

DOI: 10. 13475/j. fzx. 20180103307

# 丝素蛋白/聚乙烯醇复合膜的制备及其表征

王宗乾, 杨海伟, 汤立洋, 李长龙

(安徽工程大学 安徽省纺织面料重点实验室, 安徽 芜湖 241000)

**摘要** 为探讨离子液体共溶法对所制备丝素蛋白复合膜的结构与性能的影响, 用离子液体 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 [Amim]Cl 分别溶解脱胶蚕丝和聚乙烯醇粉末, 然后将 2 个溶解体系按不同质量比共混后倒入成膜器, 经甲醇浸泡去除 [Amim]Cl 后自然风干成膜。借助紫外分光光度计、X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、光学接触角仪、紫外灯耐气候试验箱对复合膜的性能进行测试与表征。结果表明 [Amim]Cl 共溶法成膜可提高丝素蛋白与聚乙烯醇组分的相容性, 成膜过程中丝素蛋白组分向膜的表面迁移, 并主要以 Silk II 构象存在; 随着复合体系中丝素蛋白配比的增加, 复合膜表面粗糙度增加, 膜的亲水性能提升, 同时还加速了复合膜的光老化进程。

**关键词** 离子液体; 蚕丝; 丝素蛋白; 聚乙烯醇; 复合膜; 光老化

中图分类号: TS 109 文献标志码: A

## Preparation and characterization of silk fibroin /polyvinyl alcohol composite membrane

WANG Zongqian, YANG Haiwei, TANG Liyang, LI Changlong

(Anhui Key Laboratory of Textile Materials, Anhui Polytechnic University, Wuhu, Anhui 241000, China)

**Abstract** In order to discuss the influence of co-dissolution processing in ionic liquid on structure and properties of silk fibroin composite membrane, the degummed silk fiber and polyvinyl alcohol powder were dissolved by ionic liquid 1-allyl-3-methyl imidazolyl chloride ([Amim]Cl), respectively, and then the two dissolving systems were mixed according to different mass proportions and poured into a film former. After being soaked in methanol, [Amim]Cl was removed and naturally air-dried to form membranes. The composite membranes were tested and characterized by ultraviolet spectrophotometer, X-ray diffractometer, scanning electron microscope, optical contact angle meter and ultraviolet light resistant test box. The results show that the compatibility of silk fibroin and polyvinyl alcohol components can be improved by the [Amim]Cl co-dissolution method, the silk fibroin component during film formation migrates to the surface of the membrane, and its main conformation is the silk II structure. In addition, the surface roughness of the composite membrane increases with the increasing of the ratio of silk fibroin in the composite system, leading to the improvement of the hydrophilicity of the composite membrane. At the same time, the increasing of the ratio of silk fibroin will accelerate the photo-aging process of the composite membrane.

**Keywords** ionic liquid; silk; silk fibroin; polyvinyl alcohol; composite membrane; photo-aging

丝素蛋白(SF)是一种性能优良的天然高分子材料,其加工制备的丝素蛋白膜具有良好的生物相容性,可控的生物降解性以及优异的透光和绝缘性

能,现已广泛应用在药物缓释<sup>[1]</sup>、组织工程<sup>[2]</sup>以及光电材料<sup>[3]</sup>等领域。丝素蛋白膜已成为丝素蛋白最为重要的应用载体之一,然而单一组分的丝素蛋

收稿日期: 2018-01-15 修回日期: 2018-07-07

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51503002);安徽省自然科学基金资助项目(1608085QB43);安徽省重点研发计划资助项目(1804a09020077);安徽省高校自然科学研究重点项目(KJ2016A796);安徽工程大学中青年拔尖人才项目(2017BJRC007)

第一作者简介: 王宗乾(1982—),男,副教授,博士。主要研究方向为蛋白质复合膜材料的制备与结构调控。E-mail: wzqkeyan@126.com。

白膜分子构象主要为不稳定的无规则卷曲结构,导致其柔韧度差、易脆损、强度差等缺点,严重限制了丝素蛋白膜的应用<sup>[4-5]</sup>。相关研究表明,将丝素蛋白与其他高分子材料(如聚乙烯醇、水溶性聚氨酯、海藻酸钠等)共混成膜,可提高丝素蛋白复合膜的柔韧性等<sup>[6-8]</sup>。聚乙烯醇(PVA)是一种易成膜的高聚物,具有无毒、可降解性,同时具备优良的亲水性能,因此,开发 PVA 与 SF 复合膜具有较好的应用前景。孙东豪等<sup>[9]</sup>采用水溶体系将 SF 与 PVA 共混成膜,发现二者相容性较差,各组分之间主要为物理融合。为提升 SF 与 PVA 之间的相容性,向共混体系中添加甲醛、戊二醛等交联剂是一种常用方法,但上述交联剂均具有一定的毒性,并残留在复合材料中,严重降低了复合材料的生物相容性能<sup>[10-11]</sup>。

