

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 8.771
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

SOI: [1.1/TAS](#) DOI: [10.15863/TAS](#)

International Scientific Journal Theoretical & Applied Science

p-ISSN: 2308-4944 (print) e-ISSN: 2409-0085 (online)

Year: 2022 Issue: 10 Volume: 114

Published: 24.10.2022 <http://T-Science.org>

Issue

Article



Bekzod Matnazarovich Matyakubov

Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan
University of Public Security of the Republic of Uzbekistan
Doctor of Philosophy (PhD) in Physical and Mathematical Sciences

Mirzhalol Eslamasov

Mirzo Ulugbek National University of Uzbekistan
undergraduate

SOME CHARACTERISTICS OF NANOFIBER NANOPOROUS MATERIALS

Abstract: The article presents the results of a study on the production of nanofibre anisotropic nanoporous materials based on silk fibroin (FS) and Acrylonitrile Copolymer (Co-An) of nanofibers in the form of a thin material. The dependence of the anisotropy, which characterizes the structural states of the obtained thin-layer polymeric materials, on the deformation effects, their sorption and filtration properties has been studied. Wide possibilities of using nanofiber nonwoven materials as nanofilters and the efficiency of the filtration process of nonwoven materials with an increase in the size of their nanopores.

Key words: nanofiber, nanomaterial, formation, polymer, structure, temperature.

Language: Russian

Citation: Matyakubov, B. M., & Eslamasov, M. (2022). Some characteristics of nanofiber nanoporous materials. *ISJ Theoretical & Applied Science*, 10 (114), 301-306.

Soi: <http://s-o-i.org/1.1/TAS-10-114-43> **Doi:**  <https://dx.doi.org/10.15863/TAS.2022.10.114.43>

Scopus ASCC: 3100.

НЕКОТОРЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ НАНОВОЛОКОННЫХ НАНОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация: В статье представлены результаты исследований по производству нановолоконных анизотропных нанопористых материалов на основе фиброина шелка (ФС) и сополимера акрилонитрила (Co-An) нановолокон в виде тонкого материала. Исследована зависимость анизотропии, характеризующей структурные состояния полученных тонкослойных полимерных материалов, от деформационных воздействий, их сорбционных и фильтрационных свойств. Широкие возможности использования нановолоконных нетканых материалов в качестве нанофильтров и эффективность процесса фильтрации нетканых материалов с увеличением размера их нанопор.

Ключевые слова: нановолокно, наноматериал, формирование, полимер, структура, температура.

Введение

Динамичное развитие современной наноауки и нанотехнологии тесно связано со созданием новых наноматериалов, в частности, нановолокон полимеров с уникальными свойствами [1]. Нановолокна формируют из прядильных растворов и расплавов полимеров путем вытягивания жидкой струи посредством сильного электрического поля, т.е. методом электроформования (электроспиннинга) [2].

Метод основан на осуществление превращения «струя-нановолокно» в воздухе между анода (фильера) до катода (барабан или экран). Высокое напряжение, подаваемое на анод не только вытягивает молекул полимеров из струи в направлении катода, но и осуществляет ориентационно-скрученное структурообразование макромолекул в форме нановолокон [3]. Технически принятие нановолокон на стационарный экран является

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 8.771
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

простым, что позволяет непосредственной укладке формируемого нановолокна на поверхность экрана в виде нетканого материала. Причем, полученный нетканый материал характеризуется нанопористостью [4].

Характеристики нановолоконных нетканых материалов и их нано пористость во многом зависит от условий электроспиннинга и укладки нановолокон на поверхности экрана – приемника [5]. В этом большой интерес представляет получение нановолоконных нанопористых нетканых материалов на основе местных биосовместимых полимеров, в частности, фиброина и целлюлозы, выделенных, соответственно, из отходов переработки кокона шелка и хлопкового сырья, например, лигнина. Нановолокна фиброина характеризуются с выраженной био- активностью, которой наиболее ярко проявляется на поверхностном слое нанопористого нетканого материала. Внутри таких материалов нановолокна находится в произвольно-уплотненной форме, т.е. в неупорядоченном состоянии [6].

