

# 木薯蚕丝纤维的热学性能研究

黄继伟<sup>1,2</sup>, 赵树强<sup>1</sup>, 宁晚娥<sup>1</sup>, 林海涛<sup>1</sup>, 凌新龙<sup>1</sup>, 岳新霞<sup>1</sup>, 蒋芳<sup>1</sup>

(1. 广西科技大学 生物与化学工程学院, 广西 柳州 545006; 2. 苏州大学 纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215123)

**摘要:** 木薯蚕丝是仅有的几种被广泛饲养生产的野蚕丝之一, 极具开发利用价值, 研究与认识木薯蚕丝结构与性能是进一步开拓其应用领域的重要基础, 而热学性能是蚕丝开发应用中被广泛关注的方面。文章采用对比分析的方法, 对木薯蚕丝、柞蚕丝和桑蚕丝的热学性能进行了表征和分析, 包括微商热重法(TGA/DTG)、差示扫描量热法(DSC)和动态热机械分析法(DMA)等手段。研究结果表明: 相对于柞蚕丝和桑蚕丝, 木薯蚕丝的热失重区间、最速热失重温度、储能模量和损耗模量等均较大, 说明木薯蚕丝具有良好的热稳定性, 进而可推断木薯蚕丝在改善或调节丝蛋白复合类材料的热稳定性方面有望作为一种有效组分来使用。

**关键词:** 木薯蚕丝; 热学性能; 微商热重法; 差示扫描量热法; 动态热机械分析

中图分类号: TS102.333 文献标志码: A 文章编号: 1001-7003(2018)08-0007-05 引用页码: 081102

## Research on thermal properties of cassava silk fiber

HUANG Jiwei<sup>1,2</sup>, ZHAO Shuqiang<sup>1</sup>, NING Wan'e<sup>1</sup>, LIN Haitao<sup>1</sup>, LING Xinlong<sup>1</sup>, YUE Xinxia<sup>1</sup>, JIANG Fang<sup>1</sup>

(1. College of Biological and Chemical Engineering, Guangxi University of Science and Technology, Liuzhou 545006, China;

2. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215123, China)

**Abstract:** Cassava silk, one of few kinds of wild silk widely cultivated, has great value of development and utilization. The research and understanding of the structure and performance of cassava silk is very important for its development and application. The thermal property receives extensive attention in silk development and application. In this paper, the thermal properties of cassava silk, tussah silk and mulberry silk were characterized and analyzed by means of thermal gravimetric analyzer /derivative thermogravimetry (TGA/DTG), differential scanning calorimetry (DSC) and dynamic thermomechanical analysis (DMA). The results show that, compared with tussah silk and mulberry silk, the cassava silk shows broader thermal weight loss range, the higher thermal weight loss temperature, larger storage modulus and loss modulus, suggesting the excellent thermal stability of cassava silk. It is an effective component to improve or adjust heat stability of fibroin compound materials.

**Key words:** cassava silk; thermal properties; derivative thermogravimetry; differential scanning calorimetry; dynamic thermomechanical analysis

木薯蚕丝是仅有的几种被广泛饲养生产的野蚕

丝之一, 其是由喂食木薯叶的蓖麻蚕(Philosamia cynthia ricini Boisduval)吐丝形成。蓖麻蚕属于鳞翅目大蚕蛾科、橐蚕属、橐蚕种蓖麻蚕亚种, 原产于印度北部的阿萨姆邦<sup>[1]</sup>。1956年中国广西的蚕业科技人员尝试用木薯叶饲养蓖麻蚕取得成功, 并将这种以木薯叶饲养的蓖麻蚕称为“木薯蚕”, 其所吐丝形成的蚕丝称为“木薯蚕丝”, 并被一直沿用至今<sup>[2]</sup>。