近年来,离子液体作为绿色溶剂受到广泛关注<sup>[12-13]</sup>。其中,离子液体突破了传统溶剂对天然高分子材料和高聚物的溶解限制,实现了多种材料的共混,其溶液可直接用于成膜等再生材料的制备,已被广泛应用。张猛等<sup>[14]</sup>开展了离子液体法制备再生纤维素与角蛋白共混膜的研究,结果表明共混膜具有较高的热稳定性;刘华丽等<sup>[15]</sup>采用离子液体氯化 1-丁基-3-甲基咪唑 [Bmim]Cl 和水 2 种溶剂分别溶解丝素蛋白和聚乙烯醇,经共混制备了 SF/PVA 复合膜,但水溶剂的使用导致离子液体回收难度加大,甚至无法回收再利用,造成资源浪费,同时 2 种溶剂共混成膜同样影响了组分之间的相容性。已有文献表明咪唑类离子液体在溶解蛋白质方面具有明显优势<sup>[16]</sup>;本课题组前期合成了 1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 [Amim]Cl 离子液体<sup>[17]</sup>,发现该离子液体对蛋白质、纤维素等聚合物均具有良好的溶解性。为此,本文采用 [Amim]Cl 离子液体共溶法制备 SF/PVA 复合膜,探讨离子液体共溶法制备复合膜技术的可行性,并对所制备复合膜的结构和性能进行了测试表征。

## 1 实验部分

### 1.1 实验材料与化学药剂

电力纺蚕丝织物(面密度为 65 g/m<sup>2</sup>) 淄博大染纺丝绸公司;聚乙烯醇(PVA,聚合度为 1 700,醇解度为 98%~99%)、甲醇均为分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;1-烯丙基-3-甲基咪唑氯盐 [Amim]Cl 离子液体,实验室自制,纯度大于 99%。

### 1.2 实验仪器

Lambda 950 型紫外分光光度计,美国 PerkinElmer 公司;DSA-25 型光学接触角测量仪,瑞典 ThetaBiolin

公司;DCAT-41 型表面张力仪,德国 Dataphysics 公司;D8 系列 X 射线衍射仪,德国 Bruker 公司;S-4800 型扫描电子显微镜,日本日立公司;IR Prestige-2 型傅里叶红外光谱仪,日本岛津公司;ZN-P 型紫外灯耐候试验箱,南京环科公司;YG(B) 026G-250 型电子织物强力机,温州大荣纺织仪器有限公司。

## 1.3 实验方法

### 1.3.1 丝素蛋白的溶解

首先将蚕丝织物经质量分数为 0.5% 的 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 溶液在 100 °C 下脱胶 2 次,每次脱胶时间均为 30 min,浴比为 1:50;脱胶蚕丝经苦味酸胭脂红染色法检验丝胶成分完全去除,蚕丝织物可视为丝素蛋白纤维集合体。

将脱胶蚕丝织物剪碎,分批加入 [Amim]Cl 中,升温至 90 °C,磁力搅拌溶解。溶解过程中通过纤维图像自动采集和识别系统检测丝素蛋白纤维的溶解状态,确定其溶解完全;然后计算溶液中丝素蛋白的质量分数,冷却溶解液,密封备用。

### 1.3.2 聚乙烯醇的溶解

将 PVA 粉末缓慢加入 [Amim]Cl 中,在 90 °C 下持续搅拌溶解 2 h,制备质量分数为 5% 的溶解体系,冷却溶解液,密封备用。

### 1.3.3 SF/PVA 复合膜的制备

按不同质量比将丝素蛋白、PVA 溶解液混合搅拌,使二者混合均匀,静置去泡后倒入聚四氟乙烯成膜器(凹槽深 0.5 mm)中,并将成膜器浸入甲醇溶剂中,浸泡 4 h 去除 [Amim]Cl,然后将成膜器置于空气中自然风干,取膜后封存测试。依次制备 SF 与 PVA 质量比分别为 0:10、1:9、2:8、3:7 的复合膜。在复合膜制备过程中,采用甲醇溶剂去除 [Amim]Cl 可提高成膜效率<sup>[18]</sup>,同时通过旋蒸回收 [Amim]Cl,实现重复使用,具有环保效益<sup>[19]</sup>。

