

蚕丝纤维/丝蛋白复合材料力学性能的优化*

袁青青 姚晋荣 邵正中**

(教育部聚合物分子工程重点实验室 复旦大学高分子科学系 先进材料实验室 上海 200433)

摘 要 在制备具有良好力学性能的蚕丝纤维/丝蛋白复合材料的基础上,采用力学测试、扫描电镜以及广角 X-射线衍射等手段,考察了溴化锂预处理和甲醇后处理这两种方法对蚕丝纤维/丝蛋白界面性能的影响.力学测试的结果表明,在相同纤维含量(如 20 wt%)的情况下,采用 6 mol L^{-1} 溴化锂对定向排列的蚕丝纤维预处理 10 min,所得的蚕丝纤维/丝蛋白复合材料力学性能最佳,其平行于纤维排列方向的拉伸强度、断裂伸长率及断裂能分别达到 142 MPa、23.5% 和 18.6 kJ kg^{-1} .复合材料经甲醇后处理后,其垂直于纤维方向的拉伸强度和断裂伸长率(与未经任何处理的复合材料相比)分别为 46 MPa (versus 20 MPa) 和 2.4% (versus 1.3%),表明蚕丝纤维和丝蛋白基体间的界面粘结力有了进一步提高.同时扫描电镜对复合材料拉伸断面的观察也显示,两种处理都能够使蚕丝纤维与丝蛋白基体的界面结合性能得到明显的改善.

关键词 动物丝, 二级结构, 纤维修饰

随着社会环保意识的逐步增强以及石油资源的日益紧缺,采用天然材料替代传统的合成材料以制备环境友好型复合材料已成为高分子材料研究的热点之一^[1,2].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^[3],因此在纤维复合材料领域有着广阔的应用前景.但是,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^[4-8].

蚕丝纤维的“核心”部分是由具有 β -折叠结构的丝蛋白所组成,但在某些中性盐水溶液(如溴化锂^[9])或强酸^[10]条件下,通过破坏分子间的氢键作用,其分子链结构将从水不溶性的 β -折叠向水溶性的无规线团/螺旋构象转变.另一方面,在特定的外界条件(如存在醇溶剂^[11]或金属离子^[12,13])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,进而导致丝蛋白从水溶液中析出.李明忠等^[14]曾从再生丝蛋白水溶液出发,通过与蚕丝织物直接浇铸的方法来制备蚕丝纤维/丝蛋白复合材料,但其力学表现不仅仍然呈现出脆性的特点,并且与丝蛋白

基体(即纯丝蛋白膜)相比未有明显的提高.我们认为,尽管在此体系中纤维相与基体相均源自同一种蛋白质,但蚕丝纤维与丝蛋白基体的分子链构象特别是其取向性差异很大^[15],因此在聚集态结构的层面上两者并非同类物质.由于不存在想当然中的相容性,蚕丝纤维本身在丝蛋白基体中的浸润性并不理想,进而导致了丝纤维不能对丝蛋白基体起到相应的增强或增韧作用.基于此,通过采用溴化锂水溶液对定向排列的蚕丝纤维进行部分溶解后,再与高浓度的再生丝蛋白水溶液进行溶液浇铸,所制得的全丝蛋白复合材料其力学性能与纯丝蛋白膜相比将有明显的增强^[16].

由此可见,要制备性能优异的蚕丝纤维/高分子复合材料,关键是改善蚕丝纤维和高分子基体之间的界面性能,方法之一是对蚕丝纤维进行适当的表面修饰.本文在制备蚕丝纤维/丝蛋白复合材料的基础上,进一步研究了溴化锂预处理以及甲醇后处理对改善蚕丝纤维与丝蛋白基体间界面粘结力的影响,并在探讨其机理的基础上进行了相应的力学优化.

1 实验部分

1.1 蚕丝纤维/丝蛋白复合材料的制备

将脱胶桑蚕丝溶于 40°C 的 9 mol L^{-1} 溴化锂

* 2011-03-07 收稿, 2011-04-29 修稿; 国家自然科学基金(基金号 21034003)和国家高技术研究发展计划(863 计划,项目号 2008AA032102)资助项目; ** 通讯联系人, E-mail: zzshao@fudan.edu.cn
doi:10.3724/SP.J.1105.2011.11040

水溶液中,所得溶液经纱布粗滤后,置于透析袋中用去离子水透析 3 天.透析液离心除杂后,再用吸水剂浓缩以获得质量分数约为 15% 的再生丝蛋白(RSF)水溶液(具体过程参见文献[17]).