木薯蚕丝作为蚕丝的一种, 不仅可作为制造高档纺织品的原料, 还是相对廉价、易于获得的天然蛋白质高分子, 具有优良的生物相容性、低免疫原性、

收稿日期: 2017-12-21; 修回日期: 2018-05-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(51763001); 广西自然科学基金项目(2016GXNSFB380015); 广西科学研究与技术开发计划项目(桂科AA16380045); 广西高校科研立项项目(KY2015LX174); 广西科技大学科学基金项目(校科自1419203)

作者简介: 黄继伟(1981-), 男, 副教授, 主要从事缫丝工程及丝绸新材料的研究。通信作者: 林海涛, 教授, lhthost@163.com。

可控的降解性、高度可修饰性和对人体无毒等特性,使其在生物医学材料、食品、医药、精细化学品、光电子、催化剂或酶的载体及纳米材料制备的模板等领域有着广泛的应用前景<sup>[3-5]</sup>。对蚕丝纤维及其蛋白质的结构和性能研究已成为相关领域研究的热点,是深度开发和利用蚕丝资源的重要基础,具有广泛的科学意义<sup>[6]</sup>。木薯蚕丝的结构有别于桑蚕丝和其他野蚕丝<sup>[8-10]</sup>,其线密度较桑蚕丝和柞蚕丝大,截面呈扁平带状,表面有纵向条纹及颗粒状或块状的结晶物<sup>[11]</sup>。木薯蚕丝的二级结构以 $\beta$ -折叠为主,具有高度 $\beta$ -折叠结晶<sup>[12]</sup>,存在丙氨酸-丙氨酸-丙氨酸(Ala-Ala-Ala)结构,断裂强度、断裂伸长率高于桑蚕丝,具有优良的力学性能<sup>[13-14]</sup>。

热学性能是蚕丝最重要的属性之一,其是蚕丝分子组成和结构的反映,更是深度开发和利用蚕丝资源的重要基础<sup>[15]</sup>。但对野蚕丝的热学性能研究相对较少,特别是对木薯蚕丝热学性能进行系统研究鲜有报道。基于此,本文利用微商热重法、差示扫描量热法和动态热机械分析法等多种热分析方法,对木薯蚕丝的热学性能进行系统研究,并将其与桑蚕丝和柞蚕丝进行对比,以期能填补相关研究的不足,为进一步认识、开发及利用木薯蚕丝提供数据和研究基础。

## 1 实验

### 1.1 材料

蚕丝原料:桑蚕蚕茧(由广西壮族自治区柳州市柳城鹏鑫源茧丝绸有限公司于2017年春季在柳城县收购提供)、柞蚕蚕茧和木薯蚕茧(由广西壮族自治区蚕业技术推广总站于2017年春季饲养提供)。

化学助剂:碳酸钠、碳酸氢钠(永华化学科技(江苏)有限公司),双氧水(荆州双雄化工科技有限公司),渗透剂JFC(山东优索化工科技有限公司)。

### 1.2 仪器

Y(B)802N八篮恒温烘箱(温州大荣纺织仪器有限公司),YB71旦尼尔电子天平(常州市幸运电子设备有限公司),HH-6数显恒温水浴锅(国华电器有限公司),Discovery TGA 55热重分析仪、Q2000差示扫描量热仪、Q800 DMA动态热机械分析仪(美国TA仪器公司)。

### 1.3 方法

#### 1.3.1 蚕丝脱胶处理

为了使蚕丝的热分析结果具有可比性,本实验

针对桑蚕茧、柞蚕茧和木薯蚕茧采用了相同的脱胶处理,具体步骤为:

1) 蚕丝纤维准备:分别取桑蚕茧、柞蚕茧和木薯蚕茧若干粒,剥去茧衣,剪开茧层,去除蚕蛹和蛹衬;用手缓慢撕扯蚕茧上的蚕丝,使其达到完全蓬松,备用。2) 蚕丝纤维脱胶:脱胶经历2次,第1次的目的是去除蚕丝上的色素、油脂等杂质,特别是柞蚕丝和木薯蚕丝,第2次的目的是脱尽丝胶。