В таком случае пространства между нановолокнами образованные поры, нанопоры в том числе, имеют различные размеры и размерности. Поскольку, нановолокна проявляют выраженной поверхностной активности, то это явление в таких разноразмерных порах и нанопорах проявляется различной степени, и главное в зависимости от формы и размеры данных пор проходит через поры различные количества вещества в газообразном и жидкофазном состоянии. Проявление таких разнообразных свойств активности в нановолоконных нетканых материалах усложняют проявление свойств характерных для наноматериала. Например, при практическом применении нановолоконных материалов в качестве биоактивных покрытий открытых ран очень важно наличие в них нанопоры с определенными размерами, способными пропускать через себя определенного объема вещества, воздуха и т.п. Поэтому, целесообразно получение нетканых материалов, в которых поверхностный слой состоял из биоактивных биосовместимых нановолокон и внутри были нанопоры с определенными размерами. Такие нанопористые наноматериалы, безусловно, находят широкое практическое применение в области медицины, фармацевтики, косметологии, текстиля, экологии и т.п [7].

Для получения таких нанопористых материалов необходимо усовершенствование способа (установки и метода) электроспиннинга со специальным устройством приёмника (экрана), способного осуществлять равномерной укладки нановолокон с образованием однотипных нанопор в получаемом нетканом материале.

В целом, усовершенствование способа электроспиннинга нановолокон на уровне нанотехнологии современных материалов, прежде всего, нанопористых нетканых материалов на основе местных много тоннажных биополимеров является весьма актуальным научным направлением прикладных исследований [8].

Выявлено, что в зависимости от условий формования получают нановолокна с толщиной 5 - 500 nm, а толщина нетканого материала может быть регулирована от 10 μm до десятки mm. В случае полиэлектролитов высокое напряжение способствует локализацию мобильных ионогенных групп макромолекул на поверхности нановолокон и в результате полученный нановолоконный нетканый материал обладает выраженной поверхностной активностью [9]. Особое внимание привлекает следующие моменты: - формование нановолокон на основе биополимеров (например, фиброина, коллагена, хитозана), содержащих положительно заряженных аминных групп позволяет получить нетканые бактерицидные материалы, поскольку, аминные группы блокируют отрицательно заряженных бактерий. Такие материалы могут быть применены в качестве биоразлагаемые перевязочные средства или покрытия для открытых ран [10]; - в случае формования нановолокон на основе ионогенных биосовместимых полимеров, в частности, сополимера акрилонитрила (АК:МА:ИК) получают нетканые материалы с высокой гибкостью и выраженной поверхностной активностью, проявляющие взаимодействия с различными веществами. Такие нетканые материалы могут быть использованы в качестве высокоэффективные наночистоты для газообразных и жидкофазных веществ. Исходя из этого исследовали поверхностно-активных свойств нановолокон на основе фиброина шелка и сополимера акрилонитрила [11].

В качестве объектов исследования выбрали волокон фиброин шелка (ФШ), очищенного от серицина и жировосков, а также волокон сополимера акрилонитрила (Со-АН), произведенного в ОАО «Навоиазот». Волокна ФШ растворяли в 50 % CaCl_2 в целях исключения возможных деструкций цепей. Далее, проводили диализ против ионов CaCl_2 , и полученный порошок аморфизированного фиброина растворяли в муравьиной кислоте (HCOOH). Опыты показали, что растворы ФШ с концентрацией $C = 5 - 20\%$ в HCOOH пригодны для получения нановолокон с толщиной 100-300 nm методом электроспиннинга при напряжении 3 - 6 kV/cm.

Прядильные растворы со-АН приготовили в ДМФА с $C = 5 - 10\%$ в ДМФА. Выявлено, что при таком же диапазоне напряжения 3 - 6 kV/cm

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
 ISI (Dubai, UAE) = 1.582
 GIF (Australia) = 0.564
 JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
 ПИНЦ (Russia) = 3.939
 ESJI (KZ) = 8.771
 SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
 PIF (India) = 1.940
 IBI (India) = 4.260
 OAJI (USA) = 0.350

формируются нановолокон со-АН, однако толщина нановолокон при этом колеблется в интервале 50 - 500 nm.

При этом было очевидно концентрирование ионогенных групп макромолекул на поверхности нановолокон, следовательно, проявление выраженных поверхностно-активных свойств их при контакте составляющими (атомами, молекулами, ионами, частицами) окружающей среды. Такие особенности нановолокон исследовали методами физической химии, в частности, сорбции паров, нанофильтрации

жидкостей, электроосмоса ζ -потенциала, а также испытали в качестве биопокрытия [12].