## 1.4 性能测试与表征

### 1.4.1 SF/PVA 复合膜微观形貌观察

采用扫描电子显微镜对 SF/PVA 复合膜的微观形貌进行观察,观察前先待测复合膜进行镀金处理,后放置于扫描电镜置物台上,抽真空进行测试。

### 1.4.2 SF/PVA 复合膜化学结构分析

采用 KBr 压片法分别测试 PVA 膜和 SF/PVA 复合膜的红外光谱图,测试参数:分辨率为 4 cm<sup>-1</sup>,扫描次数为 32,波数范围为 4 000~500 cm<sup>-1</sup>。

### 1.4.3 SF/PVA 复合膜聚集态结构分析

采用 X 射线衍射仪分别对 PVA 膜和 SF/PVA 复合膜进行测试,测试参数:CuK $\alpha$  靶( $\lambda = 0.154$  nm),电压为 40 kV,电流为 20 mA,衍射角度扫描范围为 5°~80°,扫描步长为 0.02 (°)/s,扫描速度为 2(°)/min。

### 1.4.4 SF/PVA 复合膜动态与静态接触角测试

动态接触角: 室温下采用 Wilhelmy 吊片法测试复合膜润湿性能, 通过系统分析软件记录试样与液体(超纯水)的动态接触角, 测试中样品的前进和后退速度均为 0.05 mm/s, 浸入深度为 2.00 mm, 每个试样测 3 次, 取平均值。

静态接触角: 针头向复合膜上滴加超纯水, 水滴在膜上停留 5 s 后, 用光学接触角测量仪对水滴形状进行拍摄并计算静态接触角, 每个试样测 3 次, 取平均值。

### 1.4.5 SF/PVA 复合膜透光率测试

将不同质量比的 SF/PVA 复合膜在紫外分光光度计上测试其透光率, 测试参数: 采样孔径为 2 cm, 波段范围为 200 ~ 700 nm。

### 1.4.6 SF/PVA 复合膜光老化与力学性能测试

将不同质量比的 SF/PVA 复合膜放置在紫外灯耐候气候试验箱中进行光老化实验, 紫外光源由 8 只 UVB 灯管(飞利浦)组成, 其能量发射光谱波长范围与发射峰值见文献 [20]; 经不同时间光照后测试膜的断裂强力和伸长率, 选取夹持长度为 20 mm, 拉伸速度为 20 mm/min, 测定各复合膜的拉伸断裂强力及断裂伸长率。

## 2 结果与讨论

### 2.1 SF/PVA 复合膜的结构与形貌

制备不同质量比的 SF/PVA 复合体系, 复合体系经均匀磁力搅拌共混均匀后, 静置并采用聚乙烯(PE)薄膜封口放置 24 h, 未出现分层、析出或沉淀现象, 表明 [Amim]Cl 共溶体系下 SF 与 PVA 组分具有良好的相容性。不同质量比 SF/PVA 复合膜透光率测试结果如图 1 所示。

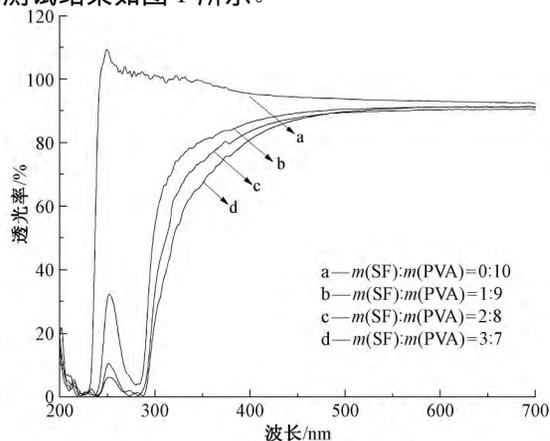


图 1 不同配比 SF/PVA 复合膜的透光率曲线  
Fig. 1 Transmission curves of SF/PVA composite membranes with different proportions