第1次脱胶过程:配置1000 mL脱胶溶液(碳酸钠质量分数5%、渗透剂JFC质量分数0.1%、浓度为30%的双氧水质量分数1%)加入烧杯,并置于恒温水浴锅,待溶液被加热至100℃后,以浴比1:100将准备好的茧丝放入溶液中,持续45 min后取出,用去离子水清洗3次。第2次脱胶过程:过程与第1次脱胶过程基本相似,但第2次的脱胶溶液配比改为0.5%碳酸氢钠溶液,漂煮时间为60 min,其余配比和过程不变。

#### 1.3.2 热重测试

对每一种蚕丝纤维,用剪刀将其剪碎,测试时称取3~5 mg在Discovery TGA 55热重分析仪上进行热失重分析,测试的温度为50~600℃,升温速率为10℃/min,测试环境为氮气气氛,流量为20 mL/min。

#### 1.3.3 差示扫描量热测试

对每一种蚕丝纤维,取1.0~1.5 mg剪碎的蚕丝,用Q2000差示扫描量热仪测定样品的热分解情况,测试的温度为50~600℃,升温速率为10℃/min,测试环境为氮气气氛,氮气流量为200 mL/min,炉内气体流量为80 mL/min。

#### 1.3.4 动态热机械性能测试

用Q800 DMA动态热机械分析仪对3种蚕丝DMA进行测试。测试条件为:3种蚕丝实测长度为6 mm,测试温度为50~300℃,升温速率为3℃/min,频率为10 Hz,振幅为0.15%,并加载10 mN的拉伸力。

## 2 结果与分析

### 2.1 热失重性能分析(TGA/DTG)

图1为木薯蚕丝、柞蚕丝和桑蚕丝的热失重曲线(TGA)。由图1可知,随着温度的升高,三种蚕丝的质量逐渐损失,其变化趋势大致可分为三个阶段:第1阶段为50~250℃,三种蚕丝的质量损失较小(3%~6%),该阶段的质量损失可归于蚕丝中水分的蒸发;第2阶段为250~380℃,三种蚕丝均表现出

了急速的质量损失,这一阶段属于蚕丝在高温中热分解所致,特别是蚕丝中无定形区的热分解速度加剧;第 3 个阶段为 380~600℃,该阶段蚕丝的质量损失逐渐放缓,蚕丝的热分解渐至结束。

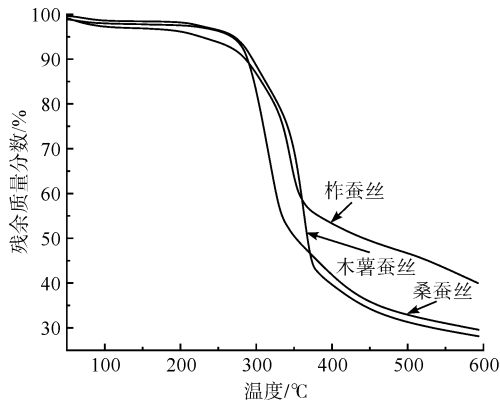


图 1 热失重曲线(TGA)

Fig.1 The thermal weight loss curves of three kinds of silk (TGA)

对比三种蚕丝的热失重曲线可知,三种蚕丝热分解所对应的温度开始点和结束点及区间大小并不

表 1 三种蚕丝质量损失特征的统计

Tab.1 Summary of weight loss characteristics of three types of silk

种类	开始温度点/℃	结束温度点/℃	持续温度区间/℃	最速质量损失温度点/℃	热分解终止时的质量损失率/%
桑蚕丝	250	365	115	315	47
柞蚕丝	260	383	123	342	54
木薯蚕丝	261	394	133	360	42