将脱胶桑蚕丝单向排列后,用不同浓度的溴化锂水溶液(3,6 和 9 mol L⁻¹)浸泡 5 min 至 24 h,再以去离子水洗涤并除去表面残留的溴化锂.将经预处理的蚕丝纤维在前述质量分数为 15% 的再生丝蛋白水溶液中完全浸润并除泡静置,最后在室温条件下干燥成膜状的蚕丝纤维/丝蛋白复合材料(具体过程参见文献[16]).所得复合材料的膜厚约为 200 μm.

将制得的蚕丝纤维/丝蛋白复合材料继续在 100% 甲醇中浸泡 24 h 作为后处理,并通过真空干燥除去残留的甲醇.

为方便比较和讨论,本文中所有蚕丝纤维/丝蛋白复合材料的纤维含量均被控制为 20 wt%.

1.2 测试与表征

在室温和相对湿度 50% 的条件下,采用 Instron 5565 型万能材料试验机对蚕丝纤维/丝蛋白复合材料的轴向(与丝纤维排列方向平行)和横向(与丝纤维排列方向垂直)拉伸性能以及蚕丝纤维的力学性能分别进行测试.夹具距离为 20 mm;拉伸速率分别为 2 mm min⁻¹(轴向)和 0.2 mm min⁻¹(横向).所有试样的拉伸强度、断裂伸长率以及断裂能的数据都是 10 次以上实验结果的平均,其中计算复合材料断裂能时丝蛋白密度取 1.3 g cm⁻³[18].

采用荷兰 PANalytical 公司的 X'Pert PRO X-射线衍射仪对蚕丝纤维在溴化锂预处理前后的结构变化进行广角 X-射线衍射分析.铜靶,管电压 40 kV,管电流 40 mA,扫描速率 0.05° s⁻¹,扫描范围 5°~30°.

采用 TS 5136MM 可变真空扫描电镜(SEM)观察蚕丝纤维/丝蛋白复合材料经拉伸后的断面形貌,测试电压为 20 kV.所有样品在观察前都进行了表面喷金处理.

2 结果与讨论

2.1 溴化锂预处理对蚕丝纤维/丝蛋白复合材料力学性能的影响

在蚕丝纤维/丝蛋白复合材料的制备过程中,实验结果已表明采用溴化锂水溶液对蚕丝纤维的表面进行部分溶解的预处理,有助于通过蚕丝纤维本身的强韧性来改善丝蛋白基体的力学脆性^[16].由于蚕丝在高浓度溴化锂水溶液(如 9 mol L⁻¹)中可以完全溶解,而在低浓度溴化锂水溶液(如 3 mol L⁻¹)中仅会发生轻微的溶胀^[19].因此,必须进一步研究和优化溴化锂溶液浓度以及预处理时间等因素对改善蚕丝纤维与丝蛋白基体间的界面性能、进而提高复合材料的力学性能的影响.

溴化锂水溶液的浓度对蚕丝纤维/丝蛋白复合材料拉伸性能的影响如图 1 所示.丝蛋白基体本身表现为力学脆性,其拉伸强度、断裂伸长率及拉伸断裂能分别为 60 MPa、2.1% 和 0.5 kJ kg⁻¹.将单向排列的蚕丝纤维与之直接复合后,复合材料样品轴向拉伸性能的测量值分别增至 119 MPa、21.4% 和 14.2 kJ kg⁻¹,但此时蚕丝纤维与丝蛋白基体明显分离,意味两者之间并无良好的界面粘结力,蚕丝纤维组分对复合材料的力学性能具有主要的贡献(详见下文).在相同的纤维含量(20 wt%)和预处理时间(10 min)的条件下,采用 3 mol L⁻¹溴化锂对蚕丝纤维预处理得到的复合材料,其轴向力学性能未有进一步的改善,这可能是因为蚕丝纤维在低浓度的溴化锂溶液中其表面并非溶解而仅发生了轻微的溶胀所致.通过 6