由图 1 可知, PVA 膜对 240 ~ 400 nm 区间的紫外线入射光没有特征吸收, 入射光线可完全透过 PVA 膜, 同时 PVA 膜在 240 ~ 700 nm 整个波段均具有较高的透光率。组成丝素蛋白的氨基酸分子中含有芳环、咪唑环等杂环结构, 上述结构对紫外线波段能量存在特征吸收<sup>[21]</sup>, 因此, 若复合膜中含有丝素蛋白成分, 入射的紫外线将被膜吸收而不能透过。图中 SF/PVA 复合膜在 240 ~ 400 nm 的紫外光波段具有较低的透光率, 表现出特征吸收, 证明了复合膜中丝素蛋白成分的存在; 同时还可发现, 随着复合膜中丝素蛋白含量的增加, 膜在紫外线波段的透过率逐渐下降, 其透过率与丝素蛋白的配比呈负相关。综上分析可知, 本文方法可成功制备 SF/PVA 复合膜, 同时在成膜过程中没有耗时长久的透析除盐、蛋白质浓缩过程, 成膜过程较为简便。

图 2 为 PVA 膜和 SF/PVA 复合膜的 X 射线衍射谱图。可以看出, PVA 膜和 SF/PVA 复合膜的衍射峰信号有显著差异。衍射峰信号的差异表明, 成膜过程中 SF 与 PVA 分子之间发生相互作用<sup>[22]</sup>, 产生共混相容。其中, 本文成膜体系下, 纯 PVA 膜分别在  $2\theta$  为 20.1°、23.1° 处出现衍射峰; PVA 与 SF 共混制备复合膜在  $2\theta$  为 20.4° 处有尖锐的衍射峰, 此峰与丝素蛋白经甲醇处理后形成的 Silk II 构象衍射峰相对应<sup>[23]</sup>。

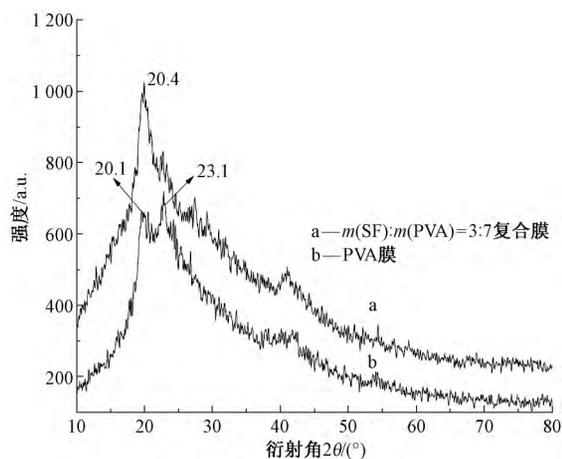


图 2 PVA 膜和 SF/PVA 复合膜的 X 射线衍射谱图  
Fig. 2 X-Ray diffraction spectra of PVA membrane and SF/PVA composite membrane

图 3 为 PVA 膜和 SF/PVA 复合膜的红外光谱图。由图可知, SF/PVA 复合膜在 1 642、1 523  $\text{cm}^{-1}$  处的红外吸收峰分别对应 Silk II 型丝素蛋白酰胺 I 区 C=O 的伸缩振动吸收以及酰胺 II 区 N-H 的面内弯曲振动吸收<sup>[24]</sup>; 同时 SF 与 PVA 共混复合后, 原 PVA 膜具备的特征吸收强度减弱甚至消失, 如 1 652  $\text{cm}^{-1}$  处为 PVA 分子中—OH 的变形振动吸收

峰,复合后该峰消失,表明 SF 与 PVA 共混后 PVA 分子中的—OH 与 SF 分子活性基发生交联作用, PVA 分子中 1 417、1 331、1 086  $\text{cm}^{-1}$  处的吸收峰分别对应分子结构中亚甲基、次甲基的变形振动吸收以及 C—O 的伸缩振动特征吸收<sup>[22]</sup>,上述峰信号在 SF 与 PVA 共混后强度明显减弱,进一步表明 2 种组分在成膜过程中发生了相互作用,结果也同时证明 [Amim]Cl 离子液体可实现 SF 与 PVA 的共混,且复合成膜后丝素蛋白以 Silk II 构象存在。