由表 1 可知,桑蚕丝 250℃ 开始分解,而柞蚕丝和木薯蚕丝却在 260℃ 和 261℃ 处开始分解。桑蚕丝在 365℃ 分解逐步放缓,而柞蚕丝和木薯蚕丝分别在 383℃ 和 394℃ 才逐步放缓,两者所跨的区间也更大,这表明木薯蚕丝和柞蚕丝具有更好的热稳定性,而木薯蚕丝又比柞蚕丝更优。一般认为,纤维的结晶度、取向度越高,大分子链的排列越整齐,内部结构的分子间、链间相互作用力越强,其热稳定性越好<sup>[16]</sup>。另一方面,丝纤维内部结构越均匀,则热分解越集中,温度跨度范围越小,故此可知,柞蚕丝和木薯蚕丝结构的均匀性相对桑蚕丝差<sup>[17]</sup>。另外,三种蚕丝的热分解终止时的质量损失率也有差异,柞蚕丝最大、桑蚕丝次之、木薯蚕丝最小,这说明木薯蚕丝热分解后的残留量较大<sup>[18]</sup>。

## 2.2 热分解性能分析(DSC)

图 3 为木薯蚕丝、柞蚕丝和桑蚕丝的热差分析曲线(DSC)。由图 3 可知,三种蚕丝在 0~600℃ 均出现了 2 个显著的吸热峰,其中在 100℃ 附近的吸热峰可能是随着温度的升高,蚕丝纤维里残留的水分

相同。为进一步表征蚕丝随温度变化的质量损失情况,将蚕丝质量对温度求一阶导数,可得图 2 所示的微商热重曲线(DTG)。由图 2 可以更清楚地看出,三种蚕丝热分解的开始、结束温度点及其区间和最速质量损失点,统计结果如表 1 所示。

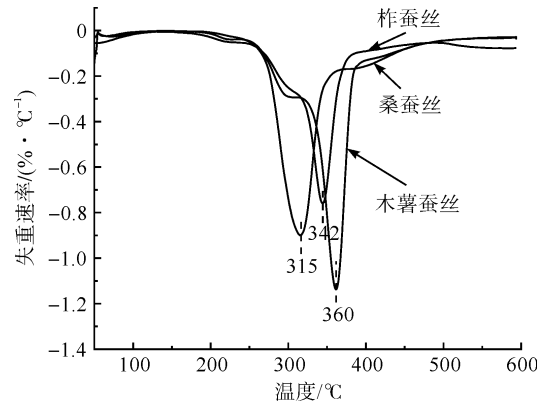


图 2 微商热重曲线(DTG)

Fig.2 The derivative thermogravimetry (DTG) curve of three kinds of silk

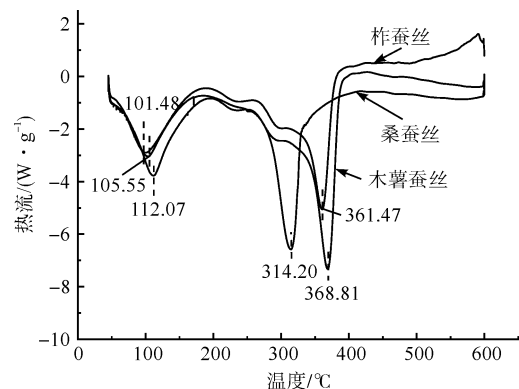


图 3 三种蚕丝的差热分析曲线

Fig.3 Differential thermal analysis curve of three kinds of silk 蒸发吸热,而木薯蚕丝、柞蚕丝及桑蚕丝的另一个吸热分解峰分别出现在 368.81、361.47℃ 及 314.20℃ 附近,可能是蚕丝受热分解而吸热所致。对比三种蚕丝的 DSC 曲线可知,三种蚕丝的变化趋势大体一致,且木薯蚕丝和柞蚕丝的 2 条曲线位置很相似。另外,从三种蚕丝的 DSC 曲线的峰值对应的温度变化情况来看,木薯蚕丝与柞蚕丝受热分解产生的峰值温度差异相差不大,而桑蚕丝受热分解产生的峰值温