Сорбции паров. Опыты проводили на высоковакуумной установке с ртутными затворами и кварцевыми весами Мак-Бэна при 298 К и остаточном давлении воздуха 10^{-3} - 10^{-4} Па. В качестве сорбата выбрали этанола и воды. Получили типичные S-образные изотермы сорбции, которые приведены на рис.1 в виде зависимости показателя сорбции (x/m) от относительной влажности (P/P_0) для нановолокон фиброина и Со-АН.

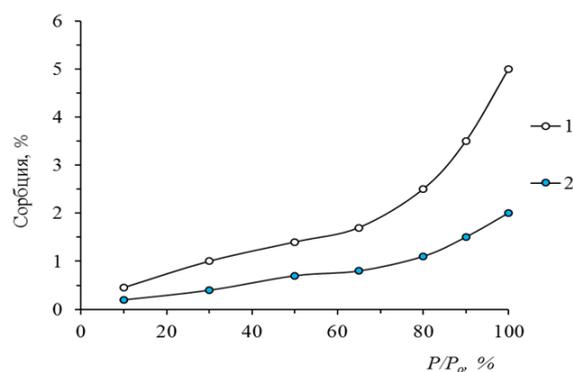


Рис. 1. Изотермы сорбции паров этанола (1, 2) и воды (1', 2') для нановолокон ФШ (1, 1') и со-АН (2, 2').

Видно, что нановолоконные образцы сравнительно больше сорбируют паров воды, чем этанола. Причем, такое явление заметно ярче проявляется в случае образца ФШ. Данное различие по-видимому, обусловлено с плотной упаковкой гибкоцепных молекул со-АН по сравнению жесткоцепных молекул ФШ в нановолокнах. А также наличием сравнительно больших количества гидрофильных групп в цепях ФШ. Подобные различия обнаружили при расчете капиллярно-пористых и структурных показателей нановолокон, а именно, сорбционного объема (X_m), удельной поверхности (S_{y0}), суммарного объема пор (W_0), среднего

радиуса пор (r_k) нановолокон приведены в табл. 1. Видно, что значение показателей сравнительно низкое в случае паров этанола, чем воды как для со-АН, так и для ФШ. Заметно завышенное значение в случае ФШ, т.е. большие объемы пор обусловлены наличием в молекулах фиброина крупных аминокислотных остатков типа аспаргиновых и глутаминовых, которые не укладываются как в α -спиральных, так и в β -структурных формах данного белка в волокнах. Тем не менее радиусы пор достаточно большие для проникновения атомов и не больших молекул в объем нановолокон [13].

Таблица 1. Капиллярно-пористые и структурные показатели нановолокон

Образец	ФШ	Со-АН	ФШ	Со-АН
	Этанол		Вода	
X_m , g/g	0,0045	0,0041	0,0054	0,0052
S_{y0} , m ² /g	14,72	12,91	23,04	18,33
W_0 , cm ³ /g	0,028	0,020	0,042	0,037
r_k , Å	38,27	31,41	45,26	36,55

Таким образом, из полученных результатов следуют, что нановолокна ФШ и со-АН являются наноматериалов, способных сорбировать паров атомов и молекул с размерами не более 30-40 Å

сохраняя свои формы без существенных деформационных изменений [14].

Нанофильтрация. Безусловно, нетканые нанопористые материалы на основе поверхностно-активных нановолокон проявляют

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
РИИЦ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 8.771
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

специфические взаимодействия с газообразными и жидкофазными веществами, и могут селективно фиксировать или удерживать их составляющих в зависимости от химической природы, строения и размерности. Такая селективность наиболее ярко проявляется, когда через поверхностно-активный нанопористый материал пропускается коллоидная и молекулярно-дисперсная система.

Это обуславливало проведения настоящего опыта в целях выявления эффективности нановолоконного нанопористого материала со-АН в качестве нанофильтра, пропуская через него отработанного машинного масла, содержащего микро- и наноразмерных частиц. Причем, машинное масло является химически нейтральным относительно нановолокон со-АН. Это дало дополнительная возможность для проведения сравнительных опытов образцов нетканого материала со-АН, различающихся по размерам пор: 50, 100, 300 nm. При этом толщина нетканого материала составляла $d_n = 0,5$ mm.