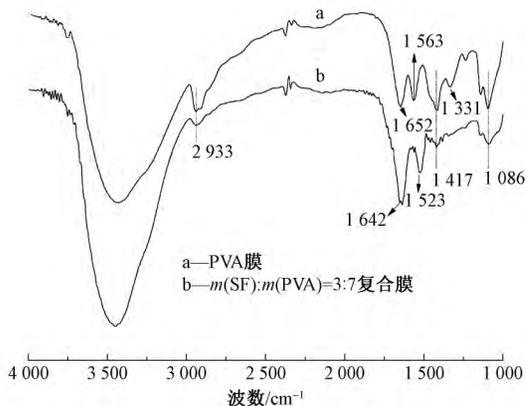


图 3 PVA 膜和 SF/PVA 复合膜的红外谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of PVA membrane and SF/PVA composite membrane

图 4 示出 SF/PVA 复合膜的结构与形貌。可以看出:纯 PVA 膜表面较为平整光滑,而 SF/PVA 复合膜的表面平整度降低,表面分布着密集的颗粒状或片状物质;同时,随着复合膜中 SF 组分含量的增加,复合膜的表面粗糙度增加。分析原因认为分布在复合膜表面的物质为小分子质量的丝素蛋白组分,前期研究表明碳酸钠脱胶蚕丝制备的丝素蛋白分子质量较低,且分子质量差异率较高,在 SF/PVA 成膜过程中,溶剂 [Amim]Cl 将通过甲醇溶解去除,在 [Amim]Cl 向甲醇相扩散溶解的过程中,丝素蛋白中相对分子质量较小的丝素蛋白随着 [Amim]Cl 的扩散向膜的表面迁移并固着在膜的表面,造成膜表面粗糙度增加。

综上所述,[Amim]Cl 共溶体系提升了 SF 与 PVA 组分的相容性,但在成膜过程中,小分子的丝素蛋白将向膜的表面迁移并固着,同时致使复合膜表面粗糙度增加。

## 2.2 SF/PVA 复合膜的亲水性能

图 5 示出不同质量比 SF/PVA 复合膜的静态接触角。因含醇羟基等极性基团,纯 PVA 膜具有一定的亲水性能,静态接触角为 98.4°,SF/PVA 复合膜的接触角随着 SF 组分的增加逐渐减小,表明复合膜的亲水性能逐渐提升。造成复合膜亲水性能提升的原

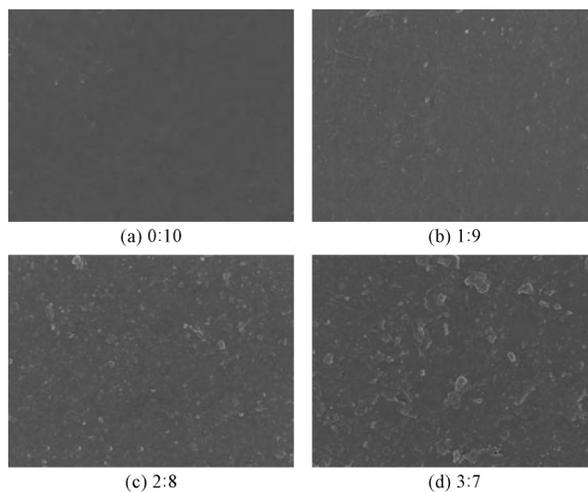


图 4 不同质量比 SF/PVA 复合膜的 SEM 照片 (×3 000)

Fig. 4 SEM images of SF/PVA composite membranes at different proportions (×3 000)

因:一方面是与膜的表面粗糙度直接有关,根据 Wenzel 模型,提升表面粗糙度可提高膜表面的亲水性能<sup>[25]</sup>,相同材质的膜表面粗糙度越大,膜的亲水性能越强;另一方面,迁移到膜表面的小分子丝素蛋白自身具有优良的亲水性。同时测试了不同质量比 SF/PVA 复合膜的动态接触角,结果如表 1 所示。