度相对较小,这进一步验证了TGA/DTG的结果。

### 2.3 动态热机械性能分析(DMA)

图4为三种蚕丝的储能模量-温度曲线,三种蚕丝的储能模量随着温度的升高而逐渐变小,并有一个明显的减小阶段出现在180~250℃,说明三种蚕丝均发生了玻璃化转变。分析认为是随着温度的提高,蚕丝蛋白分子受热发生分子热运动,引起其储能模量不断减小,虽然三种蚕丝的储能模量变化趋势大体相同,但也存在显著差异。由图4可知,在一定的温度条件下,木薯蚕丝和柞蚕丝的储能模量接近,但明显高于桑蚕丝,这说明木薯蚕丝和柞蚕丝的刚性较好。

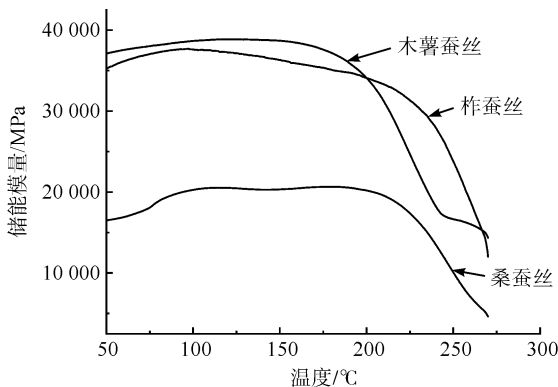


图4 三种蚕丝的储能模量-温度曲线

Fig. 4 The energy storage modulus-temperature curve of three types of silk

图5为三种蚕丝的损耗模量-温度曲线,三种蚕丝的损耗模量随着温度的升高均呈现先变大后变小的变化。柞蚕丝在220.85、244.51℃附近出现了显著的峰值,桑蚕丝在241.69℃附近出现了一个显著的峰值,而木薯蚕丝在250.94℃附近出现了一个显著的峰值,说明三种蚕丝在220~251℃内发生了玻璃化转变,蚕丝蛋白分子结构中非结晶区的部分分子受热克服其内摩擦发生分子热运动,致使其内摩擦不断变大,克服内摩擦发生分子热运动而散失的形变能量转变为热能<sup>[19]</sup>。由图5进一步分析可知,三种蚕丝的损耗模量峰值对应的温度也不相同,但其温度差异变化不大。唯一区别的是,在一定的温度范围内,木薯蚕丝的损耗模量稍大于柞蚕丝,但显著大于桑蚕丝,说明其需要以较高的温度才能发生玻璃化转变,进一步说明其热稳定性较好。另外,三种蚕丝的损耗模量在100℃之前也出现了较小的峰,可能是由蚕丝蛋白分子结构中的一些局部侧基或短的肽链受热发生部分分子热运动所引起的变化。

