,还取决于温度、湿度、纤维种类、纤维直径、纤维表面处理等条件。本文作者将主要关注桑蚕丝、柞蚕丝和桑蚕丝与柞蚕丝混杂复合材料的力学性能测试,以及在不同温度下对蚕丝纤维力学性能的研究。希望为其未来在材料工程中的应用起到一定的指导意义。

参考文献

- [1] 冯小明, 张崇才. 复合材料[M]. 第3版. 重庆: 重庆大学出版社, 2021.
- [2] 郭耀伟, 蔡明. 天然纤维增强复合材料的应用及发展前景[J]. 纺织导报, 2021(5): 86-90.
- [3] Azman, M.A., Asyraf, M.R.M., Khalina, A., Petru, M., Ruzaidi, C.M., Sapuan, S.M., *et al.* (2021) Natural Fiber Reinforced Composite Material for Product Design: A Short Review. *Polymers*, **13**, Article 1917. <https://doi.org/10.3390/polym13121917>
- [4] Cheung, H., Ho, M.P., Lau, K., Cardona, F. and Hui, D. (2009) Natural Fiber-Reinforced Composites for Bioengineering and Environmental Engineering Applications. *Composites Part B: Engineering*, **40**, 655-663.
- [5] Mamtaz, H., Fouladi, M.H., Al-Atabi, M. and Narayana Namasivayam, S. (2016) Acoustic Absorption of Natural Fiber Composites. *Journal of Engineering*, **2016**, Article ID: 5836107. <https://doi.org/10.1155/2016/5836107>
- [6] La Rosa, A.D., Recca, A., Gagliano, A., Summerscales, J., Latteri, A., Cozzo, G., *et al.* (2014) Environmental Impacts and Thermal Insulation Performance of Innovative Composite Solutions for Building Applications. *Construction and Building Materials*, **55**, 406-414. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.01.054>
- [7] Reis, J.M.L. (2005) Fracture and Flexural Characterization of Natural Fiber-Reinforced Polymer Concrete. *Construction and Building Materials*, **20**, 673-678.
- [8] Suresh Kumar, S.M., Duraibabu, D. and Subramanian, K. (2014) Studies on Mechanical, Thermal and Dynamic Mechanical Properties of Untreated (Raw) and Treated Coconut Sheath Fiber Reinforced Epoxy Composites. *Materials & Design*, **59**, 63-69. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.02.013>
- [9] Ramesh, M., Palanikumar, K. and Reddy, K.H. (2013) Comparative Evaluation on Properties of Hybrid Glass Fiber-Sisal/Jute Reinforced Epoxy Composites. *Procedia Engineering*, **51**, 745-750. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2013.01.106>
- [10] Wu, C., Yang, K., Gu, Y., Xu, J., Ritchie, R.O. and Guan, J. (2019) Mechanical Properties and Impact Performance of

- Silk-Epoxy Resin Composites Modulated by Flax Fibres. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **117**, 357-368. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2018.12.003>
- [11] Yusup, E., Mahzan, S. and Kamaruddin, M. (2019) Natural Fiber Reinforced Polymer for the Application of Sports Equipment Using Mold Casting Method. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **494**, Article ID: 012040. <https://doi.org/10.1088/1757-899x/494/1/012040>
- [12] Prabhu, L., Krishnaraj, V., Sathish, S., Gokulkumar, S., Karthi, N., Rajeshkumar, L., et al. (2021) A Review on Natural Fiber Reinforced Hybrid Composites: Chemical Treatments, Manufacturing Methods and Potential Applications. *Materials Today: Proceedings*, **45**, 8080-8085. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.01.280>
- [13] Syduzzaman, M., Al Faruque, M.A., Bilisik, K. and Naebe, M. (2020) Plant-Based Natural Fibre Reinforced Composites: A Review on Fabrication, Properties and Applications. *Coatings*, **10**, Article 973. <https://doi.org/10.3390/coatings10100973>
- [14] Ku, H., Wang, H., Pattarachaiyakoo, N. and Trada, M. (2011) A Review on the Tensile Properties of Natural Fiber Reinforced Polymer Composites. *Composites Part B: Engineering*, **42**, 856-873. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.01.010>
- [15] 颜丹丹. 不同提取方式对棉秆皮纤维性能的影响[J]. 纺织广角, 2017(4): 143-144.