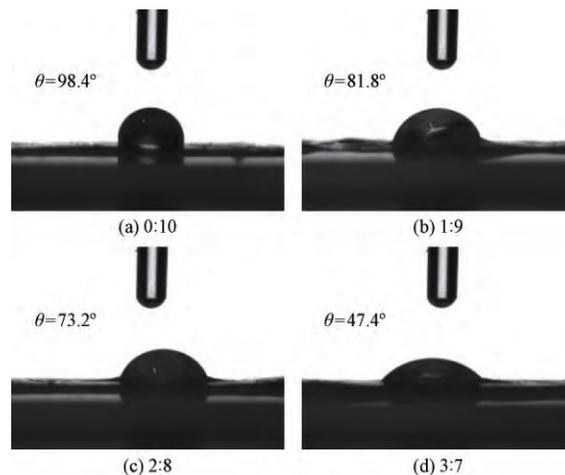


图 5 不同质量比 SF/PVA 复合膜的静态接触角

Fig. 5 Static contact angles of SF/PVA composite membranes at different proportions

表 1 不同质量比 SF/PVA 复合膜的动态接触角

Tab. 1 Dynamic contact angles of SF/PVA composite membranes at different proportions

$m(\text{SF}) : m(\text{PVA})$	前进角	后退角	滞后值
0:10	71.45	70.18	1.27
1:9	70.88	68.05	2.83
2:8	70.23	67.45	2.78
3:7	67.74	64.59	3.15

由表 1 可知:随着复合膜中 SF 组分的增加,复

合膜的前进角、后退角均有逐渐减小的趋势;同时前进角与后退角之间的滞后值逐渐增大。上述变化规律也可证明复合膜的表面亲水与润湿性能逐渐增强。综上,动静态接触角的测试结果同时证明了复合膜的亲水性能随着 SF 组分的增加而逐渐提升。

### 2.3 SF/PVA 复合膜的光老化与力学性能

为探究 SF/PVA 复合膜的自然降解性能,对比分析了光照过程中不同配比复合膜的力学性能变化,结果如图 6 所示。

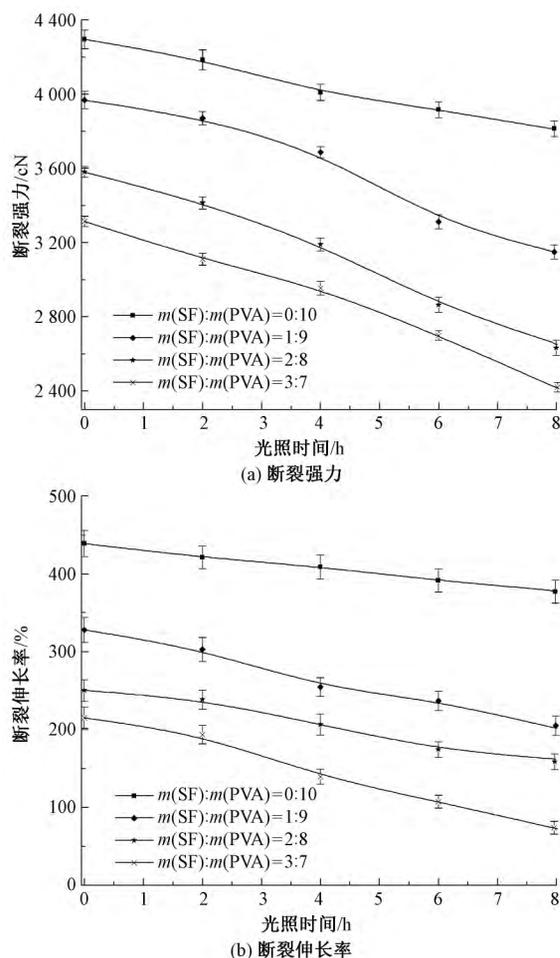


图 6 光照时间对 SF/PVA 复合膜断裂强力与伸长率的影响

Fig. 6 Effect of exposing time on breaking strength ( a) and elongation at break ( b) of SF/PVA composite membranes

由图 6 可知:相对于 SF/PVA 复合膜而言,纯 PVA 膜具有较高的断裂强力和断裂伸长率,呈现优良的强度和柔韧性;随着 SF 组分含量的增加,SF/PVA 复合膜的断裂强力和断裂伸长率同时下降,表明复合膜的脆性增强,这是由于在该成膜共混体系中,SF 蛋白分子与 PVA 分子两相之间虽然有一定的相容性,但 SF 分子的嵌入破坏了 PVA 分子结构的连续性,形成类似结构缺陷<sup>[6]</sup>,破坏了 PVA 分子之间的原有结构与作用力,降低了膜的力学性能,复