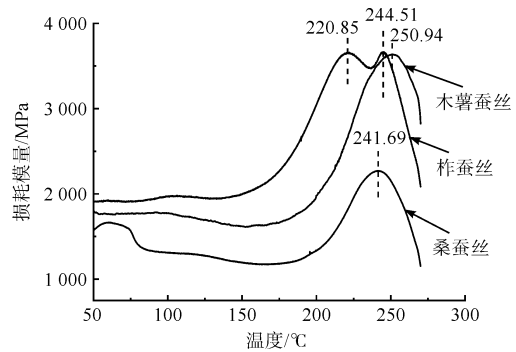


图5 三种蚕丝的损耗模量-温度曲线

Fig. 5 The loss modulus-temperature curve of three types of silk

图6为三种蚕丝的损耗角正切值(损耗因子)-温度曲线。损耗角正切值作为体现蚕丝的黏弹性性能的一个指标,在0~180℃,三种蚕丝的损耗因子的变化趋势均比较平稳,说明在该温度变化范围内,三种蚕丝的内部结构较紧密且稳定,无显著的分子或链间运动发生。当温度上升到180℃以上时,三种蚕丝的损耗因子开始不断变大,木薯蚕丝在263.79℃附近达到峰值,而后又逐渐变小;柞蚕丝在258.31℃附近达到峰值,而后又逐渐变小;桑蚕丝在246.55℃附近达到峰值,而后又逐渐变小。引起峰值的原因可能是三种蚕丝内部结构发生了玻璃化转变,蚕丝蛋白分子结构中的部分分子受热克服其内摩擦发生分子热运动,致使其内摩擦不断变大,储能模量不断变小,损耗模量不断变大,两者比值损耗因子必然变大<sup>[20]</sup>。图6给出了三种蚕丝的损耗因子达到最大时所对应的温度,三种蚕丝之间,温度幅度变化值相似,无显著差异。由图6进一步分析可知,三种蚕丝的正切值(损耗因子)-温度曲线整体变化趋势大体相似,但木薯蚕丝损耗因子的最大峰值大于柞蚕丝和桑蚕丝,说明木薯蚕丝玻璃化转变温度明显高于柞蚕丝和桑蚕丝,又进一步说明其热稳定性较好。

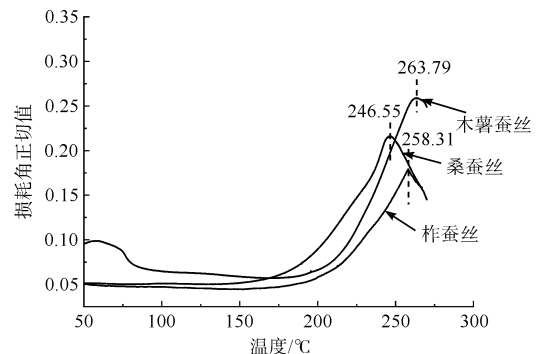


图6 三种蚕丝的损耗角正切值-温度曲线

Fig. 6 The loss angle tangent value-temperature curve of three types of silk

### 3 结 论

利用微商热重法、差示扫描量热法和动态热机械分析法等多种热分析方法,对木薯蚕丝的热学性能进行了系统研究,并将其与桑蚕丝和柞蚕丝进行了对比。结果表明:木薯蚕丝具有优良的热稳定性,其热学性能比柞蚕丝好,远优于桑蚕丝。木薯蚕丝作为一种天然蛋白质高分子,在生物材料、医药、食品、精细化学品等领域具有很好的应用前景,特别是其优异的热学性能,将会使其在蛋白质复合材料中具有巨大的优势,有望成为调节或改善材料热稳定性的有效组分或手段。