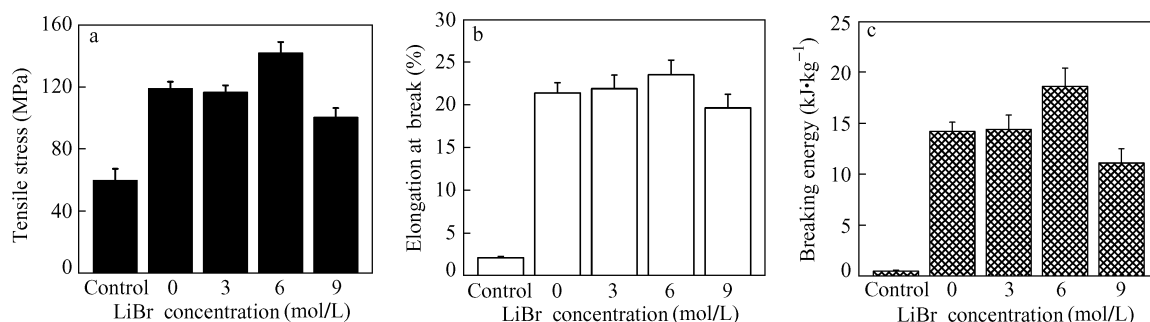


Fig. 1 Longitudinal tensile properties of RSF matrix (control) and silk fiber/fibroin composites in correlation with the concentration of LiBr aqueous solution employed for pretreatment (amount of the silk loaded: 20 wt%; time of pretreatment: 10 min)

mol L^{-1} 溴化锂预处理得到的复合材料, 其力学性能有了明显的提高, 轴向断裂强度、断裂伸长率和断裂能分别达到 142 MPa、23.5% 和 18.6 kJ kg^{-1} . 但当溴化锂溶液的浓度提高到 9 mol L^{-1} 时, 经预处理制得的样品反而出现了力学性能的下降. 究其原因, 很可能是高浓度的溴化锂水溶液对蚕丝纤维的溶解力较强, 破坏了蚕丝纤维的 β -折叠有序结构并造成了其自身力学性能的降低.

蚕丝纤维受溴化锂水溶液预处理时间的不同也将对蚕丝纤维/丝蛋白复合材料的力学性能产生一定的影响. 如图 2 所示, 在前述 6 mol L^{-1} 溴化锂水溶液的预处理条件下, 随着处理时间的延长, 复合材料的轴向拉伸性能先是有了提高, 然后随处理时间的继续增加又发生了下降. 力学结果表明, 采用 6 mol L^{-1} 溴化锂水溶液对蚕丝纤维进行预处理, 最佳处理时间约为 10 min.

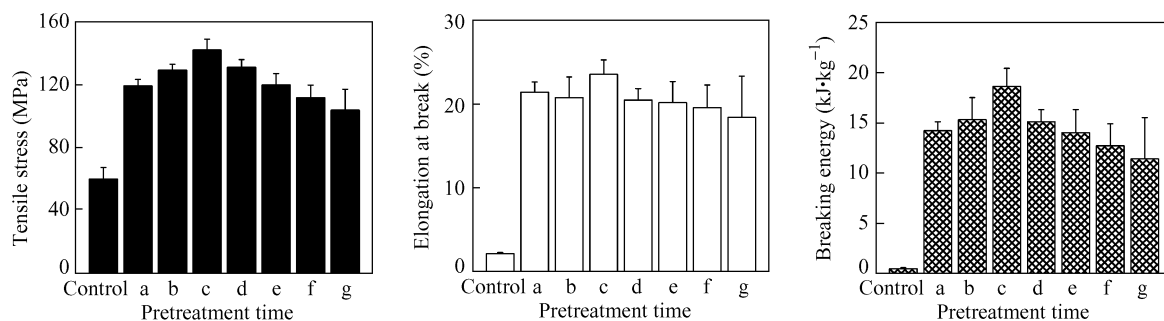


Fig. 2 Longitudinal tensile properties of RSF matrix (control) and silk fiber/fibroin composites after the pretreatment of 6 mol L^{-1} LiBr aqueous solution for 0 min, 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 6 h and 24 h (a ~ g), respectively (Amount of the silk loaded: 20 wt%)