合膜的性能逐渐向丝素蛋白膜方向演化,膜的脆性增加。

经光老化实验,复合膜的强力损失明显高于纯 PVA 膜,其中光照 8 h 后,纯 PVA 膜的断裂强度损失率为 11.35%,断裂伸长率损失率为 13.80%;质量比为 1:9 的 SF/PVA 复合膜的断裂强力损失率为 20.70%,断裂伸长率损失率为 38.63%;质量比为 3:7 的 SF/PVA 复合膜的断裂强力损失率为 27.12%,断裂伸长率损失率为 66.25%。因为 SF 具有特征紫外线吸收,光老化实验中入射到 SF 分子结构的紫外线能量对蛋白肽键作用,造成肽键直接断裂,产生光脆损和光降解;同时复合膜表面粗糙度的增加,减少了膜对光子能量的镜面反射,增加了紫外线光子能量对复合膜聚合物结构的作用比率。由此可知,复合膜中 SF 组分含量的增加,将加速复合膜的光降解进程,因此,亦可通过对复合膜中 SF 蛋白组分的调节实现对复合膜光降解性能的调控。

### 3 结 论

1) 脱胶蚕丝和聚丙烯粉末分别由离子液体溶解,经共混、甲醇浸泡、自然风干,可制备不同质量比的 SF/PVA 复合膜,[Amim]Cl 离子液体共溶提高了丝素蛋白与聚乙醇组分的相容性。

2) 成膜过程中丝素蛋白组分向膜的表面迁移,并主要以 Silk II 构象存在;随着复合膜中丝素蛋白含量的增加,复合膜表面粗糙度增加,膜的亲水性能提升;同时丝素蛋白含量的增加还加速了复合膜的光老化进程。

3) 本文成膜方法省去了传统蛋白膜制备过程中透析、浓缩等耗时工序,成膜操作简便;同时溶解蚕丝和聚丙烯使用的 [Amim]Cl 离子液体,经旋蒸去除甲醇后可重复使用,具有环保效益。 FZXB

#### 参考文献:

[ 1 ] WANG W , WANG J , YANG H , et al. Improvement of histocompatibility of silk fibroin/polyurethane membrane with controlled release of aspirin [J]. Journal of Applied Polymer Science , 2014 , 131 ( 15 ) : 4401 - 4404.

[ 2 ] SAH M K , BANERJEE I , PRAMANIK K. Eggshell membrane protein modified silk fibroin-poly vinyl alcohol scaffold for bone tissue engineering: in vitro and in vivo study [J]. Journal of Biomimetics Biomaterials & Biomedical Engineering , 2017 , 32 : 69 - 81.

[ 3 ] WANG C H , HSIEH C Y , HWANG J C. Flexible organic thin-film transistors with silk fibroin as the gate dielectric [J]. Advanced Materials , 2011 , 23 ( 14 ) : 1630 - 1634.