#### 参考文献:

- [1]莫现会,罗群,杨其保,等. 广西木薯蚕(蓖麻蚕)产业发展回顾与展望[J]. 广西蚕业,2016,53(1): 56-60.  
MO Xianhui, LUO Qun, YANG Qibao, et al. Review and prospects of cassava (eri) silkworm industry in Guangxi province [J]. Guangxi Sericulture, 2016, 53(1): 56-60.
- [2]贾雪峰,江立庚. 广西木薯蚕产业的SWOT分析[J]. 广西蚕业,2017,54(2): 48-52.  
JIA Xuefeng, JIANG Ligeng. The SWOT analysis of cassava silkworm industry in Guangxi province [J]. Guangxi Sericulture, 2017, 54(2): 48-52.
- [3]姚穆. 纺织材料学[M]. 4版. 北京: 中国纺织出版社, 2015: 102-110.  
YAO Mu. Textile Materials [M]. 4th Edi. Beijing: China Textile Press, 2015: 102-110.
- [4]ZUBIR N, PUSHANATHAN K. Silk in biomedical engineering: a review [J]. International Journal of Engineering Inventions, 2016, 5(8): 18-49.
- [5]REDDY N, YANG Y. Natural Protein Fibers [M]. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag Group, 2015: 157-209.
- [6]BASU A. Advances in Silk Science and Technology [M]. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2015: 3-16.
- [7]邵正中. 蚕丝、蜘蛛丝及其蛋白[M]. 北京: 化学工业出版社, 2015: 1-49.  
SHAO Zhengzhong. Silkworm Silk, Spider Silk and Its Protein [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2015: 1-49.
- [8]KUNDU S C, KUNDU B, TALUKDAR S, et al. Invited review nonmulberry silk biopolymers [J]. Biopolymers, 2012, 97(6): 455-466.
- [9]DIVAKARA S, MADHU S, SOMASHEKAR R. Stacking faults and microstructural parameters in non-mulberry silk fibres [J]. Pramana, 2009, 73(5): 927-938.
- [10]MUTHUMANICKAM A, SUBRAMANIAN S, GOWERI M, et al. Comparative study on eri silk and mulberry silk fibroin scaffolds for biomedical applications [J]. Iranian Polymer Journal, 2013, 22(3): 143-154.
- [11]杨莹莹,张旻爽,田伟,等. 天然木薯蚕丝脱胶工艺优化与性能分析[J]. 现代纺织技术,2017,25(5): 47-51.  
YANG Yingying, ZHANG Minshuang, TIAN Wei, et al. Optimization of degumming process of and performance analysis of natural cassava silk [J]. Advanced Textile Technology, 2017, 25(5): 47-51.
- [12]杨莹莹,吕智宁,田伟,等. 木薯蚕丝结构与性能表征[J]. 纺织学报,2017,38(6): 1-5.  
YANG Yingying, LÜ Zhining, TIAN Wei, et al. Structure and properties of cassava silk [J]. Journal of Textile Research, 2017, 38(6): 1-5.
- [13]CHEUNG H Y, LAU K T, HO M P, et al. Study on the mechanical properties of different silkworm silk fibers [J]. Journal of Composite Materials, 2009, 43(43): 2521-2531.
- [14]REDDY T, ROY S, PRAKASH Y, et al. Stress-strain curves and corresponding structural parameters in mulberry and non-mulberry silk fibers [J]. Fibers and Polymers, 2011, 12(4): 499-505.
- [15]MAZZI S, ZULKER E, BUCHICCHIO J, et al. Comparative thermal analysis of Eri, Mori, Muga, and Tussar silk cocoons and fibroin fibers [J]. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2014, 116(3): 1337-1343.
- [16]胡彬慧,何秀玲,谢启凡,等. 雄蚕生丝的热学性能研究[J]. 蚕业科学,2016,42(2): 294-311.  
HU Binhui, HE Xiuling, XIE Qifan, et al. Research in thermal properties of raw silk of male silkworm [J]. Science of Sericulture, 2016, 42(2): 294-311.
- [17]朱良均,杨明英,刑秋明,等. 鲜茧生丝与干茧生丝理化性状的比较研究[J]. 桑蚕通报,2016,47(4): 32-36.  
ZHU Liangjun, YANG Mingying, XING Qiuming, et al. Study of comparison on the physical and chemical properties of the fresh cocoon silk and dry cocoon silk [J]. Bulletin of Sericulture, 2016, 47(4): 32-36.
- [18]徐梅,左保齐. 再生蓖麻蚕丝素蛋白静电纺丝的结构研究[J]. 丝绸,2008(3): 16-39.  
XU Mei, ZUO Baoqi. Study on the structure of electrospun fibers from regenerated samia cynthia ricini silk fibroin [J]. Journal of Silk, 2008(3): 16-39.
- [19]胡彬慧. 生丝新材料(雄蚕生丝和鲜茧生丝)的热分析研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2017.  
HU Binhui. Study on the Thermal Analysis of New Silk Materials (Male Raw Silk and Fresh Cocoon Raw Silk) [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2017.
- [20]潘志娟,陈宇岳,盛家镛,等. 蜘蛛丝的热性能研究[J]. 丝绸,2002(10): 13-16.  
PAN Zhijuan, CHEN Yuyue, SHENG Jiayong, et al. Study on thermal properties of spider silk [J]. Journal of Silk, 2002(10): 13-16.