进一步通过广角 X-射线衍射和拉伸测试对预处理前后的蚕丝纤维进行表征和比较. 结果显示, 未经溴化锂处理的脱胶丝纤维在 9.4° 和 20.6° 处出现了 β -折叠结构的特征衍射峰^[20] (图 3(A), 曲线 a); 经 6 mol L^{-1} 溴化锂处理 10 min 至 24 h 后, 脱胶丝纤维这两个特征峰的峰位和相对强度均未发生明显变化 (图 3(A), 曲线 b 和曲线 c), 表明 6 mol L^{-1} 溴化锂的处理方式没有对蚕丝

纤维的有序结构即规整的 β -折叠结构造成显著的破坏. 然而, 经 9 mol L^{-1} 溴化锂水溶液处理仅 10 min 后, 丝纤维衍射峰的相对强度就已经发生了较为明显的降低 (图 3(A), 曲线 d); 当处理时间超过 1 h 后, 蚕丝纤维甚至已完全溶解于 9 mol L^{-1} 溴化锂水溶液中. 将此溶液进一步透析所制得的再生丝蛋白膜, 在衍射图上表现为一个在 $10^\circ \sim 30^\circ$ 范围内的弥散宽峰 (图 3(A), 曲线 f). 显

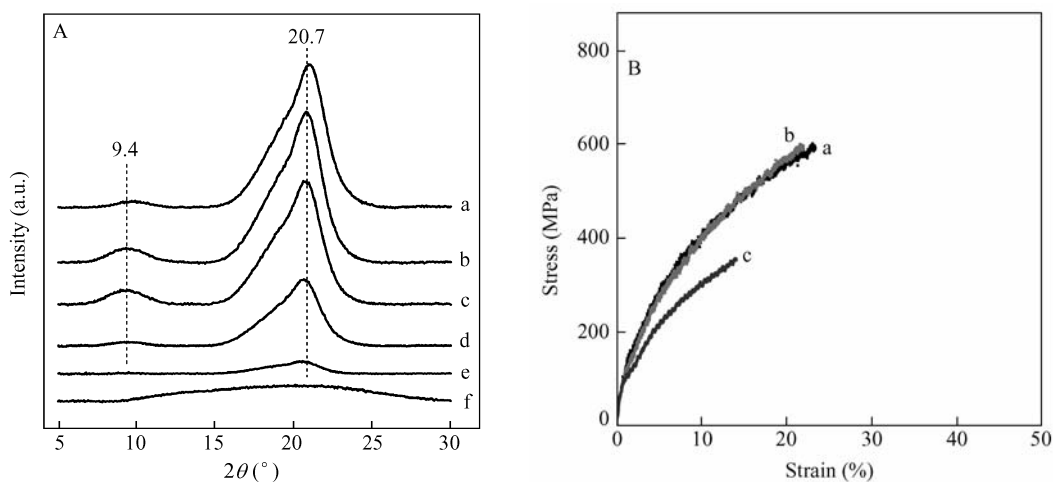


Fig. 3 (A) X-ray diffraction patterns of silk fibers before (a) and after the pretreatment of LiBr aqueous solution (b ~ d) ((b) & (c) were pretreated by 6 mol L^{-1} LiBr for 10 min and 24 h, respectively, (d) was pretreated by 9 mol L^{-1} LiBr for 10 min) and pure RSF films (e ~ f) ((e) was treated by methanol and (f) was untreated); (B) Stress-strain curves of silk fibers before (a) and after treatment of 6 (b) and 9 (c) mol L^{-1} LiBr solution for 10 min, respectively

然, 蚕丝纤维中丝蛋白的 β -折叠结构在 9 mol L^{-1} 溴化锂水溶液的作用下将逐渐被破坏, 直至转变为无定型的构象 (即蚕丝的溶解)^[21]. 另一方面, 图 3(B) 中对蚕丝纤维拉伸测试的结果也表明, 6 mol L^{-1} 溴化锂水溶液处理过的蚕丝纤维与处理前相比, 其力学性能并未发生明显的改变 (断裂强度: 0.59 GPa versus 0.64 GPa , 断裂伸长率: 21.8% versus 23.4%); 采用 9 mol L^{-1} 溴化锂处理仅 10 min 后, 蚕丝纤维的断裂强度和断裂伸长

率则分别降为 0.36 GPa 和 13.9% . 上述实验结果均提示, 蚕丝纤维经 6 mol L^{-1} 溴化锂水溶液预处理后, 至多其表面的结构有所变化而纤维基本性能并未受到损害; 但如果采用更高浓度的溴化锂水溶液 (如 9 mol L^{-1}), 即使预处理时间很短, 也可以过度地破坏蚕丝纤维中丝蛋白的有序结构并造成纤维力学性能显著的下降, 从而间接导致所得的蚕丝纤维/丝蛋白复合材料的力学性能变差.