- [16] Pérez-Rigueiro, J., Viney, C., Llorca, J. and Elices, M. (2000) Mechanical Properties of Single-Brin Silkworm Silk. *Journal of Applied Polymer Science*, **75**, 1270-1277. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(20000307\)75:10<1270::aid-app8>3.0.co;2-c](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(20000307)75:10<1270::aid-app8>3.0.co;2-c)
- [17] Craven, J.P., Cripps, R. and Viney, C. (2000) Evaluating the Silk/epoxy Interface by Means of the Microbond Test. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, **31**, 653-660. [https://doi.org/10.1016/s1359-835x\(00\)00042-7](https://doi.org/10.1016/s1359-835x(00)00042-7)
- [18] Bledzki, A. (1999) Composites Reinforced with Cellulose Based Fibres. *Progress in Polymer Science*, **24**, 221-274. [https://doi.org/10.1016/s0079-6700\(98\)00018-5](https://doi.org/10.1016/s0079-6700(98)00018-5)
- [19] Gu, J., Li, Q., Chen, B., Xu, C., Zheng, H., Zhou, Y., et al. (2019) Species Identification of Bombyx Mori and Antheraea Pernyi Silk via Immunology and Proteomics. *Scientific Reports*, **9**, Article No. 9381. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-45698-8>
- [20] 朱进忠. 纺织材料[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2009.
- [21] Kirimura, J. (1962) Studies on Amino Acid Composition and Chemical Structure of Silk Protein by Microbiological Determination. *Nippon Ngei kagaku Kaishi*, **17**, 447-522.
- [22] Butler, D. (2003) Raiding the Medicine Cabinet. *Nature*, **424**, 10-11. <https://doi.org/10.1038/424010a>
- [23] Pérez -Rigueiro, J., Viney, C., Llorca, J. and Elices, M. (1998) Silkworm Silk as an Engineering Material. *Journal of Applied Polymer Science*, **70**, 2439-2447. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19981219\)70:12<2439::aid-app16>3.0.co;2-j](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19981219)70:12<2439::aid-app16>3.0.co;2-j)
- [24] 刘孝良, 黄静雅, 张禹, 等. 柞蚕综合利用研究进展[J]. 北方蚕业, 2023, 44(3): 7-11, 35.
- [25] Fu, C.J., Shao, Z.Z. and Fritz, V. (2009) Animal Silks: Their Structures, Properties and Artificial Production. *Chemical Communications*, **43**, 6515-6529.
- [26] Katori, S. and Kimura, T. (2002) Injection Moulding of Silk Fiber Reinforced Biodegradable Composites. In: Brebbia, C.A. and de Wilde, W.P., Eds., *High Performance Structures and Composites*, WIT Press, 97-105.