- [4] 王群旺,熊杰,张红萍,等. 聚丁二酸丁二醇酯调控丝素蛋白超细纤维膜形貌及其力学性能[J]. 复合材料学报,2010,27(5):24-28.  
WANG Qunwang, XIONG Jie, ZHANG Hongping, et al. Morphology and mechanical properties of electrospun silk fibroin ultrafine fibrous membranes adjusted and controlled by PBS [J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2010, 27(5): 24-28.
- [5] ROCKWOOD D N, PREDA R C, YUCEL T, et al. Materials fabrication from Bombyx mori silk fibroin [J]. Nature Protocols, 2011, 6(10): 1612-1631.
- [6] WANG S, LIU Z L, CHEN L M, et al. Study on the properties of the PVA/SF blend membranes [J]. Advanced Materials Research, 2013(783): 546-549.
- [7] LIU X, ZHANG C, XU W, et al. Blend films of silk fibroin and water-insoluble polyurethane prepared from an ionic liquid [J]. Materials Letters, 2011, 65(15/16): 2489-2491.
- [8] DE Moraes M A, BEPPU M M. Biocomposite membranes of sodium alginate and silk fibroin fibers for biomedical applications [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2014, 130(5): 3451-3457.
- [9] 孙东豪,吴徵宇,卢锋. 聚乙烯醇/丝素蛋白共混膜的结构与性能研究[J]. 丝绸,2001(11):6-8.  
SUN Donghao, WU Zhiyu, LU Feng. Study on the structure and properties of the mixed membrane of polyvinyl alcohol/silk fibroin [J]. Journal of Silk, 2001(11):6-8.
- [10] 牟星,彭鹏,孙琪,等. 甲醇、戊二醛交联剂对丝素蛋白/明胶多孔支架的性能影响[J]. 功能材料,2015,46(3):3023-3027.  
MU Xing, PENG Peng, SUN Qi, et al. Effects of methanol and glutaraldehyde on properties of silk fibroin/gelatin porous scaffolds [J]. Journal of Functional Materials, 2015, 46(3): 3023-3027.
- [11] YIN L H, PENG P, MU X, et al. Preparation and characterization of three dimensional porous silk fibroin/gelatin composite scaffolds [J]. Journal of Functional Materials, 2013, 44(23): 3388-3391.
- [12] ARMAND M, ENDRES F, MACFARLANE D R, et al. Ionic-liquid materials for the electrochemical challenges of the future [J]. Nature Materials, 2009, 8(8): 621-629.
- [13] PLECHKOVA N V, SEDDON K R. Applications of ionic liquids in the chemical industry [J]. Chemical Society Reviews, 2008, 37(1): 123-150.
- [14] 张猛,马博谋,何春菊. 离子液体法制备再生纤维素/角蛋白共混膜的研究[J]. 东华大学学报(自然科学版),2013,39(1):13-15.  
ZHANG Meng, MA Bomou, HE Chunju. Research of regenerated cellulose/keratin blend membranes prepared from ionic liquids [J]. Journal of Donghua University (Natural Science Edition), 2013, 39(1): 13-15.
- [15] 刘华丽,刘秀英,陈雍雍. 离子液体中丝素/聚乙烯醇共混膜的制备及表征[J]. 武汉纺织大学学报,2011(6):30-33.  
LIU Huali, LIU Xiuying, CHEN Yongyong. Preparation and characterization of blend films of silk fibroin and poly(vinyl alcohol) from an ionic liquid [J]. Journal of Wuhan Textile University, 2011(6): 30-33.
- [16] 赵玲,汤尧旭,赵瑞方,等. 羽毛在离子液体中的溶解及再生研究[J]. 毛纺科技,2010,38(8):1-5.  
ZHAO Ling, TANG Yaoxu, ZHAO Ruifang, et al. Dissolution and regeneration of feather keratins in ionic liquids [J]. Wool Textile Journal, 2010, 38(8): 1-5.
- [17] 李长龙,汤立洋,王宗乾,等. 不同体系下羽毛绒的溶解性能及光谱特性[J]. 纺织学报,2017,38(4):27-31.  
LI Changlong, TANG Liyang, WANG Zongqian, et al. Solubility and spectral characteristic of feather and down in different dissolution systems [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(4): 27-31.
- [18] LI L, XIONG Y, YU S, et al. Facile preparation for robust and freestanding silk fibroin films in a 1-butyl-3-methyl imidazolium acetate ionic liquid system [J]. Journal of Applied Polymer Science, 2015, 132(47): 1-7.
- [19] 王焱,曹妍,黄科林,等. 蔗渣纤维素在离子液体中的溶解与再生[J]. 化工学报,2010,61(6):1592-1598.  
WANG Ben, CAO Yan, HUANG Kelin, et al. Dissolution and regeneration of sugarcane bagasse cellulose in ionic liquid [J]. CIESC Journal, 2010, 61(6): 1592-1598.
- [20] WANG Z, CHEN W, CUI Z, et al. Studies on photoyellowing of silk fibroin and alteration of its tyrosine content [J]. The Journal of the Textile Institute, 2016, 107(4): 413-419.
- [21] MILLINGTON K R. Photoyellowing of wool: part 1: factors affecting photoyellowing and experimental techniques [J]. Coloration Technology, 2006, 122(4): 169-186.
- [22] 薛华育,顾卓,戴礼兴,等. 再生丝素/聚乙烯醇共混纳米纤维的制备及表征[J]. 高分子材料科学与工程,2007,23(6):240-243.  
XUE Huayu, GU Zhuo, DAI Lixing, et al. Preparation and characterization of RSF/PVA blending nanofibers [J]. Polymer Materials Science and Engineering, 2007, 23(6): 240-243.
- [23] 张慧慧,胡晨光,邵惠丽,等. 丝素在离子液体中的溶解及再生丝素纤维的结构[J]. 高分子材料科学与工程,2011,27(7):66-68.

(下转第26页)