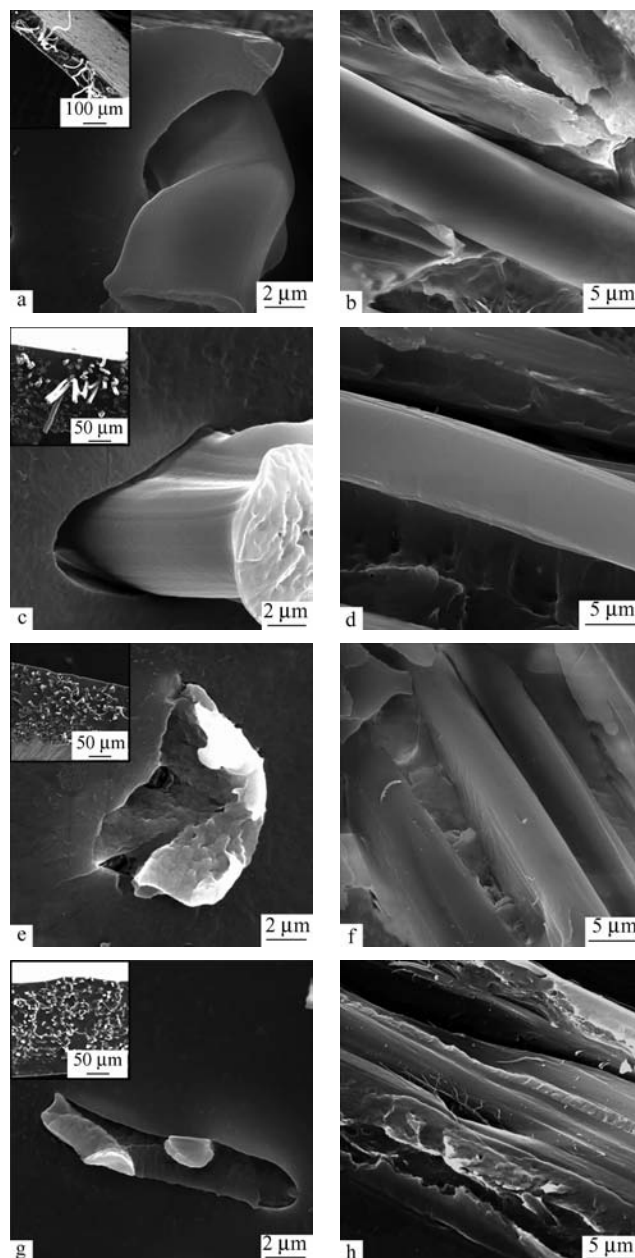


Fig. 4 SEM images of the transverse (a, c, e and g) and longitudinal (b, d, f and h) fracture section of silk fiber/frabroin composites; silk fibers were untreated (a & b), or pretreated by 3 mol L^{-1} (c & d), 6 mol L^{-1} (e & f) and 9 mol L^{-1} (g & h) LiBr aqueous solution, respectively.