- [27] Lee, S., Cho, D., Park, W., Lee, S., Han, S. and Drzal, L. (2005) Novel Silk/Poly(Butylene Succinate) Biocomposites: The Effect of Short Fibre Content on Their Mechanical and Thermal Properties. *Composites Science and Technology*, **65**, 647-657. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.09.023>
- [28] Oshkovr, S.A., Eshkoo, R.A., Taher, S.T., Ariffin, A.K. and Azhari, C.H. (2012) Crashworthiness Characteristics Investigation of Silk/epoxy Composite Square Tubes. *Composite Structures*, **94**, 2337-2342. <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2012.03.031>
- [29] Ataollahi, S., Taher, S.T., Eshkoo, R.A., Ariffin, A.K. and Azhari, C.H. (2012) Energy Absorption and Failure Response of Silk/Epoxy Composite Square Tubes: Experimental. *Composites Part B: Engineering*, **43**, 542-548. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2011.08.019>
- [30] Eshkoo, R.A., Oshkovr, S.A., Sulong, A.B., Zulkifli, R., Ariffin, A.K. and Azhari, C.H. (2013) Effect of Trigger Configuration on the Crashworthiness Characteristics of Natural Silk Epoxy Composite Tubes. *Composites Part B: Engineering*, **55**, 5-10. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.05.022>
- [31] Koronis, G., Silva, A. and Fontul, M. (2013) Green Composites: A Review of Adequate Materials for Automotive Applications. *Composites Part B: Engineering*, **44**, 120-127. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2012.07.004>
- [32] Li, Y., Mai, Y. and Ye, L. (2000) Sisal Fibre and Its Composites: A Review of Recent Developments. *Composites Science and Technology*, **60**, 2037-2055. [https://doi.org/10.1016/s0266-3538\(00\)00101-9](https://doi.org/10.1016/s0266-3538(00)00101-9)

- [33] Shao, Z. and Vollrath, F. (2002) Surprising Strength of Silkworm Silk. *Nature*, **418**, 741. <https://doi.org/10.1038/418741a>
- [34] Tsukada, M., Obo, M., Kato, H., Freddi, G. and Zanetti, F. (1996) Structure and Dyeability of *Bombyx mori* Silk Fibers with Different Filament Sizes. *Journal of Applied Polymer Science*, **60**, 1619-1627. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19960606\)60:10<1619::aid-app14>3.0.co;2-#](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19960606)60:10<1619::aid-app14>3.0.co;2-#)
- [35] Kawahara, Y., Shioya, M. and Takaku, A. (1996) Mechanical Properties of Silk Fibers Treated with Methacrylamide. *Journal of Applied Polymer Science*, **61**, 1359-1364. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19960822\)61:8<1359::aid-app17>3.3.co;2-d](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19960822)61:8<1359::aid-app17>3.3.co;2-d)
- [36] Rajkhowa, R., Gupta, V.B. and Kothari, V.K. (2000) Tensile Stress-Strain and Recovery Behavior of Indian Silk Fibers and Their Structural Dependence. *Journal of Applied Polymer Science*, **77**, 2418-2429. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20000912\)77:11<2418::aid-app10>3.0.co;2-q](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20000912)77:11<2418::aid-app10>3.0.co;2-q)
- [37] Yang, K., Ritchie, R.O., Gu, Y., Wu, S.J. and Guan, J. (2016) High Volume-Fraction Silk Fabric Reinforcements Can Improve the Key Mechanical Properties of Epoxy Resin Composites. *Materials & Design*, **108**, 470-478. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.06.128>
- [38] Zainudin, Z., Mohd Yusoff, N.I.S., Wahit, M.U. and Che Man, S.H. (2020) Mechanical, Thermal, Void Fraction and Water Absorption of Silane Surface Modified Silk Fiber Reinforced Epoxy Composites. *Polymer-Plastics Technology and Materials*, **59**, 1987-2002. <https://doi.org/10.1080/25740881.2020.1784215>
- [39] Chen, X., Knight, D.P., Shao, Z. and Vollrath, F. (2001) Regenerated Bombyx Silk Solutions Studied with Rheometry and FTIR. *Polymer*, **42**, 09969-09974. [https://doi.org/10.1016/s0032-3861\(01\)00541-9](https://doi.org/10.1016/s0032-3861(01)00541-9)
- [40] Unger, R. (2004) Growth of Human Cells on a Non-Woven Silk Fibroin Net: A Potential for Use in Tissue Engineering. *Biomaterials*, **25**, 1069-1075. [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(03\)00619-7](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(03)00619-7)
- [41] 陈新, 周丽, 邵正中, 周平, Knight D P, Vollrath F. 时间分辨红外光谱对丝蛋白膜构象转变动力学研究——再生蚕丝蛋白膜在高浓度醇溶液中的构象转变[J]. 化学学报, 2003, 61(4): 625-629.
- [42] 周文, 黄郁芳, 邵正中, 陈新. 铁和锰对桑蚕丝蛋白构象转变的影响[J]. 化学学报, 2007, 65(19): 2197-2201.
- [43] 李明忠, 卢神州. 用于机体缺损组织修复的材料及其制备方法[P]. 中国专利, CN02138127.5. 2004-12-15.