Исследование проводили следующим образом, т.е. через нанофильтр массой (m_n), находящийся в длительном воронке, пропустили

$m_o = 100$ ml отработанного машинного масла, имеющего коричневого цвета. На выходе, т.е. после протекания масла через нанофильтр имело светло-желтый цвет и масса его уменьшалась (m_i), т.е. определенная часть массы (m_p) из состава удержалась на нанофилтре. Это свидетельствовало о протекании фильтрации масла, которая протекала интенсивно в течение 60-80 min. При этом эффективность фильтрации судили по отношению m_i/m_o по времени (t) наблюдения, построив графики, представленные на рис.2. Видно, что процесс фильтрации носит кинетический характер, т.е. с увеличением времени и размеров нанопор масса продукта фильтрации (m_i) повышается монотонно до 60-80 min, далее стабилизируется. Причем, уменьшение размеров поры нанофильтра способствует росту эффективности удержания примесей. Выявлено, что степень очистки отработанного машинного масла при пропускании через нанофильтры без всяких внешних давлений или деформационных воздействий составляет примерно 25 % в случае использования нанопоры 80 nm, почти 65 % в случае нанопоры 50 nm.

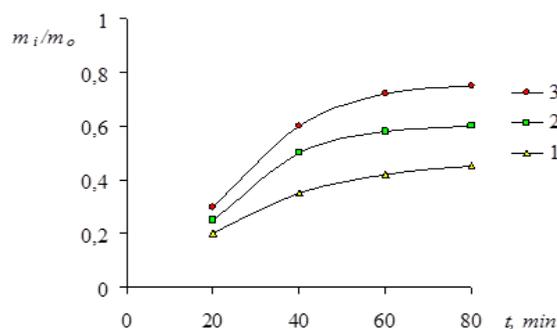


Рис.2. Зависимость относительной изменения массы (m) от времени (t) при пропускании машинного масла через нанофильтры Со-АН с различными размерами пор: 1 – 50 nm, 2 – 100 nm, 3 – 300 nm.

Это в принципе хороший результат для рекомендации нановолоконного нетканого нанопористого материала на основе Со-АН на практическое применение в качестве нанофильтров.

Электроосмос. Взаимодействие поверхностно-активных нановолоконных нетканых материалов с ионами металлов исследовали с помощью метода электроосмоса [15]. При этом в качестве нанопористой мембраны использовали нановолоконного нетканого материала на основе ФШ и подвижной дисперсной фазы водного раствора CuSO_4 (2%). Определяли значения ζ -потенциала, характеризующего устойчивости взаимодействия ионов с функциональными группами нановолокон

при перемещении дисперсной среды через мембраны под действием постоянного тока (рис.3.). Выявлено, что значение ζ -потенциала повышается от 40 до 80 mV при росте концентрации CuSO_4 от 0,5 до 2 %. Данные результаты свидетельствуют об устойчивости взаимодействий ионов с элементами нановолокон из-за поверхностной активности нетканого материала.

Таким образом, результаты показывают, что на основе фиброина возможно получение нановолоконных нетканых материалов с поверхностно-активными свойствами, достаточно устойчиво взаимодействующие и удерживающие ионы металлов в дисперсных средах.

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317	SIS (USA) = 0.912	ICV (Poland) = 6.630
ISI (Dubai, UAE) = 1.582	ПИИЦ (Russia) = 3.939	PIF (India) = 1.940
GIF (Australia) = 0.564	ESJI (KZ) = 8.771	IBI (India) = 4.260
JIF = 1.500	SJIF (Morocco) = 7.184	OAJI (USA) = 0.350

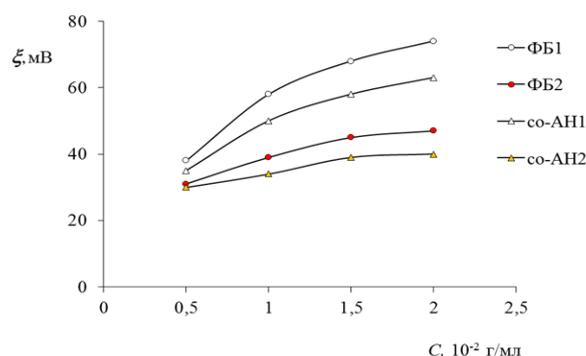


Рис.3. Зависимость значения ζ -потенциала от концентрации (C) раствора CuSO_4 для нановолоконного нетканого материала на основе ФШ.

Нановолоконные биопокрытия.