Amount of the silk loaded: $20 \text{ wt}\%$; Time of pretreatment: 10 min

溴化锂处理前后蚕丝纤维与丝蛋白基体之间的界面结合性能也可以直观地通过观察复合材料的断面形貌来进行判断. 由图 4(a) 和 4(b) 可以发现, 对于未经蚕丝预处理制得的复合材料, 无论是在横向还是轴向断面中, 蚕丝纤维的表面都比较光滑, 并与丝蛋白基体之间存在着由于拉伸造成的清晰空隙; 同时, 从图 4(a) 及其内插图中看到, 拉伸复合材料时, 大量的蚕丝纤维从基体相中被“拔”出, 表明了未经处理的蚕丝纤维与丝蛋白基体之间粘结力较弱或相容性较差, 换言之, 此时材料的(表观)拉伸性能实际上仅是蚕丝纤维自身的贡献而并非其与基体同时发生断裂的结果. 图 4(c) 和 4(d) 中复合材料的断面形貌与之类似, 说明采用 3 mol L^{-1} 溴化锂对蚕丝纤维进行预处理也未达到改善基体与蚕丝纤维间界面性能的目的. 图 4(e) 和 4(f) 是采用 6 mol L^{-1} 溴化锂对蚕丝纤维进行预处理后制得的复合材料的断面形貌. 可以发现, 无论是在横向还是轴向断面中, 丝纤维的表面都比较粗糙, 且与丝蛋白基体之间没有清晰的界面; 从图 4(e) 及其内插图也可以看出, 此样品在拉伸时未发生大量丝纤维与丝蛋白基体分离的现象, 即蚕丝纤维和丝蛋白基体同时发生了断裂, 由此表明通过 6 mol L^{-1} 溴化锂的预处理, 蚕丝纤维与丝蛋白基体的界面粘结力得到了较大的改善. 若进一步增加用于预处理的溴化锂水溶液浓度至 9 mol L^{-1} , 同样也可实现蚕丝纤维与丝蛋白基体界面相容性的提高(图 4(g) 和 4(h)), 但从图 4(g) 中还可以发现, 如此处理过

后的蚕丝纤维其断面并非我们所熟悉的三角形横截面^[3]而是变得较不规则, 进一步表明高浓度溴化锂溶液对蚕丝纤维的整体结构和形貌造成了破坏, 进而不利于复合材料力学性能的提高.

2.2 甲醇后处理对蚕丝纤维/丝蛋白复合材料力学性能的影响

为了进一步提高蚕丝纤维与丝蛋白基体的界面粘结力及复合材料的力学性能, 在 6 mol L^{-1} 溴化锂对丝纤维实施预处理的基础上, 我们又对蚕丝纤维/丝蛋白复合材料进行了甲醇后处理. 表 1 为蚕丝纤维/丝蛋白复合材料以及纯丝蛋白膜在甲醇后处理前后的力学性能比较. 可以发现, 经甲醇后处理以后, 丝蛋白基体(即纯丝蛋白膜)的拉伸性能基本不变或者说反而稍有下降. 这意味着丝蛋白分子虽然在甲醇诱导下形成了 β -折叠(图 3(a), e), 但这些 β -折叠在基体中呈无序状排列^[15], 丝蛋白基体仍表现为力学脆性. 而甲醇后处理的复合材料与仅采用 6 mol L^{-1} 溴化锂对蚕丝预处理制得的样品相比, 材料的轴向拉伸强度有了进一步的提高, 但其断裂伸长率则稍有降低. 更为明显的是, 经甲醇后处理以后, 复合材料样品的横向拉伸强度及断裂伸长率都有大幅提高且远优于未经任何处理制得的复合材料样品. 由于横向拉伸时受力方向与蚕丝纤维的定向排列方向互相垂直, 所以其测量值实际上反映了蚕丝纤维与丝蛋白基体之间的粘结力大小; 由此表明通过甲醇后处理, 复合材料中蚕丝纤维和丝蛋白基体的界面粘结力得到了进一步的增强.

Table 1 Comparison of the mechanical properties of silk fiber/fibroin composites and pure RSF films before and after methanol post treatment

Samples	Tensile stress (MPa)		Elongation at break (%)	
	Longitudinal	Transverse	Longitudinal	Transverse
Untreated composite	119 ± 4	20 ± 3	21.4 ± 0.2	1.3 ± 0.1
LiBr pretreated composite	142 ± 7	32 ± 3	23.5 ± 1.7	1.9 ± 0.3
Methanol post-treated composite	153 ± 4	46 ± 4	16.2 ± 2.6	2.4 ± 0.2
Untreated RSF film	60 ± 8		2.1 ± 0.2	
Methanol post-treated RSF film	51 ± 3		2.2 ± 0.1	

Amount of the silk loaded in the composites: 20 wt%

同时, 通过复合材料的断面形貌可以直观地观察甲醇后处理对蚕丝纤维和丝蛋白基体界面性能的影响. 从图 5(a) 复合材料轴向拉断面的扫描电镜照片可以看出, 蚕丝纤维与丝蛋白基体在拉伸过程中同时发生了断裂; 尤其是图 5(b) 横向拉断面的扫描电镜照片明确表示, 在横向拉伸过程中, 不仅发生了蚕丝纤维与丝蛋白基体之间的剥

离(类似图 4(f)), 甚至还发生了蚕丝纤维自身的层间撕裂而出现大量的蚕丝微纤. 这充分说明了通过甲醇后处理, 蚕丝纤维与丝蛋白基体之间的界面粘结力(相容性)有了更好的改善.

2.3 蚕丝纤维与丝蛋白基体界面改善的机理

如前所述, 普通蚕丝纤维与丝蛋白基体由于丝蛋白聚集态结构的不同, 两者之间的界面结合

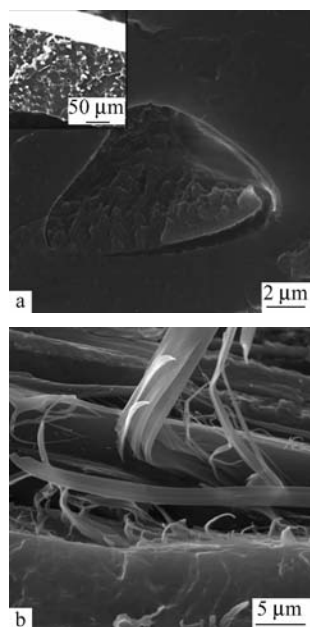


Fig. 5 SEM images of the transverse (a) and longitudinal (b) fracture section of silk fiber/fibroin composites after methanol post treatment

性能并不理想. 而采用溴化锂预处理以及进一步的甲醇后处理, 将增强两相间的界面粘结力, 从而达到了提高蚕丝纤维/丝蛋白复合材料整体力学性能的目的. 基于此, 我们对于通过这两种处理方式以改善蚕丝纤维/丝蛋白复合材料界面性能给出了可能的机理: 蚕丝纤维中的丝蛋白分子链以不溶性的 β -折叠规整结构为主, 在中等浓度(如 6 mol L^{-1})溴化锂水溶液预处理下, 仅在其纤维表面上发生了部分丝蛋白分子链或链段(主要在非

晶部分)的有限溶解并形成无规线团的结构, 而蚕丝纤维中大部分的规整结构即高度取向的 β -折叠结构却未受到影响; 这些“相对自由”的丝蛋白链段在基体浸润过程中, 与基体相中的丝蛋白无规线团自发地互穿缠结, 进而将丝蛋白基体与表面处理过的丝纤维“绑定”在一起, 起到了相应的增容作用. 由于甲醇会诱导溶液中或固体膜中的丝蛋白分子链发生从无规线团/螺旋向 β -折叠的构象转变^[11], 因此经甲醇后处理后, 原本为无规线团且相互缠结的丝蛋白分子链(分别位于基体和丝纤维表面)会在界面处形成新的 β -折叠结构, 能起到类似“物理交联点”的作用, 从而进一步增强了蚕丝纤维与丝蛋白基体之间的粘结力, 由此导致蚕丝纤维/丝蛋白复合材料具有较好的综合力学性能.

3 结论

通过溴化锂预处理和甲醇后处理两种方法, 改善了蚕丝纤维/丝蛋白复合材料的界面性能. 其中, 中等浓度的溴化锂水溶液可以对蚕丝纤维表面部分溶解, 达到其与丝蛋白基体增容的目的. 而甲醇可以诱使丝蛋白分子链段在纤维/基体界面处形成 β -折叠, 增强两相间的粘结力. 因此, 通过这两种简单温和的处理方法, 蚕丝纤维/丝蛋白复合材料的力学性能得到了较大的提高, 这就为动物丝作为“二维”或“三维”结构性复合材料的广泛应用提供了可行的途径.