Поверхностно-активные нетканых материалы на основе Со-АН является биосовместимым, а на основе ФШ не только биосовместимым, но и биоактивным. Это представляло интерес проведения медико-биологических испытаний, например, в качестве покрытия открытых ран. Для этого из нановолоконных материалов Со-АН и ФШ нарезают квадратики с размерами $2 \times 2 \text{ см}^2$ и согласно [16] проводят стерилизацию посредством этилового спирта. Далее, в медико-биологическом лабораторном условии на поверхность открытых ран у крыс наложили квадратики и фиксировали их с краев посредством пластыров. Сравнительные наблюдения за заживлением ран проводили в прочих равных условиях с использованием для каждого образца наноматериалов по 10 крыс в течение 30 дней.

Результаты наблюдения обнаружили, что заживление открытых ран в случае использования биоактивных наноматериалов протекало значительно интенсивнее, чем биосовместимого образца. Биоактивные нанопокрытия способствовали практически полному заживлению ран в течение 14 суток, тогда как заживление ран при биосовместимом образце продолжалось до 21 суток. В конце заживления ран наноматериальные покрытия отпадали без всяких дополнительных усилий [17]. Отделившие от ран наноматериалы были анализированы на предмет сохранности структуры. Поляризационно-оптические и электронно-микроскопические наблюдения показали, что в целом нановолоконные структуры образцов сохранились. Контрольные наблюдения за физическим и медико-биологическим состоянием заживленных участков крыс, проведенные в

течение трех месяцев не характеризовались с каким-либо серьезным структурным изменением [18].

Таким образом, испытания нановолоконных материалов Со-АН и ФШ показали принципиальную возможность их применения в качестве покрытий открытых ран. На основе проведенных исследований показано, что на основе фиброина шелка и сополимера акрилонитрила, имеющих функционально-активных групп возможно получение нановолоконных нетканых материалов с выраженными поверхностно-активными свойствами. Исследование данных материалов на предмет выявления сорбционных характеристик, фильтрующих способностей, электрокинетических устойчивостей, биоактивных покрытий дали положительные результаты, на основе которых на последующем этапе возможна разработки наноматериалов со специальными свойствами [19].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Определены некоторые физико-химические и медико-биологические характеристики нановолоконных нанопористых нетканых материалов, необходимые для практического применения. В частности, выявлены сорбционные характеристики, фильтрующие способности, электрокинетические устойчивости, которые имеют важные значения для разработки нановолоконных нетканых материалов. Повышенное значение электрокинетического потенциала выше $\pm 30 \text{ мВ}$ показало стабильность и устойчивость взаимодействия нетканых анизотропных материалов с ионами электролита, со специальными свойствами.

Impact Factor:

ISRA (India) = 6.317
ISI (Dubai, UAE) = 1.582
GIF (Australia) = 0.564
JIF = 1.500

SIS (USA) = 0.912
ПИИИ (Russia) = 3.939
ESJI (KZ) = 8.771
SJIF (Morocco) = 7.184

ICV (Poland) = 6.630
PIF (India) = 1.940
IBI (India) = 4.260
OAJI (USA) = 0.350

References:

1. Valery, F., Kurenkov, H.-G.H., & Lobanov, F.I. (2002). Application of Polyacrylamide Flocculants for Water Treatment. *Chem. & Comp. Simul., Butlerov Communications*, 11(3), 31-40, 2002. <https://doi.org/10.4236/oalib.1106948>
2. Kurenkov, V.F., Snigirev, S.V., Churikov, F.I., et al. (1869). Preparation of Anionic Flocculant by Alkaline Hydrolysis of Polyacrylamide (Praestol 2500) in Aqueous Solutions and Its Use for Water Treatment Purposes. *Russ. J. of Appl. Chem.* 74, 445-448, 2001. <https://doi.org/10.1023/A:1012745611869>
3. Pilgunov, V.N., & Efremova, K.D. (2015). The outflow of a viscous fluid through round holes at low Reynolds numbers. *Aer.Sc. Jour.* (01), 31-57. 2015. <https://doi.org/10.7463/aersp.0115.0775178>
4. Davlyud D.N., et al. (2018). Rheological properties and concentration transitions in water-salt solutions of polyacrylamide and anionic (co) polymers of acrylamide. *Pro. of the Nat. Acad. of Sc. of Belarus Chem. Ser.* 54(3): 329-337. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-3-329-337>
5. Kholmuminov, A.A., & Matyakubov, B.M. (2021). Anisotropic properties of nanofiber porous materials of fibroin silk and cotton cellulose. *Mod. Phy.Let. B.*, 35(16), 2150276. <https://doi.org/10.1142/S0217984921502766>
6. Kholmuminov, A.A., Ashurov, N.S., Yunusov, M.Y., et al. (2013). Acrylonitrile copolymer nanofibers and their structural characteristics. *Polym. Sci. Ser. A* 55, 39-42. <https://doi.org/10.1134/S0965545X13010021>
7. Kholmuminov, A.A., Matyakubov, B.M., & Rakhmonov, T.T. (2021). Anisotropic, sorption and filtering properties of thin-layer polymer materials. *Chem. Mat. Sc. Res. J.*, 3(2). <https://doi.org/10.51594/CMSRJ.V3I2.216>
8. Umarbek, A., Vaxitovich, A., Raximova, Y., Karabayeva, M., Saidkulov, D., & Matyakubov, B. (2022). An Investigation of the Electrophysical Properties of Composite Ceramic Materials Containing Nickel Nanoparticles. *Phy. Chem. Res.*, 11(2), 231-239. <https://doi.org/10.22036/pcr.2022.335151.2063>
9. Shatat, R.S., Niazi, S.K., & Ariffin, A. (2017). Synthesis and Characterization of Different Molecular Weights Polyacrylamide. *IOSR Jour. of Appl. Chem.* 10(4). 67-73. <https://doi.org/10.9790/5736-1004016773>
10. Wever, D.A.Z., Raffa, P., Picchioni, F., & Broekhuis, A.A. (2012). Acrylamide Homopolymers and Acrylamide-N-Isopropylacrylamide Block Copolymers by Atomic Transfer Radical Polymerization in Water. *Macromolecules.* 45(10), 4040-4045. <https://doi.org/10.1021/ma3006125>
11. Ma, J., Zheng, H., Tan, M., Liu, L., Chen, W., Guan Q., & Zheng, X. (2013). Synthesis, characterization, and flocculation performance of anionic polyacrylamide P (AM-AA-AMPS). *Jour. of Appl. Poly. Sc.* 129(4). 1984-1991. <https://doi.org/10.1002/app.38900>
12. You, L., Lu, F., Li, D., Qiao, Z., & Yin, Y. (2009). Preparation and flocculation properties of cationic starch/chitosan crosslinking-copolymer., *J. Hazard Mater.* 172(1), 38-45. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.06.120>
13. Kholmuminov, A.A., & Matyakubov, B.M. (2019). Nano-Fiber Nonwoven Materials of Polymers with Surface-Active Properties. *Journal of Scientific and Engineering Research*, Vol 6(11): pp. 232-235 ISSN: 2394-2630 CODEN(USA): JSERBR www.jsaer.com
14. Perepelkin, K. E. (2005). "Principles and Methods of Modification of Fibers and Fiber Material," *Fibre, Chemistry*, Vol. 37, pp. 123-140. <https://doi.org/10.1007/s10692-005-0069-6>
15. Ryo, U., Yutaka, S., Hiraku, I., Munenori, S., & Takeki, M. (1991). "Shrink Resist Treatment for Wool Using Mul-tifunctional Epoxides," *Textile Research Journal*, Vol. 61, No. 2, pp. 89-93. <https://doi.org/10.1177/004051759106100206>
16. Jeanette, M. C., Yao, J., & Alberto, N. (2004). "DCCA Shrink Proofing of Wool Part 1: Importance of Antichlor Natio- n," *Textile Research Journal*, Vol. 74, 2004, pp. 555-560. <https://doi.org/10.1177/004051750407400616>
17. Jeanette, M. C., Yao, J., & John, G. P. (2005). "Combined Bleaching, Shrinkage Prevention and Biopolishing of Wool Fabrics," *Textile Research Journal*, Vol. 75, No. 2, pp. 169-1764. <https://doi.org/10.1177/004051750507500215>
18. Jeanette, M. C. (2007). "En-zyme—Mediated Cross Linking of Wool, Part 1: Transglutaminase," *Textile Research Journal*, Vol. 77, No. 4, pp. 214-221. <https://doi.org/10.1177/0040517507076327>
19. Zhang, Y. O. (2002). "Applications of Natural Silk Protein Sericin in Biomaterials," *Biotechnology Advances*, Vol. 20, pp. 91-96. [https://doi.org/10.1016/S0734-9750\(02\)00003-4](https://doi.org/10.1016/S0734-9750(02)00003-4)