REFERENCES

- 1 Nishino T. Green Composites: Polymer Composites and the Environment, Chapter 4. edited by Bailie C. Cambridge, UK: Woodhead Publishing, 2004. 49 ~ 80
- 2 Wen Jianchuan(文建川), Yao Jinrong(姚晋荣), Shao Zhengzhong(邵正中). Acta Polymerica Sinica(高分子学报), 2011, (1): 12 ~ 23
- 3 Fu C J, Shao Z Z, Fritz V. Chem Commun, 2009, (43): 6515 ~ 6529
- 4 Setua D K, Dutta B. J Appl Polym Sci, 1984, 29(10): 3097 ~ 3114
- 5 Lee S M, Cho D, Park W H, Lee S G, Han S O, Drzal L T. Comp Sci Technol, 2005, 65(3-4): 647 ~ 657
- 6 Kim H S, Park B H, Yoon J S, Jin H J. Polym Int, 2007, 56(8): 1035 ~ 1039
- 7 Cheung H Y, Lau K T, Tao X M, Hui D. Composites Part B-Engineering, 2008, 39(6): 1026 ~ 1033
- 8 Li W, Qiao X Y, Sun K, Chen X D. J Appl Polym Sci, 2008, 110(1): 134 ~ 139
- 9 Chen X, Knight D P, Shao Z Z, Vollrath F. Polymer, 2001, 42(25): 9969 ~ 9974
- 10 Unger R E, Wolf M, Peters K, Motta A, Migliarese C, Kirkpatrick C J. Biomaterials, 2004, 25(6): 1069 ~ 1075
- 11 Chen Xin(陈新), Zhou Li(周丽), Shao Zhengzhong(邵正中), Zhou Ping(周平), Knight D P, Vollrath F. Acta Chimica Sinica(化学学报), 2003, 61(4): 625 ~ 629
- 12 Zhou Wen(周文), Huang Yufang(黄郁芳), Shao Zhengzhong(邵正中), Chen Xin(陈新). Acta Chimica Sinica(化学学报), 2007, 65(19): 2197 ~ 2201
- 13 Zhong Yiming(钟一鸣), Yang Yuhong(杨宇红), Chen Xin(陈新), Shao Zhengzhong(邵正中). Acta Polymerica Sinica(高分子学报),

- 2009, (10):1056 ~ 1061
- 14 Li M Z, Lu S Z. China patent, ZL 02138127. 5. 2004-12-15
- 15 Yin J W, Chen E Q, Porter D, Shao Z Z. *Biomacromolecules*, 2010, 11(11):2890 ~ 2895
- 16 Yuan Q Q, Yao J R, Chen X, Huang L, Shao Z Z. *Polymer*, 2010, 51(21):4843 ~ 4849
- 17 Chen X, Shao Z Z, Zhou L. China patent, ZL 03142201. 2. 2005-09-21
- 18 Wang Y Z, Kim H J, Vunjak-Novakovic G, Kaplan D L. *Biomaterials*, 2006, 27(36):6064 ~ 6082
- 19 Sohn S, Strey H H, Gido S P. *Biomacromolecules*, 2004, 5(3):751 ~ 757
- 20 Krejchi M T, Cooper S J, Deguchi Y, Atkins E, Fournier M J, Mason T L, Tirrell D A. *Macromolecules*, 1997, 30(17):5012 ~ 5024
- 21 Cao Hui(曹惠), Chen Xin(陈新), Shao Zhengzhong(邵正中). *Acta Chimica Sinica(化学学报)*, 2008, 66(18):2059 ~ 2064

IMPROVING THE MECHANICAL PROPERTIES OF SILK FIBER/FIBROIN COMPOSITES BY INTERFACIAL MODIFICATION

YUAN Qingqing, YAO Jinrong, SHAO Zhengzhong

(Key Laboratory of Molecular Engineering of Polymers of Ministry of Education, Department of Macromolecular Science,
Advanced Materials Laboratory, Fudan University, Shanghai 200433)

Abstract In order to fabricate a high performance silk fiber/fibroin composite, both effects of LiBr pretreatment and methanol post treatment on the interface compatibility between the silk fiber and the silk fibroin matrix were studied in this article. The mechanical properties, structure and morphology of the silk fiber/fibroin composite were investigated *via* tensile test, X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), *etc.* The results of tensile test demonstrated that the optimized pretreatment method was achieved by employing 6 mol L⁻¹ LiBr aqueous solution on aligned silk fibers for 10 min. Under such pretreatment, the longitudinal tensile stress, elongation at break and breaking energy of the silk fiber/fibroin composite with a silk amount of 20 wt% were 142 MPa, 23.5% and 18.6 kJ kg⁻¹, respectively. After methanol post treatment, the interface adhesions of the silk fiber/fibroin composite were further enhanced as compared to the untreated ones. The transverse tensile stress and elongation at break were 46 MPa (versus 20 MPa) and 2.4% (versus 1.3%), respectively. Besides, SEM images of the fracture section of silk fiber/fibroin composites in the directions parallel and perpendicular to the fiber array also showed that the compatibility between the silk fiber and the silk fibroin matrix was improved after both treatments.

Keywords Animal silk, Secondary structure, Fiber modification